

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2015)**



Москва, 21–22 апреля 2015 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Российская академия наук
Отделение наук о Земле**

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

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
(ИЭМ РАН)**

Российский фонд фундаментальных исследований

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2015)**

Москва, 21–22 апреля 2015 г.



ГЕОХИ

Москва

FEDERAL AGENCY FOR SCIENTIFIC ORGANIZATIONS

**Russian Academy of Sciences
Branch of Earth Sciences**

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

Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian Foundation for Basic Research

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2015)**

Moscow, 21–22 April 2015



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 А.А.Кадик

**Заместитель
ответственного редактора**
проф. дгмн А.В. Бобров

Ответственный секретарь
Т.И.Цехоня

Редакционная коллегия

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

дгмн О.А.Луканин
дхн Е.Г.Осадчий
дгмн Ю.Н.Пальянов
дхн Б.Н.Рыженко
дгмн.О.Г.Сафонов
кгмн О.И.Яковлев

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года. /Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, 2015, 426 с. ISBN 978-5-905049-11-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2015 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.A.Kadik

**Deputy
Editor-in-Chief**
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov

**Executive
Secretary**
T.I.Tsekhonya

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B.Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A.Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R.Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A.Litvin
Dr of Geol.-Min.Sci. O.A.Lukanin

Dr of Chem.Sci. Eu.G.Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N.Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N.Ryzhenko
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G.Safonov
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I.Yakovlev

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2015 April 21–22. / Ed. A.A.Kadik, M.: GEOKHI RAS, 2015, 426 p. ISBN 978-5-905049-11-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practicable 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 2015.

ISBN 978-5-905049-11-8

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2015

Содержание

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ащепков И.В. Мономинеральные универсальные клинопироксеновый и гранатовый барометры для перидотитовой, эклогитовой и базальтовых систем	11
Гирнис А.В., Булатов В.К., Брай Г.П. Фазовые равновесия и образование алмаза в ходе плавления графитсодержащих карбонатизированных осадков при 7.5–12 ГПа	16
Жаркова Е.В., Королев Н.М., Кадик А.А., Никитина Л.П. Экспериментальное определение собственной летучести кислорода клинопироксенов и гранатов из высокоглиноземистых эклогитов из алмазонасной кимберлитовой трубки Катока (Западная Африка)	25
Исмаилова Л.С., Бобров А.В., Дубровинский Л.С. Синтез и спектроскопическое изучение скиагит-мэйджоритового граната	29
Когарко Л.Н. Экспериментальные исследования полей кристаллизации перовскита в ларнит-нормативных высококальциевых магмах, аналогичных кимберлитам	33
Куряева Р.Г., Сурков Н.В. Сравнение плотностных свойств стекол состава $MAISi_3O_8$ ($M=Li, Na, K$) в интервале давлений до 6.0 ГПа	35
Куряева Р.Г., Дмитриева Н.В. Сжимаемость плавленого кварца в сравнении со сжимаемостью алюмосиликатных и магний-силикатных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа	40
Литвин Ю.А., Бовкун А.В., Кузюра А.В., Спивак А.В., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. Исследования алмазонасных пород из ксенолитов в кимберлитах	45
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Температурная зависимость вязкости модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов при высоких давлениях (экспериментально-теоретические исследования)	55
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Влияние высокого давления на вязкость модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов (экспериментально-теоретические исследования)	60
Соколова Т.С., Данилов Б.С., Дорогокупец П.И. Физико-химическое моделирование реакции разложения чароита при температурах 700–900 °С и давлении 1 кбар	64
Шапошникова О.Ю., Симакин А.Г. Критический анализ применения амфиболовых геобарометров к различным магматическим объектам	69

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД–РАСПЛАВ–КРИСТАЛЛ

Горбачев Н.С., Равна Э., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Куллеруд К. Фазовые соотношения и геохимия ультравысокобарного <i>Grt</i> -содержащего карбонатита (УНРС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия	73
Горбачев Н.С., Равна Э., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Куллеруд К. Плавление ультравысокобарного <i>Grt</i> -содержащего карбонатита (УНРС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия при мантийных <i>P-T</i>	78

Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н.	
Взаимодействие базальтового расплава с перидотитом: влияние флюида на фазовые соотношения (по экспериментальным данным)	83
Жаркова Е.В., Аriskин А.А., Кадик А.А., Николаев Г.С.	
Экспериментальное определение собственной летучести кислорода оливинов из ультрамафитов Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье)	88
Коньшев А.А., Зубков Е.С.	
Экспериментальное исследование условий плавления Li-F гранитов Салминского плутона, Южная Карелия	93
Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н.	
Экспериментальное изучение системы перидотит-базальт (K, Na) ₂ CO ₃ -флюид: влияние T, P, состава флюида на растворимость акцессорных минералов в силикатных расплавах	100
Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А.	
Плавление трахириолитов в присутствии воды и солей PQ типа	107
Луканин О.А.	
Распределение хлора между расплавом и водной флюидной фазой при декомпрессионной дегазации H ₂ O- и Cl-содержащих гранитных магм в условиях открытой системы	110
Салова Т.П., Симакин А.Г.	
Двух ампульная методика при изучении процесса плавления с флюидным переносом	116
Чевычелов В.Ю.	
Растворимость танталита в гранитоидных расплавах при T=750°C и P=100 Мпа	120
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ	
Алексеев В.А., Медведева Л.С.	
Осаждение соли из недосыщенного раствора при наличии температурного градиента	123
Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В.	
Равновесия основных валентных форм ртути в двухфазных флюидах	127
Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В.	
Распределение и устойчивость комплексов меди в водных медно-карбонатных системах (теоретические и экспериментальные данные)	135
Закиров И.В., Суворова В.А., Аранович Л.Я.	
Новые данные по растворимости золота в паровой фазе системы H ₂ O-Na ₂ CO ₃ при повышенных температурах и давлениях	139
Коржинская В.С.	
Экспериментальное исследование растворимости берилла в H ₂ O-HF растворах при 400°C, P = 1000, 2000 бар	144
Котова Н.П.	
Экспериментальное исследование растворимости Nb ₂ O ₅ в хлоридных растворах при T=300 и 550°C И P=100 Мпа	147
Лаптев Ю.В., Борисенко А.С., Прокопьев И.Р.	
P-V-T свойства сульфатно-хлоридно-углекислых флюидов и растворимость в них золота, пирита, молибденита	150
Мироненко М.В., Черкасова Е.В.	
Кинетико-термодинамическое моделирование химического выветривания базальтовых туфов Гавайских островов	154
Редькин А.Ф.	
Жидкостная несмесимость и гидролиз фторида натрия в системе NaF-H ₂ O при 800°C, 200 Мпа	159

Тютюнник О.А., Кубракова И.В. Взаимодействие тиосульфатных комплексов палладия с компонентами геохимических барьеров	163
Широносова Г.П., Борисенко А.С., Колонин Г.Р. Термодинамическая оценка условий устойчивости нахколита	167
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ	
Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. О возможности вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H ₂ O	171
Кошечва И.Я., Набиуллина С.Н., Корсакова Н.В. Формы золота в карбонатных породах Калычанского месторождения (Якутия)	175
Марчук М.В., Медведев В.Я., Иванова Л.А. Экспериментальное исследование взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром при различных флюидных режимах	180
Столярова Т.А., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А. Энтальпия образования антимонида платины PtSb ₂ из элементов	185
Шорников С. И. Термодинамические свойства соединений системы Fe-O при высоких температурах	187
Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов в системе CaO-TiO ₂	191
Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов в системе FeO-SiO ₂	195
СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ	
Карасева О.Н., Лакштанов Л.З. Влияние биополимеров на рост кальцита	199
Кравченко Т.А., Ненашева С.Н. Экспериментальное исследование состава центральной части системы Cu-Fe-S при 1100 °С и 50 кбар	205
Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. Синтез и изучение La-содержащих цирконийфосфатов лангбейнитового типа в гидротермальных условиях	209
Щекина Т.И., Куманина Т.А., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование твердых растворов ряда Na ₃ AlF ₆ -K ₃ AlF ₆ при температуре 800° С и давлении P _{H₂O} =1 кбар	215
ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ	
Алексеев В.А., Калинина Г.В., Павлова Т.А. Некоторые особенности распределения треков VH-ядер галактических космических лучей в обыкновенных хондритах	219
Баренбаум А.А. Механизм образования астеносферы на планетах земной группы	224
Герасимов М.В., Зайцев М.А., Диков Ю.П., Яковлев О.И., Рязанцев К.М. Испарение оливина в условиях импульсного высокотемпературного нагрева	234
Дорофеева В.А., Базилевский А.Т. Космические миссии «Dawn» и «Rosetta»: предварительные итоги	238

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. Влияние момента инерции и величины теплового потока на степень дифференциации вещества в Титане	243
Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Цехоня Т.И. Использование ИК и КР спектров для определения механизмов растворения азота, углерода и водорода в силикатных расплавах, равновесных со сплавом железа при высоких давлениях	248
Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Цехоня Т.И., Кононкова Н.Н. Влияние летучести кислорода и давления на соотношение N – H – O и C – H – O летучих компонентов в расплаве FeO – Na ₂ O – Al ₂ O ₃ – SiO ₂	252
Кадик А.А., Кононкова Н.Н., Исакова Л.Д., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Цехоня Т.И. Растворимость азота, углерода и водорода в железосодержащих силикатных расплавах при 4ГПа, 1550 °С и низких значениях летучести кислорода	259
Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б., Колташев В.В. Растворимость N–H–C–O летучих в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидкими Fe – С сплавами при 1.5 Гпа и 1400 °С	265
Киркинский В.А. Экспериментальные доказательства ядерных реакций в ядре Земли	270
Киркинский В.А. Ядерные реакции водорода как источник энергии ядра Земли	276
Кронрод В.А., Макалкин А.Б. Захват вещества протоспутниковыми дисками Юпитера и Сатурна в результате взаимодействия падавших планетеземалей с газовой средой дисков	282
Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А. Распределение температуры и концентрации урана в лунной коре	288
Куюнко Н.С., <u>Ивлиев А.И.</u>, Алексеев В.А. Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом	293
Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. Изучение микроэлементного состава размерных фракций из энстатитового хондрита Atlanta EL6	297
Люль А.Ю. О фракционировании сидерофильных элементов в металле углеродсодержащих метеоритов	303
Макалкин А.Б., Артющкова М.Е., Зиглина И.Н. Образование допланетных пылевых сгущений: влияние радиального дрейфа пылевого вещества и его сублимации на фронте испарения водяного льда в пылевом слое протопланетного диска	307
Никитин С.М., Скрипник А.Я., Горбацевич Ф.Ф., Асанов В.А., Паньков И.Л., Бельтюков Н.Л., Якушов А.С. Деформации и разрушение образцов метеорита Царев при объемном сжатии	312
Русол А.В., Дорофеева В.А. Моделирование процесса тепловой эволюции ядер комет на примере кометы 67Р Чурюмова-Герасименко	317
Скрипник А.Я., Люль А.Ю., Сенин В.Г. О химическом составе троилита в углистом хондрите Ефремовка CV3	324
Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт В. Наноминералогия криптокристаллических космических фаз	329
Шорников С.И. Термодинамика тугоплавких минералов, входящих в состав Ca – Al включений	334

Цельмович В.А., Сунгатуллин Р.Х., Вафин Р.А. Геолого-минералогические предпосылки импактного происхождения озера Рабига Куль, Республика Татарстан	338
--	-----

Юрковец В.П. Внеземные минералы в породах Приладожья	343
--	-----

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

Баренбаум А.А., Климов Д.С. Экспериментальное измерение скорости разрушения карбонизированной воды при геосинтезе	347
---	-----

Бунин И.Ж., Анашкина Н.Е., Рязанцева М.В. Экспериментальное изучение влияния наносекундных импульсов Высокого напряжения на структуру поверхности и микротвердость породообразующих минералов кимберлитов	352
---	-----

Жариков А.В., Витовтова В.М., Лебедев Е.Б., Родкин М.В. Транспортные свойства континентальной коры: сопоставление результатов Экспериментальных, геологических и геофизических исследований	357
---	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

Александрова Е.В. Коллоидная форма выноса радионуклидов из подземного хранилища радиоактивных отходов	363
---	-----

Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Шемелина О.В., Кабанник В.Г. Оценка запасов и определение форм нахождения урана в техногенных геохимических аномалиях	368
---	-----

Галстян А.В. Извлечение рения с помощью природных цеолитов Армении	374
--	-----

Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А. Поглощение редких и рассеянных элементов природным сорбентом шивыртуином	378
---	-----

Колпакова М.Н., Гаськова О.Л. Неорганические формы миграции литофильных элементов в озерах Западной Монголии (физико-химические расчеты)	383
--	-----

Колпакова Т.Г., Котельников А.Р., Сук Н.И. Синтез лопарита из борсиликатных расплавов	388
---	-----

Коробова Е.М. О принципах формирования и закономерностях пространственной организации современных биогеохимических провинций	391
--	-----

Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. Влияние скорости и охлаждения фосфатного расплава на фазовый состав и свойства продуктов его отверждения	399
--	-----

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	405
--	-----

Разворотнева Л.И., Владимиров А.Г., Маркович Т.И., Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н. Влияние механической активации на сорбционные свойства глинистых минералов	411
---	-----

Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование экстракции REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti из боросиликатных и алюмофосфатных расплавов методом жидкостной несмесимости	415
--	-----

Хушвахтова С.Д., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Ермаков В.В. Биогеохимический мониторинг городского ландшафта	420
Авторский указатель за 2015 год	425

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

УДК 551.22- 552.11

Мономинеральные универсальные клинопироксеновый и гранатовый барометры для перидотитовой, эклогитовой и базальтовых систем

И.В. Ащепков

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Разработаны две новые версии универсального клинопироксенового барометра и гранатового барометра для перидотитов пироксенитов и эклогитов. Они были проверены с использованием больших экспериментальных баз данных для эклогитовых (~ 350) и перидотитовых систем (> 650). Точность универсального S_{rx} барометра перидотитов немного меньше, чем новой версии но для эклогитов близка. Полученные с помощью новых методов РТХFO2 диаграммы доказывают широкие возможности этих методов для петрологических реконструкций.

Ключевые слова: клинопироксен, барометр, перидотитов, эклогит, базальт, кимберлит, гранат.

Универсальный мономинеральный пироксен барометр [Ashchepkov, 2002; Ashchepkov et al., 2010], работающих в широком диапазоне составов, включая Cr-диопсиды, омфацинты и авгиты был разработан на основе полуэмпирической калибровки внутреннего обмена жадеит – диопсид: $CaMgSi_2O_6 = NaAlSi_2O_6$ в клинопироксене.

Основываясь на кросс-корреляциях с оценками давлениями определенными по ортопироксену [McGregor, 1974] давление [Ashchepkov, 2002] и были сделаны изменения в расчетах KD (константа равновесия) и других параметрах уравнений для определения давления в эклогитовых и базальтовых системах [Ashchepkov, др 2010; 2011]. Более поздние версии были откалиброваны на больших базах экспериментальных данных. Разница между вычисленными и экспериментальными давлениями $\Delta P = P_{экс} - P_{выч}$ – значения была исследована на зависимость от каждого компонента в формуле и их простых комбинаций. Были введены поправки к коэффициентам, а также дополнительные члены в уравнения. Вместо экспериментальных и термодинамических коэффициентов активности были использованы эмпирические температурно-зависимые поправки в основном для трехвалентных катионов. Были созданы три отдельные уравнения для перидотитов пироксенитов и эклогитов [Ashchepkov et al., 2010]. В данной работе предложено универсальное уравнение, которое работает чуть менее точно для перидотитов, но лучше для эклогитов и пироксенитов.

KD реакции обмена определяется следующим образом:

$$KD = Na/Al \times Mg/Ca \text{ [Ashchepkov 2002].}$$

Он был изменен:

$$KD = Na/AlCr \times Mg/Ca \text{ [Ashchepkov et al., 2010, 2011].}$$

Финальные уравнения универсального барометра:

$$AlCr = (Al - 0.01) \times ((T^{\circ}K - 600)/700)^{0.75} + Cr \times (T^{\circ}K - 100)/1000 + (4 \times Ti - 0.0125)/(T^{\circ}K - 801) \times 650 + 0.55 \times ((Fe - 0.23) \times (T^{\circ}K - 900)/10000 - K);$$

$$P = 0.275 \times (4 + 8.75 \times (Al + 1.25 \times Na + Fe/(Fe + Mg) - 1) \times KD \times T^{\circ}K^{0.75} / (1 + Fe + Fe \times (T^{\circ}K - 600)/1000) - \ln(1273/T^{\circ}K)) \times 40 \times (7 \times Na - Al - 15 \times Ti + 10 \times Cr + Mg/4) + 7.5 \times Si - 20 \times (Al \times Na \times Mg/Ca / (Al - 2 \times Ti + 2Na - 2 \times Fe/(Fe + Mg))) + 50 \times (Na + 0.1 \times Al - 2 \times Ti + 0.05 \times Mg - 0.22 \times Ca - 0.7 \times Na) / Ca$$

Новые поправки были выделены также для гранатового барометра [Ashchepkov, 2006]. Для того, чтобы избежать неточности при вычислении формул были в уравнениях использованы окислы микронзондовых анализов. Были получены серии последовательных приближений для оценок P (давления). Уравнения гранатового барометра для перидотитов использует в основном Ca-Cr соотношения [Sobolev et al., 1973] с поправками на другие компоненты:

$$xcm = CaO + MgO; \quad xd = (CaO + MnO + 2 \times FeO)^{0.4};$$

$$xd = (CaO + MnO + 2 \times FeO)^{0.4};$$

$$P = 5.25 \times Cr_2O_3 / xd + 0.02 \times (T^{\circ}K - 273) + 22.5 \times FeO + MgO / 20 + 0.5 \times CaO - TiO_2 - 12 + FeO / 7;$$

$$P = P \times 2.05 + 0.0045 \times P; \quad P = -0.00007 \times P^3 + 0.0057 \times P^2 + 0.87 \times P;$$

$$P = P + 5.5 \times FeO + MgO / FeO; \quad P = P - (4 - Cr_2O_3) \times 0.9 - (TiO_2 - 0.1) \times 10 - (FeO - 7) \times 2$$

Внесены следующие поправки по сравнению с первоначальной версией [Ashchepkov, 2006] для перидотитов:

$$P = 0.855 \times P + 0.485 / CaO \times T^{\circ}K / 1050 + TiO_2 \times 200; \quad P = (P - 40) / (T^{\circ}K - 1000) / FeO \times 10 + P;$$

$$PI = MgO \times Cr_2O_3 \times (T^{\circ}K - 1050) \times FeO / CaO \times TiO_2 / 7000; \quad P2 = MgO \times Cr_2O_3 \times (T^{\circ}K - 1200) / 120000;$$

$$Fe51 = Fe / 2 \times (Fe + Mg) + 0.000045 \times (T^{\circ}K - 790) - 0.0220; \quad P = P + PI \times Fe51 \times 5 + P2 \times (1 - Fe51);$$

$$CrCa = Cr_2O_3 / CaO; \quad P = P - 6 \times CrCa^2 - 12.6 \times CrCa + 25 - 5 \times TiO_2;$$

Для эклогитов использованы примесь Na-в гранате [Sobolev, Lavrent'ev, 1971] и Ca/(Ca+Mg) отношения [Bobrov et al., 2009]:

$$P = 0.815 \times P + 0.45 CaO \times T^{\circ}K / 1150 + TiO_2 \times 200;$$

$$P = (P + Na_2O / TiO_2 \times 8 + CaO) / MgO \times 11 \times 1.20 + 5 \times Na_2O / CaO + 7 \times Na_2O / FeO + TiO_2 / Na_2O \times 3$$

$$- 100 \times MnO / Na_2O - 80 \times Fe / (Fe + Mg); \quad P = P - 20 / (85 - P) \times CaO /$$

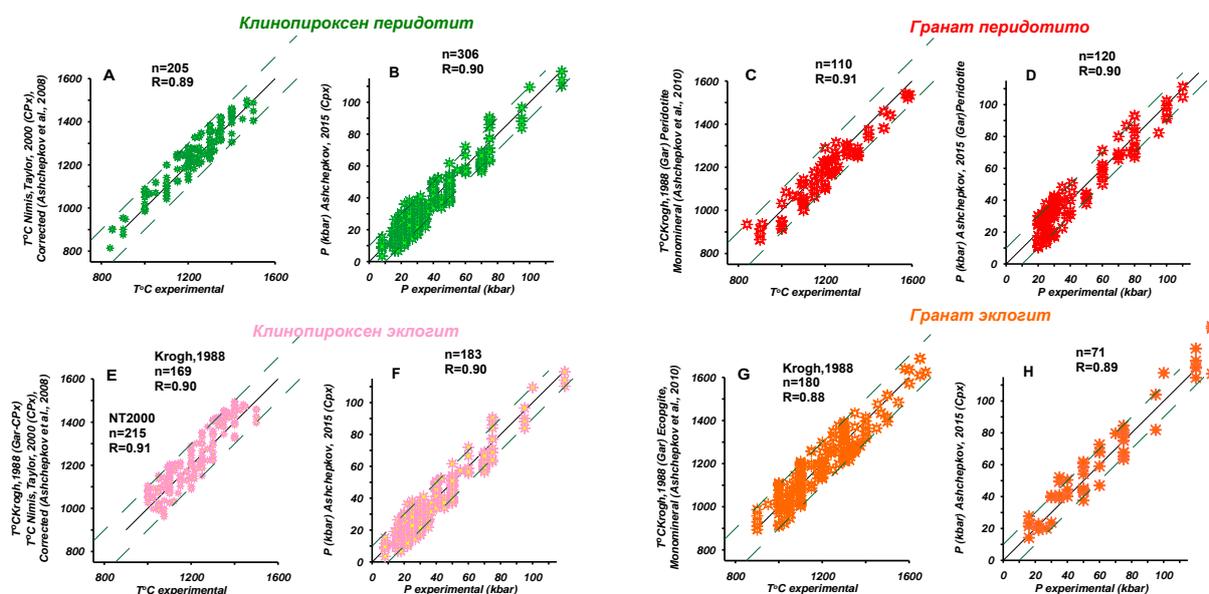


Рис. 1. Корреляции температур и давлениях, для эклогитов и перидотитов с использованием экспериментальных данных:

Для перидотитов: А - температура определяется по клинопироксеновому термометру [Nimis, Taylor 2000] и Б - давление по [Ashchepkov et al., 2010] с изменениями; В - температура [Krogh, 1988] и Г - давление оценивается по гранатовому барометру [Ashchepkov et al., 2010] с изменениями.

Для эклогитов: Д - температура по клинопироксеновому термометру [Nimis, Taylor, 2000] и Е - давление по [Ashchepkov et al., 2010 с изменениями]; Ж - температура по [Krogh, 1988] и З - давление оценивается с использованием гранатового барометра Ashchepkov et al., 2010] с изменениями.

Корреляции определения давления с PT условиями экспериментальных данных приведены на диаграмме (рис.1 Б., Г, Е, З). Корреляции температур, рассчитанных с помощью [Nimis, Taylor, 2000] (рис.1 А, Д) для клинопироксенов и по [Krogh, 1988] мономинерального версии [Ashchepkov et al., 2010] (рис.1 В, Ж) и экспериментальных данных.

Методы универсальных клинопироксенового и гранатового барометров для перидотитов, эклогитов и пироксенитов реализованы в программе для определения P T условий мантийных пород, написанной на языке ФОРТРАН [Ashchepkov et al., 2011]. Она позволяет рассчитать одновременно несколько комбинаций P T параметров для всей совокупности данных мантийных ксенолитов из определенной кимберлитовой трубки же или местонахождения мантийных ксенокритов,

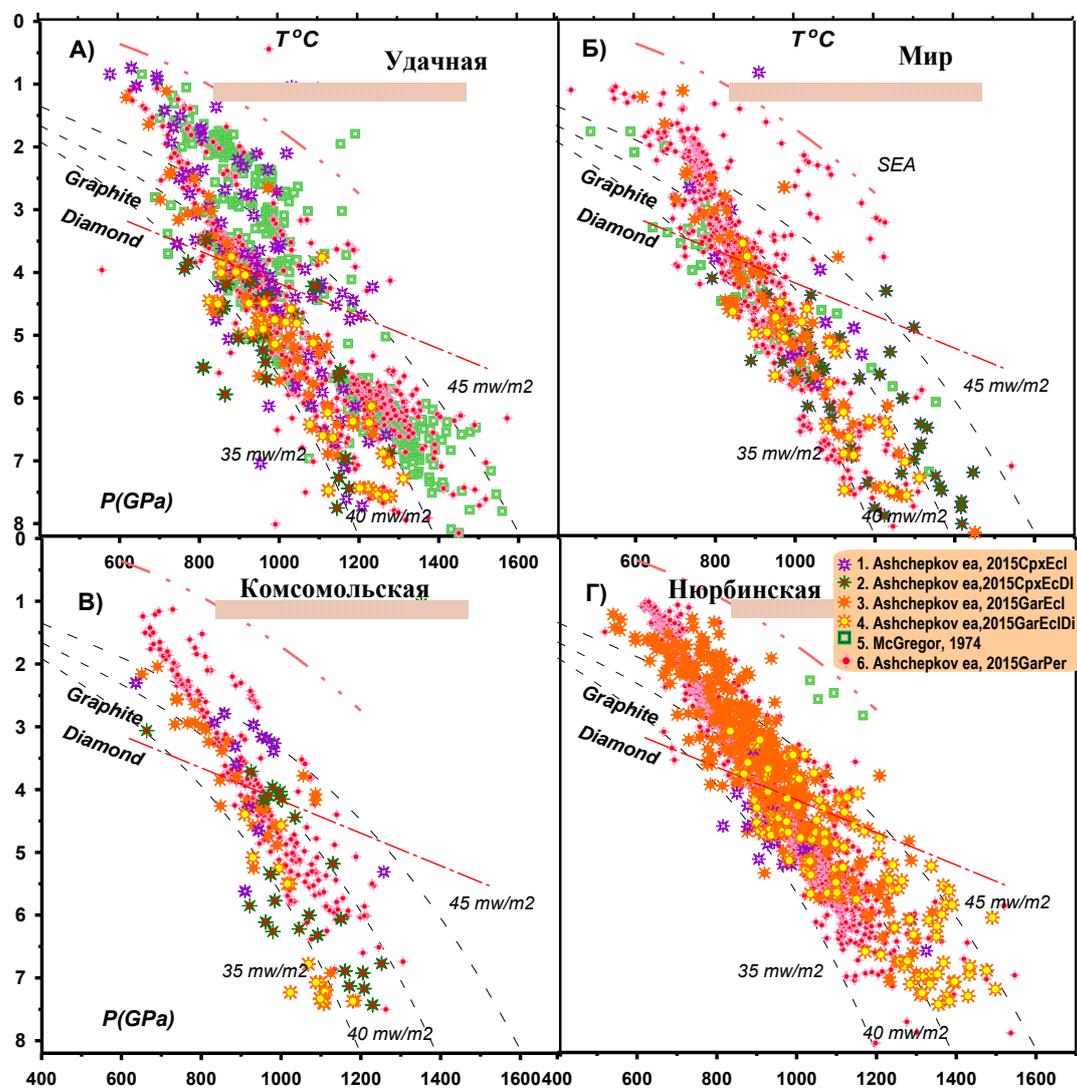


Рис. 2. P T диаграммы построенных совместно по минералам мантийных ксенолитов перидотитов и эклогитов кимберлитовых трубок: Удачная, Мир, Комсомольской и Нюрбинская. Знаки показаны на легенде диаграммы.

Универсальные уравнения расширяют диапазоны составов минералов для P T реконструкций и дают более подробную информацию в мантийных условиях и слоистости мантии под и кимберлитовыми трубками Сибири и других районов Мира [Ashchepkov et al., 2010; 2013; 2014] (рис. 2, B, C, D). Оценки по клинопироксеновому и гранатовому барометрам дают сравнительно неплохую сходимость для минералов из перидотитов и эклогитов из одних и тех же ассоциаций, хотя многие эклогиты не уравновешены.

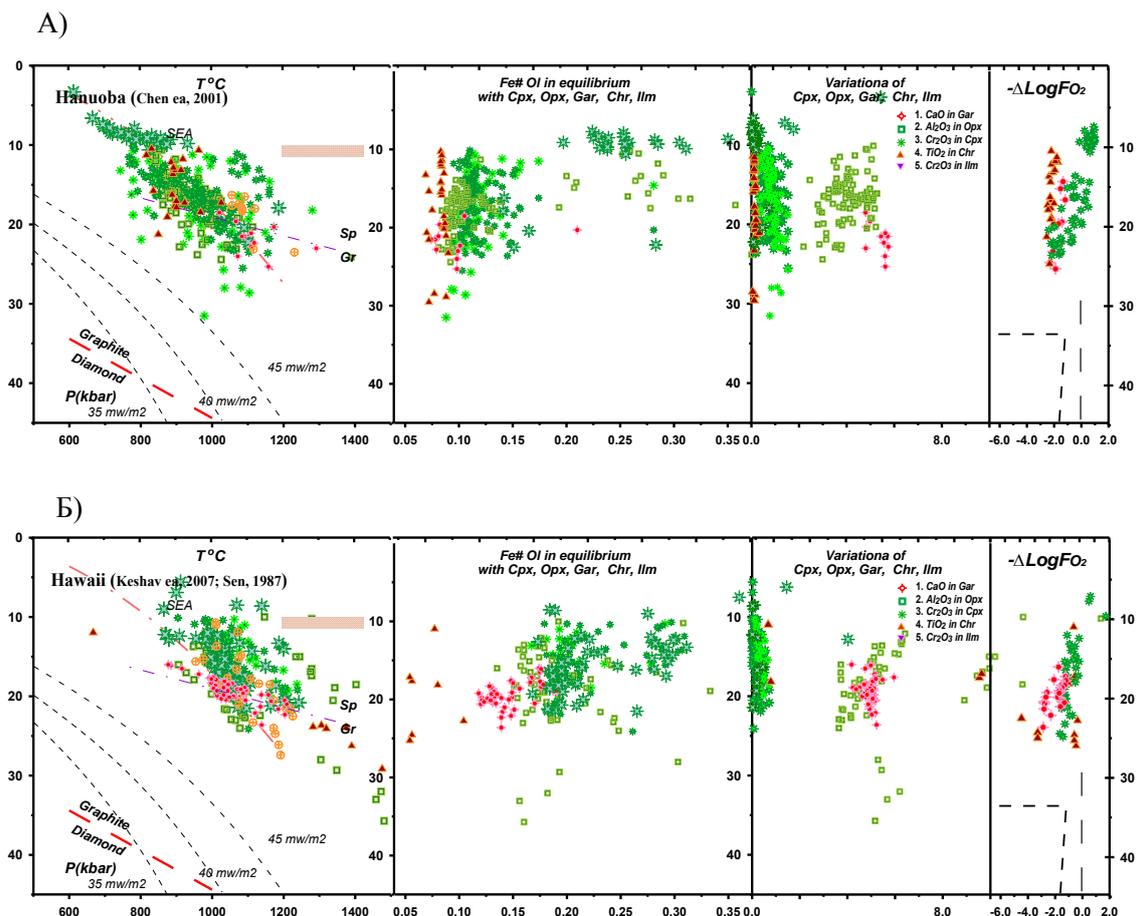


Рис. 3. РТХFO₂ диаграммы для перidotитовых и пироксенитовых ксенолитов из известных местонахождений мантийных ксенолитов щелочных базальтов)
А) Хануба (Китай) и Б) Гавайи (США).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00060а.

References

- Ashchepkov I.V. (2002). Jd-Di barometer for mantle peridotites and eclogites. *Experiment in Geosciences*, Vol.10 N1 pp.137-138.
- Ashchepkov I. V. (2011). Program of the mantle thermometers and barometers: usage for reconstructions and calibration of PT methods. *Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN*, Vol. 3, NZ6008
- Ashchepkov, I.V., André, L., Downes, H., Belyatsky, B.A. (2011). Pyroxenites and megacrysts from Vitim picrite-basalts (Russia): Polybaric fractionation of rising melts in the mantle? *Journal of Asian Earth Sciences*, Vol. 42, pp.14-37
- Ashchepkov. I.V. (2006). Empirical garnet thermobarometer for mantle peridotites. *Russian Geology and Geophysics*, Vol. 47, 10, pp.1071-1085.
- Ashchepkov, I.V., Pokhilenko, N.P., Vladykin, N.V., Logvinova, A.M., Kostrovitsky, S.I., Afanasiev, V.P., Pokhilenko, L.N., Kuligin, S.S., Malygina, L.V., Alymova, N.V., Khmelnikova, O.S., Palessky, S.V., Nikolaeva, I.V., Karpenko, M.A., Stegnitsky, Y.B. (2010). Structure and evolution of the lithospheric mantle beneath Siberian craton, thermobarometric study. *Tectonophysics*, Vol. 485, pp.17-41.
- Ashchepkov I.V., Vladykin N.V., Ntaflos T., Downes H., Mitchel R., Smelov A.P. Rotman A.Ya., Stegnitsky Yu., Smarov G.P, Makovchuk I. V., Nigmatulina E.N. a, Khmelnikova O.S. (2013). Regularities of the mantle lithosphere structure and formation beneath Siberian craton in comparison with other cratons. *Gondwana Research*, Vol 23, pp. 4-24.

- Ashchepkov, I. V., Vladykin, N. N., Ntaflou, T., Kostrovitsky, S. I., Prokopiev, S. A., Downes, H., Smelov, A. P., Agashev, A. M., Logvinova, A. M., Kuligin, S. S., Tychkov, N. S., Salikhov, R. F., Stegnitsky, Yu. B., Alymova, N. V., Vavilova, M. A., Minin, V. A., Babushkina, S. A., Ovchinnikov, Yu. I., Karpenko, M. A., Tolstov, A. V., Shmarov G. P. (2014). Layering of the lithospheric mantle beneath the Siberian Craton: Modeling using thermobarometry of mantle xenolith and xenocrysts. *Tectonophysics*, Vol.634, pp.55-75.
- Bobrov, A.V., Dymshits, A.M., Litvin Yu.A. (2009). Conditions of Magmatic Crystallization of Na-bearing Majoritic Garnets in the Earth Mantle: Evidence from Experimental and Natural Data. *Geochemistry International*, Vol.47, pp. 951–965.
- Brey, G.P., Kohler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites. II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology*, Vol.31, pp.1353-1378
- Chen, S.H., O'Reilly, S.Y., Zhou, X.H., Griffin, W.L., Zhang, G.H., Sun, M., Feng, J.L., Zhang, M., (2001). Thermal and petrological structure of the lithosphere beneath Hannuoba, Sino–Korean craton, China: evidence from xenoliths. *Lithos*, Vol.56, pp.267–301.
- McGregor, I.D. (1974). The system MgO–Al₂O₃–SiO₂: solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet–spinel compositions. *Am. Mineral.*, Vol.59, pp.110–190.
- Nimis P., Taylor W. (2000). Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol.139, pp.541-554.
- Keshav S., Sen G., Presnall D. C. (2007). Garnet-bearing xenoliths from Salt Lake Crater, Oahu, Hawaii: High-pressure fractional crystallization in the oceanic mantle. *Journal of Petrology*, Vol.48, pp.1681-1724.
- Krogh, E. J. (1988). The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer a reinterpretation of existing experimental data. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol.99, pp.44-48.
- Sobolev, N.V., Lavrentev, Y.G., Pokhilenko, N.P., Usova, L.V. (1973). Chrome-Rich Garnets from the Kimberlites of Yakutia and Their Parageneses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 40, 39-52.
- Sobolev, N.V., Lavrent'ev, Yu.G. (1971): Isomorphous sodium admixture in garnets formed at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31, 1-12.

Monomineral universal clinopyroxene and garnet barometers for peridotitic, eclogitic and basaltic systems

I.V. Ashchepkov

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. Two new versions of the universal clinopyroxene barometer for peridotite pyroxenites and eclogites and garnet barometer for eclogites and peridotites were developed. They were checked using large experimental data sets for eclogitic (~350) and peridotitic systems (>600). The precision of the universal Cpx barometer for peridotites is slightly less but for the eclogites is nearly the same. The calculated the PTXFO2 sections show wide possibilities of these methods for the petrologic reconstructions.

Keywords: Clinopyroxene, barometer, peridotite, eclogite, basalt, kimberlite, garnet.

Сведения об авторе

Ащепков Игорь Викторович, канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева, Новосибирск, Россия 630090, пр. В.А. Коптюга.3, Россия; телефон 8(383)332600 igor.ashchepkov@igm.nsc.ru

УДК 552.11.

Фазовые равновесия и образование алмаза в ходе плавления графитсодержащих карбонатизированных осадков при 7.5–12 ГПа

А.В. Гирнис¹, В.К. Булатов², Г.П. Брай³

¹Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

³Университет им. В.-И. Гете, Франкфурт на Майне, Германия

Аннотация. На мультианвильном аппарате в интервале давлений 7.5-12 ГПа и температур 800-1600°C исследовано плавление карбонатизированных углеродсодержащих осадков. Для проведения исследований из окислов, гидроокислов, карбонатов и графита, были приготовлены две исходные смеси, сходные с составом GLOSS. Синтезированная близосолидусная ассоциация содержала коэзит/стишовит, гранат, кианит, клинопироксен, карбонаты (арагонит и Fe-Mg карбонаты), циркон, рутил, беартит и водосодержащие фазы (фенгит и лавсонит при P < 9 ГПа и топаз или фазу EGG при P > 10 ГПа). Гидросодержащие фазы исчезают при температуре ~900°C, карбонаты устойчивы вплоть до 1000-1100°C. При температурах >1200°C минеральная ассоциация представлена коэзит/стишовитом, кианитом и гранатом. Стабильность клинопироксена строго зависит от содержания Na в исходной смеси; он сохраняется в смеси GLOSS до 1600°C при 12 ГПа и не обнаружен в экспериментах с GLOSS-Na выше 1200°C. Состав расплава (флюида) с увеличением температуры постепенно изменяется от преимущественно гидро-карбонатного (<10 вес.% SiO₂) при 800–1000°C до богатого летучими силикатного расплава (до 40 вес.% SiO₂) при высоких температурах. Спонтанная нуклеация алмаза и полный переход графита в алмаз наблюдалась при температурах выше 1200–1300°C

Ключевые слова: океанические осадки, гидросодержащие фазы близосолидусная ассоциация, нуклеация алмаза.

Введение. Погружение в мантию осадочного материала в зонах субдукции оказывает большое влияние на перенос рассеянных элементов и летучих в метасоматизированных мантийных доменах и развитие островодужного магматизма (напр. [Rea and Ruff 1996; Harrison 2009]). Экспериментальное изучение поведения осадков при высоких давлениях [Stern, Wyllie 1973; Irifune et al. 1994; Hermann, Spandler 2008; Johnson, Plank 1999; Schmidt et al. 2004; Spandler et al. 2010; Thomsen, Schmidt 2008a, 2008b; Wu et al. 2009] показало, что фазовые соотношения и параметры плавления осадков зависят от термической структуры погружающегося слоя [Sygacuse et al. 2010]. При «горячей» субдукции летучие и некоторые редкие несовместимые компоненты осадков теряются при относительно низких давлениях. При «холодной» субдукции водосодержащие минералы и карбонаты могут сохраняться до глубин >100 км [Horleston, Helffrich 2012], что создает предпосылки для развития «мантийного метасоматоза». Настоящая работа посвящена оценке процессов плавления восстановленных водо- и карбонатсодержащих осадков (содержащих H₂O, CO₂ и элементарный C) и установлению природы и состава близосолидусных фаз в интервале давлений 7.5 – 12 ГПа.

Методы. Состав исходных материалов был сходен с модельным составом GLOSS (Global Subducting Sediment) [Plank and Langmuir, 1998]. Были использованы два исходных состава с различными K₂O/Na₂O соотношениями (таб.1). Один из составов был идентичен в пропорциях основных элементов GLOSS; в другом – содержание K₂O было увеличено за счет Na₂O (обозначен GLOSS^{-Na}). Исходные смеси готовились из окислов, карбонатов и гидроокислов и смешивались с 10-20% графитового порошка. Смеси загружали в Pt капсулы диаметром 1.6 мм и толщиной стенок 0.1 мм, футерованные Re фольгой толщиной 0.025мм. Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате конструкции Уолкера в ячейках 14М. После проведения эксперимента образцы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и полировали алмазным порошком на масле для последующего анализа на микрозонде. Специальной проблемой оказалась полировка образцов с кристаллами алмазов, находящихся в

мелкозернистой, часто рыхлой матрице с большим количеством карбонатов. Традиционная техника, в этом случае, не дает хорошей поверхности, пригодной для проведения качественного микрондового анализа. Для подготовки таких образцов мы использовали установку с ионным пучком JEOL SM-09010 Cross-Section Polisher, который срезает слой толщиной до 20 мкм на площади ~1 мм².

Подготовленная таким образом поверхность позволяла детально изучить образец на микрондове.

Таблица 1. Составы исходных смесей

Составы исходных смесей, масс %		
	GLOSS	GLOSS ^{-Na}
SiO ₂	56.8	56.9
TiO ₂	0.6	0.6
Al ₂ O ₃	11.6	11.6
Cr ₂ O ₃	0	0
FeO	5.07	5.07
MnO	0	0
NiO	0	0
MgO	2.41	2.41
CaO	5.8	5.8
Na ₂ O	2.4	1
K ₂ O	2	3.4
P ₂ O ₅	0.18	0.18
ZrO ₂	0.24	0.24
H ₂ O	6.9	6.9
CO ₂	6	5.9
Total	100	100

Результата экспериментов. Условия опытов и полученные фазовые ассоциации представлены на рис. 1. Во всех экспериментах присутствовали коэсит или стишовит и графит либо алмаз. Гранат также присутствовал во всех опытах кроме эксперимента с GLOSS^{-Na} при 800°C и 7 ГПа. Клинопироксен стабилен при всех *P-T* условиях в опытах со смесью GLOSS и только при низких температурах со смесью GLOSS^{-Na}. Кианит присутствовал во всех опытах с GLOSS. Он замещается фазой EGG или топазом в экспериментах с GLOSS^{-Na} при низких температурах и высоких давлениях. Фенгит и лавсонит обнаружены в экспериментах при 800 и 900°C. Все эксперименты проводились в поле термодинамической стабильности алмаза, но графит присутствовал во всех низкотемпературных опытах в виде индивидуальных выделений или сростков размером до 30 мкм как в закаленных расплавах, так и среди кристаллических фаз. Алмаз встречается в виде отдельных мелких октаэдрических кристаллов и редко в виде сростков. Их размер возрастает с уменьшением давления от 1–3 мкм при 12 ГПа до 5–15 мкм при 7–9 ГПа. При 10.5 ГПа и 1200°C были проведены кинетические опыты по изучению перехода графит-алмаз (M479 - 4 час., M484 - 15 час., M474 - 27 час). В двух наиболее кратковременных опытах присутствовал только

графит, но содержание очень мелких зерен графита при выдержке 15 часов меньше, чем при 4 часах. В опыте продолжительностью 27 часов обнаружены только мелкие кристаллы алмаза размером до 5 мкм, присутствовавшие как в расплаве, так и среди других минеральных зерен. Во всех наших экспериментах графит и алмаз никогда не встречались в непосредственном контакте. В редких случаях графит присутствовал в алмазсодержащих опытах в виде включений в коэсите или стишовите. В большинстве экспериментов расплав или флюид сосредоточен в верхней части капсулы. Часть расплава распределена в интерстициях между кристаллами. Сепарация расплава в экспериментах при 12 ГПа менее эффективна, чем при давлениях 7–9 ГПа. Детальное изучение распределения расплава показывает что (1) в противоположность коэситу, представленному при низких давлениях крупными идиоморфными кристаллами, стишовит формирует сростки волокнистых кристаллов; и (2) относительно большие (десятки микрон) выделения расплава окружены мелкими кристаллами алмазов, препятствующими миграции расплава из кристаллической матрицы. В наших экспериментах не было обнаружено свидетельств несмесимости расплавов или сосуществования флюида и расплава. В предыдущих исследованиях (напр. [Grassi, Schmidt, 2011; Wu et al., 2009]) солидус карбонатизированного пелита, содержащего ~1 wt% H₂O, был установлен при 900–1000°C в интервале давлений 7–12 ГПа. Количества летучих в наших экспериментальных смесях превышало их возможное содержание в водосодержащих минералах (фенгит, лавсонит, топаз) и карбонатах. Это означает, что флюидная фаза присутствовала в низкотемпературных субсолидусных опытах (800–900°C). Переход от флюида к расплаву был постепенным с изменением текстуры и состава закаленного продукта. При самых низких температурах (800–900°C), продукты закалки флюида обогащены Са карбонатом

и имеют характерное глобулярное строение. Закалочный материал из экспериментов при более высоких температурах представлен скелетными кристаллами (нестехиометричными слюдо- и пироксеноподобными фазами). Только при температурах 1600°C закалочные продукты расплава представлены преимущественно кремнеземом с интерстициальным пироксеном или гранатом.

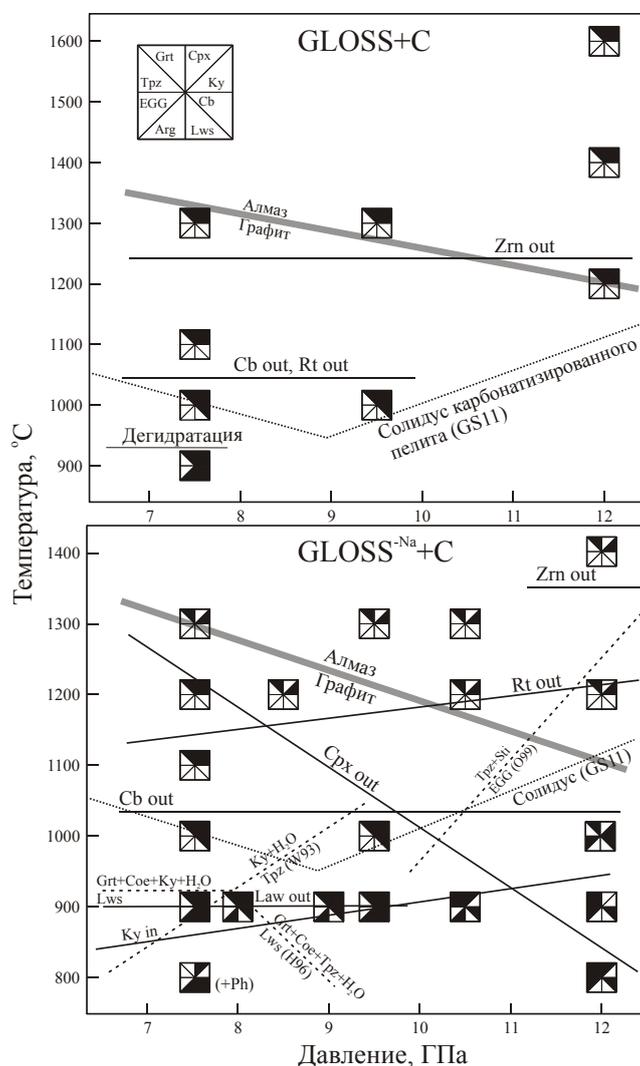


Рис. 1. Ассоциации и поля стабильности минералов, наблюдавшиеся в экспериментах по плавлению GLOSS и GLOSS^{-Na} (символы и сплошные линии). Расплав (флюид) и кремнезем (коэсит или стишовит) присутствуют во всех опытах. Также показаны реакции, контролирующие стабильность гидросодержащих фаз, установленные в насыщенных H₂O системах (пунктирные линии) согласно экспериментам и термодинамическим вычислениям: [W93 - Wunder et al., 1993; H96 – Holland et al., 1996; O99 – Ono, 1999]. Солидус карбонатизированных пелитов по [Grassi and Schmidt, 2011]. Линия алмаз-графит – кинетическая граница, показывающая условия спонтанной нуклеации алмаза в экспериментах продолжительностью более 24 часов; линия равновесия графит-алмаз расположена ниже области, представленной на диаграмме и все опыты в поле стабильности алмаза. Фазы; Grt-гранат, Сrx-клинопироксен, Ky-кианит, Cb-карбонат, Lws-лавсонит, Arg-арагонит, EGG-фаза ЭГГ, Trpz-топаз, Zrn-циркон, Rt-рутил, Coes-коэсит, Sti-стишовит.

Анализы составов расплавов (рис.2) в наиболее низкотемпературных опытах имеют сумму менее 40 вес.% и содержат только несколько процентов SiO₂. Расплавы при низких температурах богаты щелочами, карбонатами Ca и содержат очень низкие концентрации Al, Mg и Fe. Содержания SiO₂ и Al₂O₃ в расплаве возрастают с ростом температуры вплоть до ее

максимального значения в экспериментах, где расплав равновесен с SiO_2 , кианитом и доломитом в рестите. Калий как крайне несовместимый элемент постоянно уменьшается в области выше стабильности фенгита (при $T > 900^\circ\text{C}$ в наших опытах). CaO , MgO and FeO проходят через максимум при 1200°C , маркирующий полный переход клинопироксена в расплав. Установленные вариации состава расплава/флюида указывают на постепенный переход плотного $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ флюида, содержащего ~30–40 вес.% растворенного вещества, в богатый летучими силико-карбонатный расплав при 7–12 ГПа, равновесный с минералами рестита пелитов. Существование полной смесимости между силикатными расплавами и водными флюидами известно из экспериментов при давлении ≥ 1.5 ГПа в различных модельных системах (Bureau and Keppler 1999). В системах базальт-вода и пелит-вода вторая критическая точка, по данным [Kessel et al., 2005] и [Schmidt et al., 2004] находится при 6 ГПа. Исходя из наших результатов можно заключить, что умеренное количество CO_2 существенно не увеличивает давление критической точки для систем осадок-вода. Пропорции H_2O и CO_2 в жидкой фазе не могут быть установлены из-за реакции вода-графит и возможной потери водорода через стенки Pt капсулы в длительных экспериментах. Однако обилие карбонатов в закалочных продуктах низкотемпературных опытов свидетельствует о преобладании карбонатов в близосолидных расплавах.

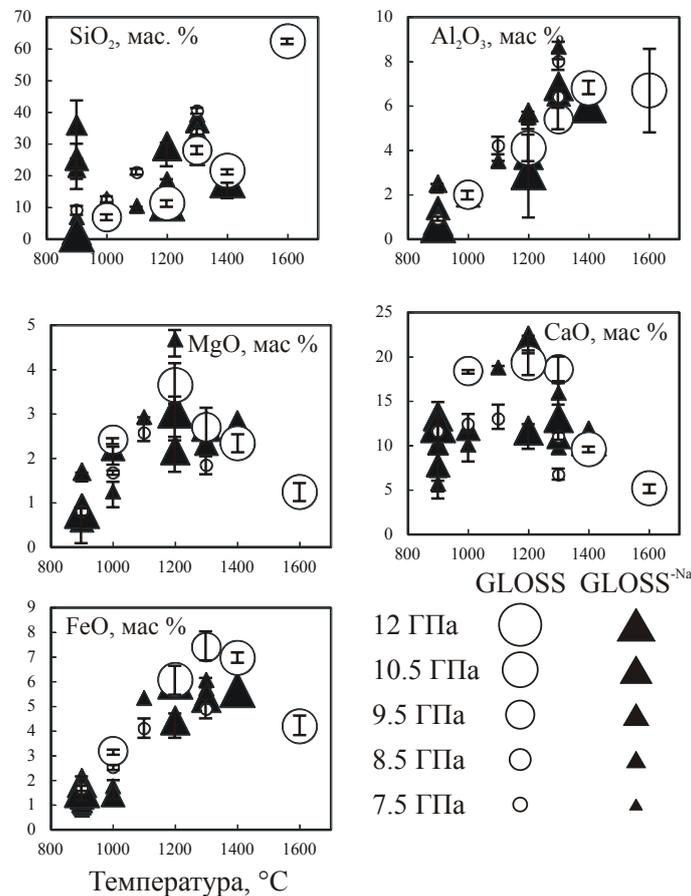


Рис. 2. Вариации составов расплавов при плавлении карбонатизированных осадков.

Обсуждение результатов.

Фазовые соотношения в наших экспериментах сходны с результатами [Grassi, Schmidt, 2011] для карбонатизированных пелитов с 1.1 вес.% H_2O . Более раннее исчезновение фенгита и отсутствие К-голландита связано с более высоким содержанием воды в наших опытах и растворением К фаз во флюиде или расплаве. На рис. 3 представлены фазовые реакции, протекающие в наших экспериментах и контролирующие стабильность водосодержащих фаз в модельных системах с чистым водным флюидом [Wunder et al., 1993; Holland et al., 1996; Ono, 1999]. Реакции дегидратации в наших экспериментах смещены по сравнению с модельной системой из-за присутствия дополнительных компонентов и сравнительно низкой активности

воды. Максимальная температура стабильности лавсонита в системе CASH [Holland et al., 1996] совпадает с нашими результатами. Стабильность топаза ограничена более низкими температурами в сравнении с результатами [Wunder et al., 1993], и реакция $\text{topaz} + \text{stishovite} = \text{phase EGG}$ смещена в сторону более высоких давлений по сравнению с данными для системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [Ono, 1999]. Топаз сосуществует со стишовитом при 10.5 ГПа и 900°C, что на ~1 ГПа выше, чем появление фазы EGG по данным [Ono, 1999]. Поскольку фазовые границы не чувствительны к присутствию дополнительных компонентов (щелочей, Fe, Ti), их сдвиг относительно данных для системы $\text{CAS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Ono, 1998] можно объяснить присутствием элементарного углерода и уменьшением активности H_2O во флюиде. Это наблюдение можно использовать для оценки количества воды, сохранившейся в погружающихся осадках.

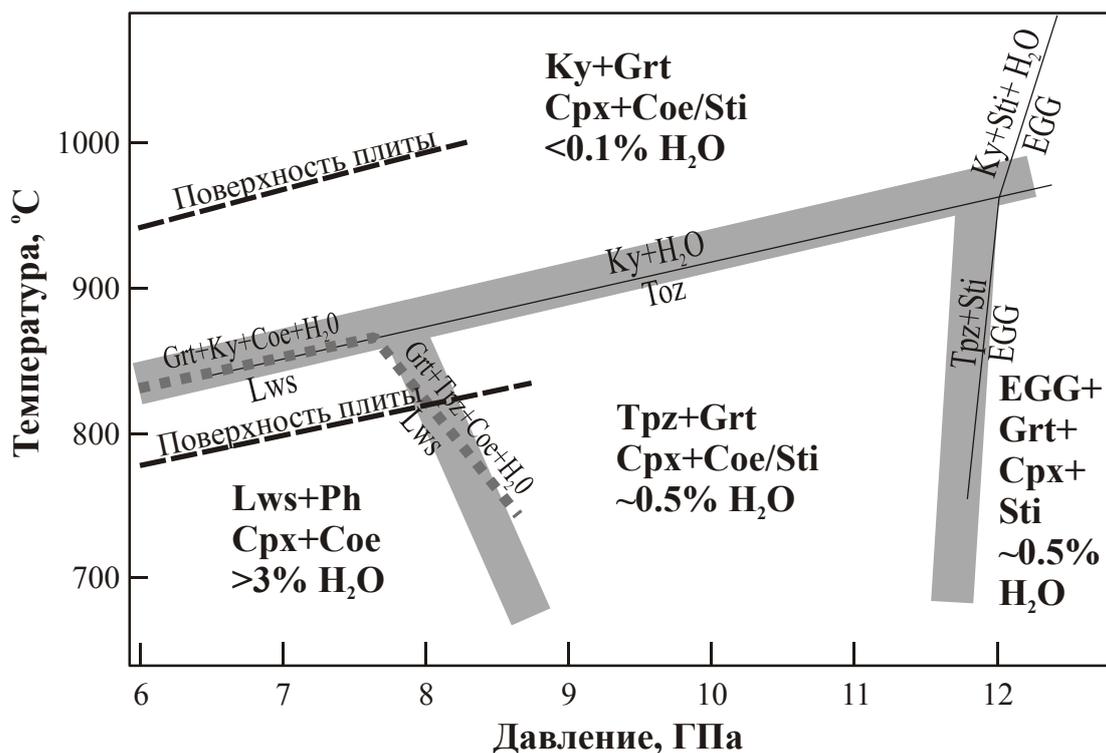


Рис. 3. Схема полей стабильности гидроксилсодержащих фаз осадков в присутствии $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ флюида. Положение реакций, контролирующих стабильность лавсонита, топаза и фазы EGG – по [Wunder et al., 1993; Holland et al., 1996; Ono, 1999]. Поля фазовых ассоциаций в природных условиях могут сдвигаться за счет вариаций активности H_2O и влияния дополнительных компонентов и обозначены серыми областями. Преобладающие фазовые ассоциации и максимальные содержания воды для состава GLOSS выделены жирным шрифтом. Линии температур поверхностей погружающихся плит в холодной и горячей субдукционных зонах - по [Syracuse et al., 2010].

Согласно термическим моделям [Syracuse et al., 2010], минимальная температура на поверхности погружающейся плиты составляет 800°C при 6-8 ГПа (рис.3). Значительное количество воды может быть сохранено в карбонатизированных осадках в лавсоните и фенгите. Способность осадка удерживать воду зависит от химического состава и прежде всего от содержания K и Ca. Составы GLOSS и GLOSS^{Na} могут содержать до 3-4 вес. % H_2O при давлении до ~9 ГПа в условии холодной субдукции. При высокой активности CO_2 возможность сохранять H_2O может уменьшиться благодаря реакции карбонатизации лавсонита:



Лавсонит и фенгит разлагаются при давлениях выше ~9 ГПа. Однако, часть воды может сохраняться за счет образования других водосодержащих фаз (топаза при 9-12 ГПа и фазы EGG при $P > 12$ ГПа). Эти фазы менее распространены, чем лавсонит или фенгит, поскольку большая часть Al содержится в гранате и клинопироксене. Максимальное содержание воды в

GLOSS или GLOSS^{-Na} может быть ~0.5 вес. %, т.е., 80% H₂O теряется при пересечении границы устойчивости лавсонита и фенгита. В горячих зонах субдукции водосодержащие фазы не стабильны, и только небольшое количество воды может присутствовать в номинально безводных фазах.

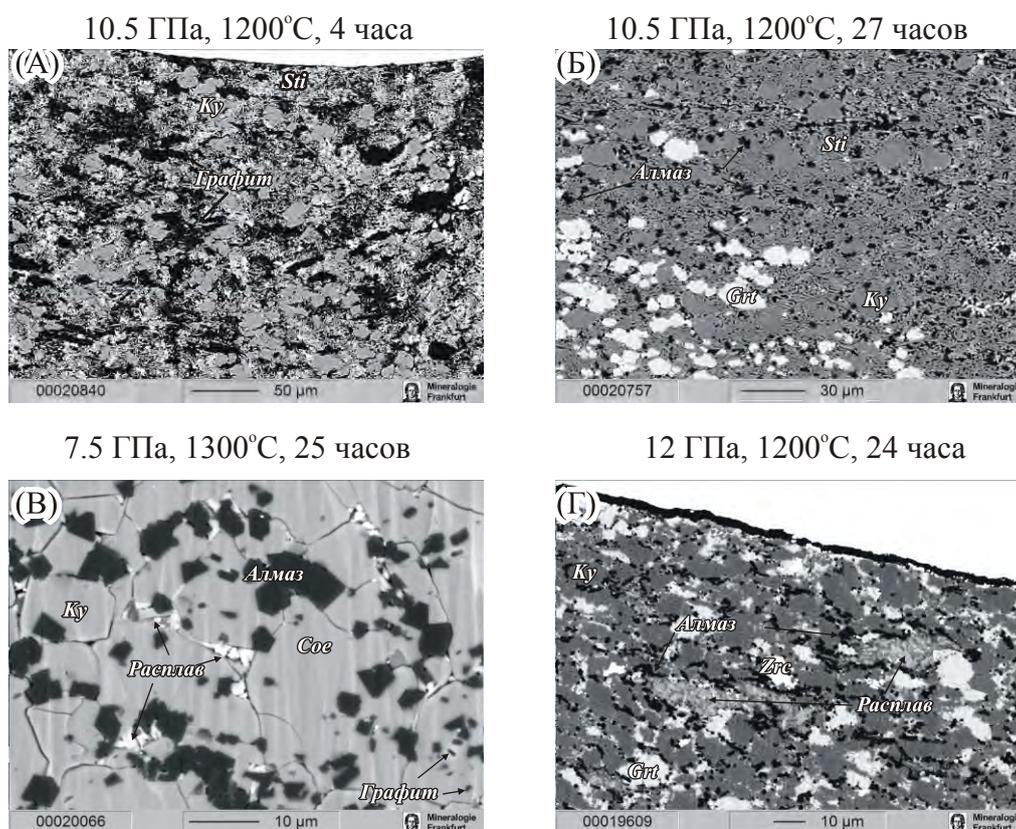


Рис. 4. Спонтанная нуклеация алмаза в экспериментах. (а) В низкотемпературных экспериментах (до ~1100°C) и при коротких выдержках при 1200°C сохраняется графит. (б) При увеличении времени опытов до 24 часов наблюдается полное превращение графита в алмаз. (с) Крупные и хорошо оgranенные кристаллы алмаза образуются при сравнительно низких давлениях. (д) Мелкие кристаллики алмаза образуют «чехлы» вокруг выделений расплава, что препятствует его сегрегации.

Интерпретация нуклеации алмаза и перехода графит-алмаз основана на следующих наблюдениях (рис. 4)

- (1) Переход алмаз-графит в наших экспериментах в основном контролируется температурой. Алмаз появляется при увеличении температуры, и граница алмаз-графит на *P-T* диаграмме имеет отрицательный наклон.
- (2) Положение границы нуклеации алмаза зависит от состава системы и смещается в область более низких температур в экспериментах со смесью GLOSS^{-Na}. Следует отметить, что спонтанная нуклеация алмаза не наблюдалась в экспериментах Bataleva et al. (2012) при 6.3 ГПа, 1350-1650°C в бесщелочных карбонатно-силикатных системах, и рост алмаза отмечался только на затравках. Образование алмаза в системе карбонат-графит при 7-8 ГПа наблюдался только при 1700-2000°C [Sato et al. 1999; Pal'yanov et al., 1999]. Зависимость роста и нуклеации алмаза от состава расплава обсуждался в работе [Bobrov, Litvin, 2009].
- (3) Важность фактора времени показывают кинетические эксперименты и сравнение с данными предыдущих работ. Спонтанная кристаллизация алмаза в карбонатно-силикатных системах наблюдалась в работах [Litvin, 2009; Bobrov and Litvin, 2009] в краткосрочных экспериментах (<1 ч.) только при температурах >1600°C. Граница нуклеации алмаза в наших экспериментах при увеличении продолжительности до одного дня сдвигается в сторону низких температур.

- (4) Характер выделения алмаза в продуктах опытов (однородное распределение отдельных мелких кристаллов) существенно отличается от формы выделения графита (крупные агрегаты и редко очень мелкие чешуйки).
- (5) Переход графит-алмаз происходит очень быстро и одновременно по всему объему образца. Это отличается от постепенного роста алмазов на границе расплав-графит, наблюдавшееся в работе [Palyanov and Sokol, 2009].

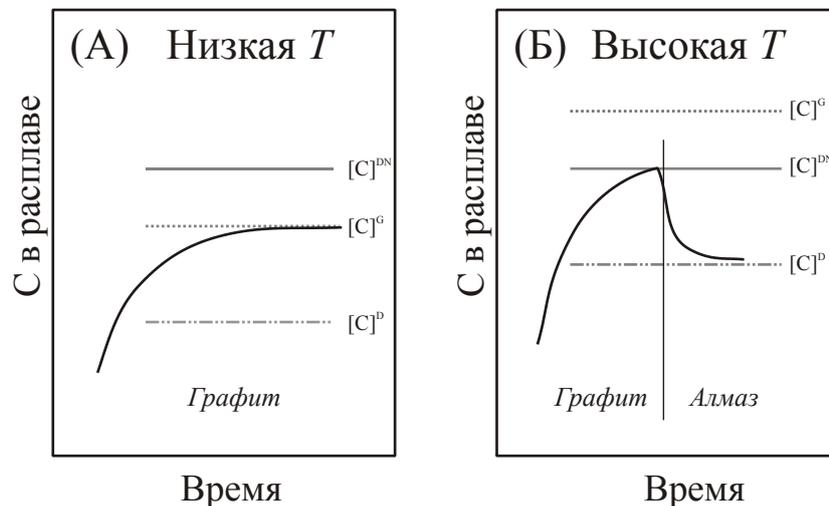


Рис. 5. Схематическая интерпретация нуклеации алмаза в наших экспериментах.

Мы предлагаем следующую модель для интерпретации этих наблюдений (рис. 5). Дисперсное распределение кристаллов алмаза в сравнении с более агрегированным распространением первичного графита указывает на кристаллизацию алмаза из расплава. Предполагая, что углерод в силикатно-карбонатных расплавах присутствует в форме CO_3^{2-} и элементарного углерода, реакция кристаллизации алмаза может быть записана в виде $\text{C}(\text{расплав}) = \text{C}(\text{алмаз})$, и эта реакция определяет растворимость элементарного C в расплаве в равновесии с алмазом, $[\text{C}]^{\text{D}}$. Подобная реакция с метастабильным графитом задает более высокую концентрацию C в расплаве – $[\text{C}]^{\text{G}}$. Спонтанная нуклеация алмаза требует пересыщения, которое может зависеть от давления, температуры и состава расплава. Содержание элементарного C , необходимое для спонтанной кристаллизации алмаза обозначено как $[\text{C}]^{\text{DN}}$. Очевидно, что $[\text{C}]^{\text{D}}$ ниже как $[\text{C}]^{\text{G}}$, так и $[\text{C}]^{\text{DN}}$ в поле термодинамической стабильности алмаза, но, в зависимости от соотношений $[\text{C}]^{\text{G}}$ и $[\text{C}]^{\text{DN}}$, возможны два случая. Можно предположить, что $[\text{C}]^{\text{G}}$ возрастает с увеличением температуры, в то время как $[\text{C}]^{\text{DN}}$ может уменьшаться или слабо изменяться. Учитывая температурную зависимость нуклеации алмаза, можно предположить, что $[\text{C}]^{\text{G}} < [\text{C}]^{\text{DN}}$ (случай А) при низких температурах и $[\text{C}]^{\text{G}} > [\text{C}]^{\text{DN}}$ (случай В) при высоких температурах. Для случая А, растворение графита в расплаве во время эксперимента будет увеличивать содержание элементарного углерода вплоть до $[\text{C}]^{\text{G}}$, но уровень нуклеации алмаза не будет достигнут и произойдет только перекристаллизация и рост метастабильного графита. В ходе начальной стадии эксперимента для случая В, растворение графита повышает концентрацию элементарного углерода в расплаве до уровня $[\text{C}]^{\text{G}}$. Значительная временная задержка нуклеации алмаза может свидетельствовать о низкой скорости его растворения. При достижении уровня $[\text{C}]^{\text{DN}}$ происходит быстрая кристаллизация алмаза и его рост контролируется диффузией углерода в расплаве, что объясняет смену характера распределения углерода в образце.

Эта простая модель объясняет наблюдаемые в наших экспериментах эффекты, связанные с кристаллизацией и нуклеацией алмазов. В частности, понятно влияние состава расплава, поскольку как растворимость углерода, так и скорость растворения зависят от состава расплава. Затруднение вызывает быстрое и полное превращение графита в алмаз по всему объему образца. Очень быстрое исчезновение графита противоречит низкой скорости его растворения. Можно предположить, что скорость растворения быстро уменьшается при достижении концентрации $[\text{C}]^{\text{G}}$. Одновременное исчезновение графита во всем объеме образца трудно

согласовать с вероятным существованием температурного градиента и неоднородным распределением расплава. Для решения этой проблемы необходимо проведение дополнительных экспериментов с меньшими интервалами температуры и продолжительности.

В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что на границе нуклеации алмаза в расплаве образуются кластеры алмаза и быстро распространяются вдоль границ зерен. Быстрое образование алмаза по всему объему образца может быть результатом неклассической кластерной нуклеации [Gebauer and Cölfen, 2011].

Работа выполнена при поддержке гранта РАН и темы № 67-4 ИГЕМ РАН.

Литература

- Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanova G.A. (2012) Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: Implications for mantle metasomatism and diamond formation. *Lithos* 128-131: 113–125, 2012
- Bobrov A.V., Litvin Yu.A. (2009) Peridotite–eclogite–carbonatite systems at 7.0–8.5 GPa: concentration barrier of diamond nucleation and syngensis of its silicate and carbonate inclusions. *Russ Geol Geophys* 50: 1221–1233
- Bureau H., Keppler H. (1999) Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth Planet Sci Lett* 165: 187–196
- Gebauer D., Cölfen H. (2011) Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today* 6: 564–584
- Grassi D., Schmidt M.W. (2011) The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *J Petrol* 52: 765–789
- Harrison T.M. (2009) The Hadean crust: evidence from >4 Ga zircons. *Annu Rev Earth Planet Sci* 37: 479–505
- Hermann J., Spandler C.J. (2008) Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study. *J Petrol* 49: 717–740
- Holland T.J.B., Redfern S.A.T., Pawley A.R. (1996) Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature: II. Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and epidote. *Am Mineral* 81: 341–348
- Horleston A.C., Helffrich G.R. (2012) Constraining sediment subduction: a converted phase study of the Aleutians and Marianas. *Earth Planet Sci Lett* 359–360: 141–151
- Irfune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. (1994) Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet Sci Lett* 126: 351–368
- Johnson M.C., Plank T. (1999) Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochem Geophys Geosyst* 1, 1007, doi:10.1029/1999GC000014
- Litvin Yu.A. (2009) The physicochemical conditions of diamond formation in the mantle matter: experimental studies. *Russ Geol Geophys* 50: 1188–1200
- Ono S. (1998) Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J Geophys Res* 103: 18253–18267
- Ono S. (1999) High temperature stability limit of phase egg, $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$. *Contrib Mineral Petrol* 137: 83–89
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G. (2009) The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes. *Lithos* 112S: 690–700
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol* 145: 325–394
- Rea D.K., Ruff L.J. (1996) Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism. *Earth Planet Sci Lett* 140: 1–12
- Sato K., Akaishi M., Yamaoka S. (1999) Spontaneous nucleation of diamond in the system $\text{MgCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--C}$ at 7.7 GPa. *Diamond and Related Materials* 8: 1900–1905
- Schmidt M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E. (2004) Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: The key role of white micas. *Earth Planet Sci Lett* 228: 65–84

- Spandler C., Yaxley G., Green D.H., Scott D. (2010) Experimental phase and melting relations of metapelite in the upper mantle: implications for the petrogenesis of intraplate magmas. *Contrib Mineral Petrol* 160: 569–589
- Stern C.R., Wyllie P.J. (1973) Melting relations of basalt–andesite–rhyolite–H₂O and a pelagic red clay at 30 kb. *Contrib Mineral Petrol* 42: 313–323
- Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A. (2010) The global range of subduction zone thermal models. *Phys Earth Planet Int* 183: 73–90
- Thomsen T.B., Schmidt M.W. (2008a) Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonate liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle. *Earth Planet Sci Lett* 267: 17–31
- Thomsen T.B., Schmidt M.W. (2008b) The biotite to phengite reaction and mica-dominated melting in fluid + carbonate-saturated pelites at high pressures. *J Petrol* 49: 1889–1914
- Wu Y., Fei Y., Jin Z., Liu X. (2009) The fate of subducted Upper Continental Crust: An experimental study. *Earth Planet Sci Lett* 282: 275–284
- Wunder B., Rubie D.C., Ross II C.R., Medenbach O., Seifert F., Schreyer W. (1993) Synthesis, stability, and properties of Al₂SiO₄(OH)₂: A fully hydrated analogue of topaz. *Am Mineral* 78: 285–297.

Phase equilibrium and diamante nucleation by melting of carbonated sediments by 7.5–12 GPa

Girnis A.V.¹, Bulatov V.K.², Brey G.P.³

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow*

²*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

³*Institut für Geowissenschaften, J.-W. Goethe Universität, Frankfurt am Main, Germany*

Abstract Melting of carbonated sediment was experimentally investigated at 7.5–12 GPa and 800–1600°C in a multianvil apparatus. Two starting materials were prepared from oxides, carbonates, hydroxides and graphite. One mixture was identical in major element composition to GLOSS and the other was poorer in Na and richer in K (GLOSS-Na). Both starting mixtures contained CO₂ and H₂O. The near-solidus mineral assemblage contained coesite/stishovite, garnet, kyanite, clinopyroxene, carbonates (aragonite and Fe–Mg carbonate), zircon, rutile, bearthite and hydrous phases (phengite and lawsonite at <9 GPa and topaz or phase EGG at >10 GPa). Hydrous phases disappear at ~900°C, and carbonates persist up to 1000–1100°C. At temperatures >1200°C the mineral assemblage consists of coesite/stishovite, kyanite and garnet. Clinopyroxene stability depends strongly on the Na content in the starting mixture; it preserved in the GLOSS mixture up to 1600°C at 12 GPa and was not observed in GLOSS-Na experiments above 1200°C. The composition of melt (fluid) changes gradually at increasing temperature from hydrous carbonate-dominated (<10 wt% SiO₂) at 800–1000°C to volatile-rich silicate melts (up to 40 wt% SiO₂) at high temperatures. Spontaneous diamond nucleation and complete graphite to diamond transformation was observed at temperatures above 1200–1300°C

Keywords Melting experiments, oceanic sediments, diamond nucleation.

Сведения об авторах

Гирнис Андрей Владиславович, доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, 119017, Старомонетный пер., 35. Тел.007 499 230 84 15, girnis@igem.ru.

Булатов Вадим Казимович, кандидат геол.-мин.наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина 19, v.bulatov@bk.ru.

Брай Герхард, доктор, профессор С-4, Institut für Geowissenschaften, J.-W. Goethe Universität, Altenhöferallee 1, D-60438 Frankfurt am Main, Germany, brey@em.uni-frankfurt.de.

УДК 550.843 (574.511)

Экспериментальное определение собственной летучести кислорода клинопироксенов и гранатов из высокоглиноземистых эклогитов из алмазоносной кимберлитовой трубки Катока (Западная Африка)

Е.В. Жаркова¹, Н.М. Королев², А.А. Кадик¹, Л.П. Никитина²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Аннотация. Для определения собственной летучести кислорода (fO_2) были выбраны клинопироксены (*Cpx*) и гранаты (*Gr*) из 6-ти образцов высокоглиноземистых эклогитов из кимберлитовой трубки Катока. Трубка Катока входит в число крупнейших по размерам (915 × 990 м, площадь 63,6 га) и разведанным запасам алмазов кимберлитовых тел в мире. В результате проведенных экспериментов было показано, что fO_2 измеренных образцов лежит в области буферных равновесий *IW* и *QFI* при температуре 800°C, а при температуре выше 1100°C в области буферного равновесия *QFM+1* log ед. fO_2 . Полученные экспериментальные данные по температуре равновесия *Cpx/Gr* хорошо согласуются с теоретическими расчетами и лежат в интервале температур 850-1050°C.

Ключевые слова. Собственная летучесть кислорода минералов, клинопироксен, гранат, вюстит-магнетит, кварц-фаялит-магнетит.

Для исследования были выбраны эклогиты из алмазоносной кимберлитовой трубки Катока (Западная Африка). Трубка Катока входит в число крупнейших по размерам (915 × 990 м, площадь 63.6 га) и разведанным запасам алмазов кимберлитовых тел в мире. Это слабоэродированная палеовулканическая постройка, сложенная полигенными комплексами пород кимберлитовой формации, различными по составу, петрофизическим свойствам и степени алмазоносности (Ганга Ж., Зинченко В., и др. 2004). Следует отметить, что эклогиты являются не главной составляющей в мантии, однако им приписывают важную роль в построении геодинамических и геохимических моделей взаимодействия мантии и земной коры. Вопрос о происхождении мантийных эклогитов до сих пор нельзя считать окончательно решенным (Королев и др., 2013).

Можно выделить три разновидности эклогитов: высокомагнезиальные, низкомагнезиальные и высокоглиноземистые. Для определения собственной летучести кислорода (fO_2) были выбраны клинопироксены (*Cpx*) и гранаты (*Gr*) из 6-ти образцов высокоглиноземистых эклогитов из алмазоносной кимберлитовой трубки Катока (Западная Африка).

Для экспериментального определения величины fO_2 минералов глубинного происхождения была использована высокотемпературная установка на основе двух твердых электролитов. Эта установка дает возможность не только прямого измерения собственной летучести кислорода минералов в широком диапазоне температур (800-1100°C), но так же позволяет точно измерить эту величину. Основные элементы экспериментальной установки – это две твердые электрохимические ячейки. Они изготовлены из окиси циркония и стабилизированы окисью иттрия и имеют форму конических пробирок, высота которых 165мм. Химический состав: $ZrO_2 + HfO_2 - 82.66\%$, $SiO_2 - 0.1\%$, $Y_2O_3 - 15.01\%$, $Fe_2O_3 - 0.2\%$. Навеска образца, необходимая для проведения измерений составляет 60-80 мг.

Интересное применение этому методу предложил М.Сато (Sato, 1972). Так, например, полученные значения собственной летучести кислорода для клинопироксена и граната каждого образца высокоглиноземистого эклогита близки друг к другу в координатах $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ и располагаются между fO_2 , железо-вюстит (*IW*) и кварц-фаялит-магнетит (*QFM+1*) (рис. 1, 2). Величина собственной летучести минералов свидетельствует о равновесном характере фаз исследованных высокоглиноземистых эклогитов (таб. 1, 2) в отношении химического потенциала кислорода. Зависимость $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для кристаллов клинопироксенов и гранатов отражают специфику химического состояния каждого из них, концентрацию

элементов переменной валентности и дефектов в структуре. Вместе с этим, при температурах, которые соответствуют равновесному сосуществованию кристаллов должно быть соблюдено равенство химического потенциала кислорода в них. Это необходимое условие и может быть использовано в качестве одного из геотермометров (рис. 1, 2; табл. 2). Основываясь на необходимости равенства собственной летучести кислорода сосуществующих минералов, можно показать, что для изученных образцов эклогитовых ксенолитов из алмазонасной кимберлитовой трубки Катока (рис. 1, 2; табл. 1, 2) максимальная температура равновесия минеральных ассоциаций соответствует 1060°C, а минимальная 835°C, что хорошо согласуется теоретическими расчетами для исследованных нами образцов (табл. 2, Nikitina et al., 2014).

Таблица 1. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\log fO_2 = A - B/T^\circ K$ для клинопироксенов и гранатов из алмазонасной кимберлитовой трубки Катока

Образец	Минерал	А	В	г	п
Cat 4	<i>Cpx</i>	18.723	39987	0.993	7
	<i>Gr</i>	16.271	36725	0.990	8
Cat 9	<i>Cpx</i>	23.341	44346	0.996	7
	<i>Gr</i>	16.717	37005	0.992	7
Cat 12	<i>Cpx</i>	23.295	44459	0.998	7
	<i>Gr</i>	18.319	38676	0.996	7
Cat 14	<i>Cpx</i>	22.574	44170	0.997	8
	<i>Gr</i>	18.746	39680	0.999	7
Cat 23	<i>Cpx</i>	22.688	43225	0.999	7
	<i>Gr</i>	15.414	34732	0.996	7
Cat 33	<i>Cpx</i>	27.770	50144	0.994	7
	<i>Gr</i>	29.303	52061	0.993	7

г – коэффициент корреляции; п – количество экспериментальных точек.

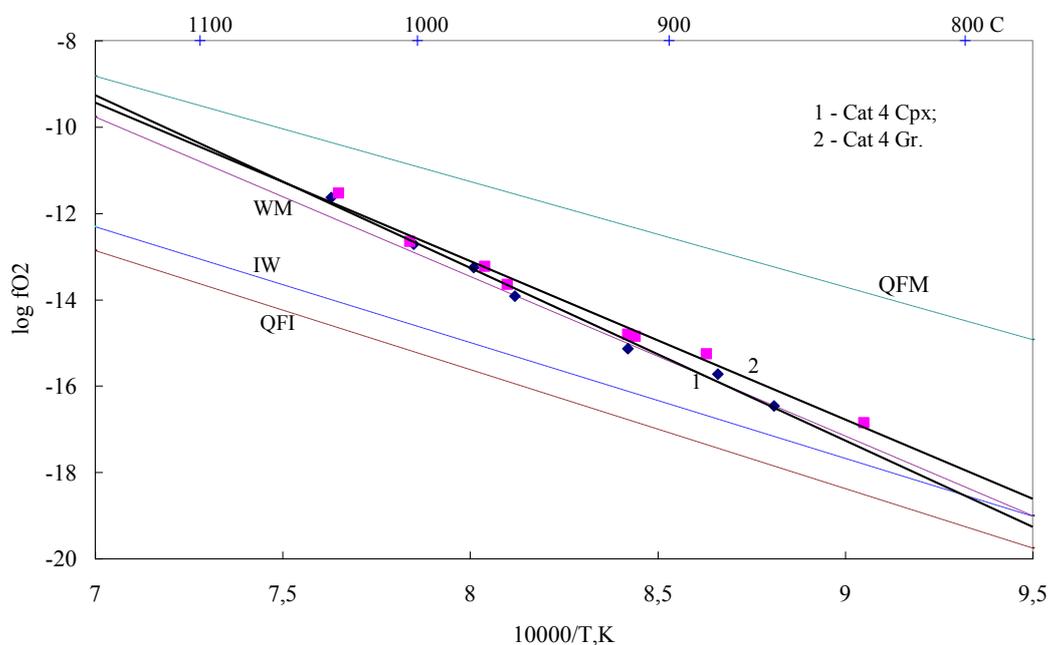


Рис. 1. Значения $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для *Cpx* и *Gr* для образца Cat 4 из высокоглиноземистого эклогита из алмазонасной кимберлитовой трубки Катока.

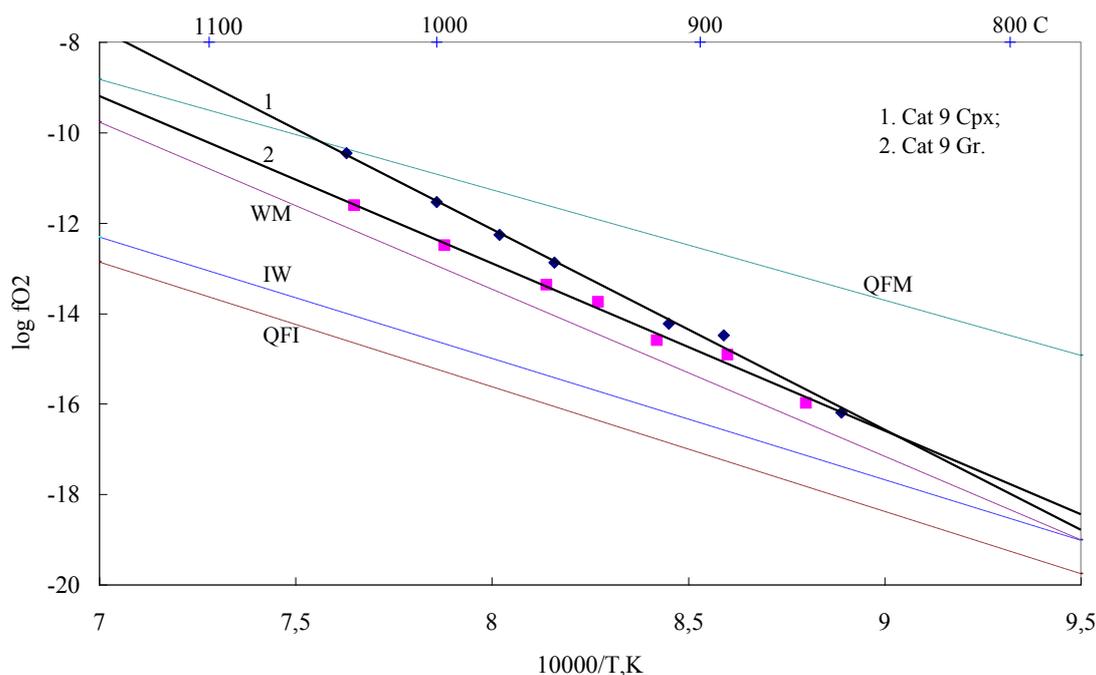


Рис. 2. Значения $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для *Cpx* и *Gr* для образца Cat 9 из высокоглиноземистого эклогита из алмазоносной кимберлитовой трубки Катока.

Таблица 2. Экспериментальные равновесные значения собственной летучести кислорода и температуры для минералов, а также расчетные значения температуры и давления для клинопироксенов и гранатов из высокоглиноземистых эклогитов из алмазоносной кимберлитовой трубки Катока, Западная Африка (Nikitina L.P., Korolev N.M., et al. 2014).

Образец	Минерал	$t^\circ C$, эксп. (<i>Cpx/Gr</i>)	$\log fO_2$ (эксп.)	$t^\circ C$, (расч.)	P , кбар
Cat 4	<i>Cpx/Gr</i>	1057.3	-11.34	850 – 1050	35 – 42
Cat 9	<i>Cpx/Gr</i>	835.2	-16.68		
Cat 12	<i>Cpx/Gr</i>	889.2	-14.96		
Cat 14	<i>Cpx/Gr</i>	899.9	-15.08		
Cat 23	<i>Cpx/Gr</i>	894.6	-14.33		
Cat 33	<i>Cpx/Gr</i>	1012.7	-11.23		

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 14-05-00136.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 11-05-00346.

Литература

- Ганга Ж., Зинченко В., и др. (2004). Алмазоносность и перспективы обнаружения новых кимберлитовых месторождений на северо-востоке Анголы. *Региональная. геология и металлогения*. № 22. Сс. 34–37.
- Королев Н.М., Никитина Л.П. и др. (2013). Эклогитовые ксенолиты из алмазоносных кимберлитов трубок Катока и Кат-115 (Кратон Кассаи, Западная Африка). *Региональная. геология и металлогения*. № 55. Сс. 41–54.
- Sato M. (1972). Intrinsic oxygen fugacity of iron bearing oxide and silicate inerals under low pressure. *Geol. Soc. Am. Mem.* V. 135. Pp. 289-307.
- Nikitina L.P., Korolev N.M., et al. (2014). Eclogites from upper mantle beneath the Kasai Craton (Western Africa): Petrography, whole-rock geochemistry and U-Pb zircon age. *Precambrian Research*. V. 249. Pp. 13-32.

Experimental determination of the intrinsic oxygen fugacity of clinopyroxenes and garnets from high alumina eclogites from diamond-bearing pipe Katoka (Western Africa)

E.V Zharkova¹, N.M Korolev², A.A Kadik¹, L.P. Nikitina²

¹*Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry named after V.I.Vernadskii, RAS, Moscow*

²*Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian RAS, Saint Petersburg*

Abstract. We choose clinopyroxenes and garnets from six samples of high alumina eclogites from diamond-bearing pipe Katoka (Western Africa) for the determination of the intrinsic oxygen fugacity. Pipe Katoka is one of the biggest pipe (915x900 meters, and area is about 63,6 hectares) and discovered reserve of the diamonds also the biggest in the world.

As a result of the experiments we show, that the intrinsic oxygen fugacity of the samples lays in the field of buffers equilibrium *IW* (iron-wustite) and *QFI* (quartz-fayalite-iron) at 800°C and at the temperature above 1100°C lays in the field of buffers equilibrium *QFM* +1 log unit fO_2 . The experimental results obtained for temperature equilibrium for *Cpx/Gr* are in good agreement with theoretical calculations for the same samples and lays in the field temperature interval 850-1050°C.

Keywords: intrinsic oxygen fugacity, clinopyroxen, garnet, wustite–magnetite, quartz–fialite–magnetite.

Сведения об авторах

Жаркова Е. В., к.х. наук, с.н.с., ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул Косыгина, 19, тел.: 8(499)-939-78-76, paragon2000@rambler.ru

Кадик А.А., д.г.-м. наук, профессор, ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул Косыгина, 19, тел.: 8(499)1374472, kadik@geokhi.ru

Королев Н. М., без степени, ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, +7(931)300-38-34, nm.korolev@yandex.ru

Никитина Л. П., д.г.-м. наук, профессор, ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, +7(960)235-78-38, lpnikitina2011@yandex.ru

Синтез и спектроскопическое изучение скиагит-мэйджоритового граната

Л.С. Исмаилова¹, А.В. Бобров², Л.С. Дубровинский³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

³Баварский Геоинститут, Байройт, Германия

Аннотация. При 9.5 ГПа и 1100°C синтезированы кристаллы скиагита ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и проведено их изучение методами мёссбауэровской спектроскопии и монокристалльной рентгеновской дифракции с помощью алмазных наковален с лазерным нагревом и синхротронного излучения (Гренобль, SNBL BM01). Установлена кубическая сингония с параметром ячейки $a = 11.7511 \text{ \AA}$ и пространственной группой Ia-3d; состав фазы соответствует структурной формуле $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.234(2)}\text{Fe}^{3+}_{1.53(1)}\text{Si}_{0.234(2)})(\text{SiO}_4)_3$. При давлениях 50–60 ГПа зарегистрировано скачкообразное изменение (~4.8%) объема элементарной ячейки с уменьшением на 7% объема FeO_6 полиэдра. При нагревании кристалла скиагита до 2000 К при 100 ГПа зафиксирован переход кубического граната в орторомбическую (Pbnm) фазу со структурой перовскита ($a = 4.4390(8)$, $b = 4.7071$, $c = 6.331(6) \text{ \AA}$) и составом $(\text{Fe}^{2+})_{0.58}(\text{Fe}^{3+})_{0.28}\text{SiO}_3$.

Ключевые слова: скиагит, Fe-мэйджорит, синтез при высоких температурах и давлениях, спектроскопия, термодинамика

Согласно пиrolитовой модели состав Земли, верхняя мантия сложена 4 главными фазами: оливином ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), ортопироксеном ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$), клинопироксеном ($(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$), и гранатом $(\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Cr})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [Ringwood, 1975]. С увеличением давления происходит растворение пироксеновых миналов в гранате [Akaogi, Akimoto, 1979], достигающее существенных значений при давлениях 10–15 ГПа, что соответствует нижним частям верхней мантии и переходной зоне [Stachel, 2001]. В процессе растворения в структуре граната увеличиваются содержания кремния в октаэдрической координации, а также Na, Mg и Fe в составе граната. Вследствие этого, в переходной зоне объемная доля граната увеличивается с 10% до 40% и более, и сам минерал трансформируется в мэйджоритовый (богатый кремнием) гранат.

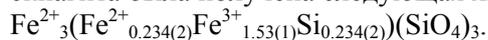
Природные гранаты представляют собой твердые растворы сложного состава, и вхождение в них крайних членов высокого давления (мэйджорита, кноррингита и скиагита) имеет принципиальное значение для установления P – T условий образования мантийных минеральных ассоциаций. Среди этих компонентов скиагит ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) наименее изучен [Woodland, O'Neil, 1993; Woodland et al., 2009], хотя его присутствие в составе граната может быть использовано для реконструкции окислительно-восстановительных условий мантии Земли [Yaxley et al., 2012].

В настоящей работе кристаллы скиагита были синтезированы при 9.5 ГПа и 1100°C с использованием многопуансонного пресса и изучены методами мёссбауэровской спектроскопии и монокристалльной рентгеновской дифракции с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом и синхротронного излучения (Гренобль, Франция).

Эксперименты проводились в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия) на многопуанссом прессе «Sumitomo». В качестве стартовых составов использовались оксиды ^{57}FeO , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , смешанные в мольных долях, в соответствии с химической формулой чистого скиагитового граната $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Полученную смесь помещали в платиновую капсулу, изолированную MgO втулкой от LaCrO_3 нагревателя. Темно-красные кристаллы скиагита были получены в ассоциации с магнетитом, клинопироксеном и коэситом. Размеры кристаллов не превышали 20 μm .

Кристаллы скиагита были отобраны под микроскопом и загружены в камеру с алмазными наковальнями для последующего изучения методом монокристалльной рентгеновской дифракции с помощью синхротронного излучения. Дифракционные данные были получены на синхротроне ESRF, на линии 09A (Гренобль, Франция).

Для скиагита при комнатных условиях установлена кубическая сингония с параметром ячейки $a = 11.7511 \text{ \AA}$ и пространственной группой Ia-3d. В процессе уточнения структуры для скиагита была получена следующая химической формула:



По данным электронно-зондового анализа в состав минерала входит 23 мол. % Fe-мэйджорита ($\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$), что соответствует структурной формуле $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.276(1)}\text{Fe}^{3+}_{1.44(1)}\text{Si}_{0.276(1)})\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Данные рентгеноструктурного и электронно-зондового анализов находятся в хорошем соответствии друг с другом.

Для построения уравнения состояния были использованы дифракционные данные, полученные в диапазоне давлений до 90 ГПа. Для уравнения состояния Берч-Мурнагана третьего порядка были получены следующие параметры: $V_0 = 1614(3) \text{ cm}^3/\text{mol}$, $K_0 = 149(5) \text{ GPa}$, $K' = 4.79(3)$, что находится в соответствии с результатами [Woodland et al 1999] для чистого скиагитового граната ($K_0 = 157(3) \text{ GPa}$ и $K' = 6.7(8)$). На основании этого можно сделать вывод, что вхождение 23 мол. % Fe-мэйджоритового компонента имеет незначительный эффект на сжимаемость скиагитового граната. При давлениях 50–60 ГПа зарегистрировано скачкообразное изменение (~4.8%) объема элементарной ячейки с уменьшением на 7% объема FeO_6 полиэдра. Для остальных полиэдров (FeO_8 и SiO_4) не было установлено значительных изменений объема (рис. 1 и 2).

Для уточнения параметров перехода были проведены исследования методом мессбауэровской спектроскопии при давлениях до 70 ГПа, что позволило выявить валентное, спиновое, и магнитное состояние железа. Переход Fe^{3+} из высокоспинового состояния с пятью неспаренными электронами в низкоспиновое с одним неспаренным d -электроном был зафиксирован при 50–60 ГПа по квардрупольному расщеплению и уменьшению изомерного сдвига Fe^{3+} (Рис. 2). Как видно из графиков (рис. 3), изменение спинового состояния Fe^{3+} в скиагит-мэйджоритовом гранате происходит постепенно, и, соответственно, постепенно изменяются физические параметры, связанные с этим переходом.

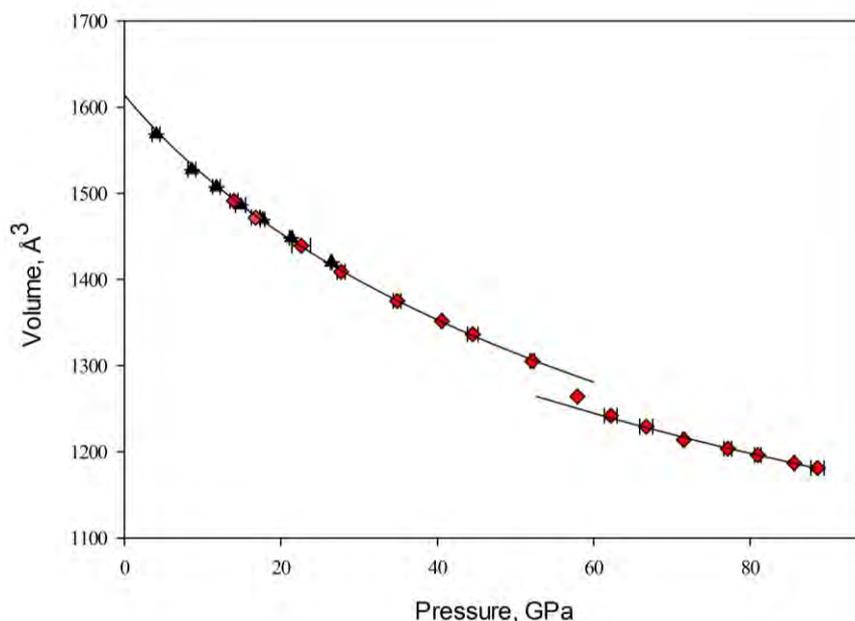


Рис. 1. Уравнение состояния скиагит-мэйджоритового граната до 90 ГПа.

Линии – уравнение состояния Берч-Мурнагана третьего порядка.

Кристаллы скиагита при 100 ГПа были нагреты до 2000 К с помощью портативной лазерной установки. После закалки зафиксирован переход кубического граната в орторомбическую (Pbnm) фазу со структурой перовскита ($a = 4.4390(8)$, $b = 4.7071$, $c = 6.331(6) \text{ \AA}$) и составом $(\text{Fe}^{2+})_{0.58}(\text{Fe}^{3+})_{0.28}\text{SiO}_3$. Отметим, что данный переход впервые установлен экспериментально, а ранее в целом ряде работ [Ming, Bassett, 1975; Mao et al., 2004; Fujino et al., 2009] предполагалась невозможность синтеза чистого железистого перовскита (без участия Mg

и других катионов), вместо которого при давлениях от 20 до 150 ГПа и температурах 1800–2200 К устойчива ассоциация FeO и SiO₂.

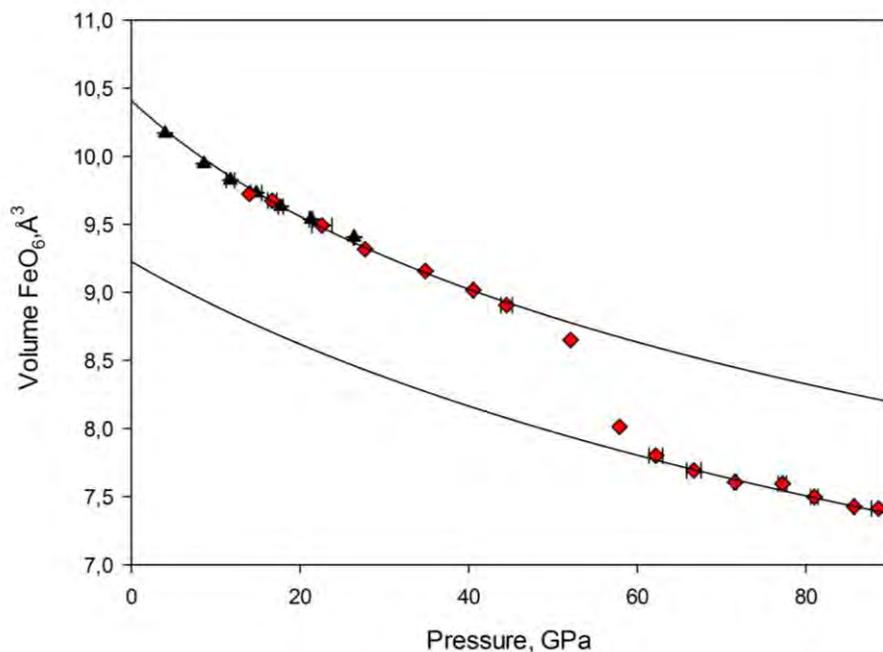


Рис. 2. Уравнение состояния FeO₆ октаэдров в скиагит-мейджоритовом гранате. Линии – уравнение состояния Берч-Мернагана третьего порядка.

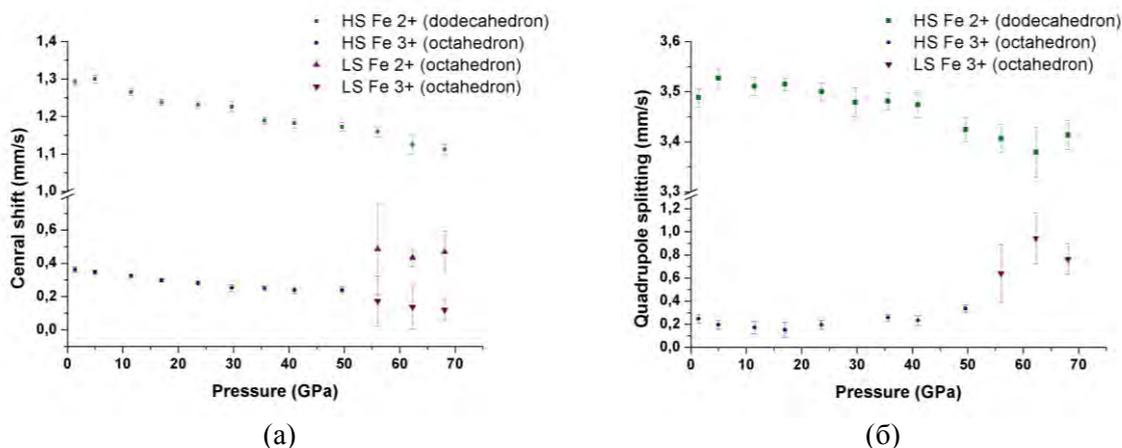


Рис. 3. Мёсбауэровские параметры скиагит-мейджоритового граната: (а) изомерный сдвиг (б) квадрупольное расщепление.

Полученные экспериментальные результаты позволяют ставить новые задачи в исследовании скиагита и богатых железом фаз нижней мантии.

Литература

- Akaogi M., Akimoto A. 1977. Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the system Mg₄Si₄O₁₂–Mg₃Al₂Si₂O₁₂ and Fe₄Si₄O₁₂–Fe₃Al₂Si₃O₁₂ at high pressures and temperatures. *Phys. Earth Planet. Inter.* **111**, 90–106.
- Fujino K., Nishio-Hamane D., Suzuki K., Izumi H., Seto Y., Nagai T. 2009. Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the post-perovskite structure in CaSiO₃, FeSiO₃, MnSiO₃ and CoSiO₃. *Phys. Earth Planet. Inter.* **177** (3–4), 147–151.
- Irifune T. 1987. An experimental investigation of the pyroxene–garnet transformation in a pyrolite composition and its bearing on the constitution of the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **45**, 324–336.

- Mao W.L., Mao H.-k., Sturhahn W., Zhao J., Prakapenka V.B., Meng Y., Shu J., Fei Y., Hemley R.J. 2006. Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow velocity zones. *Science* **312** (5773), 564–565.
- Ming L., Bassett W. 1975. Decomposition of FeSiO_3 into FeO and SiO_2 under very high pressure and high temperature. *Earth Planet. Sci. Lett.* **25** (1), 68–70.
- Ringwood A.E. 1975. *The composition and petrology of the Earth's mantle*. McGraw-Hill, New York, 668 p.
- Stachel T. 2001. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. *Eur. J. Mineral.* **13**, 883–892.
- Woodland A.B., O'Neill H.S.C. 1993. Synthesis and stability of $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet and phase relations with $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ solutions. *Amer. Mineral.* **78**, 1000–1013.
- Woodland A.B., Angel R.J., Koch M., Kunz M., Miletich R. 1999. Equation of state for $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ skiaigite garnet and Fe_2SiO_4 – Fe_3O_4 spinel solid solutions. *J. Geophys. Res.* **104** (B9), 20049–20058.
- Woodland A.B., Bauer M., Boffa Ballaran T., Hanrahan M. 2009. Crystal chemistry of $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet solid solutions and related spinels. *Amer. Mineral.* **94**, 359–366.
- Yaxley G.M., Berry A.J., Kamenetsky V.S., Woodland A.B., Golovin A.V. 2012. An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton – Fe K-edge XANES determinations of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite. *Lithos* **140–141**, 142–151.

Synthesis and spectroscopic study of skiaigite-majorite garnet

L.S. Ismailova, A.V. Bobrov, L.S. Dubrovinsky

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Moscow State University, Moscow

Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany

Abstract. Skiaigite ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) crystals were synthesized at 9.5 GPa and 1100°C and studied by the methods of Mossbauer spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction using diamond-anvil cells with laser heating and synchrotron radiation (Grenoble, SNBL BM01). The cubic symmetry with $a = 11.7511 \text{ \AA}$ (space group Ia-3d); the composition of the phase corresponds to the structural formula $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.234(2)}\text{Fe}^{3+}_{1.53(1)}\text{Si}_{0.234(2)})(\text{SiO}_4)_3$. At 50–60 GPa, a sharp change (~4.8%) of a cell volume was registered with decrease of a FeO_6 volume by ~7%. Upon heating up to 2000 K at 100 GPa, cubic garnet was transformed into orthorhombic phase (Pbnm) with the perovskite structure ($a = 4.4390(8)$, $b = 4.7071$, $c = 6.331(6) \text{ \AA}$) and the composition of $(\text{Fe}^{2+})_{0.58}(\text{Fe}^{3+})_{0.28}\text{SiO}_3$.

Keywords: skiaigite, Fe-majorite, synthesis at high temperatures and pressures, spectroscopy, thermodynamics

Сведения об авторах

Исмаилова Лейла Сабировна; аспирант; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 4472; leyla.isml@gmail.com;

Бобров Андрей Викторович; доктор. геол.- мин. наук; профессор; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет; 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы; 8 (495) 939 4929; archi@geol.msu.ru.

Дубровинский Леонид Семенович; профессор; Баварский Геоинститут, Байройт, Германия; leonid.dubrovinsky@uni-bayreuth.de.

УДК 550.4

Экспериментальные исследования полей кристаллизации перовскита в ларнит-нормативных высококальциевых магмах, аналогичных кимберлитам

Л.Н. Когарко

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Аннотация. Исследованы фазовые равновесия в ходе плавления мелилитовых нефелинитов в интервале температур 1050-1550°C и давлений 0-35 кбар. Экспериментальные исследования проведены на аппаратах высоких давлений типа цилиндр-поршень. В сухих условиях порядок кристаллизации оливин, мелилит, пироксен, нефелин. Введение в систему 5% CO₂ приводит к появлению перовскита при температуре порядка 1050-1110°C. Появление перовскита в присутствии углекислоты подтверждается геологическими данными, показавшими широкие поля кристаллизацию этого минерала в карбонатитах и мелилитовых нефелинитах.

Ключевые слова: Фазовые равновесия перовскита в ларнит-нормативных расплавах, Полярная Сибирь.

Перовскит является главным минералом-концентратором редких земель, ниобия и радиоактивных элементов в ларнит-нормативных щелочных породах, что определяет целесообразность экспериментальных исследований фазовых равновесий с участием перовскита для понимания формирования месторождений стратегического сырья. Целью настоящей работы было экспериментальное изучение в области мантийных температур и давлений фазовых равновесий в ходе плавления наиболее обогащенных кальцием и недосыщенных кремнеземом мелилитовых нефелинитов, которые широко развиты в Полярной Сибири и на Кольском полуострове.

Таблица 1. Составы исходного материала

Компонент	Мелилитовый нефелинит	Синтезированное стекло
SiO ₂	39.08	40.33
TiO ₂	2.21	2.28
Al ₂ O ₃	10.03	8.83
Fe ₂ O ₃	4.95	-
FeO	4.53	10.24
MnO	0.17	-
CaO	20.84	21.40
MgO	11.01	10.70
Na ₂ O	3.72	3.20
K ₂ O	2.82	2.02
P ₂ O ₅	0.15	-
П. п. п.	0.84	-
Сумма	100.62	99

Экспериментальные исследования проведены на аппаратах высоких давлений типа цилиндр-поршень. Для исследований синтезировалось стекло заданного состава из оксидов и карбонатов. (табл. 1). Необходимые количества исходного вещества помещались в капсулы из графита или спектрально чистого железа, либо вместе с дистиллированной водой и оксолатом серебра (источник двуокиси углерода) в платиновые и серебряно-палладиевые ампулы в случае опытов с летучими компонентами.

Экспериментальные исследования при 5 кбар и фугитивности кислорода равной буферной смеси кварц–файялит–магнетит позволили установить порядок кристаллизации мелилитового нефелинита оливин–мелилит–пироксен–нефелин. Температура ликвидуса – 1240°C. Введение в систему 5%CO₂ приводит к появлению перовскита при температуре порядка 1050-1110°C. Появление перовскита в присутствии углекислоты подтверждается геологическими данными, показавшими широкие поля кристаллизации этого минерала в карбонатитах и мелилитовых нефелинитах. Экспериментальные исследования [Brey Green, 1975; Dasgupta et al., 2006] подтверждают возникновение ларнит-нормативных мелилитовых нефелинитов в процессах частичного плавления мантийного субстрата только в присутствии повышенных активностей углекислоты. Другой возможной причиной кристаллизации перовскита заметный рост активности TiO₂ в расплавах в присутствии углекислоты [Ryerson, Watson, 1987].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН ПЗ4.

Литература

- Brey G. & Green D. H. 1975. The role of CO₂ in the genesis of olivine melilitite. *Contribs Miner. Petrol.* 49, 93-103.
- Dasgupta R., Hirschmann M. M. & Stalker K. 2006. Immiscible transition from carbonate-rich to silicate-rich melts in the 3 GPa melting interval of eclogite ю CO₂ and genesis of silica-undersaturated ocean island lavas. *Jour. Petrol.* 47, 647-671.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. & Smith N.D. 2007. Water follows carbon: CO₂ incites deep silicate melting and dehydration beneath mid-ocean ridges. *Geology* 35, 135-138.
- Ryerson F.J, Watson E.B. 1987. Rutile saturation in magmas: implications for Ti-Nb-Ta depletion in island-arc basalts. *Earth Planet.Sci.Lett.* 86, 225-239.

Experimental constraints on perovskite field stability in larnite-normative high calcium magmas of the kimberlite type

L.N. Kogarko

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

Abstract. Phase melt equilibrium of melilite nephelinites were investigated at 1050-1550°C, 0-35 kbar. Experiments were performed on piston-cylinder high-pressure apparatus. In dry condition the order of crystallization melilite nephelinite: olivine–melilite–pyroxene–nepheline. Addition of 5% CO₂ leads to the formation of perovskite at temperatures 1050-1110°C. The appearance of perovskite in the presence of CO₂ is consistent with geological data, which demonstrated extensive crystallization fields of this mineral in carbonatites and melilitites.

Keywords: Phase equilibrium of perovskite in larnit-normative melts. Polar Siberia.

Сведения об авторе

Когарко Лия Николаевна, академик РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19.тел.: 8(499) 137 3116, kogarko@geokhi.ru.

УДК 539.3+54-161.6+550.4.02

Сравнение плотностных свойств стекол состава MAlSi_3O_8 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в интервале давлений до 6.0 ГПа

Р.Г. Куряева, Н.В. Сурков

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Измерен показатель преломления стекла состава литиевого ортоклаза ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) в интервале давлений до 6.0 ГПа с использованием поляризационно-интерференционного микроскопа и аппарата с алмазными наковальнями-окнами и рассчитана его сжимаемость $(d-d_0)/d$. Полученные результаты сопоставлены с данными, полученными ранее для стекол составов альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и ортоклаза (KAlSi_3O_8). Сжимаемость стекол уменьшается в ряду катионов щелочных металлов K^+ , Na^+ , Li^+ , что свидетельствует об увеличении степени деполимеризации структурной сетки стекол в обозначенном ряду щелочных металлов. Согласно найденной ранее зависимости сжимаемости (при $P=4.0$ ГПа) от степени деполимеризации, для стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ рассчитана величина $\text{NBO}/\text{T}=0.31$. Такая высокая степень деполимеризации стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (для сравнения: стекла $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 имеют степень деполимеризации $\text{NBO}/\text{T}=0.08$ и 0.045 соответственно) свидетельствует не только о высоком содержании в сетке стекла немоستиковых атомов кислорода, но и о высоком содержании высококоординированного алюминия.

Ключевые слова: силикатные стекла, высокие давления, сжимаемость стекол, структура силикатных стекол

Введение. Силикатные и алюмосиликатные расплавы являются доминирующими фазами в Земной коре и мантии. Изучение свойств расплавов и моделирующих их стекол различных составов при высоких параметрах важно для понимания поведения глубинных жидкостей в магматических и вулканических процессах [напр., Mysen, 1990]. Изменение состава силикатных стекол и расплавов влияет на свойства, зависящие от степени полимеризации, например, такие как вязкость [Hochella and Brown, 1984; Toplis et al., 1997] или сжимаемость [Webb and Courtial, 1996; Kress, 1988].

Для стекол $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}(\text{M}_2)\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O}=1$, увеличение содержания кремнезема приводит к увеличению вязкости [Hochella and Brown, 1984; Kushiro, 1981] и сжимаемости [Webb and Courtial, 1996; Kuryaeva, 2009]. Изменение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O}$ в ту или другую сторону от значения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}(\text{M}_2)\text{O}=1$ приводит к уменьшению сжимаемости алюмосиликатных стекол [Kress, 1988; Куряева, 2008]. Замена щелочных катионов щелочноземельными также приводит к изменению сжимаемости алюмосиликатных стекол [Куряева, 2004b; Куряева, 2015; Куряева и Сурков, 2010; Куряева and Dmitrieva, 2014]. И, наконец, замена катиона Na^+ на K^+ в составе стекла MAlSi_3O_8 сопровождается небольшим увеличением сжимаемости [Куряева, 2011].

В данной работе было изучено поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ в интервале давлений до 6.0 ГПа. С целью выявления влияния замены катионов щелочных металлов в ряду Li^+ , Na^+ и K^+ на свойства стекол по линии $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ полученные данные для стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ будут сопоставлены с данными для исследованных ранее двух других стекол составов альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) [Куряева и Сурков, 2010] и ортоклаза (KAlSi_3O_8) [Куряева, 2011].

Методика и результаты измерений. Стекло состава $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ было получено плавлением высокочистых оксидов и карбонатов при температуре 1500 – 1600 °С в течение 1 часа в платиновом тигле. Затем стекло было растерто в ступке из твердого сплава и еще раз проплавлено с последующим закаливанием в воду. Отжига стекла не проводилось. Для исследования изготавливали тонкие плоскопараллельные полированные пластинки стекла длиной и шириной 40 – 50 мкм и толщиной ~20 мкм. Экспериментальные значения «in situ» показателя преломления этих стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа были измерены по методике, подробно описанной в работах [Куряева и Киркинский, 1994; Kuryaeva and Kirkinskii,

1997], с использованием поляризационно-интерференционного микроскопа и аппарата высокого давления с алмазными наковальнями. Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода, вызванной исследуемым образцом. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n (смеси спиртов этанол-метанол в соотношении 1:4) связаны соотношением $\Phi=(n_x-n)t$. Уменьшение Φ происходит вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта и окружающей среды (показатель преломления жидкости под давлением изменяется значительно быстрее показателя преломления стекла). Величина изменения относительной плотности (сжимаемости) стекла была рассчитана из экспериментальных значений показателя преломления с применением теории фотоупругости [Mueller, 1935] по уравнению $\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2-1)(n^2+2)(1-A)$, где $A = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ — деформационно-поляризационная константа Мюллера. Численное значение константы Мюллера для алюмосиликатных стекол соответствует величине $A=0.24$ [Куряева, 2004b]. Величины относительного изменения плотности стекол $\text{MAI}\text{Si}_3\text{O}_8$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в интервале давлений до 6.0 ГПа представлены на Рис. 1.

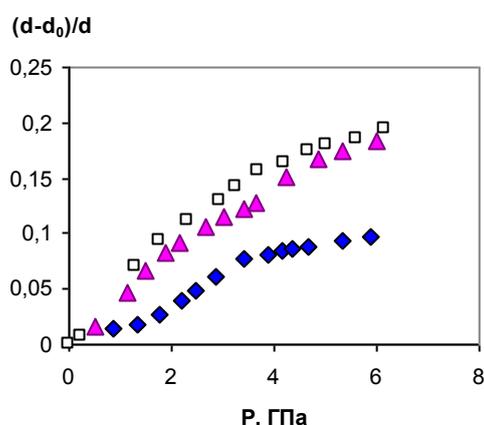


Рис. 1. Зависимость от давления, P , относительного изменения плотности (сжимаемости), $(d-d_0)/d$, стекол: ромбы — $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ [эта статья], треугольники — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [Куряева и Сурков, 2010], квадраты — KAlSi_3O_8 [Куряева, 2011].

Обсуждение результатов. Как показывает Рис. 1, сжимаемость стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ существенно ниже сжимаемости стекол составов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 . Для сравнения сжимаемостей различных стекол и расплавов, кроме величин относительного изменения плотности, часто используют величины начального модуля объемной упругости (величина обратная величине начального барического коэффициента сжимаемости). Проанализируем имеющиеся в литературе данные по изменению сжимаемости щелочных силикатных стекол и расплавов в ряду $\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$. С использованием метода измерения скорости распространения ультразвука, в работах [Rivers and Carmichael, 1987; Webb and Dingwell, 1994] были определены величины начального модуля объемной упругости для щелочных силикатных и для щелочных титансиликатных расплавов. Полученные в этих работах данные свидетельствуют о том, что для названных расплавов начальный модуль объемной упругости увеличивается в ряду $\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$. Такое изменение модуля объемной упругости согласуется с увеличением в этом же ряду электроотрицательности катионов щелочных металлов и уменьшением ионности связи металл-кислород. По мере увеличения электроотрицательности катионов щелочных металлов связывание между Si и O уменьшается в фрагменте $\equiv\text{Si}-\text{O}^{\text{M}^+}$, но увеличивается в смежных $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связях. Поэтому структурная сетка, в общем, становится прочнее и менее подвержена конформационным изменениям под действием давления [Revesz, 1972].

Уменьшения сжимаемости в ряду $\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ следует ожидать и для алюмосиликатных систем, в которых катионы щелочных металлов компенсируют заряд в алюмокислородных тетраэдрах. Алюмосиликатные стекла и расплавы, с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{M})\text{M}_2\text{O}=1$, содержат некоторое количество немостиковых атомов кислорода, NBOs, [Stebbins and Xu, 1997], благодаря образованию трикластеров [Toplis et al., 1997]. Чем больше электроотрицательность однозарядного катиона, тем больше отталкивание между ионами-сеткообразователями и щелочными катионами, тем меньше прочность алюмокомплексов и больше вероятность образования трикластеров и, соответственно, больше возможность появления немостиковых

атомов кислорода. То есть, для стекол состава MAlSi_3O_8 , в обозначенном ряду щелочных металлов, степень полимеризации уменьшается, и вместе с ней должна уменьшаться и сжимаемость, что подтверждают экспериментальные данные, представленные на Рис. 1.

Однако уменьшение сжимаемости стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ по отношению к сжимаемости стекол $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 слишком велико, чтобы его можно было объяснить только образованием трикластеров. Другой причиной уменьшения сжимаемости может быть увеличение содержания высококоординированного алюминия ($^{\text{V}}\text{Al}$ или $^{\text{VI}}\text{Al}$). В работах [Allwardt et. al., 2007; Kelsey et.al., 2009; Wu and Stebbins, 2009] показано, что содержание $^{\text{V}}\text{Al}$ или $^{\text{VI}}\text{Al}$ в алюмосиликатных стеклах связано с силой поля модифицирующих катионов (отношение заряда катиона к величине орбитального радиуса). В данной статье рассматриваются только стекла, содержащие катионы щелочных металлов, поэтому можно сказать, что содержание $^{\text{V}}\text{Al}$ или $^{\text{VI}}\text{Al}$ в алюмосиликатных стеклах тем больше, чем меньше радиус катиона (содержание $^{\text{V}}\text{Al}$ увеличивается в ряду K^+ , Na^+ , Li^+). Имеющиеся в настоящее время литературные данные, касающиеся исследования содержания высококоординированного алюминия, включают в себя изучение стекол самых разных составов при разных условиях, что не позволяет получить конкретную зависимость для определенного класса стекол. Можно только сказать, что содержания $^{\text{V}}\text{Al}$ в $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ может быть любое, так как в стекле $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ присутствие $^{\text{V}}\text{Al}$ практически не обнаружено [напр., Stebbins and Sykes, 1990].

Чтобы количественно сопоставить величины сжимаемости алюмосиликатных и магний-силикатных стекол с их степенью деполимеризации, в нашей лаборатории были разработаны способы расчета параметра NBO/T (отношение удвоенного числа немостиковых атомов кислорода к числу сеткообразователей), учитывающие присутствие трикластерного кислорода и высококоординированных ионов алюминия [Куряева, 2004а; 2011; Kuryaeva, 2009; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014], а также магния в качестве сеткообразователя [Kuryaeva, 2013]. Основные результаты исследований изложены в работах [Kuryaeva, 2009; 2013; 2015; Куряева и Сурков, 2010; Kuryaeva and Surkov, 2013; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014] и показаны на рис. 2.

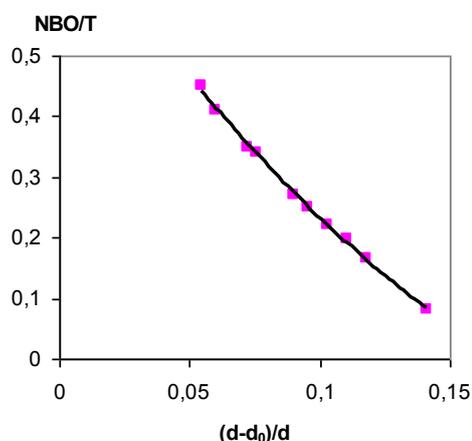


Рис. 2. Корреляция между степенью деполимеризации, NBO/T и относительным изменением плотности, $(d-d_0)/d$, при давлении $P=4.0$ ГПа для алюмосиликатных и магний-силикатных стекол. Данные взяты из работ [Куряева, 2004а; 2008; Kuryaeva, 2009; 2013; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014; Куряева и Киркинский, 2000; Куряева и Сурков, 2010; 2012; Kuryaeva and Surkov, 2013].

Как показывает Рис. 2, все изученные магний-силикатные и алюмосиликатные стекла, независимо от содержания в них разных компонентов, подчиняются общей зависимости сжимаемости от степени деполимеризации. Причиной этого является сходство структуры стекол разных составов, основу которой составляет непрерывная структурная сетка кремне-, алюмо- и магний-кислородных тетраэдров. Структура различных стекол может различаться в деталях, например, присутствие трикластеров или высококоординированного алюминия. Эти различия были приняты во внимание при расчете степени деполимеризации [Куряева, 2004; Kuryaeva, 2009; Kuryaeva, Dmitrieva, 2014].

Зависимость NBO/T — $(d-d_0)/d$, полученная при давлении $P=4.0$ ГПа, соответствует уравнению второго порядка $y = 11.06x^2 - 6.315x + 0.754$. Исследование стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ показало, что изменение относительной плотности, при $P=4.0$ ГПа, для него составляет $(d-d_0)/d = 0.0824$. Величина степени деполимеризации структурной сетки стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, рассчитанная по приведенному уравнению, составляет NBO/T=0.31. Такая высокая степень

деполимеризации стекла $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (для сравнения: стекла $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 имеют степень деполимеризации $\text{NBO}/\text{T}=0.08$ и 0.045 соответственно) свидетельствует о высоком содержании в сетке стекла не только немостиковых атомов кислорода, но и высококоординированного алюминия.

Литература

- Allwardt, J.R., J.F. Stebbins, H. Terasaki, L.-S. Du, D.J.Frost, A.C. Withers, M.M. Hirschmann, A. Suzuki, R. Ohtani (2007). Effect of structural transitions on properties of high pressure silicate melts: ^{27}Al NMR, glass densities and melt viscosities. *Am. Min.*. V. 92. Pp.1093-1104.
- Hochella, M.F., G.E. Brown (1984). Structure and viscosity of rhyolitic composition melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 48. Pp. 2631-2640.
- Kelsey, K.E., J.F. Stebbins, D.M. Singer, G.E. Brown Jr., J.L. Mosenfelder, P.D. Asimov (2009). Cation field strength effects on high pressure aluminosilicate glass structure: Multinuclear NMR and La XAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 73. Pp. 3914-3933.
- Kress, V.C., Q. Williams, I.S.I. Carmichael (1988). Ultrasonic investigation of melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 52. Pp. 283-292.
- Куряева, Р.Г. (2004a). Степень полимеризации алюмосиликатных стекол и расплавов. *Физика и химия стекла*. Т. 30(2). Сс. 212-224.
- Куряева, Р.Г. (2004b). Влияние высокого давления на показатель преломления и плотность алюмосиликатного природного стекла системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ состава щелочного базальта. *Физика и химия стекла*. Т. 30. Сс.713-724.
- Куряева, Р. Г. (2008). Влияние давления на показатель преломления и относительную плотность стекол системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Физика и химия стекла*. Т. 34(1). Сс. 48-53.
- Kuryaeva, R.G. (2009). Effect of pressure on the refractive index and relative density of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids*. V. 355. Pp.159-163.
- Куряева, Р.Г. (2011). Показатель преломления и сжимаемость стекла состава KAlSi_3O_8 в области давлений до 6.0 ГПа. *Физика и химия стекла*. Т. 37(3). Сс. 329-339.
- Kuryaeva R.G. (2013). Compressibility of magnesium silicate glasses in comparison with those of aluminosilicate glasses. *Sol. State Sci*. V. 24. Pp. 133-139.
- Kuryaeva R.G. (2015). Density properties of glasses of $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})-\text{SiO}_2$ system, studies at pressures to 6.0 GPa, in comparison with the properties of similar melts. *Sol. State Sci*. V. 42. Pp. 52-61.
- Kuryaeva R.G., N.V. Dmitrieva (2014). Effect of the replacement of sodium by calcium on compressibility in the $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system. *Phys. Chem. Glass*. V. 55(6). Pp. 253-260.
- Куряева, Р.Г., В.А. Киркинский (1994). Измерение показателя преломления при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями. *Приборы и техника эксперимента*. Т. 37(6). Сс. 166-172.
- Kuryaeva, R.G., V.A. Kirkinskii (1997). Influence of high pressure on the refractive index and density of tholeiite basalt glass. *Phys. Chem. Minerals*. V. 25. Pp. 48-54.
- Куряева Р.Г., В.А. Киркинский (2000). Показатель преломления и сжимаемость стекла диопсидового состава при давлениях до 5.0 ГПа. *Геохимия*. Т. 38(9). Сс. 963-969.
- Куряева, Р.Г., Н.В. Сурков (2010). Поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава альбита в интервале давлений до 6.0. *Геохимия*. Т. 48(8). Сс.887-893.
- Куряева Р.Г., Н.В. Сурков (2012). Показатель преломления и сжимаемость стекла $\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$ в интервале давлений до 5.0 ГПа. *Геохимия*. Т. 50(12). Сс.1140-1146.
- Kuryaeva R.G., N.V. Surkov (2013). Effect of the replacement of aluminum by magnesium on the compressibility and degree of polymerization of silicate glasses. *J. Mater. Sci*. V. 48. Pp. 4416-4426.
- Kushiro, I. (1981). Change in viscosity with pressure of melts in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1980-1981. Pp. 339-341.
- Mueller, H. (1935). Theory of photoelasticity in amorphous solids. *Physycs*. V. 6. Pp. 179-182.
- Mysen, B.O. (1990). Relationship between silicate melt structure and petrologic processes. *Earth-Sci. Rev*. V. 27. Pp. 281-365.

- Revesz, A.G. (1972). Pressure-induced conformational changes in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 7. Pp. 77-85.
- Rivers, M.L., I.S.E. Carmichael (1987). Ultrasonic studies of silicate melts. *J. Geophys. Res.* V. 92(B9). Pp. 9247-9270.
- Stebbins J.F., D. Sykes (1990). The structure of NaAlSi₃O₈ liquid at high pressure: New constraints from NMR spectroscopy. *Am Min.* V. 75. Pp. 943-946.
- Stebbins, J.F., Z. Xu (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature.* V. 390. Pp. 60-62.
- Toplis, M.J., D.B. Dingwell, T. Lenci (1997). Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 61. Pp. 2605-2612.
- Webb, S., P. Courtial (1996). Compressibility of melts in the CaO—Al₂O₃—SiO₂ system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 60. Pp. 75-86.
- Webb, S.L., D.B. Dingwell (1994). Compressibility of titanosilicate melts. *Contrib. Min. Petrol.* V. 118. Pp. 157-168.
- Wu, J., J.F. Stebbins (2009). Effect of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: High-resolution ¹¹B, ²⁷Al and ²³Na MAS NMR. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 355. Pp. 556-562.

Comparison of the density properties of the MAISi₃O₈ glasses (M=Li, Na, K) in the pressures range up to 6.0 GPa

R.G. Kuryaeva, N.V. Surkov

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. The refractive index for LiAlSi₃O₈ glass in the pressure range up to 6.0 GPa was measured using a polarization-interference microscope and an apparatus with diamond anvils. The relative changes in the density, which characterize the compressibility of the glasses, were estimated in the pressure range under investigation from the measured refractive indices within the framework of the theory of photoelasticity. The results were compared with the previous data for the NaAlSi₃O₈ and KAlSi₃O₈ glasses. Although the molar contents of Al₂O₃ and M₂O are identical in the MAISi₃O₈ glasses (M = Li, Na, K), the compressibility of glasses increase in a series of alkali metal cations Li⁺, Na⁺, K⁺. According to the previously found dependence of compressibility (at P=4.0 GPa) from the degree of depolymerization the value of NBO/T=0.31 for LiAlSi₃O₈ glass was calculated. A high degree of depolymerization of the LiAlSi₃O₈ glass not only indicates a high content in the network NBOs atoms, but also the high content of the high coordinated aluminum.

Keywords: silicate glasses, high pressure, compressibility of glasses, the structure of silicate glasses.

Сведения об авторах

Куряева Руфина Григорьевна, кхн, снс, Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3, тел: 8 913 922 93 23, e-mail: rufina@igm.nsc.ru

Сурков Никита Викторович, кг-мн, снс, Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3, тел: (383)333 08 99, e-mail: diagrams@igm.nsc.ru

УДК 539.3+54-161.6+550.4.02

Сжимаемость плавленого кварца в сравнении со сжимаемостью алюмосиликатных и магний-силикатных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа

Р.Г. Куряева, Н.В. Дмитриева

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Величина относительного изменения плотности, $(d-d_0)/d$, стекла SiO_2 , при $P=4.0$ ГПа, сравнена с величинами $(d-d_0)/d$ алюмосиликатных и магний-силикатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-SiO}_2$. Показано, что плавленый кварц не имеет самую высокую сжимаемость в ряду силикатных стекол, как можно было ожидать в случае идеальной структуры стекла SiO_2 . Идеальная структура плавленого кварца подразумевает отсутствие нестиковых атомов кислорода в полностью полимеризованной структурной сетке ($\text{NBO}/\text{T}\cong 0$). Величина изменения относительной плотности, при $P=4.0$ ГПа, для стекла кремнезема составляет $(d-d_0)/d = 0.123$, которая, согласно полученной зависимости сжимаемости от степени деполимеризации для силикатных стекол, соответствует величине $\text{NBO}/\text{T}=0.144$. Этот факт объясняется дефектной структурой стекла SiO_2 и возможным сохранением в стекле аномально высокой высокотемпературной плотности жидкого кремнезема при быстром его закаливании, благодаря высокой вязкости расплава.

Ключевые слова: силикатные стекла, высокие давления, сжимаемость стекол, структура силикатных стекол.

Введение. Оксиды кремния, алюминия, магния, щелочных и щелочно-земельных элементов являются основными компонентами мантийных жидкостей. Исследование свойств мантийных расплавов, содержащих эти элементы, очень важно для понимания и предсказания процессов, протекающих в верхней мантии. Плотность и сжимаемость силикатных расплавов являются параметрами, которые влияют на миграцию магм. Несмотря на то, что в последнее время появляется все больше работ по исследованию расплавов, изучение свойств расплавов прямыми методами “in situ” остается затруднительным, а в некоторых случаях и невозможным. В ряде случаев вместо расплавов исследуют стекла, полученные быстрым охлаждением расплава, в которых, в первом приближении, сохраняется структура расплава при фиктивной температуре. Действительно, например, спектроскопия комбинационного рассеяния показывает структурное сходство стекол и расплавов вблизи ликвидусных температур с небольшим различием за счет термических эффектов [e.g., Wang et al., 1995]. Рядом авторов было отмечено увеличение сжимаемости стекол с увеличением содержания SiO_2 [e.g., Webb and Courtiel, 1996]. Следует ожидать, что стекло SiO_2 будет иметь самую высокую сжимаемость из всех силикатных стекол. Однако сравнение свойств исследованных нами алюмосиликатных и магний-силикатных стекол со свойствами плавленого кварца показало, что это не так. В работе приведены результаты такого сравнения.

Методики, результаты измерений и расчетов. Ранее нами были получены величины показателя преломления и сжимаемости алюмосиликатных и магний-силикатных стекол разных составов в интервале давлений до 6.0 ГПа, с использованием аппарата высокого давления с алмазными наковальнями, поляризационно-интерференционного микроскопа МРІ-5 и разработанной нами методики [Куряева, Киркинский, 1994]. Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода, вызванной исследуемым образцом. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n (смеси спиртов этанол-метанол в соотношении 1:4) связаны соотношением $\Phi=(n_x-n)t$ (1). Уравнение (1) показывает, что уменьшение Φ происходит вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта и окружающей среды (показатель преломления жидкости под давлением меняется значительно быстрее показателя преломления стекла). Величины изменения относительной плотности (сжимаемость) стекол были рассчитаны из

экспериментальных значений показателей преломления с применением теории фотоупругости [Mueller, 1935] по уравнению $\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2-1)(n^2+2)(I-A)$, где $A = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ – деформационно-поляризационная константа Мюллера. Значения константы для магний-силикатных и алюмосиликатных стекол соответственно равны $A=0.2, 0.24$.

Структура силикатных стекол была изучена разными методами, включающими измерение вязкости [Riebling, 1966], спектроскопию комбинационного рассеяния [e.g., White and Minser, 1984], калориметрические измерения [e.g., Navrotsky et.al., 1982] и рентгеновские исследования [Taylor and Brown, 1979]. Так, например, исследование алюмосиликатных стекол показало, что в присутствии щелочных катионов ионы алюминия образуют алюмокислородные тетраэдры, которые встраиваются в структурную сетку, сополимеризуясь со структурными единицами, образованными ионами Si^{4+} . Исследования также показали, что алюмосиликатные стекла, даже с отношением $Al/Na = 1$, содержат некоторое количество немостиковых атомов кислорода (*NBOs*), образование которых связано с присутствием трикластеров [Toplis et.al., 1997; Куряева, 2004; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014] и/или алюминия в координации VAl и VIAl [Neuville et.al., 2004].

Упругие свойства стекол зависят от количества немостиковых атомов кислорода (*NBOs*), присутствующих в стекле, то есть от степени деполимеризации. Чем ниже степень деполимеризации структурной сетки стекол, тем больше их сжимаемость. Чтобы количественно сопоставить плотностные свойства алюмосиликатных и магний-силикатных стекол с их степенью деполимеризации, в нашей лаборатории были разработаны способы расчета параметра *NBO/T* (отношение удвоенного числа немостиковых атомов кислорода к числу сеткообразователей), учитывающие присутствие трикластерного кислорода и высококоординированных ионов алюминия [Куряева, 2004; Kuryaeva, 2009; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014] а также магния в качестве сеткообразователя [Kuryaeva, 2013]. Основные результаты исследований изложены в работах [Kuryaeva, 2009; 2013; Куряева и Сурков, 2010; Kuryaeva and Surkov, 2013; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014] и показаны на рис. 1. Зависимость $(d-d_0)/d$ — *NBO/T*, полученная при давлении $P=4.0$ ГПа, соответствует линейному уравнению $y = -0.2355x + 0.157$ (2).

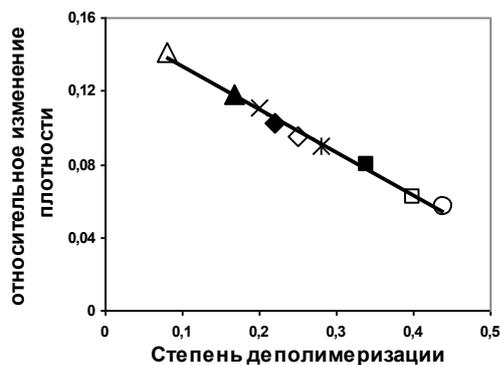


Рис. 1. Корреляция между относительным изменением плотности, $(d-d_0)/d$, и степенью деполимеризации, *NBO/T*, при давлении $P=4.0$ ГПа для алюмосиликатных и магний-силикатных стекол: открытый треугольник – $NaAlSi_3O_8$ [Куряева и Сурков, 2010; Куряева, 2004], закрытый треугольник – $CaAl_2Si_6O_{16}$ [Kuryaeva, 2009], крестик – $Na_2MgSi_6O_{14}$ [Kuryaeva, 2013], закрытый ромб – $CaAl_2Si_4O_{12}$ [Куряева, 2008], открытый ромб – $NaAlSi_2O_6$ [Kuryaeva and Surkov, 2013], звездочка – $Na_2MgSi_4O_{10}$ [Kuryaeva and Surkov, 2013], закрытый квадрат – $CaAl_2Si_2O_8$ [Куряева, 2006], открытый квадрат – $An_{0.36}Di_{0.64}$ [Куряева и Сурков, 2012; Kuryaeva, 2009], открытый кружок – $CaMgSi_2O_6$ [Kuryaeva, 2009; Куряева и Киркинский, 2000].

Обсуждение результатов. Как показывает Рис. 1, все изученные сложные стекла, независимо от присутствия в них разных компонентов, подчиняются общей зависимости сжимаемости от степени деполимеризации. Причиной этого является сходство структуры стекол разных составов, основу которой составляет непрерывная структурная сетка кремне-, алюмо- и магний-кислородных тетраэдров. Щелочные и щелочноземельные катионы либо компенсируют избыток отрицательного заряда в тетраэдрах, либо являются модификаторами, разрушающими сетку стекла. Модификаторы определяют количество немостиковых атомов кислорода. Из-за присутствия *NBOs* в структуре сетка стекла становится слабее и более плотно упакованной, что отрицательно влияет на сжимаемость стекла под давлением. Количество

немостиковых атомов кислорода, в свою очередь, является мерой степени деполимеризации структурной сетки. Следовательно, чем больше степень деполимеризации, тем меньше сжимаемость стекла. Структура различных стекол может различаться в деталях, например, присутствие трикластеров или высококоординированного алюминия. Эти различия были приняты во внимание при расчете степени деполимеризации [Куряева, 2004; Kuryaeva, 2009; Kuryaeva and Dmitrieva, 2014].

Исследование стекла SiO_2 [Куряева и Киркинский, 1995] показало, что изменение относительной плотности, при $P=4.0$ ГПа, для него составляет $(d-d_0)/d = 0.123$. Для исследованного ряда стекол эта величина не соответствует максимальной сжимаемости стекла с минимальной степенью деполимеризации. Расчет по уравнению (2) дает величину $NBO/T=0.144$, соответствующую значению $(d-d_0)/d = 0.123$. Сжимаемость плавленого кварца меньше, чем сжимаемость стекла состава альбита. Этот факт дает основание предполагать присутствие в стекле SiO_2 некоторого количества немостиковых атомов кислорода.

В процессе создания модели кварцевого стекла, авторы работы [Thathachari and Tiller, 1985] обнаружили, что очень трудно построить модель заполнения пространства случайной сетки SiO_4 тетраэдров без *NBOs* (из-за жестких ограничений, вводимых минимально допустимым O–O расстоянием в такой сетке). Чтобы построить модель в нее должны быть введены дефекты. Процесс построения такой модели подразумевает разрыв Si–O–Si связей и их переформирование [Bell and Dean, 1966; Griscom, 1985]. Например, одна из таких моделей кварцевого стекла включает существование трехкоординированных атомов кислорода. Модель была построена с использованием MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) метода [Dianov et.al., 1990; Sokolov and Sulimov, 1997]. Появление трехкоординированных атомов кислорода сопровождается появлением *NBOs* [Stebbins and Xu, 1997], что согласуется с некоторой деполимеризацией структурной сетки.

Ряд свойств кварцевого стекла (плотность, коэффициент теплового расширения, модуль объемной упругости) ведут себя аномально не только под действием давления, но и под действием температуры. Методами спектроскопии Комбинационного рассеяния [McMillan et. al., 1994] и молекулярно-динамического компьютерного моделирования [Huang et.al., 2004] было показано, что средний Si–O–Si угол сужается по мере повышения температуры. Этот эффект отвечает за аномальное поведение объема SiO_2 жидкости с ростом температуры, в том числе снижение теплового расширения в пределах большого диапазона температур, и возникновение максимума плотности при высокой температуре (~1500 °C).

Когда расплав кремнезема быстро закаливается от температуры 1500 °C, благодаря высокой вязкости расплава не происходит полной релаксации структуры, и более плотная структура расплава, характерная для $T = 1500$ °C, вероятно, сохраняется в кварцевом стекле. Этот факт, наряду с дефектной структурой, может привести к более низкой сжимаемости плавленого кварца по сравнению с предполагаемой для стекла SiO_2 с идеальной структурой и самой низкой степенью деполимеризации ($NBO/T \approx 0$).

Авторы благодарят Н. В. Суркова за предоставленные для исследования образцы синтезированных стекол.

Литература

- Bell R.J., P. Dean (1966). Properties of Vitreous silica: Analysis of random network models. *Nature*. V. 212. Pp.1354-1356.
- Dianov E.M., A.V.Egibyan, S.A. Akopyan, A.E.Rustamyan, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov (1990). Computer simulation on the threefold coordinated oxygen atom in vitreous silicon dioxide, *Phys. Stat. Sol.B*. V. 161. Pp. 55-64.
- Griscom D.L. (1985). Defect structure of glasses: Some outstanding questions in regard to vitreous silica. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 73. Pp. 51-77.
- Huang L., L. Duffrene, J. Kieffer (2004). Structural transitions in silica glass: thermo-mechanical anomalies and polymorphism. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 349. Pp. 1-9.
- Куряева Р.Г. (2004). Степень полимеризации алюмосиликатных стекол и расплавов. *Физика и химия стекла*. Т. 30(2). Сс. 212-224.

- Куряева Р.Г. (2008). Влияние давления на показатель преломления и относительную плотность стекол системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Физика и химия стекла*. Т. 34(1). Сс. 48-53.
- Kuryaeva R.G. (2009). Effect of pressure on the refractive index and relative density of the $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids*. V. 355. Pp. 159-163.
- Kuryaeva R.G. (2013). Compressibility of magnesium silicate glasses in comparison with those of aluminosilicate glasses. *Sol. State. Sci.* V. 284. Pp. 133-139.
- Kuryaeva R.G., N.V. Dmitrieva (2014). Effect of the replacement of sodium by calcium on compressibility in the $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system. *Phys. Chem. Glass*. V. 55(6). Pp.253-260.
- Куряева Р.Г., В.А. Киркинский (1994). Измерение показателя преломления при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями. *Приборы и техника эксперимента*. Т. 37(6). Сс. 166-172.
- Куряева Р.Г., В.А. Киркинский (1995). Показатель преломления стекла SiO_2 при гидростатических давлениях до 5.0 ГПа. *Физика и химия стекла*. Т. 21(4). Сс. 373-382.
- Куряева Р.Г., В.А. Киркинский (2000). Показатель преломления и сжимаемость стекла диоксидового состава при давлениях до 5.0 ГПа. *Геохимия*. Т. 38(9). Сс. 963-969.
- Куряева Р.Г., Н.В. Сурков (2010). Поведение показателя преломления и сжимаемости стекла состава альбита в интервале давлений до 6.0 ГПа. *Геохимия*. Т. 48(8). Сс. 887-893.
- Куряева Р.Г., Н.В. Сурков (2012). Показатель преломления и сжимаемость стекла $\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$ в интервале давлений до 5.0 ГПа. *Геохимия*. Т. 50(12). Сс. 1140-1146.
- Kuryaeva R.G., N.V. Surkov (2013). Effect of the replacement of aluminum by magnesium on the compressibility and degree of polymerization of silicate glasses. *J. Mater. Sci.* V. 48. Pp. 4416-4426.
- Mueller H. (1935). Theory of photoelasticity in amorphous solids. *Physics*. V. 6. Pp. 179-182.
- McMillan P.F., B.T. Poe, Ph. Gillet, B. Reynard (1994). A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy, *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 58. Pp. 3653-3664.
- Navrotsky A., G. Perandean, P. McMillan, J.P. Conturies (1982). A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 46. Pp. 2039-2047.
- Neuville D.R., L. Cormier, D. Massiot (2004). Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 68. Pp. 5071-5079.
- Riebling E.F. (1966). Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mol.% SiO_2 at 1500 °C. *J. Chem. Phys.* V. 44. Pp. 2857-3865.
- Sokolov V.O., V.B. Sulimov (1997). Threefold coordinated oxygen atom in silica glass. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 217. Pp. 167-172.
- Stebbins J.F., Z. Xu (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*. V. 390. Pp. 60-62.
- Taylor M., G.E. Brown (1979). Structure of mineral glasses — 1. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Geochim. Cosmochim Acta*. V.43. Pp. 61-75.
- Thathachari Y.T., W.A. Tiller (1985). Importance of oxygen–oxygen interactions in silica structures. *J. Appl. Phys.* V. 57. Pp. 1805-1812.
- Toplis M.J., D.B. Dingwell, T. Lenci (1997). Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ liquids: the role of tryclusters in tectosilicate melts. *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 61. Pp. 2605-2612.
- Wang, Z., T.F. Cooney, S.K. Sharma (1995). In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 59. Pp. 1571-1577.
- Webb, S, P. Courtiel (1996). Compressibility of melts in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system, *Geochim. Cosmochim Acta*. V. 60. № 1. Pp. 75-86.
- White W.B., D.G. Minser (1984). Raman spectra and structure of natural glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* V. 67. Pp. 45-59.

The compressibility of silica glass compared to the compressibility of aluminosilicate and magnesium silicate glasses in the pressure range up to 6.0 GPa

R.G. Kuryaeva, N.V. Dmitrieva

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. Relative changes in the density, $(d-d_0)/d$, of SiO₂ glass at $P=4.0$ GPa were compared with the $(d-d_0)/d$ values of aluminosilicate and magnesium silicate glasses in the Na₂O(CaO)–Al₂O₃(MgO)–SiO₂ system. It is shown that the fused silica is not the most highly compressible among the silicate glasses, as can be expected in the case of an ideal structure of SiO₂ glass. The ideal structure of fused quartz is characterized by the absence of NBOs atoms in the fully polymerized structural network (NBO/T=0). The relative changes in the density at $P=4.0$ GPa for silica glass $(d-d_0)/d = 0.123$ corresponds to the NBO/T=0.144, calculated according to the dependence of the compressibility on the degree of depolymerization for silicate glasses. This fact is due to the defective structure of SiO₂ glass and the possible saving in glass abnormally high liquid silica density at its fast quenching, due to high viscosity of the melt.

Keywords: silicate glasses, high pressure, compressibility of glasses, the structure of silicate glasses.

Сведения об авторах

Куряева Руфина Григорьевна, кхн, снс, Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3, тел: 8 913 922 93 23, e-mail: rufina@igm.nsc.ru

Дмитриева Наталья Валериановна, кг-мн, снс, Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3, тел: 8 913 910 48 38, e-mail: dmnv@igm.nsc.ru

УДК 550.89+553.81+548.5

Исследования алмазоносных пород из ксенолитов в кимберлитах

**Ю.А. Литвин¹, А.В. Бовкун², А.В. Кузюра¹, А.В. Спивак¹,
Е.В. Лиманов², В.К. Гаранин²**

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва*

Аннотация. Алмазоносные перидотит-пироксенитовые и эклогит-гроспидитовые породы среди ксенолитов верхней мантии в кимберлитах имеют характерные отличия от их безалмазных аналогов по составам породообразующих минералов. Это также обнаруживают выполненные в работе исследования метасоматизированных алмазоносных эклогитов. На основе мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза обоснован вывод, что алмазоносные перидотиты и эклогиты образованы в мантийных очагах изменчивых ультрабазит-базит-карбонат-углеродных магм. Вмещающими породами очагов являлись коренные безалмазные перидотиты и эклогиты верхней мантии, ксенолиты которых захвачены кимберлитовыми магмами совместно с алмазоносными породами из очагов.

Ключевые слова: алмазообразующие очаги, алмазоносные ксенолиты, безалмазные ксенолиты, карбонатно-силикатные алмазообразующие расплавы, перидотиты, эклогиты, ультрабазит-базитовая эволюция материнских расплавов.

Условия петрогенезиса алмазоносных перидотитов и эклогитов в веществе мантии можно отнести к ключевым проблемам петрологии мантии и генетической минералогии алмаза, как и вопросы происхождения минеральных включений в алмазах и сростков алмазов с совместно кристаллизующимися минералами. Считается, что алмазоносные и безалмазные эклогиты имеют общее происхождение в соответствии с версией эклогитизации океанической коры в зонах субдукции [Ringwood, Green, 1966; Green, Ringwood, 1968; Aulbbach et al., 2007].

Среди алмазоносных ксенолитов алмазоносные эклогиты - наиболее распространены, число их находок в несколько раз превышает количество перидотитов, содержащих алмаз. Составы минералов алмазоносных перидотитов и эклогитов статистически аналогичны первично включенным в алмазы минералам перидотитового и эклогитового парагенезисов. В алмазоносных породах так же, как в парагенных алмаз-минеральных сростках и сингенетических включениях в алмазах, сохранены исходные *in situ* относительные положения алмазов и ассоциированных с ними фаз. Алмазоносные перидотит-пироксенитовые и эклогит-гроспидитовые породы среди ксенолитов верхней мантии в кимберлитах имеют характерные отличия от их безалмазных аналогов по составам породообразующих минералов. Отмечалось [Соболев, 1974], что сравнительное исследование алмазоносных пород и сингенетических включений в алмазах ведет к лучшему пониманию условий их генезиса.

При выполнении работы были выполнены исследования образцов алмазоносных эклогитов-ксенолитов из кимберлитов Якутии из коллекции лаборатории месторождений алмаза (каф. минералогии геологического факультета МГУ). В Институте экспериментальной минералогии РАН были поставлены опыты при высоких давлениях и температурах (в условиях термодинамической стабильности алмаза), направленные на исследование образования алмазов в ассоциации с минералами перидотитового и эклогитового парагенезисов (аналогов алмазоносных пород). При этом использована техника и методы физико-химического эксперимента при высоких давлениях и температурах, а также аналитические методы микрорентгеноспектрального анализа (микронзонда) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) как для алмазоносных эклогитовых пород, так и для экспериментальных образцов.

Целями настоящей работы являются: (1) Исследование алмазоносных эклогитов: текстур, структур и состава минералов методами электронной микроскопии и микронзондового анализа; (2) Анализ условий образования на основе мантийно-карбонатитовой концепции генерации алмаза. В основе концепции - минералогические и петрологические данные, физико-

химический эксперимент; (3) Выяснение генезиса метасоматизированных алмазоносных пород. Методами сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозонда, а также методом Рамановской спектроскопии в ИЭМ РАН нами были исследованы шлифы и аншлифы, сделанные из алмазоносных метасоматизированных эклогитов).

На рис. 1а,б фотографии аншлифов и прозрачных шлифов, СЭМ-изображения аншлифов (изучались с использованием электронного микроскопа CamScan M2300 (VEGA TS 5130MM)) свидетельствуют об их достаточно сложных текстурах. Результаты исследований составов породообразующих алмазоносных эклогитов представлены, соответственно, в таблице. Изучение составов минеральных фаз и текстурных особенностей алмазоносных эклогитов свидетельствует об объемной сохранности зерен породообразующих гранатов при наличии небольших келифитовых кайм. Зерна породообразующих клинопироксенов существенно изменены вторичными процессами. Нередки и хорошо сохранившимися зерна. Характерны межзерновые и внутризерновые жилы, каверны, к которым приурочены вторичные среды.

Породообразующие гранаты и клинопироксены (омфациты) с зеркально-ровными поверхностями после шлифования однородны по составам (Таблица). В гранатах разных эклогитов заметны вариации содержания MgO , FeO и CaO , в омфацитах - MgO , FeO , CaO , Na_2O и Al_2O_3 . Для слабо метасоматизированных зон содержание Na_2O в гранатах повышается от 0.1 – 0.09 до 0.46 – 1.08, для омфацитов отмечаются пониженные содержания Na_2O и Al_2O_3 (жадеитового компонента) при повышенных MgO и CaO . Из литературных данных известно, что гранаты из алмазоносных эклогитовых ассоциаций по сравнению с безалмазными как раз и отличаются повышенными содержаниями Na_2O (0.10 - 0.22 мас.%) [Соболев, 1974], вносимых примесным Na-мэйджоритовым компонентом $Na_2MgSi_5O_{12}$.

Полученные методами сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии данные свидетельствуют о том, что вокруг и в пределах границ зерен породообразующих минералов изученных пород присутствуют многочисленные поры неправильной формы размерами до 50 - 100 мкм, трещины и прожилки, заполненные веществом, вероятно, оставшимся от первичного алмазообразующего материнского расплава: железистым магнезитом $(Mg,Fe)CO_3$ в ассоциации с ортопироксеном $(Mg,Fe)SiO_3$ и кианитом Al_2SiO_5 . Раман-спектры экспериментальных образцов измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН. В них были идентифицированы следующие минералы: карбонат, клиноэнстатит (Cen), алмаз (Diam), ортопироксен (OPx). На Раман- спектрах (рис.2) наблюдаются интенсивные четкие пики от монокристаллов (карбонат – спектр 5 и алмаз – спектр 1), а также менее интенсивные и несколько размытые группы пиков с мелкозернистого вещества прожилки (пики 2-4).

В зонах метасоматически измененных минералов идентифицированы шпинель $(Fe,Mg)Al_2O_4$, ортопироксен $(Mg,Fe)SiO_3$, кианит Al_2SiO_5 , нефелин $(Na,K)AlSiO_4$, жадеит $(Na,K)AlSi_2O_6$, альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, флогопит $(K,Na)(Mg,Fe,Ca)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, магнезит $(Mg,Fe)CO_3$, кальцит (или арагонит) $CaCO_3$, Na-карбонат и другие щелочные K-Na-Mg-Fe-Ca-карбонаты с переменными составами, однажды обнаружен оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Для омфацита характерна примесь TiO_2 (до 0.45 ф.е.), иногда BaO (до 1.99 ф.е.). Предположительно, определяющим компонентом метасоматического агента был K-карбонат, вместе с тем в его составе могли быть соединения Na, Mg, Ca, Ba, Ti и др.

В исследуемых алмазоносных эклогитах присутствуют сульфидные включения, главным образом, пирротина FeS и никелистого пирротина $(Fe,Ni)S$, пентландита $(Fe,Ni,Co)_9S_8$, халькопирита $CuFeS_2$, а также джерфишерита $K_6(Cu,Fe,Ni)_{23}S_{26}Cl$. Интересно, что джерфишерит, судя по каплевидной форме его затвердевшего зерна (рис. 1,б), захвачен как ксеногенный расплав, несмешиваемый с полностью смешиваемым материнским эклогит-карбонат-углеродным расплавом, подобно данным [Литвин, Бутвина, 2004; Литвин и др., 2005; Shushkanova, Litvin, 2007].

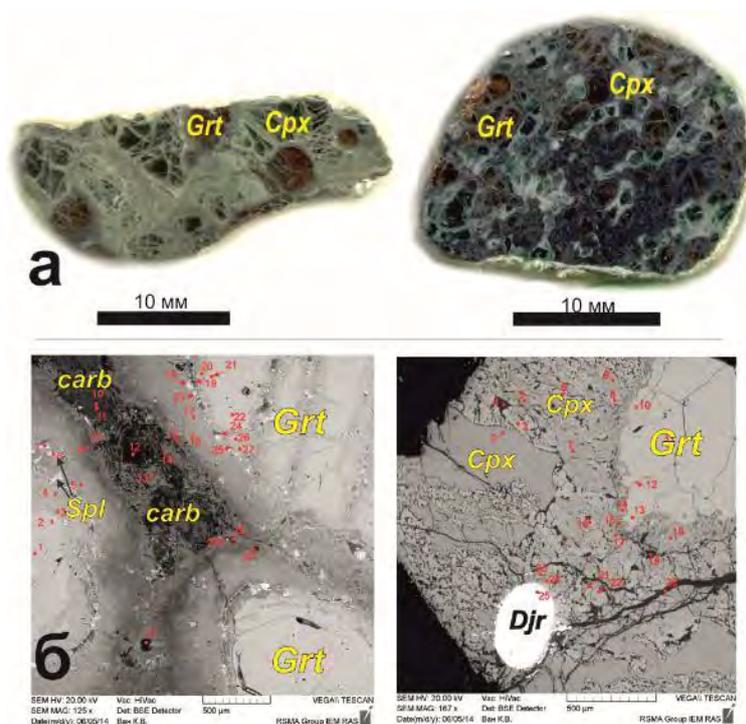


Рис. 1. Отсканированные изображения (а) и фотографии СЭМ (б) образцов алмазоносных эклогитов. (Grt – гранат, Cpx – клинопироксен, Carb – карбонат, Djr – джерфишерит, Spl – шпинель).

Таблица. Представительные составы главных породообразующих минералов в образцах алмазоносных эклогитах

№ обр.	26		39		40		79		91	
	Grt	Px								
SiO ₂	39.68	54.69	40.97	54.79	38.49	53.87	40.24	54.22	40.24	55.18
TiO ₂	0.76	0.65	0.48	0.29	0.43	0.15	0.18	0.03	0.46	0.45
Al ₂ O ₃	21.26	9.35	19.37	12.33	21.32	8.53	22.39	14.59	22.41	6.62
Cr ₂ O ₃	0.07	0.08	0.12	0.06	0.10	0.14	0.09	0.10	0.00	0.06
FeO	15.72	5.34	12.21	2.74	11.65	2.78	6.75	0.99	14.69	6.20
MnO	0.29	0.02	0.21	0.09	0.30	0.13	0.10	0.04	0.21	0.03
MgO	14.02	9.72	11.70	8.37	9.69	10.20	8.91	7.22	17.42	13.53
CaO	5.76	12.54	12.92	12.77	14.46	16.41	20.65	12.10	3.04	12.23
Na ₂ O	0.17	6.18	0.24	6.82	0.22	4.93	0.08	7.14	0.23	4.70
K ₂ O	0.00	0.09	0.23	0.11	0.05	0.14	0.03	0.14	0.03	0.02
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Сумма	97.71	98.65	98.44	98.36	96.70	97.28	99.24	96.59	98.73	99.17

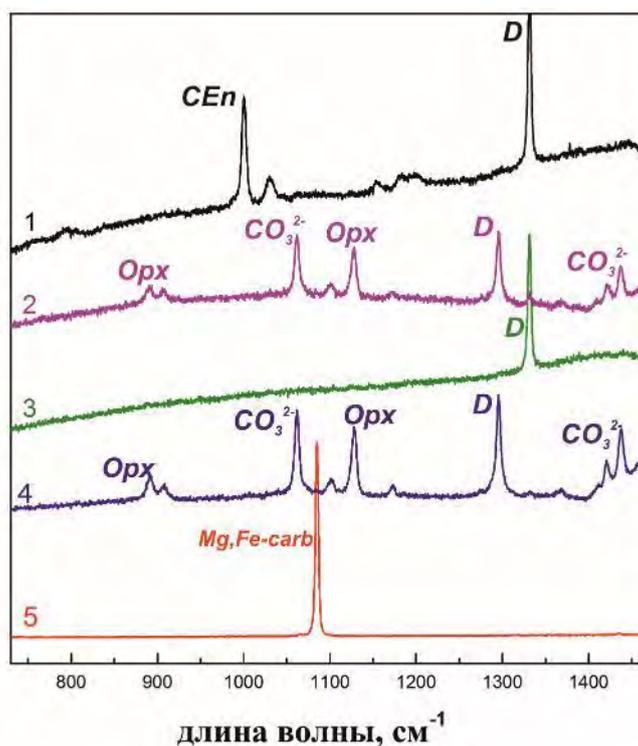


Рис. 2. Рамановские спектры веществ из трещин и межзерновых прожилков алмазоносных эклогитов. 1 (обр. 59) - CEn (клиноэнстатит, пики 1000 и 1029 см^{-1}); D – (алмаз монокристаллический, пик 1333 см^{-1}); 2 (обр. 79) – Orx (ортопироксен, пики 889, 908, 1100, 1129 см^{-1}); CO_3^{2-} (пики 1102, 1420, 1437, 1458 см^{-1} внутренних колебаний анионной группы в $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$; D – (алмаз, пик 1295 см^{-1} , смещенный из-за незначительных деформаций кристалла); 3 (обр. 59) - D – (алмаз монокристаллический, пик 1333 см^{-1}); 4 (обр. 59) - Orx (ортопироксен, пики 889, 908, 1100, 1129 см^{-1}); CO_3^{2-} (пики 1102, 1420, 1437, 1458 см^{-1} внутренних колебаний анионной группы в $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$; D – (алмаз, пик 1295 см^{-1} , смещенный из-за незначительных деформаций кристалла); 5 (обр. 40) – Mg,Fe-Carb (пик 1085 см^{-1} соответствует $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ монокристаллическому).

Аналитическая минералогия алмазоносных эклогитов достаточно хорошо изучена, что позволило выявить ряд общих характеристик. Сообщалось [Соболев, 1974; Liu et al, 2009], что в алмазоносных породах алмазы расположены, в основном, между породообразующими минералами с сохранением первоначальных *in situ* контактов. Изучение алмазоносных эклогитов методом высокоразрешающей рентгеновской компьютерной томографии [Taylor et al, 2000] выявило, что алмазы находятся в основном в промежутках клинопироксен-клинопироксен и гранат-клинопироксен. Алмазы, как и гранаты, включены также в клинопироксены. Обычны включения клинопироксенов в гранатах, но алмазные включения не характерны. Беспорядочно в межзерновых промежутках располагаются сульфидные минералы, которые также обнаруживаются как включения в гранатах, клинопироксенах и алмазах. Выделяют алмазы 1-ой ранней генерации, которые имеют специфические физические и минералогические особенности и формировались, вероятно, совместно с породообразующими минералами алмазоносных пород [Richardson et al, 1993; Spetsius, Taylor, 2002; Shatsky et al, 2008; Liu et al, 2009; Spetsius et al, 2012]. Интенсивность вторичной минерализации по породообразующим минералам алмазоносных пород различна. Если в практически неизмененных клинопироксенах обнаруживается трещиноватость, то вдоль каждой из трещин развита узкая зона вторичной минерализации [Taylor et al., 2000]. В метасоматизированных алмазоносных эклогитах нередко хорошо развитые зоны (жилы, прожилки, пористость) вторичной минерализации по клинопироксену в контактных зонах клинопироксен-клинопироксен и гранат-клинопироксен. К этим зонам приурочены алмазы 2-ой поздней генерации, происхождение которых связывают со временем активизации кимберлитового

магматизма и сопряженными с ним процессами частичного плавления эклогитов и вторичной минерализации метасоматического характера [Spetsius et al., 2012]. Установлено, что ранняя и поздняя генерации алмазов в алмазоносных перидотитах и эклогитах различаются по содержаниям примесного азота и степеням его агрегации (больше или меньше 30 %). Алмазы поздней генерации встречаются по границам между породообразующими минералами в зонах вторичной минерализации, иногда даже в соприкосновении с алмазами ранней генерации [Spetsius et al., 2012].

Химический и фазовый составы природных материнских сред алмазов объективно заложены в фазовых отношениях и составах жидких и твердых фаз многокомпонентных многофазовых систем, в расплавах которых осуществлялось совместное образование алмазов и парагенных минералов в мантийных *PT*-условиях. Однозначно раскрыть химические составы и фазовые состояния изменчивых алмазообразующих материнских сред возможно только при физико-химическом экспериментальном исследовании систем, граничные составы которых позволяют воспроизвести природную материнскую среду по главным компонентам.

В ИЭМ РАН проведены серия экспериментов с использованием тороидальной установки высокого давления «наковальня с лункой» для исследования синегетического образования алмазов и минеральных карбонатных и силикатных включений. Была изучена модельная система перидотит - эклогит – алмаз и ее внутреннее сечение перидотит₃₀карбонатит₇₀ – эклогит₃₅карбонатит₆₅, при *PT*-параметрах термодинамической устойчивости алмаза. Стартовыми веществами для экспериментов служили гомогенизированные смеси силикатных и карбонатных веществ, приготовленные в соответствии с заданными составами изучаемых систем. В экспериментах исследованы при температурах 1200-2000°C и давлении 7 ГПа многокомпонентные перидотит-карбонатные и эклогит-карбонатные системы. Перидотитовый граничный состав отвечает гранатовому лерцолиту $Per = Ol_{60}Orx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$ (мас.%), близкому к модельным версиям минералогического состава вещества гранат перидотитовой фации верхней мантии [Ringwood, 1975]. Другой силикатный состав представлен модельным биминеральным эклогитом $Ecl = Grt_{50}Cpx_{50}$ (мас.%) (Соболев и др., 1972). Карбонатитовый состав является многокомпонентным (мас.%): K₂O 18,55; Na₂O 1,69; MgO 8,30; CaO 15,08; FeO 15,89; CO₂ 40,49 и в модельном виде соответствует граничному карбонатитовому составу карбонатно-силикатного вещества первичных включений в природных алмазах [Schrauder, Navon, 1994].

Рис. 3 демонстрирует условия полного плавления системы (продукты экспериментов при 1600-1650°C представлены однородным силикатным закалочным расплавом с хорошо выраженными дендритовыми структурами. Фазами ликвидуса в этой системе является Ol, Орх и Grt, которые зафиксированы при температурах 1700°C, 1600°C и 1500°C соответственно. При снижении температуры в зависимости от состава расплава реализуются следующие порядки кристаллизации: (1) - к Ol последовательно присоединяются Орх (1600°C), Grt (1550°C), Срх (1500°C), Ms (1400°C) и многокомпонентный карбонат (1350°C), (2) – к Орх присоединяются Grt (1500°C), Срх (1450°C), Ms (1400°C) и многокомпонентный карбонат (1350°C) и (3) - к Grt присоединяются Срх (1500°C), Ms (1350°C) и многокомпонентный карбонат (1300°C). В субсолидусе (ниже 1250°C) реализуются три фазовые ассоциации: Ol+Орх+Grt+Срх+Ms+Carb*, Орх+Grt+Срх+Ms+Carb* и Grt+Срх+Ms+Carb* (1370-1280 °C). Магнезит Ms впервые появляется среди карбонатных твердых фаз вслед за другими железистыми карбонатами Ca, Na и K. Образование каждой карбонатной фазы сопровождается дополнительным фазовым полем, что значительно усложняет фазовую диаграмму. Во избежание путаницы, все карбонатные фазы обозначены знаком Carb*. Оливин по составу отвечает хризолиту. Он характеризуется пониженной и умеренной железистостью. Также в отдельных случаях отмечается примесь кальция. Ортопироксены относятся к энстатитам. В энстатите присутствует примесь диоксидового компонента (Ca/(Ca+Mg) от 0.5 до 4.0%), а также Na₂O (до 0.4 мас. %). Магнезиальность большинства энстатитов находится в пределах 93-96%. Ортопироксен также имеет небольшую примесь Al и K. Клинопироксен имеет умеренную железистость, в его составе преобладает диоксидовый минал. Минерал отличается повышенным содержанием CaO. Он относится к диоксидам с переменными содержаниями клиноэнстатитового, жадеитового и чермакитового компонента. Важно отметить, что клинопироксены, полученные в опытах при любых составах системы сохраняют перидотитовую специализацию (за исключением состава

$\text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$). Гранат отвечает гроссуляр-альмандин-пироповому составу. Минерал характеризуется переменной железистостью и существенной долей кальциевого компонента в основном в пределах. Все гранаты отличаются пониженным содержанием Al и избытком Si. Также следует отметить повышенное содержание натрия. Гранаты, также, как и клинопироксены при любых составах системы сохраняют перидотитовую специализацию. Карбонаты представлены магнетитом, в котором устанавливаются примеси K, Na, Fe и Al, и многокомпонентным карбонатом K, Mg, Fe и Ca с примесями Al и Na. Наличие расплава в экспериментальных образцах диагностировалось по присутствию характерного тонкозернистого закалочного агрегата, представленного карбонатами и минералами близкими по составу к флогопиту. Составы полученных расплавов варьировались, главным образом, по соотношению в них силикатных и карбонатных компонентов. Фазовые отношения солидуса характеризуются двумя псевдо-инвариантными перитектическими точками, в основе которых последовательно реакции карбонатизации оливина и ортопироксена. В результате в субсолидусе реализуются три фазовые ассоциации: $\text{Ol}+\text{Opx}+\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Ms}+\text{Carb}^*$, $\text{Opx}+\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Ms}+\text{Carb}^*$ и $\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Ms}+\text{Carb}^*$.

Расплавные фазовые отношения системы $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} - \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$ (рис. 3) характеризуются двумя псевдо-инвариантными перитектическими точками $\text{Ol}+\text{Opx}+\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Ms}+\text{Carb}^*+\text{L}$ и $\text{Opx}+\text{Grt}+\text{Cpx}+\text{Ms}+\text{Carb}^*+\text{L}$, которые, вероятно, демонстрируют реакцию карбонатизации оливина и ортопироксена, соответственно.

Фазовая диаграмма системы $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} - \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$ в условиях равновесия демонстрирует субсолидусные ансамбли в переходной стадии между ультраосновным (карбонатитовые перидотитоподобные ассоциации) и основным (карбонатитовые эклогитоподобные ассоциации). Перитектические реакции на солидусе приводят к удалению из субсолидусных ассоциаций ультраосновных фаз ключевого значения, а именно, оливина Ol и ортопироксена Opx (поскольку состав системы сдвигается от ультраосновного перидотитоподобного к основному эклогитоподобному). В то же время в режиме равновесной кристаллизации первичных ультраосновных расплавов- производных перидотита, постепенный переход их состава от ультраосновного к основному невозможен. Причина этому – то, что в режиме равновесного плавления и кристаллизации первичный состав расплавленных и закристаллизованных систем сохраняются постоянными от начал до конца.

Магматическая эволюция от ультраосновных к основным силикатно-карбонатным расплавам может происходить только в режиме фракционной кристаллизации. Рис. 4 представляет схематическую «фазовую диаграмму сингенезиса», демонстрирующую последовательность фракционной кристаллизации ультраосновного материнского перидотит-карбонатитового расплава состава $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70}$. Диаграмма построена на основе равновесных фазовых отношений системы $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} - \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$ (рис. 3). Граничные символы ($\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} \rightarrow \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$) на рис. 4 явно показывают стартовый состав материнского расплава $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70}$ и его конечный состав $\text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$, граничный символ D – для углерода (алмаза). Стартовый полный Ol-нормативный расплав системы имеет граничный состав $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70}$, а последовательность кристаллизации заимствована из диаграммы на рис. 3

«Фазовая диаграмма сингенезиса» системы ($\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} \rightarrow \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$) – D (рис. 4) выявляет физико-химические механизмы нуклеации и массовой кристаллизации алмаза благодаря ее главному топологическому элементу – кривой растворимости алмаза (КРА). КРА отделяет на фазовой диаграмме область карбонатно-силикатных расплавов, ненасыщенных углеродом от области насыщенных расплавов (справа). Материнские расплавы полностью готовы к алмазообразованию, когда фигуративная точка состава и температура системы находятся на линии КРА. Пересыщение материнского карбонатно-силикатного расплава-раствора, насыщенного растворенным углеродом, обеспечивается снижением температуры. При достижении критического пересыщения нуклеация и массовая кристаллизация алмаза происходит одновременно с образованием парагенетических силикатных и карбонатных минералов. Расплавные отношения системы в совокупности с режимом фракционной кристаллизации контролирует закономерность последовательного образования алмазоносных перидотитовых и эклогитовых пород, а также захват растущими алмазами первичных включений перидотитового и эклогитового генезиса Реакционный перитектический характер равновесных солидусных фазовых отношений системы $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70} - \text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$ позволяет

предположить, что в условиях фракционной кристаллизации реалистична ультрабазит-базитовая эволюция перидотитовой системы Per – Carb с последовательным образованием серий перидотит-эклогитовых пород. На основе равновесной диаграммы построена схематическая диаграмма фракционной кристаллизации многокомпонентной системы Per₃₀Carb₇₀-Ecl₃₅Carb₆₅ (Рис.4). Ликвидусные фазы системы – оливин, ортопироксен и гранат, к которым при понижении температуры присоединяются клинопироксен, магнетит и многокомпонентный карбонат. Фазовые отношения солидуса характеризуются двумя псевдононвариантными перитектическими точками, в основе которых последовательно реакции карбонатизации оливина и ортопироксена. Благодаря процессу фракционной кристаллизации, на основе реакций карбонатизации, составы Grt и Cpx приобретают эклогитовую специализацию. В результате фракционная кристаллизация приводит к образованию в субсолидусе двух ассоциаций Cs+E-Grt+E-Cpx+Ms+Carb* и Cs+E-Grt+E-Cpx+Ky+Ms+Carb*. Эти процессы представляют интерес для дальнейших исследований в физико-химическом эксперименте.

В условиях равновесной кристаллизации исследованной системы, с ростом содержания эклогит-карбонатитовой составляющей, уменьшается количество оливина и ортопироксена вплоть до их полного исчезновения в ассоциации кристаллизующихся минералов. Несмотря на это, все образующиеся минералы (включая клинопироксен и гранат) сохраняют перидотитовую специализацию. В условиях фракционной кристаллизации (Рис.4) раскрывается новый механизм – приобретение кристаллизующимися клинопироксеном и гранатом эклогитовой специализации на основе реакций карбонатизации. Физико-химически это обеспечивает непрерывную эволюцию составов от перидотит-карбонатитовых до эклогит-карбонатитовых материнских сред и последовательное формирование ассоциаций минералов эклогитового и перидотитового парагенезисов.

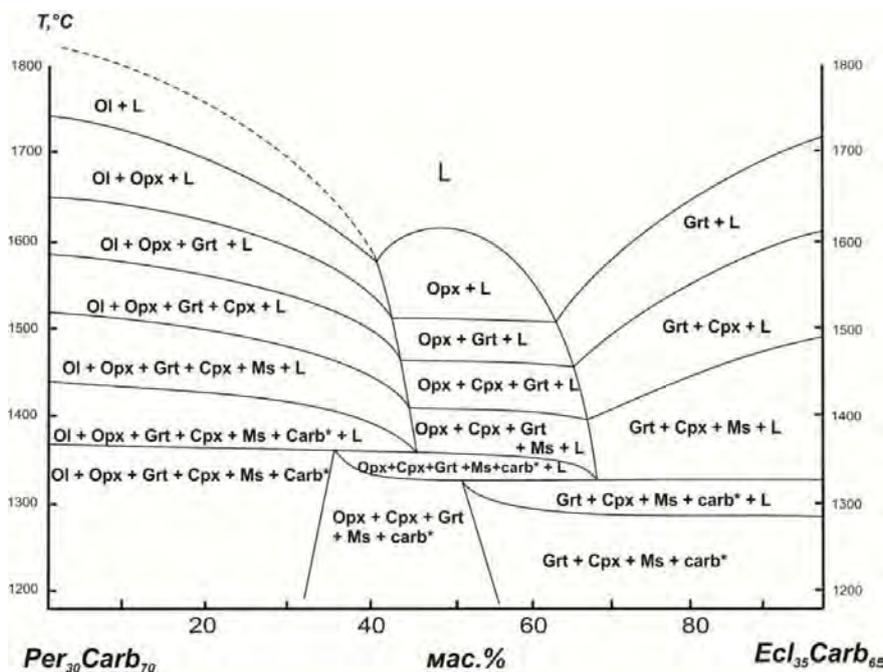


Рис. 3. Фазовые отношения многокомпонентной системы Per₃₀Carb₇₀-Ecl₃₅Carb₆₅ при 7 ГПа в условиях равновесной кристаллизации).

Символы: стартовый состав перидотита – Per, эклогита – Ecl, многокомпонентного K-Na-Mg-Fe-Са-карбоната – Carb; Ol – оливин, Opx – ортопироксен, Cpx – клинопироксен, Grt – гранат, Ms – магнетит, Carb* - все другие карбонаты, см. текст, L – расплав

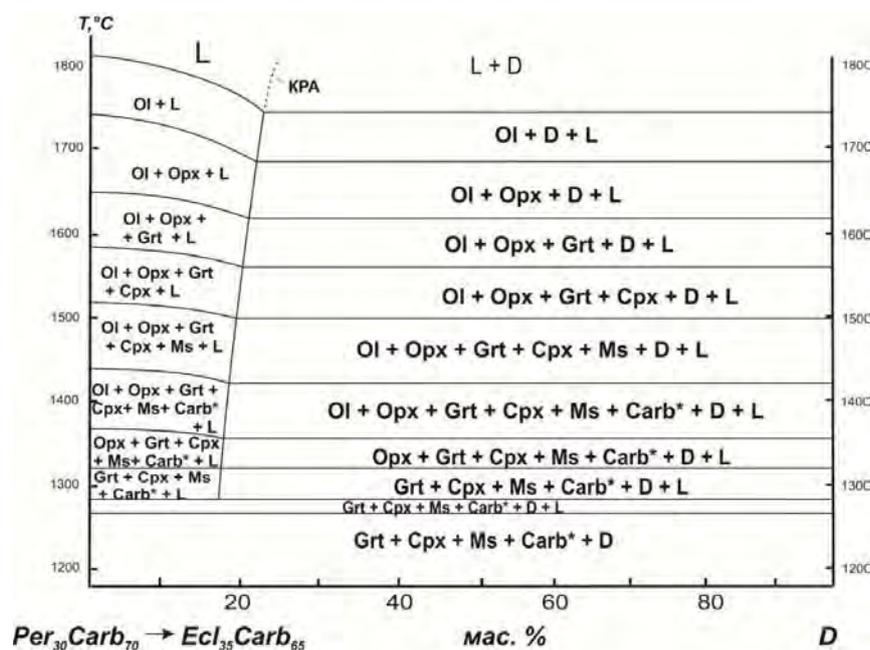


Рис. 4. Схематическая «фазовая диаграмма сингенезиса» многокомпонентной системы $Per_{30}Carb_{70}-Ecl_{35}Carb_{65}-D$ в условиях фракционной кристаллизации.

Символы: см. для рис.3; D – алмаз, КРА – кривая растворимости алмаза

Исследование происхождения алмазоносных перидотитов, пироксенитов и эклогитов, в особенности их метасоматизированных разновидностей, возможно в контексте общей картины алмазообразования в веществе верхней мантии и формирования алмазоносных кимберлитовых трубок в земной коре. К главным этапам следует отнести: (1) образование самостоятельных верхне-мантийных очагов алмазообразующих ультрабазитовых силикат-карбонат-углеродных материнских магм, при этом первичными актами должны быть метасоматическая карбонатизация мантийного перидотита [Литвин, 1998] и формирование полностью смесимых силикат-карбонатных расплавов с растворенным углеродом; (2) естественное остывание очагов сопровождается нуклеацией и кристаллизацией алмазов в парагенезисе с перидотитовыми и пироксенитовыми минералами в ультрабазитовых материнских магмах в режиме фракционной кристаллизации (с фрагментарным захватом алмазами парагенных и ксеногенных минералов и расплавов и формированием алмазоносных перидотитов и пироксенитов); (3) продолжение фракционной кристаллизации материнских расплавов изменяет их ультрабазитовые составы в базитовые (что обусловлено механизмом «перидотит-эклогитового парагенетического перехода» [Литвин, 2012]); соответственно, продолжение кристаллизации алмазов в парагенезисе с эклогитовыми минералами (с фрагментарным захватом алмазами парагенных и ксеногенных фаз и формированием алмазоносных эклогитов); необходимо отметить, что время образования алмазов и парагенных минералов соизмеримо с временем жизни мантийного очага материнских магм с завершающим затвердеванием солидусных расплавов; (4) через геологически значимые периоды времени - разрушение восходящими потоками кимберлитовых магм консолидированных материнских очагов, захват ими гетерогенного материала как самих очагов, так и вмещающих их дифференцированных пород верхней мантии и их транспорт к земной коре, где кимберлитовые потоки останавливаются и закрепляются во временных кумулятивных центрах; (5) при остывании таких центров кимберлитовые магмы постепенно затвердевают, выделяя растворенные в них летучие компоненты с накоплением газовой фазы, которая в итоге осуществляет взрывные прорывы и перемещение содержимого кумулятивных центров к земной поверхности, что завершается образованием кимберлитовых трубок.

При поддержке гранта РФФИ 13-05-00835.

Литература

- Ringwood A.E., Green D. 1966. *Tectonophysics*. № 3. P. 383-427.
- Green T.H. and Ringwood A.E. 1968. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 18. P. 105-16.
- Aulbach S., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., Doyle B.J. 2007. *Journal of Petrology*. V. 48. P. 1843-1873.
- Соболев Н.В. 1974. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск. Наука. 264 с.
- Литвин Ю.А., Бутвина В.Г. 2004. *Петрология*. 12, № 4, С. 426-438.
- Литвин Ю.А., Шушканова А.В., Жариков В.А. 2005. *Доклады Академии наук*. 402, № 5, С. 656-660.
- Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. 2008. *Canadian Mineralogist*. V. 46. P. 991—1005.
- Liu Ya., Taylor L.A., Sarbadhikari A.B., et al. 2009. *Lithos*. V. 112. P. 1014-1024. Doi:10.1016/j.lithos,2009.06.036.
- Taylor L.A., Kelle R.A., Shyder G.A., Wanc W., Carlson W.D., Hauri E.H., McCandless T., Kim K.-R., Sobolev N.V., Bezborodov S.M. 2000. *International Geology Review*. V. 42. P. 959-983.
- Richardson S.H., Harris J.W., Gurney J.J. 1993. *Nature*. V. 366. P. 256-258.
- Spetsius Z.V. Taylor L.A. 2002. *International Geology Review*. V. 44. P. 973-987.
- Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mityukhin S.I. 2008. *Lithos*. V. 105. P. 289—300;
- Spetsius Z.V., Kovalchuk O.E., Bogush I.N. 2012. In: *Extended Abstracts 10th International Kimberlite Conference*, Bangalore, 2012. 101KC-51.
- Ringwood A.E. 1975. Composition and petrology of the Earth's mantle. New York – Toronto, McGraw-Hill. 618 p.
- Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г. 1972. *Доклады АН СССР*. Т. 207. № 1. С. 164-167;
- Shrauder M., Navon O. 1994. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 58. № 2. P. 761-771.
- Литвин Ю.А. 1998. *Геология и геофизика*. 39, 12, 1772-1779.
- Литвин Ю.А. 2012. В кн. «Годичное собрание РМО и Федоровская сессия «Минералогия во всем пространстве сего слова». Материалы конференции», Санкт-Петербург. С. 175-178.

Study of diamondiferous rocks from xenoliths in kimberlites

Yu.A. Litvin¹, A.V. Bovkun², A.V. Kuzyura¹, A.V. Spivak¹,
E.V. Limanov², V.K. Garanin²

¹ Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

² M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow

Abstract. Diamondiferous peridotite-piroxenite and eclogite-grospidite rocks among upper mantle xenoliths in kimberlites have characteristic distinctions from their diamond-free analogues by compositions of rock forming minerals. The metasomatized diamondiferous eclogites are studied, and fragments of solidified diamond-bearing carbonate-silicate parental melts revealed within the veins and cracks over the rock-forming minerals. Based on the mantle-carbonatite conception of diamond genesis, the version that diamondiferous peridotites and eclogites are formed within mantle chambers of variable ultrabasic-basic carbonate-carbon magmas was justified. Host rocks for the chambers were root diamond-free upper mantle peridotites and eclogites, and their xenoliths were caught by kimberlite magmas together with diamondiferous rocks from the chambers.

Keywords: diamond-parental melts chambers, diamondiferous xenoliths, diamond-free xenoliths, carbonate-silicate parental media, peridotites, eclogites, ultrabasic-basic evolution of parental melts.

Сведения об авторах

Литвин Юрий Андреевич: проф., д.х.н., зав. лаб., Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432, Московская обл, ул. Академика Осипяна, 4; 8(496) 5225876; litvin@iem.ac.ru.

Бовкун Анжелика Валериевна: к.г.-м.н., с.н.с. лаборатории месторождений алмаза геологического факультета МГУ, 119192, Москва, ГСП-1, геологический факультет МГУ, каф. минералогии; bovkun2004@mail.ru;

Кузюра Анастасия Витальевна: канд. геол.- мин. наук; ст. науч. сотр.; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432, Московская обл, ул. Академика Осипьяна, 4; 8(496) 5225876; shushkanova@iem.ac.ru;

Спивак Анна Валерьевна: с.н.с. ИЭМ РАН, к.г.-м.н., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл, ул. Академика Осипьяна, 4; 8(496) 5225876; spivak@iem.ac.ru

Лиманов Евгений Владимирович: студент геологического факультета МГУ, 119192, Москва, ГСП-1, геологический факультет МГУ, каф. петрологии, limanov.z@gmail.com

Гаранин Виктор Константинович: д.г.-м.наук, вед. н. с. кафедры минералогии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 119071, г. Москва, 119071, Москва, Ленинский проспект, дом 18, корпус 2, Ygritsenko@rambler.ru

УДК 552.2:53

Температурная зависимость вязкости модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов при высоких давлениях (экспериментально-теоретические исследования)

Э.С. Персиков¹, П.Г. Бухтияров¹, А.Г. Сокол², Ю.Н. Пальянов²

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка, Московская область*

²*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

Аннотация. Впервые получены экспериментальные данные по температурным зависимостям вязкости модельных кимберлитовых расплавов (система: силикат 82 + карбонат 18, масс. %, степень деполимеризации - $100\text{NBO/T} = 313$) при давлениях CO_2 100 МПа и при литостатических давлениях 5.5 ГПа в температурном диапазоне 1300–1950 °С. Для сравнения получены расчетные температурные зависимости вязкости модельных базальтовых расплавов ($100\text{NBO/T} = 58$) в том же T, P диапазоне. Установлено, что зависимость вязкости таких расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса-Френкеля-Эйринга в исследованном диапазоне температур и давлений. Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов.

Ключевые слова: вязкость, кимберлит, базальт, температура, давление, метод, модель.

Изучение вязкости магматических расплавов важно для понимания многих особенностей магматических процессов, таких как: зарождение магм в мантии, их эволюцию в процессах подъема из мантии в земную кору и при вулканических извержениях. Однако, наряду со значительными успехами в этой области петрологии и геохимии остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости основных и ультраосновных расплавов при T, P параметрах их зарождения в мантии Земли [например, Liebske et al., 2003 и ссылки в ней]. А экспериментальные данные по вязкости кимберлитовых расплавов при T, P параметрах земной коры и верхней мантии полностью отсутствовали до начала наших исследований. В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения температурной зависимости вязкости модельных кимберлитовых расплавов (степень деполимеризации - $100\text{NBO/T} = 313$) в широком диапазоне температур 1300–1950 °С и давлений 100 МПа–5.5 ГПа, в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов.

Необходимый состав модельного карбонат содержащего кимберлитового расплава (силикат 82 + карбонат 18, масс. %, Таблица 1) был получен при плавлении исходной смеси порошков природных минералов ($\text{Ab}_{38}\text{Ca}_{162}$, масс. %) в заваренных или открытых платиновых ампулах при $T = 1300$ °С и давлении CO_2 равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте. Опыты проведены с использованием уникальной установки высокого газового давления [Persikov, Bukhtiyarov, 2002]. Время опытов составляло 3 час при $T = 1300$ °С и часовой выдержке при $T = 850$ °С для завершения субсолидусной реакции декарбонатизации [Персиков и др., 2012]. Концентрация карбонатной фазы в синтезированных кимберлитовых расплавах (18 масс. %) и, соответственно, концентрация CO_3^{2-} (10.43 масс. %) в них определены на основе расчетов по упомянутой реакции декарбонатизации, масс баланса в каждом опыте, а также анализа ИК и Раман - спектров закаленных расплавов (стекол). Гомогенные стекла, которые были получены по этой методике после изобарической закалки таких расплавов, были использованы для измерений их вязкости при умеренных и высоких давлениях. Новые экспериментальные данные по вязкости кимберлитовых расплавов получены закалочным методом падающего шарика с использованием уникальных установок высокого давления: 1. радиационный вискозиметр высокого газового давления [Persikov, 1991]; 2. многопуансонный аппарат сверх высокого давления типа разрезная сфера “БАРС” [Sokol, Palyanov, 2008].

Таблица 1. Химический состав (масс. %) и структурно-химические параметры (100NBO/T) кимберлитов, и модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов.

Компоненты	Кимберлит ¹	Кимберлит ²	Модельный кимберлитовый расплав ³	Базальт ⁴
SiO ₂	26.71	29.29	34.38	49.2
TiO ₂	1.25	1.27	-	1.84
Al ₂ O ₃	1.75	1.99	10.67	15.74
Fe ₂ O ₃	2.09	3.14	-	3.79
FeO	6.00	5.2	-	7.13
MnO	0.16	0.2	-	0.20
MgO	31.33	33.14	0.08	6.73
CaO	12.19	11.84	39.77	9.47
Na ₂ O	3.23	0.31	5.04	2.91
K ₂ O	1.33	1.01	-	1.1
P ₂ O ₅	0.49	0.44	-	0.35
SO ₃	0.48	0.17	-	-
H ₂ O (мол.)	-	0.84	-	0.95
ОН ⁻ (кислота)	0.38	2.0	-	-
ОН ⁻ (основание)	-	-	-	0.48
CO ₂	-	-	-	0.11
CO ₃ ²⁻	9.42	7.96	10.43	-
F	0.15	-	-	-
Cl	2.38	0.42	-	-
Сумма	99.26	99.06	100	100
100NBO/T	365	366	313	58.2

Примечание:

¹ - Средний состав кимберлита трубки Удачная – Восточная, Якутия, H₂O ≤ 1 масс.% [Kamenetsky et al. 2009].

² - Средний состав кимберлита трубки Удачная – Восточная, Якутия, H₂O ≥ 1 масс.% [Kamenetsky et al. 2009].

³ - модельный кимберлитовый расплав (силикат 82 + карбонат 18, масс. %) после плавления исходной смеси (Ab38Ca162, масс. %) при T = 1573 К и при давлении CO₂, равном 100 МПа, настоящая работа.

⁴ - Средний состав базальта [Le Maitre, 1976]

Однако, возможности радиационного вискозиметра по измерению вязкости расплавов в опытах “*in situ*” использовать не удалось, ввиду чрезвычайно низкой вязкости модельных кимберлитовых расплавов, и соответственно, высокой скорости падения в расплаве платиновых шариков, начиненных изотопом ⁶⁰Со с минимальным диаметром 1.5 мм. Поэтому, закалочный вариант метода падающего шарика использовался и при умеренных (радиационный вискозиметр) и при высоких давлениях (аппарат типа “БАРС”). В опытах использованы платина - родиевые шарики (Pt60Rh40) диаметром (60 – 100) мк, а скорость их падения в

расплавах определялась по времени падения каждым шариком определенного расстояния в расплаве при необходимых значениях температуры и давления в опыте. Время измерялось с момента выхода на нужные T , P параметры до момента изобарической закалки расплава, а расстояние, пройденное шариком в расплаве за это время, определялось в закаленных образцах под микроскопом. Вязкость расплавов при заданных T , P параметрах опыта рассчитывалась по известному закону Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект (уравнение 1) [Persikov, 1991]:

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

где: r – радиус шарика, см; r_a – внутренний радиус платиновой ампулы с расплавом, см; h – высота ампулы, см; g – ускорение земного притяжения, 981 см/сек²; $\Delta\rho$ – разность плотностей, шарика и расплава, г/см³; V – скорость падения шарика в расплаве, см/сек; η – вязкость расплава при T , P параметрах опыта, 0.1 Па·сек или пуазы.

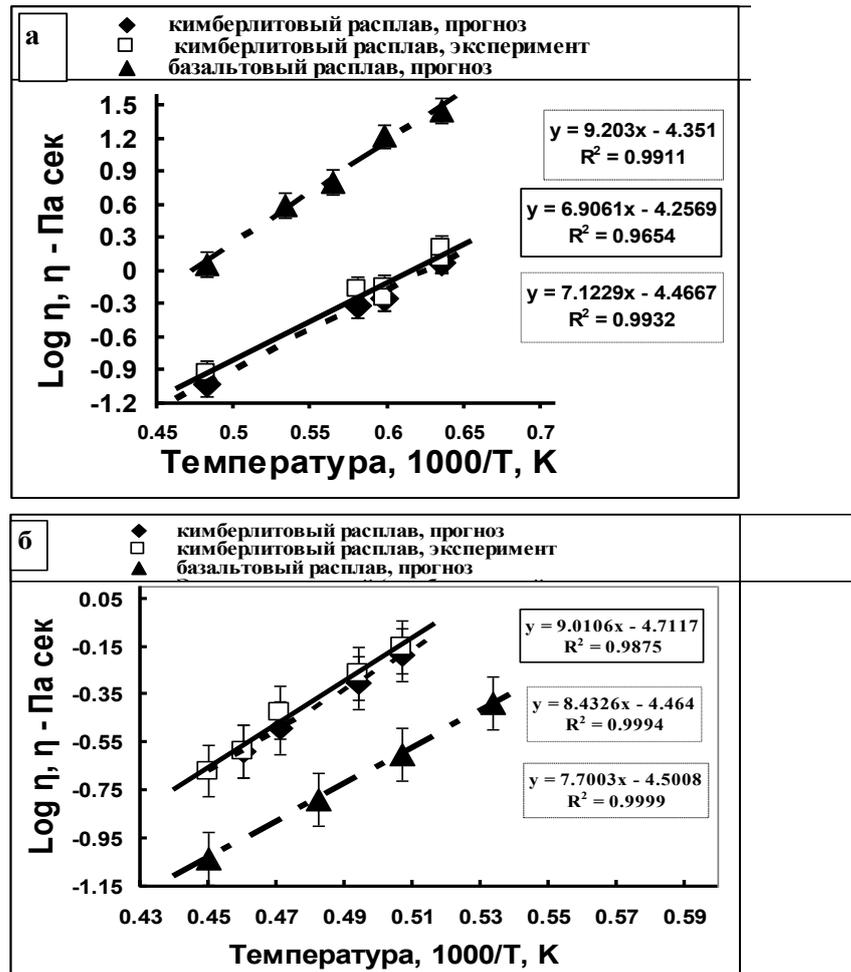


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости кимберлитовых и базальтовых расплавов (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %).

а) Давление 100 МПа. б) Давление 5.5 ГПа.

Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости модельных кимберлитовых расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены практически с экспериментальной погрешностью, с использованием нашей усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов (Рис. 1) [Persikov and Bukhtiyarov 2009]. Установлено, что зависимость вязкости модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса- Френкеля – Эйринга

(уравнение 2) в исследованном диапазоне температур и давлений: 1300–1700 °С при умеренном давлении 100 МПа (Рис. 1а) и 1700–1950 °С при высоких давлениях 5.5 ГПа (Рис. 1б):

$$\eta^P_T = \eta_0 \exp(E^P_X / RT), \quad (2)$$

где: $\eta_0 = 10^{-3.5} \pm 10^{0.1}$ (0.1 Па·сек или пуазы) - предэкспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при $T \rightarrow \infty$ [Persikov, 1991]; T – температура (К); $R = 1.987$ (кал/моль·°К) – универсальная газовая постоянная; E^P_X - энергия активации вязкого течения (кал/моль), которая является функцией давления и состава расплава, включая летучие компоненты; η^P_T - вязкость расплава при данной температуре и давлении (0,1 Па·сек, пуазы).

В соответствии с уравнением (1), температурная зависимость вязкости магматических расплавов является экспоненциальной, т.е. вязкость магматических расплавов экспоненциально уменьшается с ростом температуры, и напротив, экспоненциально растет с ее уменьшением.

Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов: кимберлитовые расплавы – $E = 140 \pm 1.4$ кДж/моль ($P = 100$ МПа) и $E = 170 \pm 1.7$ кДж/моль ($P = 5.5$ ГПа); базальтовые расплавы – $E = 180 \pm 1.8$ кДж/моль ($P = 100$ МПа) и $E = 150 \pm 1.5$ кДж/моль ($P = 5.5$ ГПа).

Работа выполнена при поддержке РФФИ - грант 15-05-01318) и частично гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054).

Литература

- Персиков Э.С., П.Г. Бухтияров, А.Н. Некрасов, Г.В. Бондаренко (2012). Экспериментальное исследование плавления силикатно-карбонатных систем при высоких температурах и давлениях. Материалы XIII международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, «Наука», стр. 217-220.
- Kamenetsky, V.S. et al. (2009). How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Litos.* V. 112S, 334-346.
- Le Maitre, R.W. (1976). The Chemical Variability of some Common Igneous Rocks. *Journal of Petrology.* V. 17. Part 4, 589 – 637.
- Liebske, C. et al. (2003). The viscosity of peridotite liquid at pressures up to 13 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 240, 589-604.
- Persikov E.S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications. In: *Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry.* L.L. Perchuk & I. Kushiro, eds., Springer-Verlag. New York. V. 9. P. 1-40.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. (2002). Unique gas high pressure apparatus to study fluid - melts and fluid - solid - melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 kbars. *J. Conf. Abs.* V. 7. No 1. P. 85.
- Persikov, E.S., Bukhtiyarov, P.G. (2009). Interrelated structural chemical model to predict and calculate viscosity of magmatic melts and water diffusion in a wide range of compositions and T - P parameters of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology & Geophysics*, V. 50, No 12, 1079–1090.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N. (2008). Diamond formation in the system MgO-SiO₂- H₂O-C at 7.5 GPa and 1600°C. *Contrib. Mineral Petrol.* V. 121, 33-43.

Temperature dependence of viscosity of model kimberlite and basaltic melts at high pressures (experimental-theoretical study)

E.S. Persikov¹, P.G. Bukhtiyarov¹, A.G. Cokol², Yu. N. Palyanov²

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

²*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk*

Abstract. Experimental data on temperature dependences of viscosity of model kimberlite melts (silicate 82 + carbonate 18, wt. %, 100NBO/T = 313) have been obtained for the first time at 100 MPa of CO₂ pressure and at lithostatic pressures up to 5.5 GPa in the temperature range 1300 °C – 1950 °C. Experimental data obtained on temperature dependences of viscosity of model kimberlite melts at moderate and high pressures is compared with predicted data on temperature dependences of viscosity of model basaltic melts (100NBO/T = 58) in the same *T, P* – range. Dependences of the viscosity of model kimberlite and basaltic melts on temperature are consistent to the exponential Arrhenian – Frenkel - Eyring equation in the *T, P* - range of experimental study. The correct values of activation energies of viscous flow of these melts have been established for the first time.

Keywords: viscosity, kimberlite, basalt, temperature, pressure, method, model.

Сведения об авторах

Персиков Эдуард Сергеевич; д.г.-м.н., ст.н.с.; гл.н.с.; ИЭМ РАН, 142432 Черногловка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна 4; 8-906-768-89-68; persikov@iem.ac.ru

Бухтияров Павел Гаврилович; к.г.-м.н.; с.н.с.; ИЭМ РАН, 142432 Черногловка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна 4; 8-49652-49-687; pavel@iem.ac.ru

Сокол Александр Григорьевич; д.г.-м.н., ст.н.с.; в.н.с.; ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск. Пр. Акад. Коптюга 3; 8-383-330-4443; sokola@igm.nsc.ru

Пальянов Юрий Николаевич д.г.-м.н., ст.н.с.; зав. лаб.; ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск. Пр. Акад. Коптюга 3; 8-383-330-7501; palyanov@igm.nsc.ru

УДК 552.2:53

Влияние высокого давления на вязкость модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов (экспериментально-теоретические исследования)

Э.С. Персиков¹, П.Г. Бухтияров¹, А.Г. Сокол², Ю.Н. Пальянов²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка, Московская область

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Впервые получены экспериментальные данные по барической зависимости вязкости модельных кимберлитовых расплавов (система: силикат 82 + карбонат 18, мас. %, степень деполимеризации - $100\text{NBO/T} = 313$) при давлениях CO_2 100 МПа и при литостатических давлениях до 7.5 ГПа в температурном диапазоне 1300–1950 °С. Установлено, что вязкость модельных кимберлитовых расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях ($T = 1800$ °С) на примерно один порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа. Показано впервые, что вязкость кимберлитовых расплавов при умеренном давлении ($P = 100$ МПа) на более чем один порядок величины меньше вязкости базальтовых расплавов ($100\text{NBO/T} = 58$) при соизмеримых значениях температуры, а при высоких давлениях ($P = 5.5\text{--}7.5$ ГПа), напротив, больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины.

Ключевые слова: вязкость, давление, кимберлит, базальт, температура, метод, модель.

Вязкость магматических расплавов основного (базальтовые) и ультраосновного (кимберлитовые, перидотитовые, пироксенитовые) составов является ключевым физико-химическим свойством, во многом определяющим кинетику зарождения таких магм в мантии, а также динамику их эволюции в процессах подъема из мантии в земную кору, а также при вулканических извержениях (базальтовые вулканы, кимберлитовые трубки взрывов, дайки и др.). Однако, наряду со значительными успехами в этой области петрологии и геохимии [например, Persikov, 1991; Персиков и Бухтияров, 2009; Reid et al., 2003; и ссылки в них], остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости ультраосновных расплавов, и прежде всего, по вязкости кимберлитовых расплавов при T , P параметрах земной коры и верхней мантии. В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения зависимости вязкости модельных кимберлитовых расплавов (степень деполимеризации - $100\text{NBO/T} = 313$) от давления в широком диапазоне температур 1300–1950 °С и давлений 100 МПа - 7.5 ГПа, в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов.

В качестве представительного состава базальтовых магм выбран средний состав базальта, полученный в работе [Le Maitre, 1976] на основе более чем 3500 анализов составов базальтов из практически всех регионов мира. Состав неизмененного гипабиссального кимберлита трубки Удачная – Восточная (Сибирская платформа, Якутия), [Kamenetsky et al. 2009] выбран в качестве представительного состава кимберлитовых магм (Таблица). А критерием сравнения являлась не концентрации главных породообразующих компонентов расплавов, а валовая основность таких расплавов, которая оказывает решающее влияние на их вязкость и численно определяется с помощью структурно – химического параметра (степень деполимеризации или коэффициент основности, $K = 100\text{NBO/T} = 58$ для базальтового расплава и $K = 313$ для кимберлитового расплава). Необходимый состав модельного карбонат содержащего кимберлитового расплава (силикат 82 + карбонат 18, масс. %, Таблица 1) был получен при плавлении исходной смеси порошков природных минералов ($\text{Ab}_{38}\text{Ca}_{16}\text{2}$, масс. %) в заваренных или открытых платиновых ампулах при $T = 1300$ °С и давлении CO_2 равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте (Таблица). Опыты проведены с использованием уникальной установки высокого газового давления [Persikov, Bukhtiyarov, 2002]. Время опытов составляло 3 час при $T = 1300$ °С и часовой выдержке при $T = 850$ °С для завершения субсолидусной реакции декарбонатизации [Персиков и др., 2012]. Концентрация карбонатной фазы в синтезированных кимберлитовых расплавах (18 масс. %) и, соответственно,

концентрация CO_3^{2-} (10.43 масс. %) определены на основе расчетов по упомянутой реакции декарбонизации, масс баланса в каждом опыте, а также анализа ИК и Раман - спектров закаленных расплавов (стекло)

Таблица 1. Химический состав (масс. %) и структурно-химические параметры (100NBO/T) кимберлитов, и модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов.

Компоненты	Кимберлит ¹	Кимберлит ²	Модельный кимберлитовый расплав ³	Базальт ⁴
SiO ₂	26.71	29.29	34.38	49.2
TiO ₂	1.25	1.27	-	1.84
Al ₂ O ₃	1.75	1.99	10.67	15.74
Fe ₂ O ₃	2.09	3.14	-	3.79
FeO	6.00	5.2	-	7.13
MnO	0.16	0.2	-	0.20
MgO	31.33	33.14	0.08	6.73
CaO	12.19	11.84	39.77	9.47
Na ₂ O	3.23	0.31	5.04	2.91
K ₂ O	1.33	1.01	-	1.1
P ₂ O ₅	0.49	0.44	-	0.35
SO ₃	0.48	0.17	-	-
H ₂ O (мол.)	-	0.84	-	0.95
OH ⁻ (кислота)	0.38	2.0	-	-
OH ⁻ (основание)	-	-	-	0.48
CO ₂	-	-	-	0.11
CO ₃ ²⁻	9.42	7.96	10.43	-
F	0.15	-	-	-
Cl	2.38	0.42	-	-
Сумма	99.26	99.06	100	100
100NBO/T	365	366	313	58.2

Примечание:

¹ - Средний состав кимберлита трубки Удачная – Восточная, Якутия, H₂O ≤ 1 масс.% [Kamenetsky et al. 2009].

² - Средний состав кимберлита трубки Удачная – Восточная, Якутия, H₂O ≥ 1 масс.% [Kamenetsky et al. 2009].

³ - модельный кимберлитовый расплав после плавления исходной смеси (Ab38Ca162, масс. %) при T = 1573 К и при давлении CO₂, равном 100 МПа, настоящая работа.

⁴ - Средний состав базальта [Le Maitre, 1976]

Гомогенные стекла, которые были получены по этой методике после изобарической закалки таких расплавов, были использованы для измерений их вязкости при умеренных и высоких давлениях. Новые экспериментальные данные по вязкости кимберлитовых расплавов

получены закалочным методом падающего шарика с использованием уникальных установок высокого давления: 1. радиационный вискозиметр высокого газового давления [Persikov, 1991]; 2. многопуансонный аппарат сверх высокого давления типа разрезная сфера “БАРС” [Sokol, Palyanov, 2008]. Отметим, что методика экспериментального определения вязкости модельных кимберлитовых расплавов при умеренных (100 МПа) и высоких (до 7.5 ГПа), давлениях подробно рассмотрена в нашей статье в этом номере журнала (см. Персиков и др. Температурная зависимость.....). А полученные результаты по зависимости вязкости модельных кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления представлены на рисунке 1.

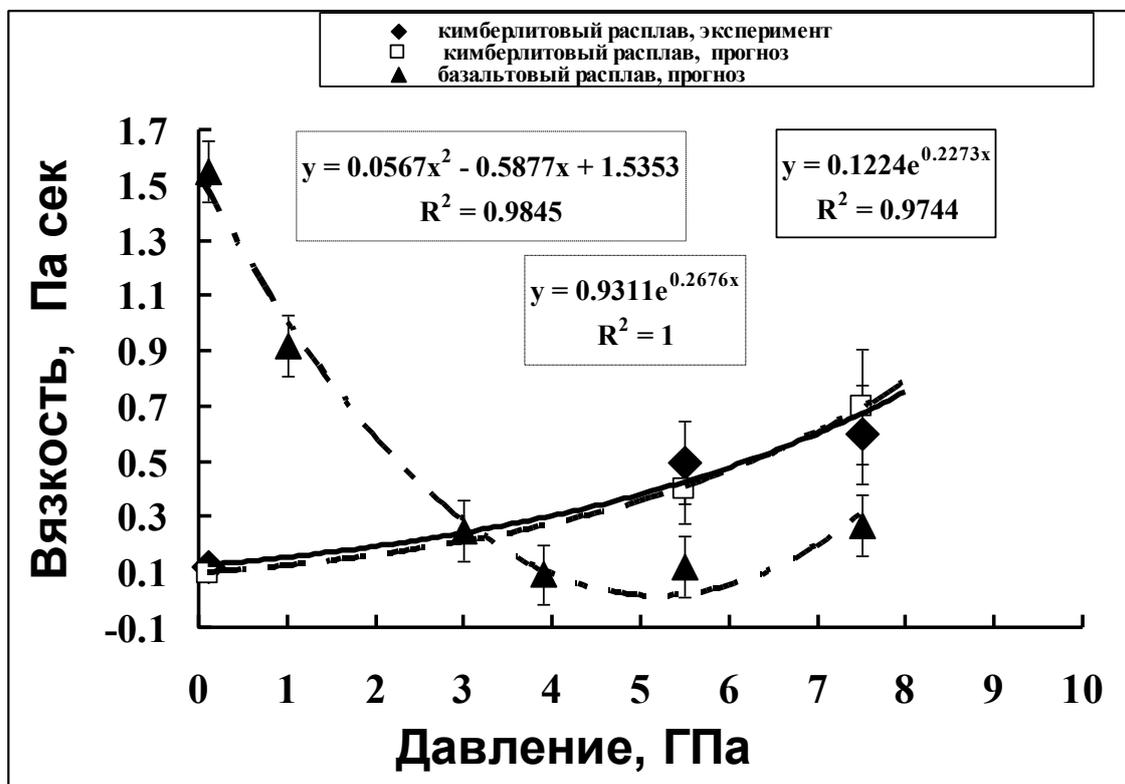


Рис. 1. Изотермические (1800 °С) зависимости вязкости кимберлитовых и базальтовых расплавов от давления (до 7.5 ГПа);

(погрешность экспериментальных и расчетных данных - ± 30 отн. % указана на диаграмме).

Из анализа представленных результатов следует, что вязкость модельных кимберлитовых расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях ($T = 1800$ °С) на более половины порядка величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа (Рис. 1). Новые экспериментальные данные по барической зависимости вязкости кимберлитовых расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с подобными прогнозными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены с использованием нашей структурно-химической модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [Persikov, Bukhtiyarov, 2009]. Показано впервые, что вязкость кимберлитовых расплавов при умеренном давлении ($P = 100$ МПа) на более чем один порядок величины меньше вязкости базальтовых расплавов при соизмеримых значениях температуры, а при высоких давлениях ($P = 5.5 - 7.5$ ГПа), происходит изменение барической зависимости вязкости этих расплавов, и вязкость модельных кимберлитовых расплавов, напротив, становится больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины. При этом зависимость вязкости базальтовых расплавов от давления в изотермических условиях ($T = 1800$ °С) имеет инверсионный характер с минимумом при $P \approx 4.5$ ГПа (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ - грант 15-05-01318) и частично гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054).

Литература

- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (2009). Структурно-химическая модель прогноза и расчетов вязкости магм и диффузии H₂O в них в широком диапазоне составов и T, P – параметров земной коры и верхней мантии. *Геология и Геофизика*, т. 50, № 12, с. 1393-1408.
- Персиков Э.С., П.Г. Бухтияров, А.Н. Некрасов, Г.В. Бондаренко (2012). Экспериментальное исследование плавления силикатно-карбонатных систем при высоких температурах и давлениях. Материалы XIII международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, «Наука», стр. 217-220.
- Kamenetsky, V.S. et al. (2009). How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Litos*. V. 112S, 334-346.
- Le Maitre, R.W. (1976). The Chemical Variability of some Common Igneous Rocks. *Journal of Petrology*, v. 17. Part 4, p. 589-637.
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G. (2002). Unique gas high pressure apparatus to study fluid - melts and fluid - solid - melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 kbars. *J. Conf. Abs.* V. 7. No 1. P. 85.
- Persikov E.S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications. In: *Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry*. L.L. Perchuk & I. Kushiro, eds., Springer-Verlag. New York. V. 9. P. 1-40.
- Reid J.E., Suzuki A., Funakoshi K.I., Terasaki H., Poe B.T., Rubie D.C., Ohtani E. (2003). The viscosity of CaMgSi₂O₆ liquid at pressures up to 13 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 139, p. 45-54.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N. (2008). Diamond formation in the system MgO-SiO₂- H₂O-C at 7.5 GPa and 1600°C. *Contrib. Mineral Petrol.* V. 121, 33-43.

High pressure effect on viscosity of model kimberlite and basaltic melts (experimental-theoretical study)

E.S. Persikov¹, P.G. Bukhtiyarov¹, A.G. Sokol², Yu. N. Palyanov²

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

²*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk*

Abstract. Experimental data on pressure dependences of viscosity of model kimberlite melts (silicate 82 + carbonate 18, wt. %, 100NBO/T = 313) have been obtained for the first time at the pressure range from 100 MPa to 7.5 GPa and in the temperature range 1300 °C – 1950 °C. It has been established that the viscosity of model kimberlite melts exponentially increases on about half order of magnitude with increasing pressures from 100 MPa to 7.5 GPa at the isothermal condition (1800 °C). It has been established for the first time that viscosity of model kimberlite melts at the moderate pressure (100 MPa) is lower on about one order of magnitude to compare with the viscosity of basaltic melts (100NBO/T = 58), but at high pressure range (5.5-7.5 GPa), on the contrary, is higher on about half order of magnitude at the same values of the temperatures.

Keywords: viscosity, pressure, kimberlite, basalt, temperature, method, model.

Сведения об авторах

Персиков Эдуард Сергеевич; д.г.-м.н., ст.н.с.; гл.н.с.; ИЭМ РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна 4; 8-906-768-89-68; persikov@iem.ac.ru

Бухтияров Павел Гаврилович; к.г.-м.н.; с.н.с.; ИЭМ РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна 4; 8-49652-49-687; pavel@iem.ac.ru

Сокол Александр Григорьевич; д.г.-м.н., ст.н.с.; в.н.с.; ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск. Пр. Акад. Коптюга 3; 8-383-330-4443; sokola@igm.nsc.ru

Пальянов Юрий Николаевич; д.г.-м.н., ст.н.с.; зав. лаб.; ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск. Пр. Акад. Коптюга 3; 8-383-330-7501; palyanov@igm.nsc.ru

УДК 536.71

Физико-химическое моделирование реакции разложения чароита при температурах 700–900 °С и давлении 1 кбар

Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, П.И. Дорогокупец¹

¹Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Аннотация. Методом физико-химического моделирования установлены продукты высокотемпературного разложения чароита. Моделирование реакции разложения чароита проводилось при температурах 700-900 °С и давлении 1 кбар с помощью ПК «Селектор». Полученные результаты согласуются с известными исследованиями чароита при отжиге и с серией экспериментов, направленных на изучение особенностей взаимодействия минерала с вмещающими породами, что способствует установлению термобарических условий чароитообразования.

Ключевые слова: чароит, волластонит, физико-химическое моделирование.

Чароит – уникальный минерал, обнаруженный на единственном в мире месторождении «Сиреневый камень», расположенном на границе Иркутской области и Якутии. Минерал имеет сложный химический состав, с общей формулой $(K, Sr, Ba, Mn)_{15-16}(Ca, Na)_{32}[(Si_{70}(O, OH)_{180})](OH, F)_4 \cdot nH_2O$, и чрезвычайно сложную структуру, которая была определена в работе [Rozhdestvenskaya et al., 2010]. Чароит относится к группе щелочных кальциевых силикатов с трубчатыми Si-O-радикалами. Главными химическими компонентами чароита являются K, Na, Ca, Si и H₂O, второстепенными – Ba, Sr и Mn, в следовых количествах отмечается присутствие Fe, Mg, Al, Ti, Zr и Th [Конев и др., 1996]. Исследования, посвященные тематике образования чароита, описанию механизма и условий этого процесса, ведутся в России с 70-х годов [Рогова и др., 1978; Воробьев и др., 1983; Бирюков и др., 1992; Конев и др., 1996; Vladykin, 2000; Бондаренко, Гвоздева, 2007; и др.], однако единого мнения о генезисе чароитовых пород не сложилось до сих пор. Ряд исследователей придерживается метасоматической гипотезы происхождения чароита в экзоконтактовом ореоле Маломурунского щелочного массива под воздействием флюидов богатых Sr, Ba, Mn, F, CO₂ и щелочами [Бирюков и др., 1992]. Другие исследователи высказывают магматическую гипотезу формирования чароита вследствие фракционирования щелочного расплава [Vladykin, 2000], либо рассматривают его генезис как комбинацию магматических и метасоматических процессов [Воробьев, 2008].

Экспериментальные исследования чароита, а также термобарогеохимическое изучение включений в чароитовых породах [А.А. Боровиков (ИГМ СО РАН), неопубликованные данные] не позволяют однозначно определить *P-T* условия чароитообразования. Согласно термическому анализу и термогравиметрической кривой температура реакции дегидратации чароита находится в пределе 210–480 °С [Matesanz et al., 2008; Földvári, 2011], а потеря массы в течение реакции составляет порядка 5%. Столь широкий температурный интервал объясняется многокомпонентным химическим составом исследуемой системы, на что указывает и расчет стехиометрического фактора реакции дегидратации ($f \sim 20$) [Földvári, 2011]. Недавняя серия экспериментов, направленная на изучение особенностей взаимодействия чароита с вмещающими породами (лампрофир) в интервале температур 500–800 °С с добавлением 10% раствора щелочей [Марчук, Медведев, 2014; Медведев и др., 2015], показала, что при температурах порядка 700–800 °С происходит перекристаллизация чароита с образованием волластонита и реакционной полиминеральной зоны. Микронзондовым анализом сложный состав полиминеральной зоны определить не удалось. Проведенные исследования [Марчук, Медведев, 2014] также не подтвердили образование силикатного расплава, который был диагностирован в изотермоизобарических условиях при температуре 550 °С и давлении 1 кбар в работе [Воробьев, 2008]. Образование волластонита при отжиге чароита было установлено ранее в работе [Janeczek, 1991]. Методом высокотемпературного рентгеновского анализа при температуре 1000 °С, в результате распада структуры чароита при 970 °С, была зафиксирована единственная кристаллическая фаза – волластонит. Новая серия экспериментов [В.Я. Медведев

(ИЗК СО РАН), неопубликованные данные] обнаруживает образование волластонита при нагревании чароита (порошок, р/ф анализ: чароит с примесью микроклина) от температуры 850 °С. С ростом температуры наблюдается последовательное увеличение содержания фазы волластонита (при $T = 850$ °С: чароит – 90%, волластонит – 10%, при $T = 900$ °С: чароит – 80%, волластонит – 20%).

Сосуществующие с волластонитом минеральные фазы, образующиеся при отжиге чароита, могут быть определены методом физико-химического моделирования. Для этого с помощью ПК «Селектор» нами была рассчитана модель высокотемпературного разложения чароита в интервале температур от 700 до 900 °С и давлении 1 кбар. Расчеты выполнены на основе 16-ти компонентной модельной системы (K, Na, Ca, Fe, Al, Si, Ti, Mn, Sr, Ba, P, F, Cl, S, O, H), состоящей из 116 потенциально возможных фаз, включая твердые фазы (минералы), газ и водный раствор. Термодинамика для минералов и простых веществ моделировалась из базы данных [Holland, Powell, 2011] и справочника [Yokokawa, 1988]. Газовая фаза основана на данных из работы [Reid et al., 1977]. Фаза водного раствора составлена по данным электронной базы SUPCRT98.

В качестве исходных компонентов в модели принимался химический состав чароита из публикаций [Matesanz et al., 2008], [Rozhdestvenskaya et al., 2010] и [Wang et al., 2014] (табл. 1). К составу чароита добавлялось избыточное количество H_2O (55.51 моль), что обеспечивало постоянное присутствие жидкой фазы, а также небольшое количество CO_2 (0.01 моль), что создавало условия для возможности формирования карбонатов.

Таблица 1. Химический состав чароита (вес. %)

Компонент	1	2	3
SiO ₂	58.5	57.31	58.94
TiO ₂	0.02	0.02	0.138
Al ₂ O ₃	0.03	0.01	-
Fe ₂ O ₃	0.14	-	-
FeO	-	0.02	0.01
MnO	0.1	0.35	0.232
CaO	21.9	21.01	21.12
SrO	-	1.43	0.64
BaO	2.53	0.65	3.22
Na ₂ O	2.26	2.29	2.62
K ₂ O	10.01	8.35	9.48
P ₂ O ₅	0.03	-	-
F	0.33	0.53	0.49
Cl ₂	0.02	-	-
H ₂ O	4.13	8.03	3.09

Примечание: 1 – [Matesanz et al., 2008], 2 – [Rozhdestvenskaya et al., 2010], 3 – средний состав по 5 анализам из работы [Wang et al., 2014].

Расчеты показали (табл. 2, рис. 1), что из состава чароита при температурах 700–900 °С и давлении 1 кбар образуется следующий парагенезис: волластонит (~ 40 мол. %), кварц (~ 57 мол. %), родонит (менее 0.6 мол. %), небольшое количество эгирина (до 0.2 мол. %) и микроклина (до 0.1 мол. %), в незначительных количествах могут присутствовать оксид марганца, карбонат и гидроксид бария, BaTiO₃ и SrSiO₃ (в сумме до 3 мол. %). Волластонит, содержание которого в результате реакции разложения чароита составляет порядка 40 мол. % (рис. 1), является устойчивой минеральной фазой на всем температурном интервале, что согласуется с экспериментами по отжигу чароита. Согласно данным [Медведев и др., 2015] при изучении особенностей взаимодействия чароита с ксенолитами лампрофиров в реакционной зоне помимо волластонита были обнаружены следы микроклина и обособление щелочных фаз различного состава. Это также согласуется с полученными нами результатами, за исключением химического состава чароита из работы [Wang et al., 2014], в котором отсутствует Al₂O₃, в результате чего образование микроклина не было выявлено.

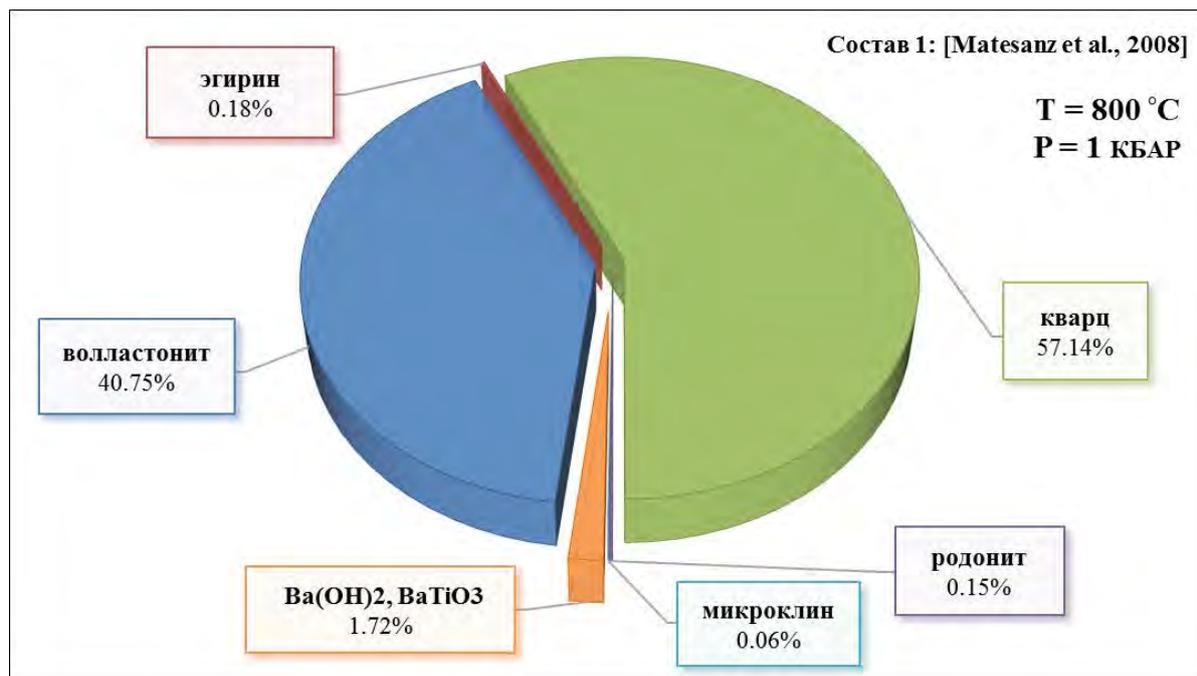


Рис. 1. Продукты разложения чароита (мол. %) при температуре 800 °C и давлении 1 кбар, полученные при физико-химическом моделировании с помощью ПК «Селектор». Химический состав чароита взят из работы [Matesanz et al., 2008].

Таблица 2. Продукты высокотемпературного разложения чароита (мол. кол-во)

Минеральные фазы	Температура, °C								
	700	800	900	700	800	900	700	800	900
	1			2			3		
Кварц (SiO ₂)	0.4942	0.5476	0.555	0.4837	0.5343	0.5408	0.5122	0.564	0.5715
Волластонит (CaSiO ₃)	0.3905	0.3905	0.3905	0.3746	0.3746	0.3746	0.3766	0.3766	0.3766
Эгирин (NaFeSi ₂ O ₆)	0.0017	0.0017	0.0017	0.0003	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001
Микроклин (KAlSi ₃ O ₈)	0.0006	0.0006	0.0006	0.0002	0.0002	0.0002	-	-	-
Родонит (MnSiO ₃)	-	0.0014	0.0014	-	0.0049	0.0049	-	0.0032	0.0032
Биксбит (Mn ₂ O ₃)	0.0007	-	-	0.0025	-	-	0.0016	-	-
BaCO ₃	0.0008	-	-	0.004	-	-	0.0008	-	-
Ba(OH) ₂	0.0154	0.0162	0.0162	-	0.004	0.004	0.0184	0.0193	0.0193
BaTiO ₃	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0017	0.0017	0.0017
SrSiO ₃	-	-	-	0.0138	0.0138	0.0138	0.0062	0.0062	0.0062

Таким образом, проведенное физико-химическое моделирование показало, что волластонит и кварц в сумме составляют до 97 мол. % от всей массы чароита при его высокотемпературном разложении. Щелочи преимущественно распределяются в раствор и в небольшом количестве фиксируются в эгирине и микроклине. Марганец, стронций и барий формируют собственные фазы, количество которых незначительно и возможно было бы ещё меньше, если бы модель учитывала более сложные схемы изоморфизма в минералах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Байкал 14-45-04108.

Литература

- Бирюков В.М., Бердников Н.В. 1992. О парагенетической связи чароитовой минерализации с щелочным метасоматозом. *Записки ВМО*. Т. 121. № 6. С. 59–76.
- Бондаренко Н.В., Гвоздева И.А. 2007. Геолого-структурная позиция месторождения чароита «Сиреневый камень». *Геология и разведка*. № 1. С. 27–30.
- Воробьев В.И., Малышонок Ю.В., Алексеев Ю.А. 1983. О генезисе чароита. *Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов*. С. 72–91.
- Воробьев Е.И. 2008. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 140 с.
- Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. 1996. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 221 с.
- Марчук М.В., Медведев В.Я. 2014. Экспериментальное исследование взаимодействия чароита с вмещающими породами Мурунского массива. *Тез. док. VII Сибирской научно-практической конф.* С. 107–108.
- Медведев В.Я., Иванова Л.А., Марчук М.В., Ушаповская З.Ф. 2015. Экспериментальное исследование взаимодействия чароита с лампрофиром. *Тез. док. ВЕСЭМПГ-2015*. С. 66.
- Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. 1978. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. *Записки ВМО*. Т. 107. № 1. С. 94–100.
- Földvári M. 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. V. 213. 180 p.
- Janeczek J. Thermal decomposition of charoite. 1991. *Mineralogia Polonica*. V. 22. No. 2. P. 21–27.
- Holland T.J.B., Powell R. 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Metamorphic Geology*. V. 29. No. 3. P. 333–383.
- Matesanz E., Garcia-Guinea J., Crespo-Feo E., Lopez-Arce P., Valle-Fuentes F., Correcher V. 2008. The high-temperature behavior of charoite. *Canadian Mineralogist*. V. 46. P. 1207–1213.
- Reid R., Prausnitz J., Sherwood T. 1977. The properties of gases and liquids. McGrawHill Book Company, New York, 3d edition. 592 p.
- Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A. and Weirich T. 2010. The structure of charoite, $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-16}(Ca,Na)_{32}[(Si_{70}(O,OH)_{180})](OH,F)_{4.0} \cdot nH_2O$, solved by conventional and automated electron diffraction. *Mineralogical Magazine*. V. 74. No 1. P. 159–177.
- Vladykin N.V. 2000. The Malyi Murun volcano-plutonic complex: an example of differentiated mantle magmas of lamproitic type. *Geochemistry International*. V. 38. (Suppl. 1). P. S73–S83.
- Wang Y., He H., Ivanov A.V., Zhu R., Lo C. 2014. Age and origin of charoitite, Malyi Murun massif, Siberia, Russia. *International Geology Review*. V. 56. No 8. P. 1007–1019.
- Yokokawa H. 1988. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the national chemical laboratory for industry*. V. 83. P. 27–118.

Physicochemical modeling of reaction of decomposition of charoite at temperatures of 700–900 °C and a pressure of 1 kbar

T.S. Sokolova, B.S. Danilov, P.I. Dorogokupets¹

¹*Institute of the Earth crust SB RAS, Irkutsk*

Abstract. The products of high-temperature decomposition of charoite determined by method of physicochemical modeling. Simulation of reaction of decomposition of charoite conducted at temperatures of 700–900 °C and a pressure of 1 kbar using PC Selektor. These results are consistent with the known studies of thermal annealing of charoite and with a series of experiments aimed at the study of the interaction of the mineral with the host rocks that contributes to the establishment of thermobaric conditions of charoite formation.

Keywords: *charoite, wollastonite, physicochemical modeling.*

Сведения об авторах

Соколова Татьяна Сергеевна, канд. геол.-мин. наук, мл. научн. сотр., Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, 8(3952) 511 680, sokolovats@crust.irk.ru

Данилов Борис Станиславович, канд. геол.-мин. наук, научн. сотр., Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, 8(3952) 511 680, boris@crust.irk.ru

Дорогокупец Петр Иванович, докт. геол.-мин. наук, зав. лаб., Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, 8(3952) 511 680, dor@crust.irk.ru

УДК 550.4

Критический анализ применения амфиболовых геобарометров к различным магматическим объектам

О.Ю. Шапошникова, А.Г. Симакин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. В последнее время было предложено несколько новых моно-амфиболовых геобарометров [Ridolfi, 2012; Krawczynski et al., 2012]. Наибольшее применение получил геосенсор Ridolfi [2012], основанный на чисто эмпирической калибровке по несортированным по достоверности экспериментальным данным. Нами предложен альтернативный амфиболовый геобарометр, основанный на представлениях о кристаллохимии амфибола и структуре алюмосиликатного расплава [Simakin et al., 2012]. В основе его лег расчет максимально возможного содержания октаэдрического алюминия (при приближении содержания остальных многозарядных катионов к нулю) для амфиболов, выросших из базальтов, андезито-базальтов и высокомагнезиальных андезитов при различных давлениях от 2 до 16 кбар по экспериментальным данным. Оценки давления по нашему геобарометру для магматических амфиболов Пекульнейского массива (Чукотка) составили 12 кбар при наиболее вероятной оценке по метаморфическим парагенезисам вмещающих пород 11 кбар [Базылев, 2013]. В то же время по Krawczynski [2012] оно составляет 0.1 – 21.5 кбар, а по Ridolfi [2012] 9.5 – 45.8 Кбар. Наша оценка давления для кортландитов никеленосного массива Шануч (Камчатка) составляет 9 кбар, что близко к независимым оценкам по флюидным включениям и вмещающим метаморфическим породам $P=8$ кбар. В тоже время оценка по Ridolfi [2012] далека от реальности $P=16.1 - 33.6$, что следует учитывать при попытках (например, Almeev et al., 2013) использовать этот геобарометр на практике.

Ключевые слова: амфибол, геобарометр, андезит, давление.

В результате экспериментального изучения кристаллизация амфиболов из водонасыщенного высокомагнезиального андезита (вулкан Шивелуч, Камчатка) при давлениях 2, 3 и 5 кбар, был получен принципиально новый геобарометр [Simakin et al., 2012]. Полученный барометр откалиброван для диапазона давлений 2–12 кбар для андезитовых и базальтовых составов магм. Надежность и достоверность правильности нового геобарометра была проиллюстрировано на примере природных объектов, для которых существуют независимые оценки давления: амфиболитизированных ксенолитов Диш Хилл (Калифорния), ультрамафитов Камчатки и Чукотки. Для всех случаев оценки давления оказались сопоставимы с оценками дупироксеновым гео-термобарометром. [Putirka 2008]. Всесторонне описанные выше магматические объекты с независимыми оценками давления дают возможность сопоставить по точности наш геобарометр с наиболее известными опубликованными в последнее время амфиболовыми геобарометрами. Для сравнения мы выбрали амфиболовые геосенсоры Ridolfi [Ridolfi et al., 2010; 2012] и Krawczynski (Krawczynski et al., 2012).

Наибольшее применение получил геосенсор Ridolfi [2012], основанный на чисто эмпирической калибровке по несортированным по достоверности экспериментальным данным. При этом ранее авторами данного геобарометра была предложена первая версия [Ridolfi et al., 2010]. В первой версии в качестве параметра состава использовалось лишь общее содержание алюминия. Во второй версии учитывалось распределение катионов по кристаллохимическим позициям. При этом автор не отдал предпочтения ни одной из версий, которые в настоящее время используются одновременно [Kiss et al., 2013]. Krawczynski и др. [2012] предложили оценивать давление по росту магнезиальности с учетом летучести кислорода. В основе их подхода лежит рост ликвидусной температуры амфибола с ростом давления. Для большинства темноцветных минералов магнезиальные миналы являются высокотемпературными, однако кристаллохимия амфибола сложнее, чем, например, оливина и магний распределяется по двум позициям (M1 и M2). А главное, что железо входит как Fe^{2+} и Fe^{3+} . Нами предложен альтернативный амфиболовый геобарометр, основанный на представлениях о кристаллохимии амфибола и структуре алюмосиликатного расплава [Simakin et al., 2012]. В основе его оценка предельного (максимально возможного) содержания октаэдрического алюминия по серии

составов кристаллов, выросших из базальтов, андезито-базальтов и высокомагнезиальных андезитов. Содержание катионного с координационным числом 5 и 6 алюминия в расплаве (в отличие от тетраэдрически координированного, включенного в алюмокремнивые группировки) растет с давлением. Пропорционально содержанию в расплаве предельное содержание октаэдрически координированного алюминия растет и в амфиболе. Предельное содержание находится с поправкой на изоморфизм высоко-зарядных катионов: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} .

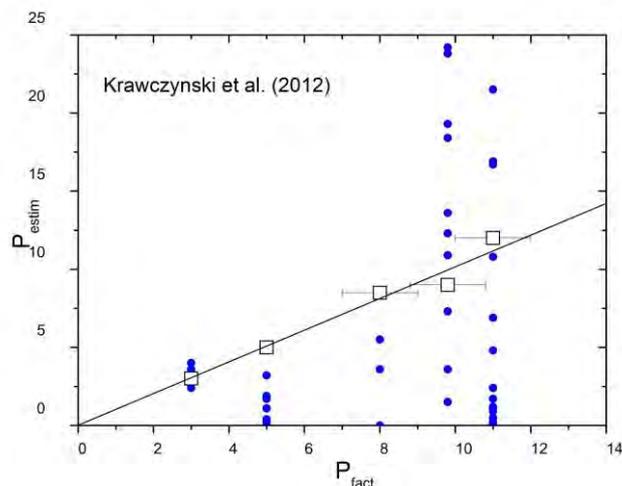


Рис. 1. Тестирование модели Krawczynski et al. [2012]: ордината - модельная оценка давления (P_{estim}), абсцисса – независимая оценка давления (P_{fact}).

$P_{fact} = 3$ и 5 – кбар наши экспериментальные данные; 8 кбар - Камчатка; 9.8 кбар – Dish Hill; 11 кбар – Чукотка. Для последних трех значений указан порядок ошибки (± 1 кбар).

На рисунке 1 нанесены значения давления по амфиболовому барометру [Krawczynski et al., 2012] как функция независимой согласованной оценки давления для различных магматических объектов. Этот барометр хорошо воспроизводит по составу наших экспериментальных амфиболов давление 3 кбар (точное значение, заданное в эксперименте). Для наших экспериментальных данных при 5 Кбар наивысшие оценки приближаются к заданным. Для природных объектов разброс значений недопустимо велик. Так для Пекульнейского комплекса (Чукотка) P_{estim} составляет от 0.1 кбар до 21.5 при наиболее вероятном значении 11 кбар. Для сравнения на Рис. 1 нанесены наши оценки, которые для природных объектов достаточно близки к наиболее вероятным независимым значениям.

На рисунке 2 (а,б) представлен анализ оценок давления по геобарометрам Ridolfi [2010, 2012] для тех же природных и экспериментальных данных. Как видно, давление для 3 кбар (наши эксперименты) хорошо воспроизводится обоими геобарометрами. Наши экспериментальные данные при $P = 5$ Кбар и данные по амфиболом кортландитов никеленосного массива Шануч (Камчатка) оказалось невозможным интерпретировать при помощи ранней модели [Ridolfi et al., 2010]. Оценка давления для магматических амфиболов Пекульнейского массива (Чукотка) составила по Ridolfi [2010] 7.7 кбар, что несколько занижено по сравнению с независимой оценкой 11 Кбар. По второй модели [Ridolfi et al., 2012] разброс значений составляет от 9.5 до 45.8 Кбар. Оценка давления для кортландитов никеленосного массива Шануч (Камчатка) по Ridolfi [2012] составляет $P = 16.1 - 33.6$, что много больше согласованного значения (см. выше) 8 Кбар.

Примеры применения барометров Ridolfi вызывают сомнения в достоверности оценок. Что означают точки строго по линиям (рис. 3а)? Температура падала по мере подъема магмы? И кристаллы появлялись строго равномерно с постоянной скоростью? Как это возможно? Скорее можно ожидать группирование значений давления по нескольким уровням, отвечающим глубинам промежуточных магматических камер. Все «высокобарные» амфиболы недостоверны (см. Рис. 2). А линии точек скорее отвечают артефакту – авто-корреляции заложенной в линейных регрессиях P и T по составу.

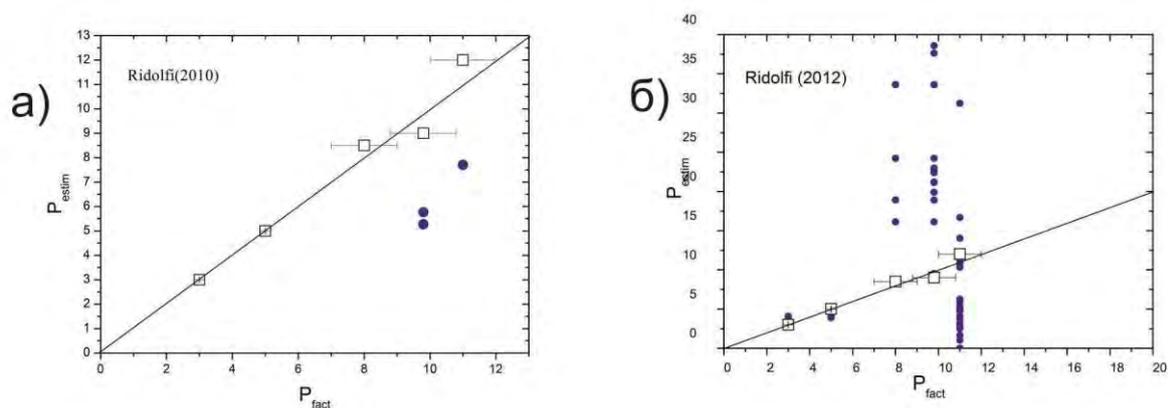


Рис. 2. Тестирование модели Ridolfi: а) Ridolfi [2010], б) Ridolfi [2012], (обозначения такие же, как на рис 1.)

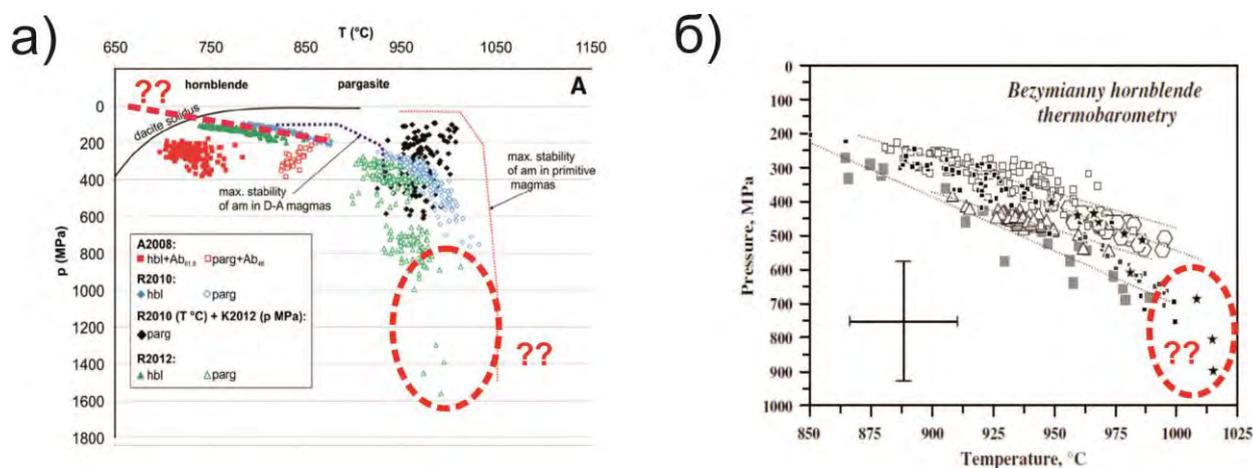


Рис. 3. Пример применения геобарометров Ridolfi в работах: (а) Kiss [Kiss et al., 2012] и (б) Almeev [Almeev et al., 2013].

По результатам проверки все протестированные барометры относительно неплохо воспроизводят наши экспериментальные данные при 3 Кбар, некоторые при 5 кбар. Отклонения оценок давления по составам природных амфиболов от согласованных независимых оценок составляет до 300%, в то время как ошибка нашего геобарометра для амфибола из основных магм в пределах 10-20%. Представляется, что заявленная точность моделей [Krawczynski et al., 2012; Ridolfi et al., 2010, 2012] значительно завышена, что следует учитывать при попытках (например, Almeev et al., 2013; Kiss et al., 2013) использовать их на практике.

Литература

- Almeev R., Kimura J., Ariskin A., Ozerov A.Yu. (2013). Decoding crystal fractionation in calc-alkaline magmas from the Bezymianny Volcano (Kamchatka, Russia) using mineral and bulk rock compositions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 263, 141–171.
- Kiss B., Harangi S., Ntaflos T., Mason P., E. Pal-Molnar (2014). Amphibole perspective to unravel pre-eruptive processes and conditions in volcanic plumbing systems beneath intermediate arc volcanoes: a case study from Ciomadul volcano (SE Carpathians). *Contrib Mineral Petrol* (2014) 167:986.
- Krawczynski M.J., Grove T.L., Behrens H. Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H₂O content, and oxygen fugacity // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2012. V. 164. P. 317–339.

- Putirka, K. (2008). Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. In: K. Putirka, F. Tepley, (Eds.), Minerals, Inclusions and Volcanic Processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 69, 61-120.
- Ridolfi F, Renzulli A. (2012) Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1,130°C and 2.2 GPa. Contrib Mineral Petrol 163(5):877–895.
- Ridolfi F., Renzulli A., Puerini M. (2010). Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160, 45-66.
- Simakin A., Zakrevskaya O., Salova T. (2012) Novel Amphibole Geobarometer with Application to Mafic Xenoliths. Earth Science Research, 1(2):82–97.
- Базылев Б.А., Леднева Г.В., Кононкова Н.Н., Ишиватары А. (2013). Высокобарические ультрамафиты в нижнекоровых породах пекульнейского комплекса, Центральная Чукотка. 1. Петрография и минералогия. Петрология, том 21, № 3, с. 247–276.

Critical analysis of application of the amphibole geobarometers to various magmatic objects

O.Ju. Shaposhnikova, A.G. Simakin

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Recently, it was proposed several new mono-amphibole geobarometers [Ridolfi F., Renzulli A 2012; Krawczynski et al, 2012]. Geosensor by Ridolfi [2012] became the most popular. It based on the exceptionally empirical calibration of unsorted reliability of experimental data. We have proposed an alternative amphibole geobarometer based on the amphibole crystallochemistry and structure and the model of aluminosilicate melt [Simakin et al., 2012]. Our geobarometer is based on the method to estimate asymptotic content of the octahedral aluminum (at the zero limit of the other high valence cations) for the amphiboles grown from the basalts, andesite-basalts and high magnesium andesites in the pressure range 2-16 kbar by published and our experimental data. Our geobarometer estimate of the pressure by magmatic amphibole for Pekulneyski complex (Chukotka) is 12 kbar with the best assessment of pressure for host rocks metamorphic assemblage of 11 kbar [Bazylev 2013]. At the same time Krawczynski [2012] method yeilds 0.1 – 21.5 kbar and Ridolfi [2012] one - 9.5 – 45.8 kbar for the same amphiboles. Our assessment of pressure for cortlandites from Ni-bearing complex Shanuch (Kamchatka) is 9 kbar, which is close to the independent estimates of fluid inclusions and host metamorphic rocks of P = 8 kbar. At the same time evaluation of Ridolfi (2012) is far from the reality of P = 16.1 - 33.6, which should be considered when trying to use this geobarometer in practice.

Keywords: amphibole, geobarometer, andesite, pressure.

Сведения об авторах

Шапошникова Ольга Юрьевна, Институт Экспериментальной минералогии РАН, МО, 142432, г.Черноголовка, ул. академика Осипяна, д.4. (903) 6755888, zakrev@iem.ac.ru

Симакин Александр Геннадьевич, д.ф.-м.н., Институт Экспериментальной минералогии РАН, 142432, г.Черноголовка, ул. академика. Осипяна, д.4, simakin@iem.ac.ru

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД–РАСПЛАВ–КРИСТАЛЛ

УДК 550.4.02

Фазовые соотношения и геохимия ультравысокобарного *Grt*-содержащего карбонатита (УНРС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия

Н.С.Горбачев¹, Э. Равна², А.В. Костюк¹, А.Н. Некрасов¹, К. Куллеруд²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

²Университет Тромсе, Норвегия

Аннотация. Изучены фазовые соотношения и геохимия ультравысокобарного *Grt*-содержащего карбонатита (УНРС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия. Матрица УНРС представлена карбонатом кальцит-доломитового состава с включениями *Grt* (до 15-20 %). Выделено три генерации граната. Реликты первичных гранатов обеднены (<10⁻² мас.%) PЗЭ. *Grt* 2-3 генераций аномально обогащены (до 4-8 мас.%), а карбонаты – обеднены легкими PЗЭ. Распределение PЗЭ между *Grt* и карбонатом свидетельствуют об отсутствии равновесия между *Grt* и карбонатитовым расплавом.

Ключевые слова: карбонатиты, фазовые соотношения, геохимия, Балтийский щит, Норвегия.

Дайки палеозойских (~452 млн. лет) высокобарных гранат-содержащих карбонатитов (УНРС) совместно с карбонат-биотитовыми пироксенитами и эклогитами локализованы в каледонидах метаморфического покрова Тромсе, сложенного силикатно-карбонатными породами [Gee, et al., 2008]. УНРС относятся к числу редких представителей карбонатитовой магмы, внедрившихся в верхние горизонты земной коры, содержащие высокобарные реликтовые минералы мантийных пород. Исследованы фазовый состав УНРС и продуктов его плавления (микрозонд), их геохимия (микрозонд, ICP MS) и особенности фазовых соотношений при плавлении в «сухих» условиях и с H₂O+CO₂ флюидом при *P* = 4ГПа, в интервале *T* = 950-1400°C.

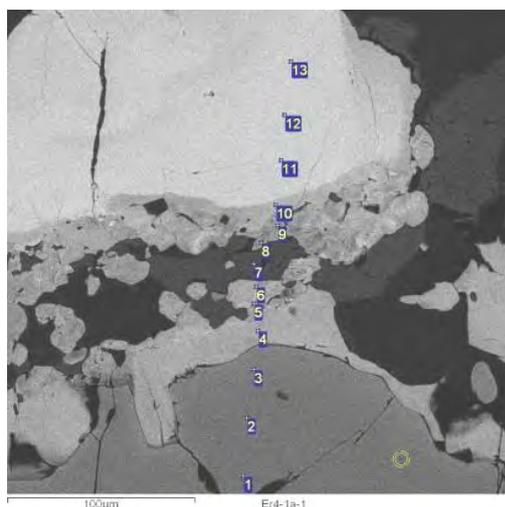
Образцы УНРС были отобраны в ходе полевых работ и научных командировок, изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенный детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE в ИЭМ РАН. Микроэлементы определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка. Учитывая, что УНРС содержат до 20 % граната, карбонатная (Cb) и силикатная (Si), существенно *Grt* состава, компоненты предварительно разделялись химическими методами и анализировались методом ICP MS отдельно. Предварительно Cb переводились в раствор путем обработки порошка УНРС 1 N раствором HCl. Образующийся на фильтре после фильтрования нерастворимый остаток растворяли в смеси кислот HCl, H₂SO₄, HF. Полученные растворы анализировались, результаты анализа характеризовали концентрацию микроэлементов в Cb и *Grt* УНРС. Концентрация SiO₂ в Cb (<n10⁻² мас.%) свидетельствует о низкой растворимости *Grt* в растворе HCl в ходе процедуры отделения Cb от УНРС. Расчет баланса Si между УНРС и Cb (при допущении, что источником Si в Cb служил *Grt*), показывает, что доля растворенного *Grt* не превышает сотых долей %.

Фазовые соотношения. Матрица УНРС представлена карбонатом кальцит-доломитового состава с включениями граната (до 15-20 %) и акцессорных минералов (<1 %) - апатита, сфена, ильменита, рутила. По структурным соотношениям и химизму выделено три генерации граната (рис. 1, табл. 1). По соотношению CaO-Cr₂O₃ [Соболев, 1974] *Grt* относятся к эклогитовому типу.

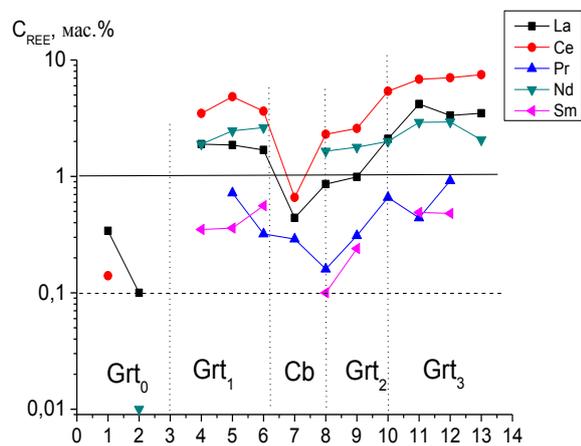
Таблица 1. Представительный химический состав (мас.% оксидов) Grt и Cb (микронзонд) и УНРС (данные Э. Равна).

	Dol	Cal	Grt ₀	Grt ₁	Grt ₂	Grt ₃	УНРС
SiO ₂	0.13	-	39.83	35.58	35.99	34.74	15.48
TiO ₂	0.21	0.09	-	0.14	0.17	-	0.69
Al ₂ O ₃	0.16	0.06	21.92	22.48	22.47	22.03	5.16
FeO	6.82	2.10	25.29	9.75	9.13	8.93	1.44
MnO	0.13	0.34	0.31	-	-	0.02	-
MgO	16.50	1.79	5.04	0.77	0.96	1.69	5.65
CaO	28.97	49.14	10.49	19.17	17.63	15.95	35.36
Na ₂ O	0.21	-	0.22	-	0.13	0.04	2.18
K ₂ O	-	-	-	-	-	0.18	1.51
Cr ₂ O ₃	0.10	-	-	-	0.07	0.07	-
SrO	0.31	0.74	0.40	1.40	1.27	1.05	-
Y ₂ O ₃	0.27	0.37	0.09	0.43	0.51	0.29	-
La ₂ O ₃	0.45	0.45	-	1.67	1.82	4.06	-
Ce ₂ O ₃	0.01	0.07	-	4.63	4.98	7.41	-
Pr ₂ O ₃	-	0.02	-	0.33	0.77	0.54	-
Nd ₂ O ₃	0.05	-	-	2.11	2.57	2.81	-
Sm ₂ O ₃	0.04	-	-	0.35	0.11	-	-
Сумма	54.36	55.18	103.60	98.82	98.52	99.81	67.47

Реликты ранних гранатов Grt₀ состава $\text{gr}_{15}\text{-gro}_{25}\text{-alm}_{60}$ слагают ядро зональных гранатов. Они обеднены редкоземельными элементами (REE), концентрации $C_{\text{REE}} < 10^{-2}$ мас.%. Реакционные гранаты второй и третьей генерации Grt₁ и Grt₂ состава $\text{gr}_{5}\text{-gro}_{65}\text{-alm}_{30}$ образуют каймы вокруг протовыделений первичного граната. Grt₁ аномально обогащены (до 4-8 мас.%) легкими редкими землями (ЛРЗЭ). Гранаты четвертой генерации Grt₃ образуют самостоятельные выделения в карбонатной матрице. По составу Grt₃ сходны с реакционными гранатами Grt₁. Как и Grt₁ они характеризуются высокими содержаниями (4-6 мас.%) ЛРЗЭ (табл. 2, рис.1).



а)



б)

Рис. 1. УНРС Тромсе: а) – BSE микрофотография карбонатита. Зональный гранат в карбонатной матрице Cal-Dol состава; б) распределение LREE по профилю точки 1-13.

Геохимия. Содержания и отношения редких (РЭ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов в Cb и Si компонентах УНРС приведены на рис 2 и 3.

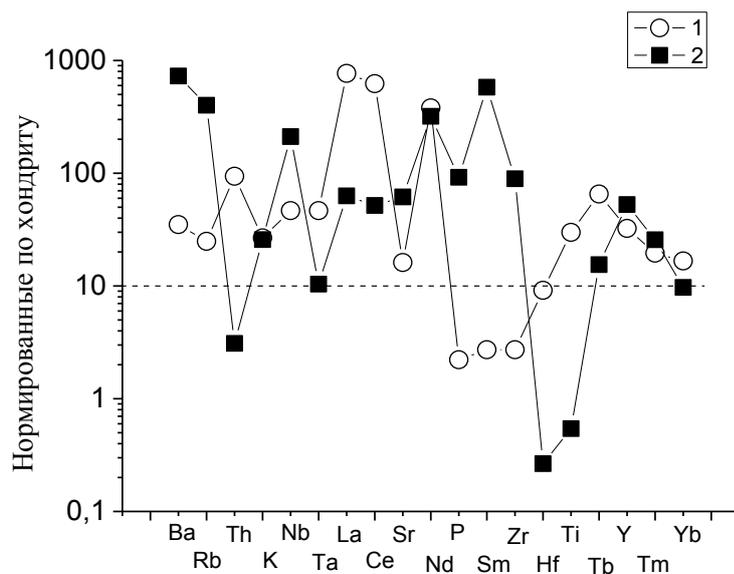


Рис. 2. Нормированные по хондриту [McDonough, Sun, 1995] концентрации РЭ и РЗЭ в силикатной (1) и карбонатной (2) компонентах УНРС.

Из приведенных на рис. 2. и 3 данных видно, что Сb и Si компоненты УНРС различаются по концентрациям РЭ и РЗЭ. По сравнению с Si, Сb обогащены Ba, Rb, Nb, Sr, P, Zr, обеднены Hf, Ti, Th, Ta. Существенно различаются они по концентрациям и тренду РЗЭ (рис. 3).

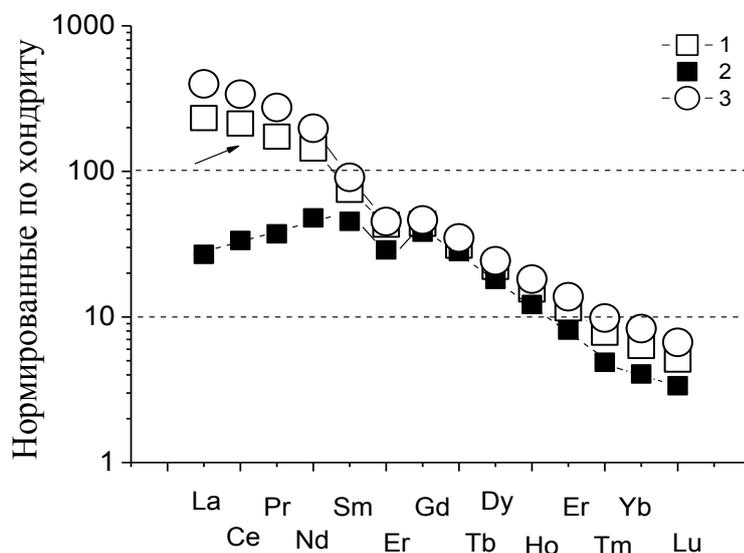


Рис. 3. Нормированные по хондриту [McDonough, Sun, 1995] концентрации РЗЭ в карбонатите УНРС (1), карбонатной (2) и силикатной (3) компонентах.

В Si компоненте нормированные по хондриту концентрации РЗЭ характеризуются отрицательным трендом, уменьшаясь от ~500 у La до ~40 у Eu-Gd, далее, после небольшого излома у Eu-Gd с РЗЭ уменьшаются до ~8 у Lu. В Сb компоненте от La до Sm наблюдается положительный тренд с РЗЭ, возрастая от ~25 у La до ~50 у Sm, затем, после небольшого минимума у Eu, наблюдается инверсия распределения с РЗЭ со сменой положительно тренда на отрицательный. Начиная с Gd и до Lu с РЗЭ уменьшаются от ~30 до ~4.

На рис. 4 приведены отношения РЭ между Si и Сb компонентами УНРС, которые подчеркивают различия в распределении РЗЭ между ними.

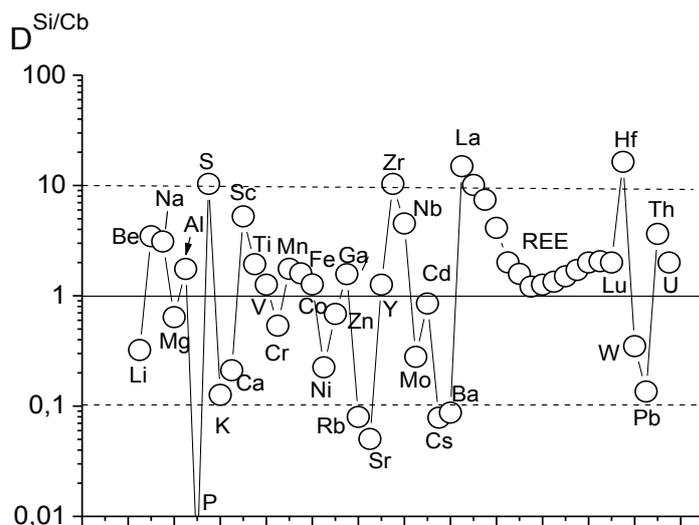


Рис. 4. Распределение микроэлементов между Si и Cb компонентами УНРС Тромсе.

На рис.5 приведены отношения ПЗЭ между Si и Cb между Si и Cb компонентами УНРС и для сравнения – экспериментальные коэффициенты распределения ПЗЭ $D_{Si/CbL}$ между *Grt* и карбонатитовым расплавом *CbL*.

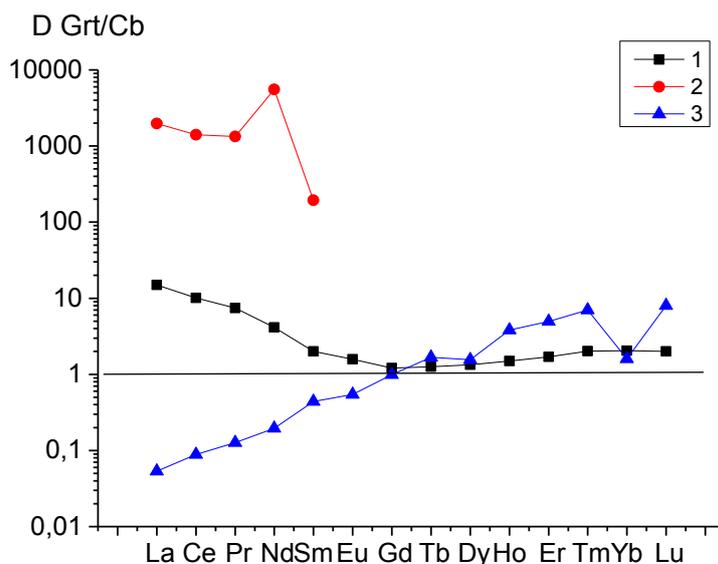


Рис. 5. Распределение ПЗЭ между Si и Cb компонентами УНРС ($D_{Si/Cb}$): 1) отношение Si/Cb; 2) отношение Si/Cb, где Si- концентрация ПЗЭ в Grt_2 , обогащенной ЛРЗЭ части *Grt* и Cb; 3) коэффициент распределения D_{PZE} между *Grt* и карбонатным расплавом *CbL* (наши экспериментальные данные при $T = 1250^\circ\text{C}$, $P = 4 \text{ ГПа}$ [Gorbachev, 2014]).

Как видно из рис. 5, $D_{Si/Cb}$ в УНРС отличаются от экспериментальных $D_{Grt/CbL}$. В УНРС зависимость $D_{Si/Cb}$ имеет экстремальный характер с минимумом в области Gd, уменьшаясь от ~ 20 у La до $\sim 1-2$ у Gd, постепенно увеличиваясь до ~ 3 у Lu. По экспериментальным данным в ряду ПЗЭ $D_{Grt/CbL}$ увеличивается от ~ 0.05 у La до ~ 10 у Lu. Еще в большей степени различаются от экспериментальных $D_{Grt/CbL}$ отношения ПЗЭ между обогащенными ЛРЗЭ Grt_2 и Cb (рис.5).

Таким образом, наблюдается аномальное распределение ПЗЭ между Si и Cb компонентами ПЗЭ в УНРС по сравнению с экспериментальными D_{PZE} Grt/CbL . Так как в Si компоненте УНРС преобладает *Grt*, то можно считать, что отношения ПЗЭ между Si и Cb

компонентами УНПС характеризует комбинированные коэффициенты распределения $D_{P3Э}$ между *Grt* и *CbL*: $D_{Si/Cb} \sim D_{Grt/CbL}$ в УНПС. Однако, как видно из рис. 5, $D_{Si/Cb}$ в УНПС отличаются от экспериментальных $D_{Grt/Cb}$. Эту особенность можно объяснить обогащением поздних генераций гранатов Grt_2 и Grt_3 ЛРЗЭ при воздействии карбонатитового расплава на первичное вещество мантии в неравновесных условиях. Исходя из геологической позиции и особенностей минерального состава и экспериментальных данных следует, что формирование УНПС обусловлено процессами мантийно-корового взаимодействия мантия-субдуцированная океаническая кора, плавлением метасоматизированной мантийно-коровой смеси с последующей дифференциацией, внедрением и кристаллизацией силикатно-карбонатных магм, источников карбонатитов и сопутствующих силикатных пород.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №14-05-00752а.

Литература

- Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблемы состава верхней мантии. Новосибирск. Наука. С. 265.
- Gee D.G., Fossen H., Henriksen N., Higgins A.K. (2008) From the early Paleozoic Platforms Of Baltica and Laurentia to the Caledonide orogen of Scandinavia and Greenland. *Episodes*. V.31. N.1. P. 44-51
- Gorbachev N.S., A.V. Kostyuk (2014) Distribution of rare and rare earth elements between *Grt*, *Cpx* and *Cb* at mantle PT (from experimental data). *Experimental geochemistry*. T.2. №2. С. 70-72
- McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*. 120. 223-253.

Phase relationship and geochemistry of garnet-bearing carbonatites of Trosø area, Norway

N.S. Gorbachev¹, E. Ravna², A.V. Kostyuk, A.N. Nekrasov¹, K. Kullerud²

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

²*University Tromsø, Norway*

Abstract. The phase composition and geochemistry of garnet-containing carbonatites UHPC Trosø area studied. The matrix of UHPC calcite-dolomite composition contains inclusions of garnet, and accessory minerals - apatite, sphene, ilmenite, rutile. There are three generation of garnet: *Grt1*, depleted in REE (<2.10⁻² wt.%); *Grt2-3*, anomalously enriched (up to 4-8 wt.%) in LREE. Carbonate *Cb* and silicate *Si* components of UHPC differ on concentration of trace elements. Anomalous REE distribution in UHPC indicates a lack of equilibrium between *Grt* and carbonatite melt.

Keywords: carbonatite, high pressures, phase composition, geochemistry, experiment.

Сведения об авторах

Горбачев Николай Степанович, д.г.-м.н., главный научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); gog@iem.ac.ru

Равна Э. профессор Университета Тромсе, Норвегия.

Костюк Анастасия Васильевна, к.г.-м.н., научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); nastya@iem.ac.ru

Некрасов Алексей Николаевич, научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225445 (p); alex@iem.ac.ru

К. Куллеруд, DSc, Университет Тромсе, Норвегия.

УДК 550.4.02

Плавление ультравысокобарного *Grt*-содержащего карбонатита (УНРС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия при мантийных *P-T*

Н.С.Горбачев¹, А.В. Костюк¹, Э. Равна², А.Н. Некрасов¹, К. Куллеруд²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

²Университет Тромсе, Норвегия

Аннотация. При $P=4$ ГПа, в интервале $T = 950-1400^\circ\text{C}$ изучено плавление УНРС в «сухих» условиях и с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом. Температура «сухого» ликвидуса УНРС $\sim 1270^\circ\text{C}$, солидуса $\sim 1050^\circ\text{C}$. При плавлении с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом T ликвидуса и солидуса понижаются на $100-150^\circ\text{C}$. При $T=1400^\circ\text{C}$ наблюдалось расслоение карбонатитового расплава на высоко- и низко-Са карбонатно-силикатные жидкости с выделением графита. В субликвидусной области карбонатитовый расплав взаимодействует с *Grt* с образованием кайм реакционного *Grt*, обогащенного СаО, TiO_2 , SrO, обедненного FeO, MgO, MnO. Результаты экспериментов свидетельствуют о формировании характерной для УНРС ассоциации карбонат-зональный гранат в интервале $T = 1200-1250^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: эксперимент, плавление, фазовые соотношения, высокие *P-T*, карбонатит.

Для выяснения физико-химических условий формирования УНРС при $T = 950-1400^\circ\text{C}$, $P = 4.0$ ГПа изучены особенности фазовых соотношений при плавлении УНРС в «сухих» условиях и с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом.

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппаратуре типа НЛ с использованием многоампульной методики с Au, Au-Pd и Pt ампулами [Gorbachev, 1990]. Исходным материалом служили тонкие порошки *Grt*-содержащего карбонатита УНРС, источником $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ (15 мас.%) – дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав и геохимия УНРС приведены в работе [Горбачев и др, 2015] в настоящем номере журнала. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц – коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в $\pm 10^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар [Литвин, 1991]. Продукты экспериментов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенный детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE в ИЭМ РАН. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 и на рис. 1-4.

Таблица 1. Состав сосуществующих фаз УНРС из экспериментов по плавлению перидотита

<i>P = 4.0 ГПа, T = 950°C, сухая система</i>												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Сумма
<i>Cal</i>	0.02	0.11	0.07	3.31	0.10	2.90	47.17	0.04	0.02	0.06	0.00	54.26
<i>Cpx</i>	52.32	0.31	3.38	10.82	0.20	10.73	20.48	1.90	0.18	0.00	0.03	100.50
<i>K-Cpx</i>	45.88	1.35	6.53	11.69	0.11	10.87	12.78	1.48	2.71	0.18	0.01	94.07
<i>Bt</i>	39.87	3.55	13.73	15.48	0.04	14.23	0.50	0.22	9.94	0.00	0.00	97.58
<i>Grt</i>	38.24	0.71	19.99	22.33	0.71	4.96	12.54	0.17	0.08	0.08	0.12	100.36
<i>P = 4.0 ГПа, T = 950°C, H₂O+CO₂ флюид</i>												
<i>Cal</i>	0.16	0.11	0.07	4.13	0.08	3.40	45.94	0.03	0.12	0.25	0.07	55.25
<i>CbL</i>	2.23	0.02	0.09	5.04	0.00	4.10	43.39	0.05	0.16	0.49	0.01	55.57
<i>Cpx</i>	53.64	0.06	1.48	7.76	0.10	14.35	23.10	0.12	0.06	0.12	0.07	101.62
<i>Grt</i>	38.50	0.10	20.66	25.28	0.71	4.17	11.16	0.12	0.00	0.00	0.00	100.94
<i>Bt</i>	40.46	3.38	13.97	12.39	0.00	16.77	0.54	0.00	10.22	0.00	0.00	97.88
<i>P = 4.0 ГПа, T = 1050°C, сухая система</i>												
<i>Cb</i>	0.06	0.06	0.00	2.42	0.25	1.50	49.56	0.10	0.16	0.19	0.00	55.22
<i>Grt</i>	37.96	1.07	20.13	16.51	0.39	5.46	17.22	0.00	0.00	0.08	0.35	99.36
<i>Cpx</i>	50.53	0.49	3.37	8.76	0.23	12.14	22.54	0.45	0.04	0.04	0.08	98.66

$P = 4.0$ ГПа, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид												
<i>CbL</i>	0.38	0.08	0.00	1.49	0.15	1.34	50.47	0.02	0.21	0.68	0.00	55.63
<i>Grt</i>	38.64	1.09	21.14	13.35	0.45	6.88	18.46	0.00	0.11	0.30	0.06	100.53
<i>Bt</i>	40.34	2.88	13.98	14.28	0.00	15.30	1.24	0.24	9.22	0.08	0.00	97.95
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1150^\circ\text{C}$, сухая система												
<i>CbL</i>	0.36	0.20	0.15	2.90	0.31	1.17	47.27	0.00	0.27	0.60	0.00	53.50
<i>Grt</i>	38.03	0.92	20.44	14.34	0.38	6.84	15.89	0.00	0.08	0.00	0.09	97.11
<i>Cpx</i>	49.11	0.43	5.57	7.03	0.15	12.30	21.80	0.74	0.00	0.00	0.00	97.36
<i>Bt</i>	34.65	6.26	11.55	18.12	0.08	10.16	2.55	0.14	9.08	0.98	0.05	93.89
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1150^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид												
<i>CbSiL</i>	11.88	1.27	4.17	6.40	0.26	4.97	32.27	0.27	1.92	2.20	0.00	66.67
<i>Grt</i>	37.47	1.38	20.17	17.60	0.66	6.14	14.25	0.10	0.05	0.11	0.10	98.65
<i>Bt</i>	30.59	3.22	11.29	13.15	0.08	9.96	9.35	0.39	6.25	3.30	0.01	88.78
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1250^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид												
<i>Grt_c</i>	37.76	0.02	20.21	26.45	0.78	4.23	10.54	0.02	0.00	0.00	0.21	100.26
<i>Grt_r</i>	40.20	0.36	22.26	13.21	0.68	10.45	13.15	0.08	0.00	0.00	0.22	100.61
<i>CbSiL</i>	14.47	1.00	2.92	8.63	0.09	7.22	30.01	0.77	0.57	5.66	0.00	71.40
<i>Si</i>	33.35	1.81	10.81	9.57	0.27	6.12	17.27	1.01	1.67	1.61	0.08	83.58
<i>Cb</i>	9.98	0.06	1.25	7.29	0.15	7.72	34.10	0.29	0.33	4.76	0.00	66.01
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1300^\circ\text{C}$, сухая система												
<i>CbL</i>	23.13	2.23	4.72	4.79	0.10	4.81	35.10	0.92	0.14	10.71	0.03	85.98
<i>Grt₁</i>	37.73	0.28	20.58	25.11	1.10	4.14	11.14	0.03	0.03	0.07	0.00	100.20
<i>Grt₂</i>	39.10	0.93	22.05	11.68	0.37	8.62	16.49	0.15	0.07	0.19	0.17	99.82
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1300^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид												
<i>CbSiL</i>	15.43	0.78	5.32	1.94	0.15	5.34	33.95	0.60	1.40	2.26	0.14	67.51
<i>Si</i>	28.96	1.65	10.21	3.67	0.05	13.06	15.42	0.69	5.03	5.34	0.14	84.40
<i>Cb</i>	4.01	0.32	1.57	0.86	0.09	3.51	42.82	0.15	0.68	0.31	0.00	54.35
$P = 4.0$ ГПа, $T = 1400^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид												
<i>L₁(matr)</i>	24.29	2.33	8.82	7.06	0.30	6.97	25.60	0.39	2.48	3.44	0.08	82.22
<i>L₂</i>	20.01	1.96	7.36	5.83	0.03	5.49	25.37	0.38	1.83	2.03	0.09	71.91

Примечание: (здесь и далее) Cal – кальцит, CbL – карбонатный расплав, Cpx – клинопироксен, K-Cpx – калиевый клинопироксен, Bt – биотит, Grt – гранат, CbSiL – карбонатитовый расплав, Si – силикатная компонента, Cb – карбонатная компонента, L – расплав.

T “сухого” солидуса ~1050°C. Состав субсолидусной ассоциации при T = 950°C – Cb, Cpx, KCpx, Grt, акцессорные минералы (AM) – Bt, Apt, Ilm, Sph. При плавлении с H₂O+CO₂ флюидом солидус понижается до T < 950°C. При T = 950°C карбонатитовый расплав (CbL) сосуществует с Cal, Cpx, Grt. AM – Apt, Bt (рис. 1).

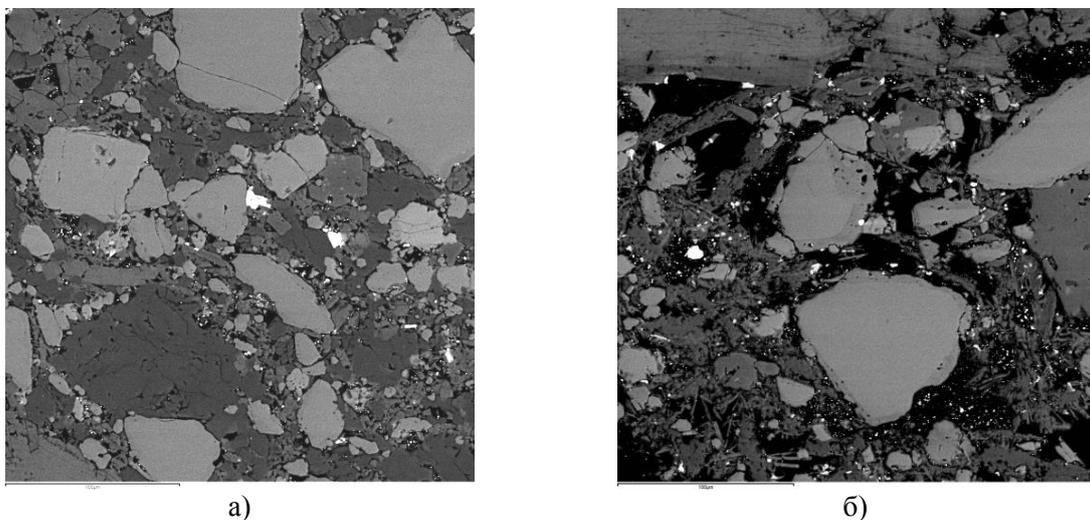


Рис. 1. Микрофотография закалочных образцов во вторичных электронах при T=950°C: а) «сухие» условия; б) H₂O+CO₂ флюид.

В «сухих» условиях в интервале T от 1050 до 1150°C надсолидусная ассоциация представлена Cal, Grt, Crx, Vt и аксессуарными минералами – Apt, Ilm, Rt. Crx стабилен до $T \geq 1150^\circ\text{C}$, Grt – до $T \geq 1300^\circ\text{C}$. При плавлении с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом Crx стабилен до $T = 1150^\circ\text{C}$, Grt – до $T < 1250^\circ\text{C}$ (рис. 2).

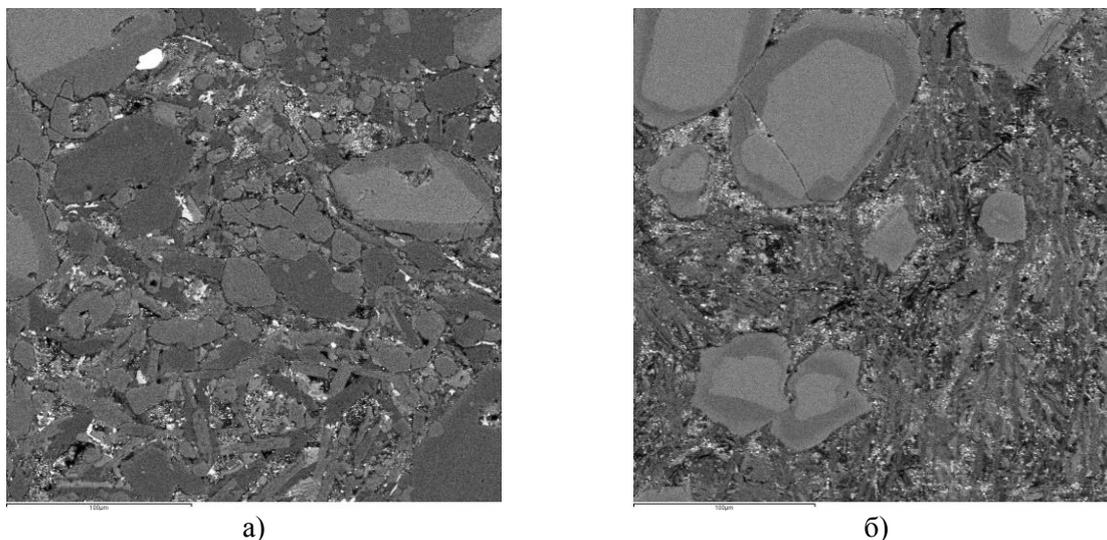


Рис. 2. Микрофотография закалочных образцов при $T=1150^\circ\text{C}$:
а) сухие условия, б) $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид

При $T = 1300^\circ\text{C}$ в «сухих» условиях с карбонатитовым расплавом (CbL) сосуществует зональный Grt. При $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом полное плавление наблюдалось при $T > 1150$ и $< 1250^\circ\text{C}$. При закалке надлиiquidного карбонатно-силикатного расплава (CbSiL) образуется смесь микролитов переменного состава от карбонатно-силикатного (CbSi) до силикатно-карбонатного (SiCb) (рис. 3).

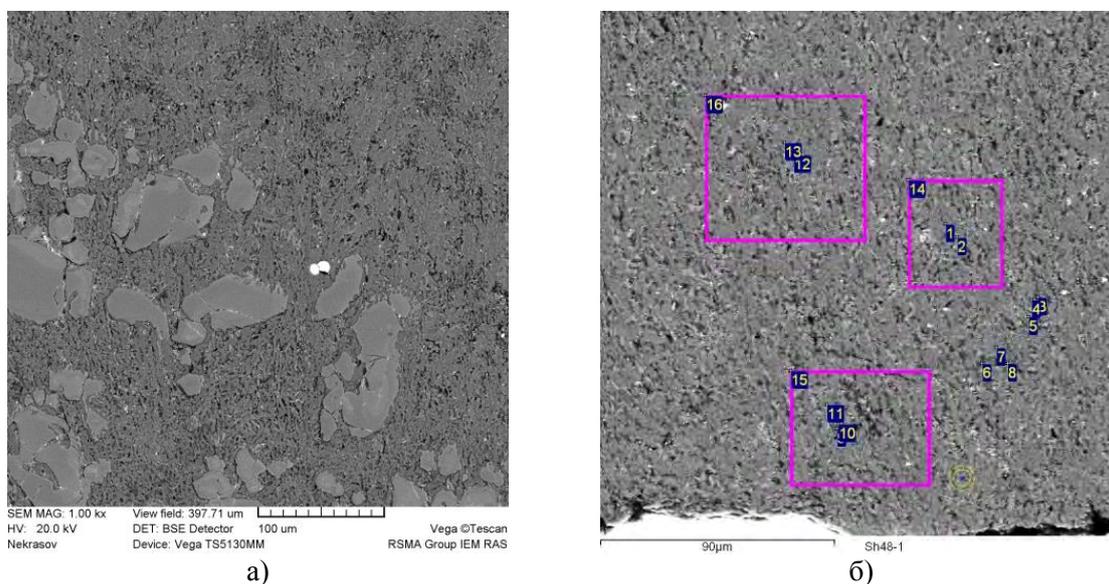


Рис. 3. Микрофотография закалочных образцов при $T=1300^\circ\text{C}$:

а) «сухие» условия. Зональное строение закалочного образца, с резкими границами между Grt-содержащим и не содержащим закалочным карбонатитовым расплавом характеризует переход от $T < T_{\text{ликвидуса}}$ к $T > T_{\text{ликвидуса}}$, обусловленный T градиентом экспериментальной ячейки. б) $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид, $T > T_{\text{ликвидуса}}$.

При $T = 1400^\circ\text{C}$ наблюдается расслоение карбонатизированного силикатного расплава на высоко- и низко-Са карбонатно-силикатные жидкости с выделением графита (рис. 4)

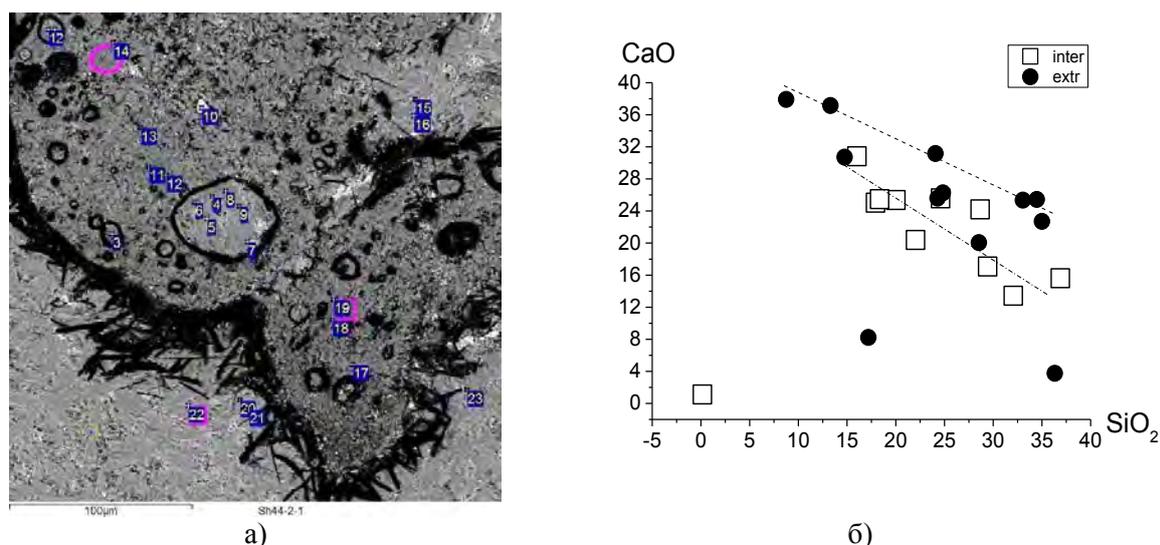


Рис. 4. Расслоение карбонатитового расплава на высоко- и низко-Са карбонатно-силикатные жидкости с выделением графита:

а) BSE микрофотография; б) состав закалочного образца.

Таким образом, плавление УНПС происходит в широком T интервале в «сухих» условиях – от $T = 1050^{\circ}\text{C}$ до $T = 1300^{\circ}\text{C}$. T «сухого» ликвидуса порядка 1270°C , солидуса – 1050°C . При плавлении УНПС с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом T ликвидуса понижается до 1200°C , солидуса – до $T \leq 950^{\circ}\text{C}$. В субликвидусной области с карбонатитовым расплавом сосуществует зональный гранат, реакционная кайма которого по сравнению с центральной его частью обогащена CaO , TiO_2 , SrO , обеднена FeO , MgO , MnO . В экспериментах с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом при $T = 1400^{\circ}\text{C}$, $P = 4$ ГПа наблюдалось расслоение карбонатитового расплава на высоко- и низко-Са карбонатно-силикатные жидкости с выделением графита. Результаты экспериментов свидетельствуют о формировании характерной для УНПС ассоциации карбонат–зональный гранат в интервале $T = 1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №14-05-00752а.

Литература

- Горбачев Н.С., Э. Равна, А.В. Костюк, А.Н. Некрасов, К. Куллеруд. 2015. Фазовые соотношения и геохимия ультравысокобарного Grt-содержащего карбонатита (УНПС) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия. (в этом издании)
- Литвин Ю.А. 1991. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Наука.
- Gorbachev N.S. 1990. Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Intern Geology Review*. V.32, N.8, P. 749-831

The melting of ultra-high-pressure garnetbearing carbonatite (UHPC) of Tromsø area, Norway, at mantle PT

N.S. Gorbachev¹, A.V. Kostyuk¹, E. Ravna², A.N. Nekrasov¹, K. Kullerud²

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

²University Tromsø, Norway

Abstract. Melting of ultra-high-pressure garnet-bearing carbonatite (UHPC) in "dry" conditions and with $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ fluid experimentally studied at $P = 4$ GPa in the range $T = 950\text{--}1400^{\circ}\text{C}$. The temperature of the "dry" liquidus UHPC is about 1270°C , T of solidus $\sim 1050^{\circ}\text{C}$. Liquidus and solidus temperatures drop to $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$ during melting with $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ fluid. At $T = 1400^{\circ}\text{C}$ observed separation of carbonatite melt on high- and low-

calcium carbonate-silicate liquid with separation of graphite. In sub-liquidus fields carbonatite melt reacts with Grt, thereby forming a bordure of reaction Grt, enriched in CaO, TiO₂, SrO, depleted in FeO, MgO, MnO. The experimental results indicate the formation of characteristic UHPC association of carbonate- zone garnet in the range of $T = 1200-1250^{\circ}\text{C}$.

Keywords: experiment, melting, phase relationship, high PT carbonatite

Сведения об авторах

Горбачев Николай Степанович, д.г.-м.н., главный научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); gog@iem.ac.ru

Костюк Анастасия Васильевна, к.г.-м.н., научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); pastya@iem.ac.ru

Равна Э. профессор Университета Тромсе, Норвегия.

Некрасов Алексей Николаевич, научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225445 (p); alex@iem.ac.ru

К. Куллеруд, DSc, Университет Тромсе, Норвегия.

УДК 550.4.02

Взаимодействие базальтового расплава с перидотитом: влияние флюида на фазовые соотношения (по экспериментальным данным)

Н.С. Горбачев, А.В. Костюк, А.Н. Некрасов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. В H_2O и $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ содержащей системе в интервале $P = 1.0-2.5$ ГПа, $T = 1250-1300^\circ\text{C}$ экспериментально изучено взаимодействие базальтового расплава с перидотитом с использованием Pt-перидотитовых ампул. При взаимодействии и плавлении наблюдалась пироксенизация перидотита с замещением оливина ортопироксеном. В присутствии флюида магнезиальные расплавы формируются при более низких температурах – на 200°C и более, чем в «сухих» условиях. В системе перидотит-базальт объем выплавки определяется объемом базальтовой компоненты. Замещение оливина пироксенами можно объяснить высокой активностью SiO_2 и Al_2O_3 в базальтовых расплавах, при которых оливин становится нестабильным.

Ключевые слова: эксперимент, базальт, перидотит, расплав, флюид, взаимодействие.

Взаимодействие базальтовых расплавов с перидотитом играет важную роль в процессах магмообразования при частичном плавлении вещества мантии, мантийных плюмов, субдуцированной океанической коры и вышележащего мантийного клина. Существующие экспериментальные данные выполнены в основном методом совместной растворимости «the dissolution couple method» или методом сэндвича в «сухих», без добавления флюида, условиях. Было показано, что состав расплава влияет на растворимость перидотита в расплавах и состав реакционной зоны между расплавом и перидотитом с его пироксенизацией [Wang et al, 2013; Yaxley, 2000; Mallik et al, 2012]. Высокие T (от 1450 до 1700°C) при которых проводились эксперименты обусловлены высокими T солидуса «сухого» перидотита. Между тем эффективное влияние на T плавления и фазовые соотношения не только при плавлении силикатных пород верхней мантии, но и при взаимодействии базальтового расплава с перидотитом оказывают флюиды. Главные результаты такого влияния заключаются в существенном (на 200 и более $^\circ\text{C}$) снижении T формирования магнезиальных расплавов по сравнению с плавлением перидотитового источника и его пироксенизации [Горбачев, 2010].

В работе приводятся результаты экспериментального изучения взаимодействия базальтового расплава с перидотитом с H_2O и $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюидом в интервале $P = 1.0-2.5$ ГПа, $T = 1250-1300^\circ\text{C}$.

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке ЦП с использованием закалочной многоампульной методики с Pt-перидотитовой ампулами [Gorbachev, 1990]. Исследуемый образец состоял из специально приготовленной путем формовки и спекания в инертной атмосфере перидотитовой ампулы. Ампула плотно заполнялась тонким порошком исходного образца, состоящего из механической смеси базальтового стекла, синтетического сульфида Fe-Ni-Cu (Mss) состава, хромита и других аксессуарных минералов. Далее перидотитовая ампула помещалась в платиновую ампулу, которая герметически заваривалась. После закалки ампулу распиливали в продольном направлении, каждую из которых в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки готовили полированные препараты, которые изучались и анализировались в ИЭМ РАН на электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 с YAG детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA Energy. Исходным материалом для перидотитовой ампулы служили шпинелевый или гранатовый перидотит из ксенолитов кимберлитовой трубки Обнаженная [Уханов и др., 1988], толеитовый базальт состава среднего траппа (эталон СТ-1а). H_2O -флюид задавался водосодержащими стеклами или дистиллированной водой. Источником $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюида служил дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрация флюидного компонента – $5-7$ мас.%. Внутренняя ассоциация Ol-Orx-Sp-Pt-PtS -силикатный-

сульфидный расплавы контролировала летучесть серы и кислорода. Температуру измеряли Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление на твердофазовой аппаратуре при высоких температурах калибровали по кривой равновесия кварц-коэзит. Точность определения температуры и давления оценивается в $\pm 10^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар [Литвин, 1991]. Длительность эксперимента составляла 6-8 часов.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1-3 и в таблице 1. Экспериментальные образцы состояли из перидотитовой ампулы, заполненной силикатным стеклом, продуктом закалки расплава, образующегося при плавлении исходного базальта с четкой реакционной каймой между внутренней частью перидотитовой ампулы и силикатным стеклом в ампуле (рис. 1). Доля прореагировавшего с базальтовым расплавом перидотита не превышала 1/10 части толщины ампулы.

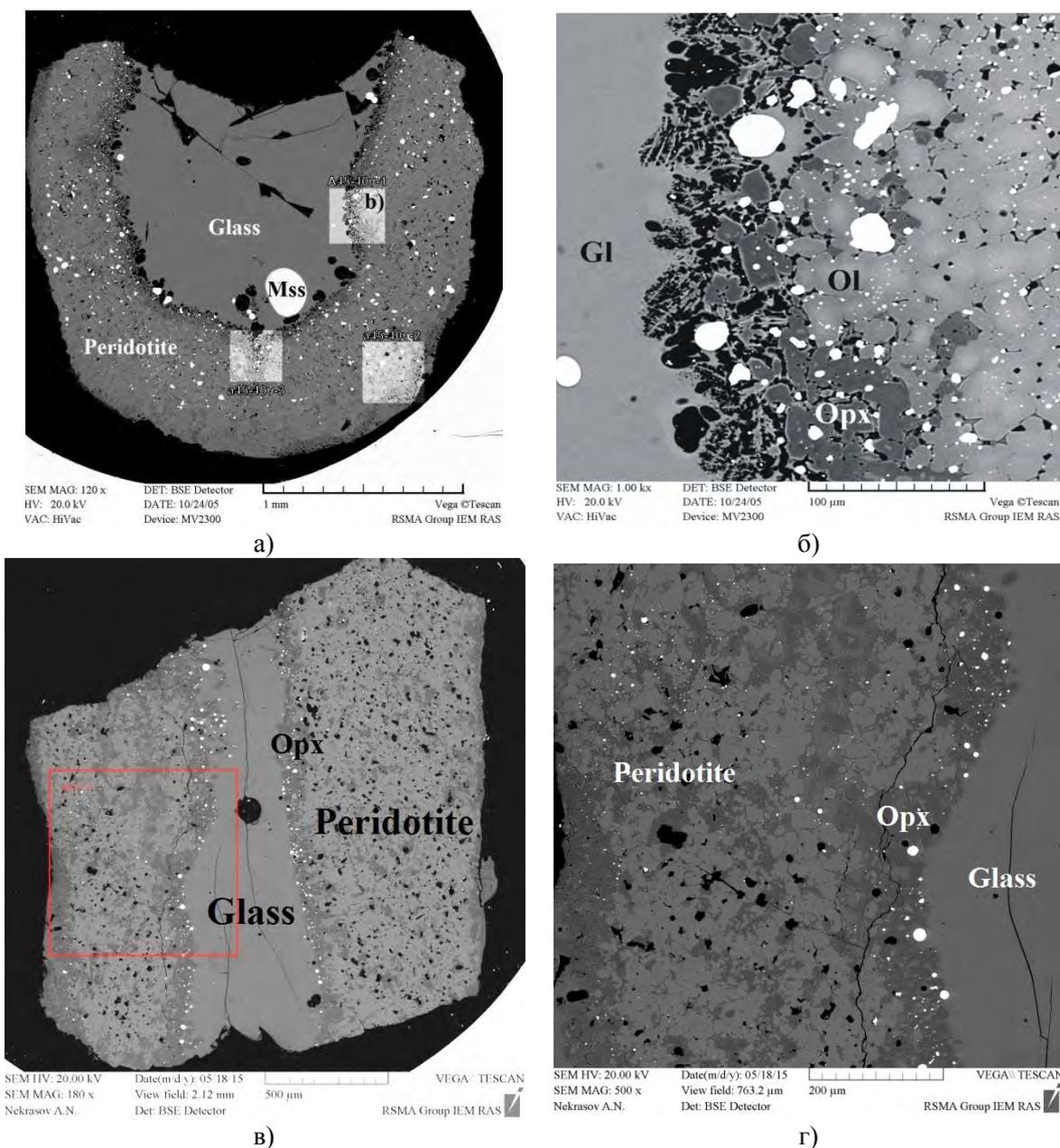


Рис. 1. BSE микрофотографии экспериментальных образцов. (а-б) $P = 1.0$ ГПа, $T = 1300^\circ\text{C}$, H_2O -флюид; (в-г) $P = 1.3$ ГПа, $T = 1250^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ -флюид.

Во всех экспериментах в поперечном разрезе закалочного образца наблюдалась зональность. От центральной ее части к перидотитовой ампуле: стекло Gl – реакционная и закалочная зона Srx-Opx состава (внутренняя «базальтовая» часть образца) ортопироксенит-

оливинит с межзерновым силикатным стеклом (перидотитовая ампула образца). Содержание MgO в реакционных расплавах уменьшалось от 8-10 мас % при H₂O+CO₂ составе флюида до 12-14 мас %, при водном составе флюида, содержание FeO варьировало от 12 до 14 мас.%, магнезиальность возрастала от 0.52 до 0.55 (рис. 2).

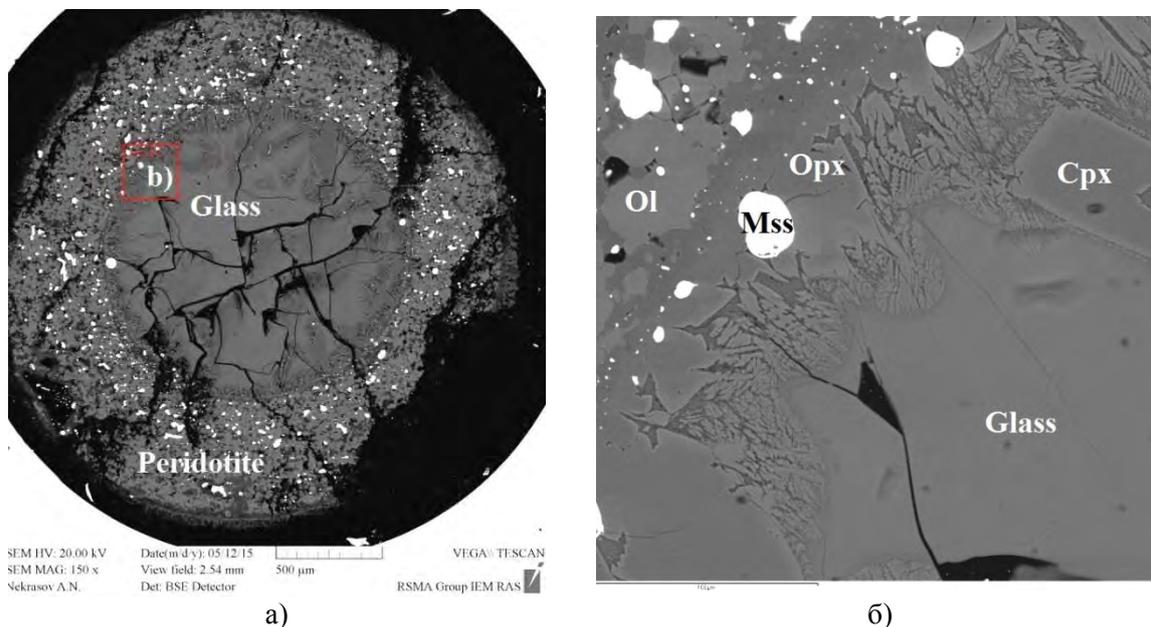


Рис. 2. BSE микрофотографии экспериментального образца.

(а) общий вид ампулы, (б) контакт силикатного стекла с перидотитовой ампулой.

T = 1250°C, P = 2.5 ГПа, H₂O+CO₂-флюид.

Таблица 1. Фазовые составы в системе перидотит-базальт-сульфид-летучий

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	Сумма
P = 1.0 ГПа, T = 1300°C, H₂O-флюид										
<i>L_{Sil}</i>	45.52	1.19	9.84	14.35	0.20	11.74	6.83	1.64	0.72	92.03
<i>Opx</i>	54.31	0.19	1.64	9.58	0.19	29.79	1.19	0.00	0.00	96.89
<i>Ol</i>	37.47	0.08	0.00	15.58	0.15	45.15	0.10	0.13	0.14	98.80
P = 1.3 ГПа, T = 1250°C, H₂O+CO₂-флюид										
<i>L_{Sil}</i>	46.45	1.85	12.60	9.25	0.26	8.48	10.13	2.29	0.12	91.45
<i>Opx</i>	50.40	0.97	8.58	10.49	0.22	21.98	5.00	0.42	0.05	98.31
<i>Ol</i>	37.22	0.00	0.22	14.55	0.00	47.31	0.01	0.14	0.00	99.45
T = 1250°C, P = 2.5 ГПа, H₂O+CO₂-флюид										
<i>L_{Sil}</i>	45.90	2.09	12.91	14.43	0.17	6.23	8.26	2.26	0.36	92.61
<i>Cpx</i>	49.13	0.76	10.09	10.53	0.40	14.44	12.32	1.32	0.00	98.99
<i>Opx</i>	49.89	0.00	3.93	11.09	0.00	29.08	1.42	0.22	0.12	95.75
<i>Ol</i>	38.24	0.00	0.40	16.01	0.27	45.53	0.08	0.33	0.05	100.91

Таким образом, главные результаты влияния флюида на взаимодействие базальтового расплава с перидотитом, независимо от состава флюида, заключаются в существенном (более чем на 200°C) снижении температуры формирования магнезиальных расплавы по сравнению с плавлением перидотитового источника в «сухих» условиях и пироксенизации перидотита. Так как H₂O в большей степени снижает T плавления силикатов, увеличивая тем самым степень плавления, то более магнезиальные расплавы образуются при водном составе флюида. Объем выплавки определяется объемом базальтовой компоненты в источнике.

Отсутствие оливина на ликвидусе флюидсодержащих магнезиальных базальтов и замещение его пироксенами можно объяснить высокой активностью SiO₂ и Al₂O₃ в базальтовых расплавах при которых оливин становится нестабильным. На рис. 3 приведены фазовые соотношения в системе SiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃ в зависимости от активности SiO₂ и Al₂O₃ рассчитанной исходя из правил построения мультисистем [Жариков, 2005].

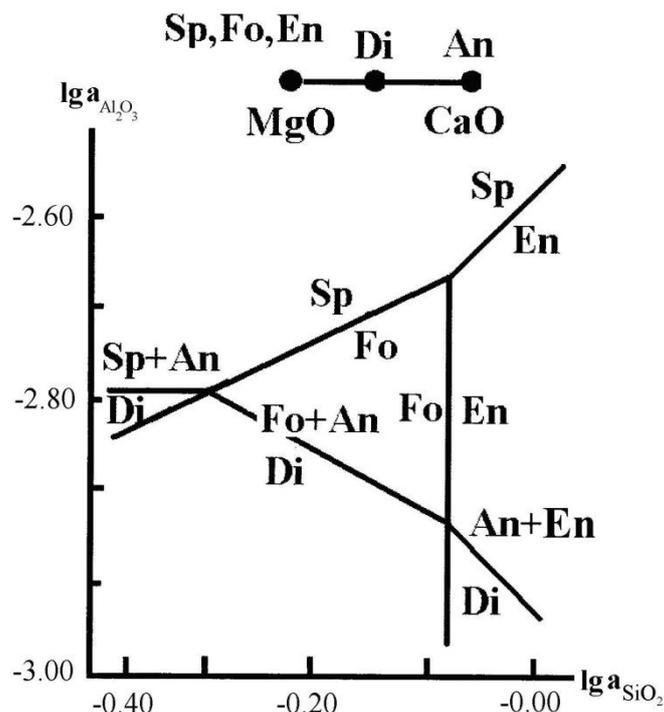


Рис. 3. Фазовые соотношения в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от активности SiO_2 и Al_2O_3 .

Диаграмма рассчитана с использованием термодинамических данных [Robi et al., 1979] исходя из допущения, что отношения активностей чистых миналов в минералах переменного состава равны 1. Из диаграммы видна ограниченность поля стабильности оливина и критические значения активности SiO_2 и Al_2O_3 , при достижении которых, форстерит замещается пироксенами, шпинелью. Признаки безоливинового ликвидуса магнезиальных мантийных магм встречаются в различных геологических объектах (пикритах gd свиты Норильского района, [Горбачев, 2010] базальтах Гавайских вулканов [Sobolev, 2007]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №14-05-00752а.

Литература

- Горбачев Н.С. (2010) Экспериментальное изучение взаимодействия флюидсодержащих базальтовых расплавов с перидотитом: мантийно-коровое взаимодействие при трапповом магматизме Норильского района. *Петрология*. Т. 18. №. 4. С. 416-431.
- Жариков В.А. (2005) Основы физико-химической петрологии. Изд-во Московского университета.
- Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Наука.
- Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д. (1988) Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. Москва. Изд-во «Наука».
- Gorbachev N.S. (1990) Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Intern Geology Review*. V.32, N.8, P. 749-831
- Mallik A, Dasgupta R (2012) Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts. *Earth Planet Sci Lett* 329–330:97–108
- Robi R.A., B.S. Hemingway, J.R. Fisher (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bulletin*. 142.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V. et al. (2007). The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // *Science*. V. 316. № 5823. P. 412-417.

- Wang C., Y. Liang, W. Xu, N. Dygert (2013) Effect of melt composition on basalt and peridotite interaction: laboratory dissolution experiments with applications to mineral compositional variations in mantle xenoliths from the North China Craton. *Contrib Mineral Petrol* 166:1469–1488. DOI 10.1007/s00410-013-0938-6
- Yaxley G.M. (2000) Experimental study of the phase and melting relations of homogeneous basalt + peridotite mixtures and implications for the petrogenesis of flood basalts. *Contrib Mineral Petrol*. 139: 326-338.

Interaction of basaltic melt with peridotite: effect of fluid on phase relations (for experimental datas)

N.S. Gorbachev, A.V. Kostyuk, A.N. Nekrasov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Interaction basalt melt-peridotite in the range $P = 1.0-2.5$ GPa, $T=1250-1300^{\circ}\text{C}$ with H_2O and $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ fluid and with use Pt-peridotite ampoules is experimentally studied. At interaction pyroxenization of peridotite with replacement of Ol to Opx was observed. The volume of melts is defined by volume basalt components. In the presence of fluid magnesian melts are formed at lower temperatures - on 200eC and more, than in "dry" conditions. Ol-Opx replacement it is possible to explain by high activity SiO_2 and Al_2O_3 in basalt melt at which Ol becomes astable.

Keywords: experiment, high pressure, basalt melt, peridotite, interaction, fluid.

Сведения об авторах

Горбачев Николай Степанович, д.г.-м.н., главный научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); gog@iem.ac.ru

Костюк Анастасия Васильевна, к.г.-м.н., научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); nastya@iem.ac.ru

Некрасов Алексей Николаевич, научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225445 (p); alex@iem.ac.ru

УДК 550.843 (574.511)

Экспериментальное определение собственной летучести кислорода оливинов из ультрамафитов Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье)

Е.В. Жаркова¹, А.А. Арискин², А.А. Кадик¹, Г.С. Николаев¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

Аннотация. Для исследования были выбраны 8 образцов наиболее “свежего” оливина из пород двух разрезов массива – в центральной части и юго-западном окончании (г. Йоко). Экспериментальные определения собственной летучести кислорода оливина (intrinsic oxygen fugacity – fO_2) проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов в интервале температур 800–1050°C. Измерения fO_2 минералов показали широкие вариации собственной летучести кислорода – примерно от кварц-фаялит-железо (QFI) при температуре 850°C и до вюстит-магнетит (WM) – кварц-фаялит-магнетит (QFM) при температуре 1100°C. При экстраполяции этих трендов на более высокие температуры (близкие к температуре “закрытия” оливиновых кумулатов) эти результаты близки оценкам, полученным при использовании оливин-шпинелевых оксидометров.

Ключевые слова: собственная летучесть кислорода оливинов, вюстит-магнетит, кварц-фаялит-железо, оливин-шпинелевый оксидометр.

Для исследования были выбраны 8 образцов наиболее “свежего” оливина из пород двух разрезов массива – в центральной части и юго-западном окончании г. Йоко (рис. 1-3, табл. 1, 2). Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габброноритовый массив имеет возраст 728 млн. лет и входит в состав рифтогенного Сыннырско-Довыренского вулcano-плутонического комплекса в Северном Прибайкалье [Кислов, 1998; Арискин и др., 2009, 2013]. Эта ассоциация представляет широкое разнообразие интрузивных пород, включая ультрамафиты и габброиды главного плутона (размером ~26×3 км), плагиоперидотитовые силлы и ассоциирующие дайки лейкократовых габброноритов и габродиабазов [Гурулев, 1965, 1983; Мануйлова, Зарубин, 1981; Конников, 1986]. Петрологический интерес к расслоенному массиву обусловлен тремя главными обстоятельствами: 1 – наличие Cu-Ni сульфидной и платинометальной минерализации; 2 – проявлениями апокарбонатных скарнов внутри ультрамафитов, и, 3 – особенности строения, указывающими на широкое развитие мономинеральных (дуниты), двух (Ol+Pl) и трех минеральных (Ol+Pl+Crx) аккумулятов. Присутствие высокомагнезиальных пород в зоне нижнего закалочного контакта не оставляет сомнений в мантийной природе исходной магмы Йоко-Довыренского массива.

Экспериментальные определения собственной летучести кислорода оливина (intrinsic oxygen fugacity – fO_2) проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов в интервале температур 800–1050°C. Эта установка дает возможность не только прямого измерения собственной летучести кислорода минералов в широком диапазоне температур (800–1100°C), но так же позволяет точно измерить эту величину. Основные элементы экспериментальной установки – это две твердые электрохимические ячейки. Они изготовлены из окиси циркония и стабилизированы окисью иттрия и имеют форму конических пробирок, высота которых 165 мм. Химический состав: ZrO_2+HfO_2 –82.66%, SiO_2 –0.1%, Y_2O_3 –15.01%, Fe_2O_3 –0.2%. Навеска образца, необходимая для проведения измерений составляет 60–80 мг.

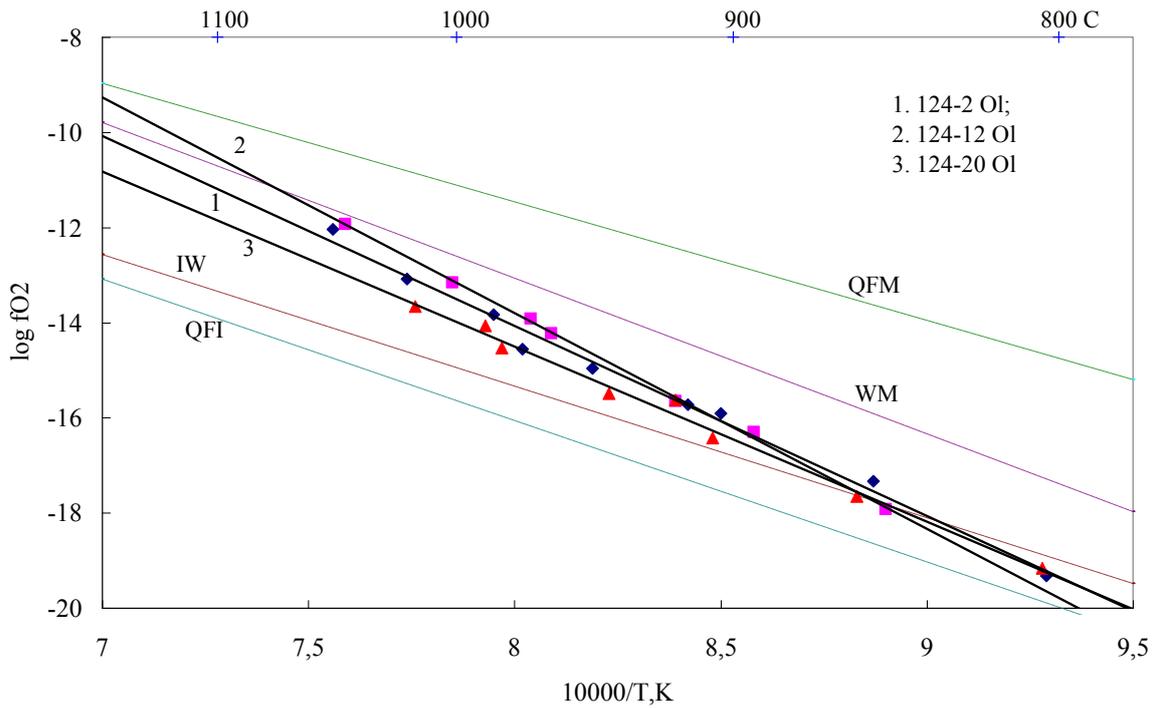


Рис. 1. Значения $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для оливинов из ультрамафитов Йоко-Довыренского массива: 124-2 - из плагиодунита; 124-12 и 124-20 из дунитов.

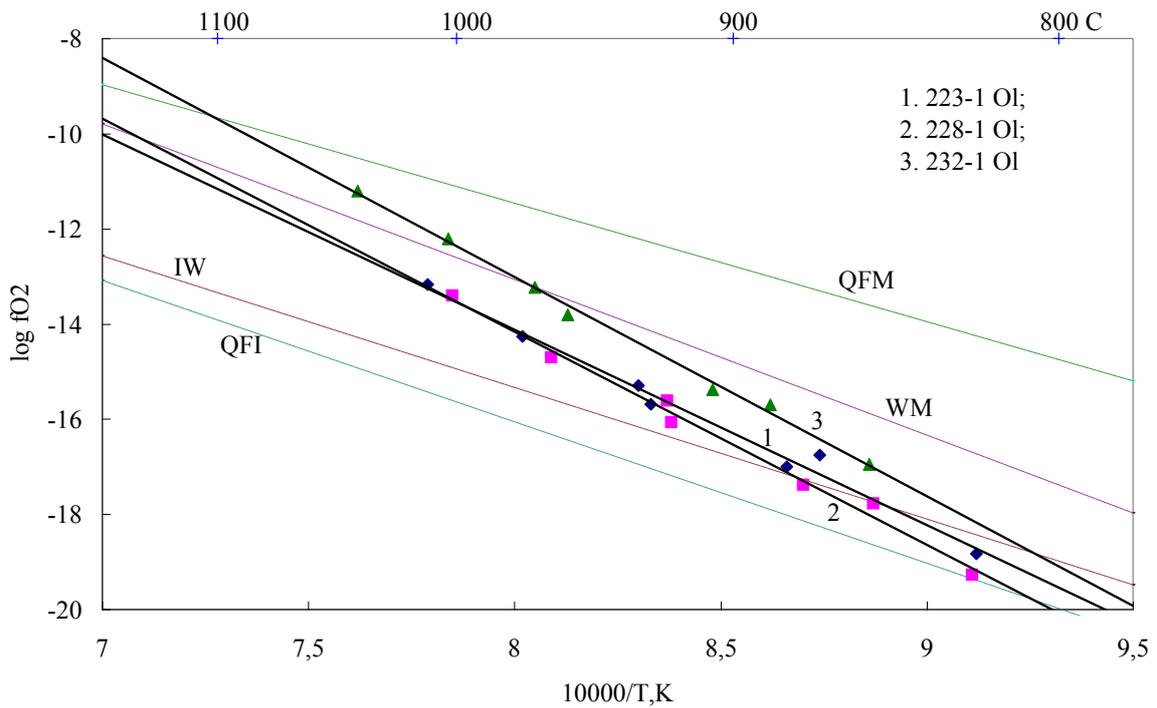


Рис. 2. Значения $\log fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для оливинов из ультрамафитов Йоко-Довыренского массива: 223-1 – из троктолита; 228-1 – из оливинового габбро; 232-1 – из плагиодунита.

Таблица 1. Описание образцов, отобранных для экспериментов по определению собственной летучести кислорода оливинов

Образец	Порода	Краткая характеристика
Разрез по ручью Большой в центральной части массива		
07DV124-2, h ~ 162	Плагиодунит (переходный к плагио- лерцолитам)	Структура гипидиоморфная, неравномернозернистая. Зерна кумулюсного оливина (~0.3-3 мм) погружены в матрицу пойкилитовых зерен <i>Pl</i> , <i>Срх</i> и <i>Орх</i> . Кумулюсные фазы составляют 80% породы. Обилие хрошпинелида (включения в <i>Ol</i> и зерна в интеркумулясе). Генетически – оливиновый мезокумулят (кумулясного <i>Pl</i> нет).
07DV124-20, h ~ 600	Дунит	Структура панидиоморфная. Изометричные зерна оливина (~95%, в среднем ~2 мм) с включениями хромшпинелида и редкими интерстициями <i>Pl</i> и <i>Срх</i> . Генетически – оливиновый адкумулят.
Разрез «Йоко» в юго-ападном окончании Йоко-Довыренского массива		
07DV223-1, h ~ 878	Троктолит	Структура среднезернистая: зерна оливина (преимущественно 0.2-0.5 мм) и кристаллы плагиоклаза (удлиненностью до 1.5 мм) «погружены» в пойкилитовую матрицу плагиоклаза и редких кайм клинопироксена. Мелкая вкрапленность хромшпинелида. Генетически – <i>Ol-Pl</i> кумулат.
07DV228-1, h ~ 1703	Оливиновое габбро	Структура неравномернозернистая: субидиоморфные зерна <i>Ol</i> (~0.1-0.6 мм) распределены в матрице более мелких (0.2-0.4 мм) призматических кристаллов <i>Pl</i> . Клинопироксен – в интерстициях, шпинелид – редкие включения в оливине. Генетически – <i>Ol-Pl</i> мезокумулят.
07DV232-1, h ~ 113*	Плагиодунит	Структура пойкилитовая, с преобладанием ойкокрит <i>Pl</i> (размером о нескольких мм) над <i>Срх</i> . Изометричные зерна кумулюсного оливина достигают 0.5-1 мм в поперечнике. Вкрапленность мелких кристаллов хромита и редкие ксеноморфные зерна биотита. Генетически – оливиновый мезокумулят.
07DV341-1, h ~ 320	Троктолит	Структура равномернозернистая, участками пойкилитовая. Субидиоморфные зерна кумулюсного оливина (0.25-2.5 мм) и слабоудлиненные кристаллы плагиоклаза (1:2:3, до 1.5 мм) наполняют более 90% объема породы. Хромшпинелид: включения в <i>Ol</i> и <i>Pl</i> . Генетически – <i>Ol-Pl</i> кумулат.
07DV346-1, h ~ 1230	<i>Срх</i> - содержащий дунит	Структура гипидиоморфнозернистая. Крупные зерна <i>Ol</i> слагают более 90% породы. Более мелкие округлые зерна <i>Ol</i> погружены в матрицу пойкилитовых (до нескольких мм) кристаллов <i>Срх</i> . Редкие пойкилитовые зерна <i>Pl</i> . Хромшпинелид: включения в <i>Ol</i> и мелкая вкрапленность по границам зерен. Аналог «пойкилитовых верлитов» в центральной части массива (Кислов, 1998). Генетически – обогащенный оливином кумулат в котектическом (<i>Ol+Pl</i>) расплаве.

*Высота по разрезу от нижнего контакта в метрах.

Таблица 2. Значения коэффициентов «А» и «В» для оливинов Йоко-Давыренского интрузивного массива в линейной зависимости $\log fO_2 = A - B/T^{\circ}K$

Образец	A	B	r	n
124 – 2	17.876	39931	0.991	9
124 - 12	22.480	45348	0.999	7
124 – 20	14.916	36781	0.992	8
223 – 1	18.66	41110	0.988	7
228 – 1	21.692	44818	0.991	7
232 – 1	23.865	46099	0.996	7
341 – 1	30.800	54883	0.999	7
346 – 1	27.991	51799	0.997	7

r – коэффициент корреляции; n – число экспериментальных точек.

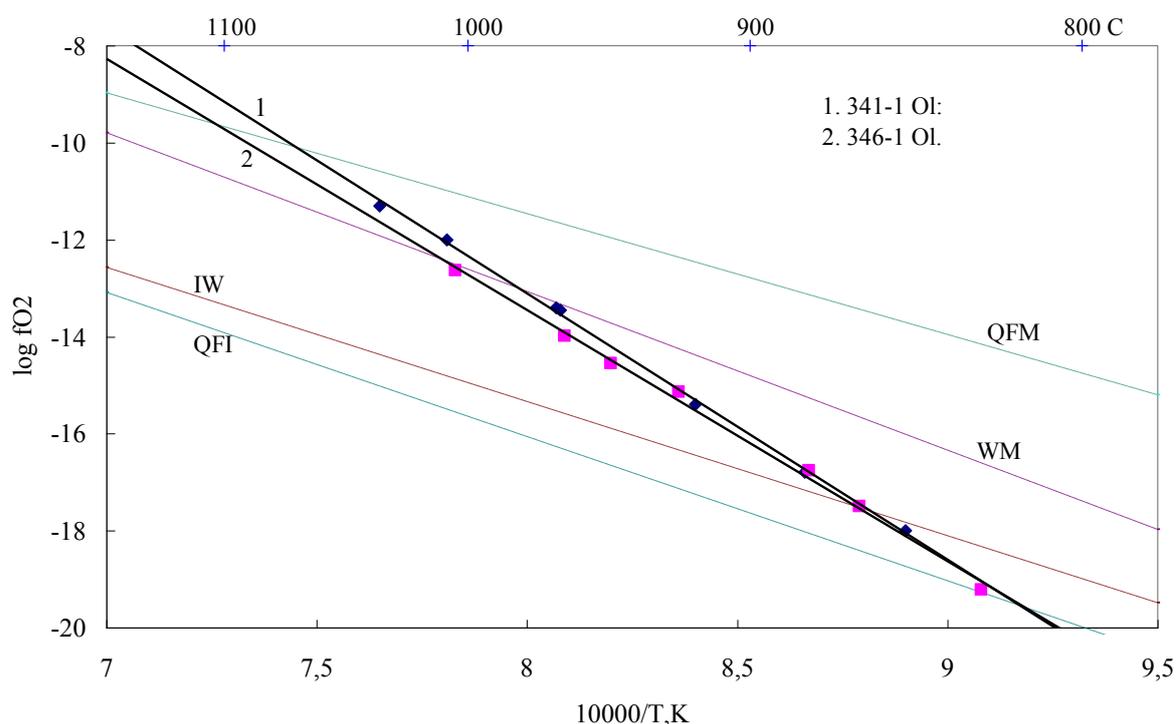


Рис. 3. Значения $\log fO_2 - 10^4/T^{\circ}K$ для оливинов из ультрамафитов Йоко-Довыренского массива: 341-1 из троктолита; 346-1 из Sr -содержащего дунита.

Измерения показали широкие вариации собственной летучести кислорода – примерно от кварц-фаялит-железо (*QFI*) при температуре 850°C и до вюстит-магнетит (*WM*)-кварц-фаялит-магнетит (*QFM*) при температуре 1100°C. При экстраполяции этих трендов на более высокие температуры (близкие температуре “закрытия” оливиновых кумулатов) эти результаты близки оценкам, полученным при использовании оливин-шпинелевых оксисбарометров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00216.

Литература

- Кислов Е.В. 1998. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ, Изд. БНЦ СО РАН, С. 264.
- Арискин А.А., Конников Э.Г. и др. 2009. Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации. *Геохимия*. № 5. Сс. 451-480.
- Арискин А.А., Конников Э.Г. и др. 2013. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Непротерозое (Северное Прибайкалье, Россия). *Геохимия*. № 11. Сс. 955-972.

- Гурулев С.А. 1965. Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М., Наука, 122 С.
- Гурулев С.А. 1983. Условия формирования основных расслоенных интрузий. М. Наука. 248 С.
- Мануйлова М.М., Зарубин В.В. Вулканогенные породы докембрия Северного Прибайкалья. Л. Наука. 88 С.
- Конников Э.Г. 1986. Дифференцированные гипербазит-базитовые комплексы докембрия Забайкалья. Новосибирск. Наука. 127 С.

Experimental determination of the intrinsic oxygen fugacity of the olivines from ultramafics of the Yoko-Dovyren massif (Northern Transbaikalia)

E.V. Zharkova¹, A.A. Ariskin², A.A. Kadik¹, G.S. Nikolaev¹

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

²*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow*

Abstract. We choose 8 samples the most “fresh” olivine from the rocks of two sections of the massif – in the central part and in the south-west termination (m. Yoko). The experimental determinations of the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) were carried out on high temperature furnace based on two solid electrolyte cells. They manufactured from zirconium dioxide and stabilized by yttrium oxide in order to make the cubic structure of the electrolyte. The temperature interval is 800°C–1050°C. This measuring showed wide variations of the intrinsic oxygen fugacity – approximately from QFI at 850°C and till $WM-QFM$ at 1100°C. If we extrapolate this trends on higher temperatures (near to temperature of “closing” of olivine kumulates) this results are close for the estimations received for olivine-spinels oxybarometers.

Keywords: intrinsic oxygen fugacity of the olivines, wustite–magnetite, quartz–fayalite–iron, olivine–spinel oxybarometer.

Сведения об авторах

Жаркова Е. В., к.х. наук, снс, ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, тел.: 8(499)-939-78-76, paragon2000@rambler.ru

Арискин А.А., д.г.-м. наук, профессор, геол. ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, тел.: 8(495)939-7003, ariskin@rambler.ru

Кадик А.А., д.г.-м. наук, профессор, ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, тел.:8(499)-137-4472, kadik@geokhi.ru

Николаев Г.С., ГЕОХИ РАН,, 19991 Москва, ул. Косыгина, 19, тел.: 8(495)-939-7003, gsnikolaev@rambler.ru

УДК 550.4.02; 552.112

Экспериментальное исследование условий плавления Li-F гранитов Салминского плутона, Южная Карелия

А.А. Конышев^{1,2} Е.С. Зубков²

¹*Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва;*

²*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

Аннотация. Изучение плавления Li-F гранитов Салминского плутона проводилось на гидротермальных установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором при температурах 600–675 °С и давлении 50–200 МПа, а также на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при 575–675 °С и давлении 200–540 МПа. В экспериментах использовался порошок природного гранита, а также порошок стекла природного гранита того же состава. Все эксперименты проводились в условиях водонасыщения, в чистой воде, а также с добавлением водного раствора 0.1 и 1 m_{HF} . Исследовалось расположение линии солидуса гранитов на P-T диаграмме, а также вхождение F в стекло и его распределение между экспериментальным стеклом и флюидом в зависимости от T и P.

Ключевые слова: фтор, гранит, расплав.

Введение

Изучение физико-химических условий образования Li-F редкометалльных гранитов необходимо для понимания процессов приводящих к образованию месторождений специализированных на Sn, W, Mo, Ta, Nb, Li, Be.

В последние десятилетия прошла переоценка рудогенерирующей роли гранитов А-типа и были открыты многие месторождения, в том числе уникальные. Плутоны, содержащие граниты-рапакиви, отличаются от остальных гранитоидов, как правило, колоссальные объёмы интрузивных тел, высокая температура магмогенерации при её "сухости", высокая железистость, повышенная щёлочность, повышенное содержание фтора во флюиде и низкая фугитивность кислорода. Конечными продуктами дифференциации таких плутонов, также как фанерозойских гранитов S-типа, являются Li-F топазсодержащие граниты.

Цель данной работы – оценка P-T-X условий образования Li-F гранитов Салминского рапакивигранитсодержащего плутона (Южная Карелия, протерозой)

Оценка условий образования Li-F гранитов Салминского плутона

P-T условия образования данного геологического объекта изучались различными авторами, но все они остаются неоднозначными:

Так по данным анализа температуры гомогенизации расплавных включений в кварце [Routiainen and Scherbakova, 1998], были определены T-P условия образования Li-F гранитов Салминского плутона: солидус 640–680 °С и ликвидус 770–830 °С при минимальном давлении 200 МПа начало кристаллизации происходит при недосыщении магмы водой (3 вес.%), конечный расплав был водонасыщен. В работе [Sviridenko, 1994] также указывается на то, что Li-F граниты были недосыщены по воде.

По данным температуры гомогенизации включений [Руб и др., 1986], температура солидуса оценивается в 830–850 °С при давлении выше 153 МПа.

Оценка концентрации F во флюиде участвующем при образовании Li-F гранитов Салминского плутона

Перед проведением экспериментальных работ было необходимо сделать оценку концентрацию F в равновесном с расплавом флюиде. Такая оценка ранее не проводилась и была сделана нашим коллективом [Конышев и Васильев, 2013], результаты представлены на рисунке 1.

Концентрации фтора определялись по топазовому геофториметру [Aksyuk and Konyshev, 2006] и по геофториметру для литиевых слюд [Аксюк, 2002]. Геофториметры основаны на равновесии состав фторсодержащего минерала - TPX условия среды. По взаимоотношениям

минералов в породе, определённым при помощи оптической микроскопии можно заключить, что топаз является более ранним минералом, нежели слюды. Зёрна топаза имеют округлые очертания и размеры до 3 мм в поперечнике, в то время, как слюды заполняют интерстиции между топазами, кварцем и полевыми шпатами.

Если предположить, что топаз образовался при самой высокой температуре 830 °С, а слюды при наименьшей 640 °С [Poutainen and Scherbakova, 1998], то получим объёмные концентрации фтора во флюиде $M_{HF} = 0.31$ по топазам и 0.47 по слюдам, что соответствует, при оценке давления формирования гранитов в 200 МПа весовым концентрациям HF во флюиде m_{HF} (моль/кг H₂O) от 0.77 до 0.55, соответственно (при предположении, что плотность этого раствора будет равна плотности чистой воды).

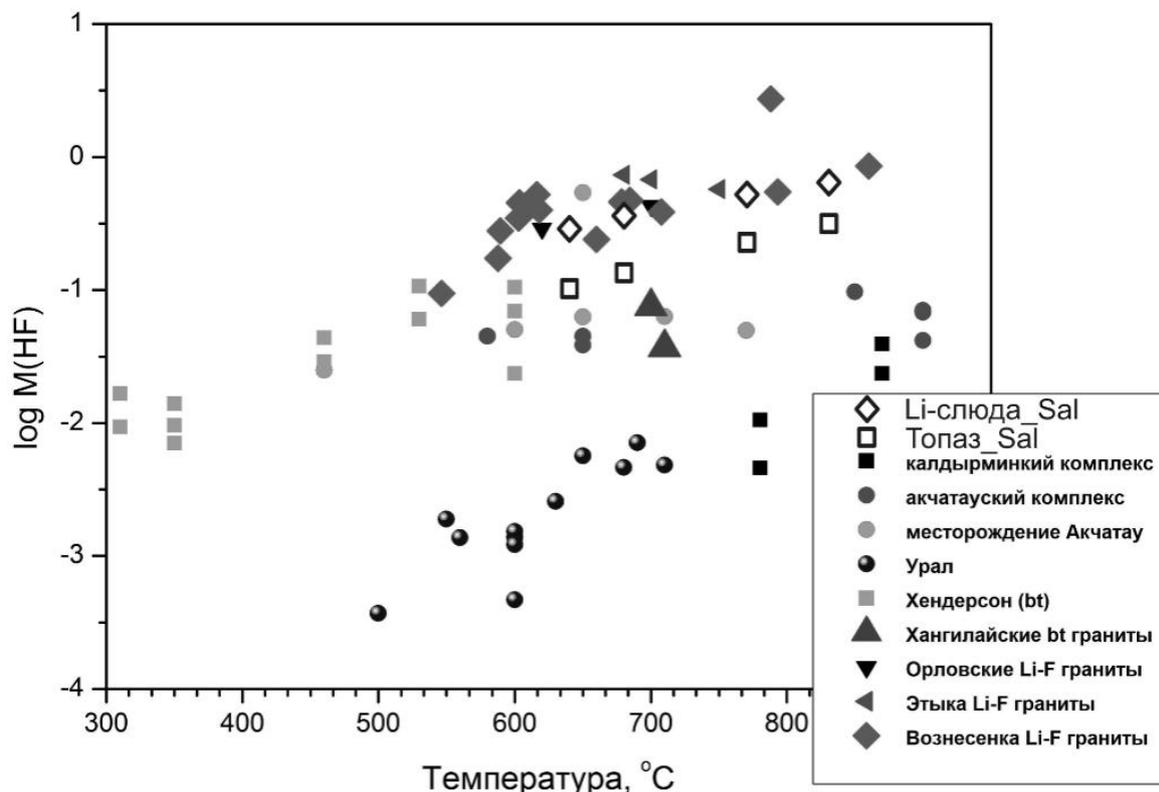


Рис. 1. Содержание фтора в равновесном флюиде для Li-F гранитов Салминского плутона определённое по геофториметрам [Аксюк, 2002; Aksyuk and Konyshov, 2006] иллюстрация с оценкой содержания фтора для других объектов взята из [Aksyuk and Konyshov, 2012].

Техника и методика эксперимента

Солидус является границей перехода от магматических к постмагматическим процессам. Знание этой границы важно для оценки смены условий миграции таких рудных элементов, как например, Та.

Нами проведены эксперименты, направленные на оценку температуры солидуса, зависимости концентрации F в расплаве от Т-Р-Х условий. В качестве исходного вещества использовались истертые Li-F граниты с рассматриваемого объекта (образец Sal4). Химический состав данного образца по данным РФА-анализа (ИГЕМ РАН, аналитик Якушев А.И.) и ICP-MS (ФГУП ИМГРЭ, аналитик Васильев Н.В.) представлен в таблице 1.

Принималось, что используемый образец кристаллизовался в условиях водонасыщения, так как по геологическим данным это наиболее позднее дайкообразное тело, секущее более ранние граниты. Исходя из этого, а также из общей тенденции обогащения магмы летучими на заключительных этапах кристаллизации, при планировании эксперимента предполагалось, что система водонасыщена.

Порошок породы (вторая серия - порошок стекла породы) добавлялся в платиновую ампулу, заливался раствор: бидистиллированная вода, либо водный раствор 0.1 или 1 m_{HF} в

количестве, в 20-30 вес% аналогично [Weidner, 1987], согласно данным Вейднера и [Holtz, 1993], при таких количествах система насыщена по воде, после чего ампула заваривалась. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба»), часть экспериментов выполнялась на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором (УВД). На обоих типах установок были поставлены парные опыты с идентичными составами, показавшие идентичность продуктов эксперимента.

Таблица 1. Состав исходного материала (образец Sal 4)

мас %											
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	F	Сумма
72.91	0.02	17.07	0.72	0.04	0.05	0.21	6.32	1.93	0.66	1.05	100.98
ppm(г/т)											
Li	Rb	Sr	Ba	Zr	Hf	Nb	Ta				
452.638	639.064	64.350	116.059	56.712	10.016	101.317	38.62				

Точность регулировки температуры на обоих типах установок составляла ± 5 °С, давления ± 5 МПа. Эксперименты проводились при давлениях 50, 100, 150, 200, 300 и 500 МПа (на газовой бомбе давление немного выше этих значений, значения показаны точками на рисунке 2) и температурах 575, 600, 625, 650 и 675 °С, всего 73 эксперимента, включая повторные.

Длительность эксперимента составляла 7 дней, после чего следовала закалка. Полученный продукт эксперимента сушился в сушильном шкафу и пропитывался циакриновым клеем, затем запрессовывался в полистироловую шашку. Шашка сошлифовывалась в этаноле и полировалась. Полученный аншлиф исследовался методами оптической микроскопии и электронно-зондового микроанализа.

Результаты эксперимента

В условиях водонасыщения, без введения дополнительного фтора в эксперимент при 190 МПа и 575 °С наблюдаются начальные этапы плавления, что означает, что линия солидуса наиболее поздних Li-F гранитов при минимальном давлении, оценённом в работах других авторов в 200 МПа равен или чуть ниже 575 °С, в то время как минимальная оценка температуры солидуса из (Poutiainen and Scherbakova, 1998), как уже упоминалось ранее, составляет 640 °С. Полученные результаты по расположению предполагаемой линии солидуса Li-F гранитов Салминского плутона можно увидеть на рисунке 2.

В некоторых экспериментах количество стекла было настолько незначительным, что не позволяло исследовать его состав при помощи электронно-зондового микроанализа, такие эксперименты на рисунке 2 не отмечены, но полученные в результате их проведения данные были учтены в проведении предполагаемой линии солидуса.

Продукты экспериментов с добавлением водного раствора 1 m_{HF} показывают более сильную степень плавления порошка Li-F гранитов по сравнению с экспериментами в чистой воде, но на данном этапе количество полученных данных не позволяет количественно оценить эту разницу.

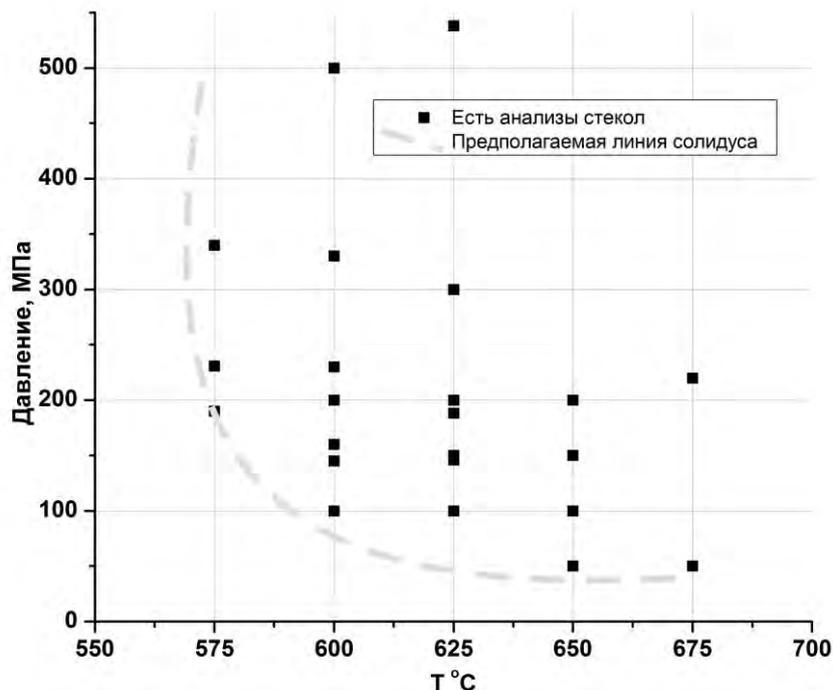


Рис. 2. Результаты экспериментов по плавлению Li-F гранитов Салминского Плутона в условиях водонасыщения, показаны точки P-T условий экспериментов, для которых есть анализы стекла. Предполагаемая линия солидуса проведена для экспериментов с добавлением чистой воды.

Концентрация F в стекле зависит, главным образом, от давления (рисунок 3), повышаясь, например, от 0.5 до 4 вес% при снижении давления с 200 МПа до 50 МПа соответственно (минимальные и максимальные значения). Значимой зависимости вхождения F в стекло от температуры не зафиксировано, на данном этапе, оценить её не представляется возможным.

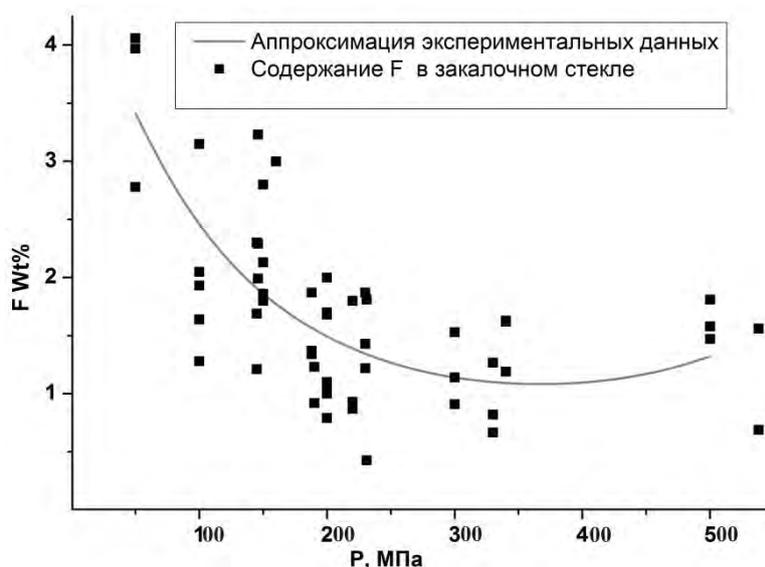


Рис. 3. Экспериментальные значения вес% F в закалочном стекле после опыта. Каждая точка получена путём усреднения 6-10 замеров состава стекла. На графике представлены все эксперименты (с водой, 0.1 и 1 m_{HF}).

Линия на рисунке 3 получена путём аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов по уравнению вида:

$$F_{wt\%} = \exp(1,61872 - 0,83948 * x + 0,11424 * x^2) \quad (1)$$

где: x - давление (в кбар)

При определении F в закалочном стекле возникают методические трудности: при начальных степенях плавления порции стекла очень небольшие (первые микроны по площади), результаты полученные при помощи электронно-зондового микроанализа имеют большой разброс, приходится делать более 10 точек для измерения состава.

Стоит отметить, что добавление F в систему не влияет на увеличение концентрации F в стекле - см. рисунок 4. Так, самая высокая концентрация F в стекле наблюдались в эксперименте при 650 °С и 50 МПа с добавлением чистой воды – 4 вес%, а в эксперименте при добавлении 1 m_{HF} , что соответствовало содержанию F в системе 2.5 вес%, при 675 °С и 200 МПа, содержание F в стекле составляло 1.8 вес% F .

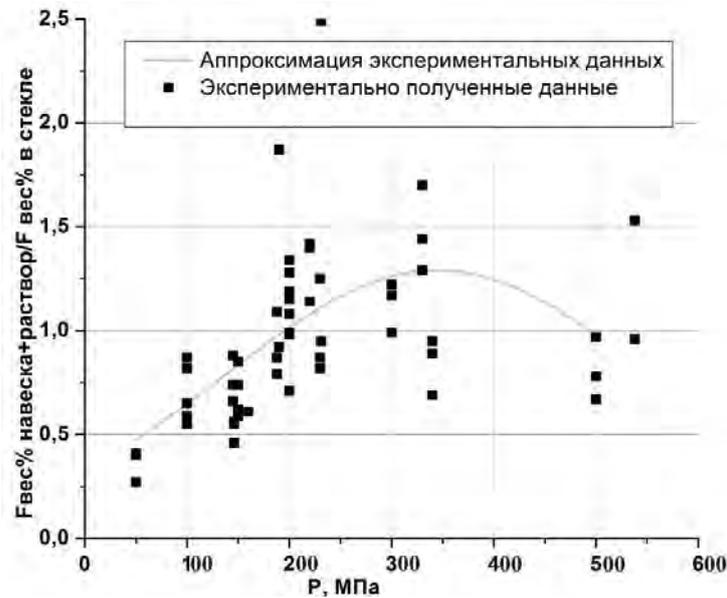


Рис. 4. Распределение F между стеклом и флюидом в зависимости от давления.

На рисунке 4 представлена зависимость распределения F между закалочным стеклом и флюидом в зависимости от давления. При давлении ниже 200 МПа F распределяется, главным образом в расплав, в то время как выше этого значения во флюид. Т.е. исходный природный состав является насыщенным по F при 200 МПа.

Для определения этого отношения бралось отношение исходного содержания фтора (общая сумма вес% содержания F в навеске и в добавляемом растворе) к фтору в закалочном стекле.

Линия на рисунке 4 получена путём аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов по уравнению вида :

$$F_{wt\%} = \exp(-1,11596 + 0,7972 * x - 0,11565 * x^2) \quad (2)$$

где: x - давление (в кбар)

Тут имеет смысл упомянуть работу [Зубков и др., 2014], где на примере экспериментов в агпаитовой силикатной системе показывается, что концентрация F в стекле, полученном путём быстрой (секунды) и медленной (минуты) закалки может отличаться более чем на 100%. Для того чтобы внести ясность в этот вопрос и, возможно, скорректировать полученные данные, на будущее запланированы эксперименты на установке с быстрой закалкой.

Также, видится интересной идея о возрастании давления в магматической камере выше литостатического в процессе кристаллизации литий-фтористых гранитов [Алексеев, 2009]. В процессе такого изменения давления может происходить миграция F во флюидную фазу. Но всё это требует дальнейшего изучения.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных работ было выявлено, что солидус Li-F гранитов Салминского плутона в условиях водонасыщения при 100 и 200 МПа находится в области температур ниже 600 °С, что является более низкой оценкой по сравнению с данными других авторов [Poutiainen and Scherbakova, 1998; Руб и др., 1986].

Зависимости содержания между F в стекле и F в системе до эксперимента (навеска породы с 1.05 вес% F с дополнительным добавлением 0.1 или 1 м_{HF}) не наблюдается, зато наблюдается зависимость концентрации F в стекле от давления.

Значимой температурной зависимости вхождения F в стекло не обнаружено.

Работа поддержана грантом РФФИ мол_а 14-05-31098.

Литература

- Аксюк А.М. (2002) Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология, Т. 10, № 6. С. 628-642.
- Алексеев В.И. Минералогические признаки и причины высокобарических условий кристаллизации литий-фтористых гранитов // Записки Российского минералогического общества, 2009, № 3. С. 33-44.
- Зубков Е.С., А.Р. Котельников, Т.Н. Ковальская, А.А. Конышев (2014). Эффективная растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве (система Si-Al-Na-F-O-H) при 650-750° И 0.1 ГПа. // *Экспериментальная геохимия*. Т.2. № 2. С. 259-264. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/02/Zubkov01_rus.pdf
- Конышев А.А., Васильев Н.В. (2013) Оценка концентрации фтора во флюиде при образовании Li-F гранитов генетически связанных с гранитами А-типа. // *Материалы III-й Российской молодежной школы «Новое в познании процессов рудообразования»*, Москва, ИГЕМ, стр. 128-131.
- Руб М.Г., Хетчиков Л.Н., Котельникова З.А., Руб А.К. (1986) Включения минералообразующих сред в минералах докембрийских оловоносных гранитов Северного Приладожья // *Известия Академии Наук СССР, серия геологическая*, № 1, с. 30-36.
- Aksyuk A.M., Konyshev A.A. (2006) Topaz geofluorimeter and estimations of HF and SiO₂ concentrations in some geological fluids // *Understanding the genesis of ore deposits: To meet the demands of the 21st century*. 12th Quadrennial IAGOD Symposium – 2006. Moscow, pp. 1-4.
- Aksyuk A. M., Konyshev A. A. (2012) Study of solidus parameters of the Yaroslavka biotite and Voznesenka Li-F granites of the Primorye, experimental research. // *Experiment in GeoSciences*, 2012, vol 18 №1 p34
- Holtz, F., Dingwell, D. B., Behrens, H. (1993). Effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 113, p. 492-501.
- Poutiainen M, Scherbakova T. F. (1998) Fluid and melt inclusion evidence for the origin of idiomorphic quartz crystal in topas-bearing granites from the Salmi batholith, Karelia, Russia // *Lithos*. V. 44. P. 141—151.
- Sviridenko L. P. (1994) The evolution of the fluid phase during the crystallization of granite types: Salmi pluton, Karelia, Russia // *Mineralogy and Petrology*. Vol. 50. P. 59—67.
- Weidner J.R., Martin R.F. (1987) Phase equilibria of a fluorine-rich leucogranite from the St. Austell pluton, Cornwall // *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 51, pp. 1591-1597

Experimental study of melting the conditions for the Salmi pluton Li-F granites, South Karelia

Konyshev A.A.^{1,2}, Zubkov E.S.².

¹*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow;*

²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow District*

Abstract. Study of melting Salmi pluton Li-F granites were performed on the rapid-quench cold-seal high-pressure vessel with external heating at the temperatures of 600-675 °C and a pressure of 50-200 MPa, also on the vessel of high pressure gas with the internal heating at 575-675 °C and a pressure 200-540 MPa. In the experiments, we used the powder of natural granite and powder of glass of natural granite of the same composition. All experiments were performed under conditions of water saturation in pure water, and aqueous solution of 0.1 and 1 m_{HF}. Location of the solidus for granites on P-T diagram, as well as entry of fluorine in the experimental glass and its distribution between glass and the fluid in dependence on T and P were investigated.

Keywords: fluorine, granite, melt.

Сведения об авторах

Коньшев Артем Александрович, канд.геол-мин.наук; науч. сотр. akkinak@rambler.ru. Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН 119991, г Москва, ул Косыгина, д. 19. Институт экспериментальной минералогии РАН. 142432, Московская область. Ногинский р-н, г.Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.4.

Зубков Егор Сергеевич, мл. науч. сотр. eszubkov@gmail.com. Институт экспериментальной минералогии РАН. 142432, Московская область. Ногинский р-н, г.Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.4.

УДК 550.4.02

Экспериментальное изучение системы перидотит-базальт-(К, Na)₂CO₃-флюид: влияние Т, Р, состава флюида на растворимость акцессорных минералов в силикатных расплавах

А.В. Костюк, Н.С. Горбачев, А.Н. Некрасов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Для выяснения физико-химических условий существования акцессорных минералов (АМ) в магматических расплавах экспериментально изучена их растворимость в «сухих» и флюид-содержащих (H₂O, H₂O+CO₂) силикатных расплавах, образующихся при частичном плавлении системы перидотит-базальт-(К, Na)₂CO₃ при Т = 1100-1250°C, Р = 0.3-0.5 и 4.0 ГПа. Опыты проводили на УВГД и НЛ в ИЭМ РАН. Продукты эксперимента изучались на микросонде. Растворимость АМ, определяемая концентрацией типоморфных элементов для каждого из них (Р – апатит, S – пирротин, Ti – ильменит, Zr – циркон, Cr – хромит), зависит от Т, Р и состава флюида. При коровых Р-Т (0.3 до 0.5 ГПа) в H₂O+CO₂ – содержащих силикатных расплавах растворимость АМ выше, чем в H₂O-содержащих расплавах; с увеличением Т от 1100 до 1250°C при Р = 0.5 ГПа концентрации насыщения ZrO₂ и TiO₂ возрастают, концентрации SO₃ и P₂O₅ уменьшаются; с ростом давления от 0.3 до 0.5 ГПа (Т = 1250°C) растворимость всех АМ снижается. При мантийных Р-Т (4 ГПа) наблюдается силикатно-карбонатно-сульфидное расслоение силикатного расплава. Коэффициенты распределения (K_D) между карбонатным и силикатным расплавами Zr, S, Р, а также Na, Mn, Ca >1; Ti и Cr, совместно с Si, Al, К, Mg, Fe < 1.

Ключевые слова: эксперимент, геохимия, растворимость, расплавы, акцессорные минералы, флюид.

Акцессорные минералы (АМ) являются важными концентраторами микроэлементов в магматических породах различного генезиса, определяя их поведение при образовании и дифференциации родоначальных магм. Основными концентраторами Р, S, Ti, Zr, Cr являются апатит, пирротин, ильменит, циркон и хромит соответственно. Концентрации каждого из этих элементов в расплавах определяют растворимость их минералов-концентраторов. При экспериментальном изучении влияния физико-химических условий на фазовые соотношения при частичном плавлении системы перидотит-базальт-(К, Na)₂CO₃ – флюид были получены данные, характеризующие растворимость АМ в «сухих» и флюид-содержащих (H₂O, H₂O+CO₂) силикатных расплавах, при Т=1100-1250°C, Р=0.3-0.5 и 4.0 ГПа.

(1) Опыты при Р = 0.3-0.5 ГПа, Т=1100-1250°C проводились на установке высокого газового давления (УВГД) в ИЭМ РАН. На газовой аппаратуре давление измерялось манометром с точностью ± 50атм, температура оценивалась с точностью ± 10°C. Длительность экспериментов составляла 48 часов, f_{O2} задавалась Co-CoO, f_{S2} - Pt-PtS буферами. (2) Опыты при Р = 4.0 ГПа, Т = 1250°C проводились на аппарате типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц - коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в ± 5°C и ± 1 кбар [Литвин, 1991]. Длительность эксперимента составляла 10 часов. Внутренняя ассоциация Ol-Opx-Sp-Pt-PtS-силикатный-сульфидный расплавы ([Fe₂SiO₄]^{Ol} + ½ S₂(g) = [FeSiO₃]^{Opx} + FeS (Ms) + ½ O₂(g)) контролировала летучесть серы и кислорода.

Во всех экспериментах использовалась многоампульная закалочная методика с Pt-Pt-перидотитовой ампулами [Gorbachev, 1990]. Приготовленная путем формовки и спекания ампула из тонкого порошка Grt-перидотита (из ксенолита кимберлитовой трубки Гриба, Архангельская обл., (коллекция В.К. Гаранина)) плотно заполнялась тонким порошком исходного образца. Перидотитовая ампула защищала платину от агрессивного сульфидного расплава и предотвращала потерю железа расплавом на контакте с Pt ампулой. Исходный образец состоял из смеси базальтового стекла (трапп, стандарт СТ-1) (60%) – K₂CO₃ (5%) – Na₂CO₃ (5%), с добавлением АМ – Ni-содержащего пирротина (10%) – ильменита (5%) –

хромита (5%) – апатита (5%) – нескольких зерен циркона (до 1-2 мм). Снаряженная перидотитовая ампула помещалась в Pt ампулу, в которую добавляли 10 мас.% дистиллированной H_2O или 15 мас.% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ – источника $H_2O + CO_2$, после чего, Pt ампулу герметически заваривали. Снаряженная таким образом Pt ампула помещалась в буферную Pt ампулу большего диаметра.

После закалки ампулу распиливали на две части в продольном направлении, каждую из которых в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки приготавливали полированные препараты, которые изучались и анализировались в ИЭМ РАН на ЭСМ CamScan MV2300, включающего получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA TS 5130MM, оснащенный детекторами вторичных и отраженных электронов на YAG-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy 350. Анализ силикатного стекла проводился расширенным зондом (размер пучка от 30 микрон и больше) при низком токе поглощенных электронов (400 пА ($1 \text{ пА} = 10^{-12} \text{ А}$)), что позволило избежать потери щелочей в ходе выполнения анализа. Для энергодисперсионного спектрометра INCA Energy предел обнаружения с вероятностью 99.73% для всех анализируемых химических элементов равен 0.1 мас. %.

Во всех образцах после опыта сохранялась исходная структура образца с видимыми границами между перидотитовым контейнером («перидотит» на рис.1) и содержащимся в нем стеклом («базальт» на рис.1). В данной работе при характеристике фазового состава закалочных образцов основное внимание уделялось концентрациям P, S, Ti, Zr, Sr в силикатных расплавах, сосуществующих с АМ. Представительные химические составы сосуществующих фаз приведены в таблице 1.



Рис. 1. Микрофотография продольного разреза образца.

Таблица 1. Представительные химические составы сосуществующих фаз

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Сумма
P = 0.3 ГПа, T = 1250°C, H₂O флюид														
L _{Sil}	53.43	0.83	15.25	2.54	0.13	0.58	9.72	2.51	1.19	0.73	0.82	0.13	1.28	0.11
Ol	40.87	0.08	0.40	10.65	0.17	47.10	0.35	0.10	0.08	0.06	0.34	0.17	0.08	0.43
Cpx	41.57	2.36	8.95	12.02	0.23	8.77	21.04	0.48	0.05	0.41	0.86	0.12	1.17	8.03
Phlog	44.81	2.53	12.76	11.54	0.05	11.77	3.84	1.36	5.75	0.24	0.41	0.17	0.43	6.64
Amf	44.54	1.92	12.92	10.84	0.26	5.43	13.95	1.50	1.49	0.39	0.81	0.26	1.17	6.45
P = 0.5 ГПа, T = 1100°C, H₂O флюид														
L _{Sil}	50.74	0.42	16.65	1.16	0.12	0.14	8.31	2.74	1.09	0.00	0.63	0.06	0.66	83.79
Ol	40.15	0.06	0.31	8.11	0.15	49.02	0.30	0.13	0.05	0.03	0.09	0.16	0.08	98.84
Cpx	40.04	2.68	10.35	10.86	0.17	8.94	22.87	0.43	0.02	0.04	0.96	0.11	0.76	98.27
Phlog	46.17	1.40	12.88	13.77	0.14	8.07	2.81	1.23	5.76	0.46	0.83	0.12	0.20	93.97
Amf	39.02	2.76	13.09	13.28	0.23	10.94	12.55	1.85	0.87	0.04	0.53	0.13	0.88	96.20
P = 0.5 ГПа, T = 1250°C, H₂O флюид														
L _{Sil}	59.28	0.53	14.47	1.27	0.09	0.23	4.91	2.90	2.07	0.68	0.40	0.07	1.17	88.17
L _{Sif}	12.24	0.84	2.73	0.62	0.06	0.69	35.72	1.22	0.53	36.6	5.75	0.09	1.02	99.17
Cal	0.43	0.10	0.21	0.62	0.48	0.14	52.53	0.29	0.12	0.72	0.04	0.00	0.12	55.81
Ol	40.25	0.09	0.24	9.85	0.26	48.69	0.16	0.16	0.07	0.03	0.24	0.46	0.10	100.58
Cpx	44.28	2.51	7.71	11.72	0.34	8.83	21.46	0.72	0.10	0.22	0.73	0.13	1.14	99.90
Phlog	46.84	2.58	11.63	9.23	0.13	12.92	2.74	1.81	6.51	1.59	0.36	0.13	0.45	97.23
Amf	52.17	1.67	11.60	8.92	0.40	4.48	14.40	1.98	1.18	0.80	0.42	0.14	1.42	99.59
P = 0.5 ГПа, T = 1250°C, H₂O+CO₂ флюид														
L _{Sil}	53.76	1.68	12.94	4.11	0.15	2.42	11.52	2.76	1.47	0.45	0.92	0.18	1.50	94.83
L _{Sif}	30.88	0.44	8.26	1.23	0.15	0.82	23.24	2.00	1.26	22.3	2.57	0.12	1.13	94.45
Ol	40.67	0.67	1.03	12.44	0.29	44.30	1.25	0.29	0.15	0.39	0.77	0.36	0.32	102.95
Cpx	45.66	2.53	8.51	9.81	0.21	10.76	19.76	0.86	0.35	0.59	0.77	0.13	1.04	100.97
Phlog	46.98	1.66	9.71	5.06	0.10	19.07	1.46	1.82	4.60	0.66	0.16	0.24	0.36	91.85
Amf	45.82	2.25	5.98	12.31	0.50	20.37	13.01	0.42	0.12	0.23	0.67	0.29	0.94	102.87
P=4 ГПа, T=1250°C, «сухая» система														
L _{Sil}	46.45	1.20	14.61	1.40	0.15	0.21	3.02	6.69	3.77	0.05	0.77	0.02	0.84	79.19
L _{Carb}	18.34	0.42	6.18	1.0	0.32	0.14	28.69	8.52	1.85	0.12	9.29	0.02	2.01	76.89
L _{Sulph}	0.15	0.06	0.1	45.11	0.10	0.02	0.19	0.05	0.07	52.0	0.24	0.12	-	98.27
Cpx	43.70	5.87	10.91	8.27	0.18	7.51	17.68	3.84	0.24	0.07	1.78	0.08	1.18	101.31
Phlog	38.42	4.74	15.43	9.74	0.18	16.90	1.56	1.13	9.77	0.12	0.62	0.17	0.49	99.28

Примечание: Ol – оливин, Cpx – клинопироксен, Phlog – флогопит, Amf – амфибол, L_{Sil} – силикатный расплав, L_{Sif} – сульфатный расплав, L_{Sulph} – сульфидный расплав, L_{Carb} – карбонатный расплав, Cal – кальцит.

Краткая характеристика экспериментальных образцов:

1.1. Система перидотит-базальт-(K, Na)₂CO₃-H₂O флюид, T = 1250°C, P = 0.3 ГПа. Силикатный расплав андезит-базальтового состава (SiO₂ – 53 мас.%) нормальной щелочности (K₂O+Na₂O ~ 4 мас.%) сосуществует с ассоциацией Ol-Cpx-Amf-Phlog и аксессуарными минералами - Chr, Ti-Mgt, Zrn (рис. 2а).

1.2. Система перидотит-базальт-(K, Na)₂CO₃-H₂O флюид, T = 1110°C, P = 0.5 ГПа. Силикатный расплав базальтового состава (SiO₂ – 50 мас.%) нормальной щелочности (K₂O+Na₂O ~ 4 мас.%) сосуществует с ассоциацией Ol-Cpx-Amf-Phlog и аксессуарными минералами - Chr, Ti-Mgt, Zrn.

1.3. Система перидотит-базальт-(K, Na)₂CO₃-H₂O флюид, T = 1250°C, P = 0.5 ГПа. Силикатный расплав андезитового состава (SiO₂ – 59 мас.%) нормальной щелочности (K₂O+Na₂O ~ 5 мас.%) сосуществует с Ol, Cpx, Amf, Phlog; AM - Chr, Ti-Mgt, Zrn. В системе присутствуют каплевидные выделения сульфатного расплава (L_{Sif}) ангидритового состава (CaSO₄) и карбонатная фаза (Cal) кальцитового состава (рис. 2б).

1.4. Система перидотит-базальт-(K, Na)₂CO₃-H₂O+CO₂ флюид, T = 1250°C, P = 0.5 ГПа. Силикатный расплав андезит-базальтового состава (SiO₂ – 54 мас.%) нормальной щелочности (K₂O+Na₂O ~ 4 мас.%) сосуществует с ассоциацией Ol-Cpx-Amf-Phlog и

акцессорными минералами - Chr, Ti-Mgt, Zrn. В расплаве присутствуют включения микроглобуль сульфатного расплава (L_{Sif}). Карбонатная фаза не обнаружена (рис. 2в).

1.5. Система перидотит-базальт- $(K, Na)_2CO_3$, $T = 1250^\circ C$, $P = 4.0$ ГПа. Ассоциация Cpx-Phlog + AM (Chr, Ti-Mgt, Zrn) цементировалась межзерновым силикатным стеклом с включениями карбонатной и сульфидной фаз. Состав силикатного расплава отвечал фонулиту ($SiO_2 - 54$ мас.%, $K_2O+Na_2O \sim 10-11$ мас.%), карбонатный расплав существенно кальциевого состава с примесью щелочных металлов и силикатной компоненты (рис. 2г).

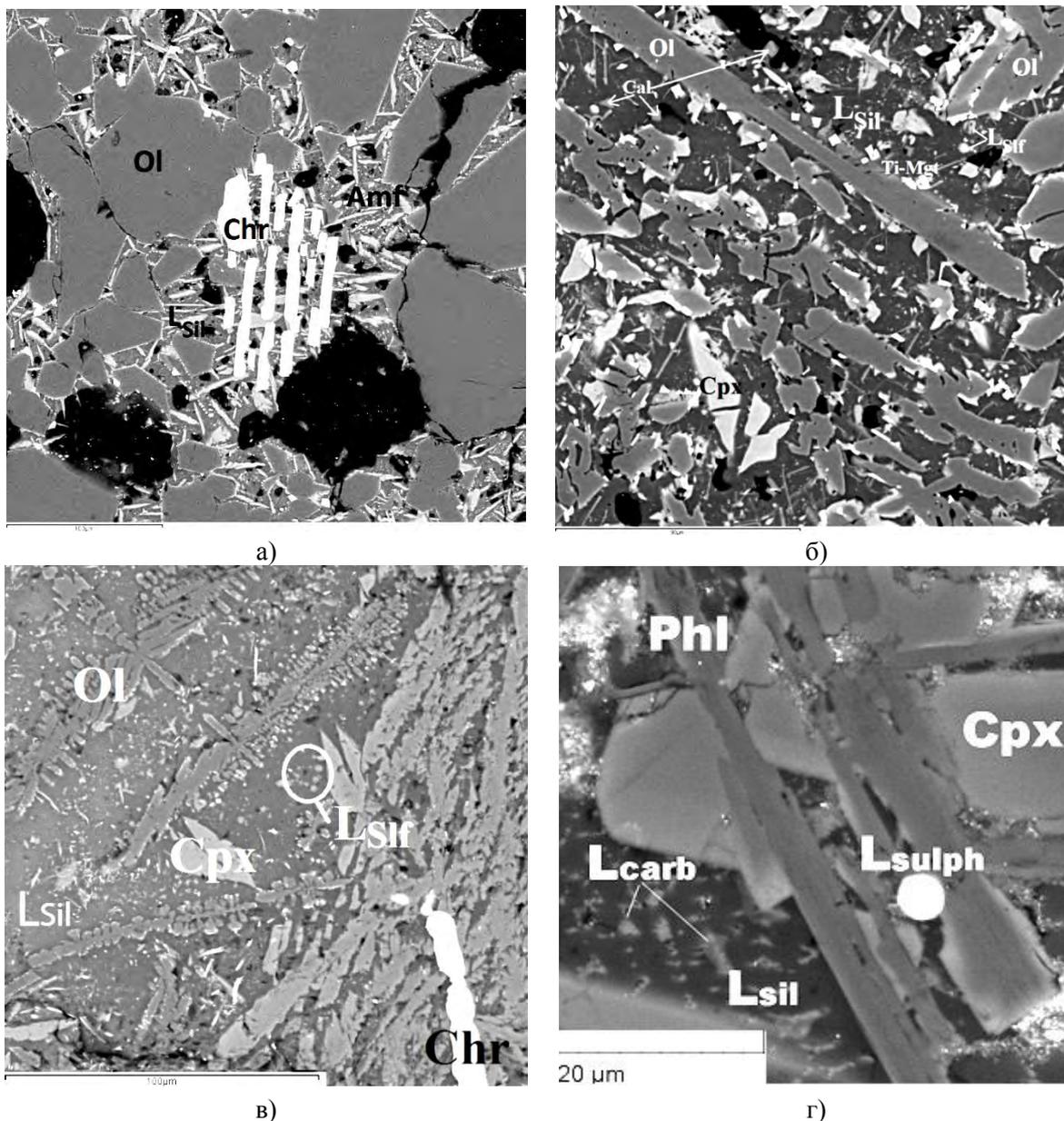


Рис. 2. Микрофотографии полированных образцов после опыта в отраженных электронах.

- а) $T=1250^\circ C$, $P=0.3$ ГПа, H_2O флюид; б) $T=1250^\circ C$, $P=0.5$ ГПа, H_2O флюид;
 в) $T=1250^\circ C$, $P=0.5$ ГПа, H_2O+CO_2 флюид; г) $T=1250^\circ C$, $P=4.0$ ГПа, «сухая» система.

Растворимость акцессорных минералов. Индикатором растворимости AM служили концентрации P, S, Ti, Zr, Cr в силикатных расплавах в равновесии с их минералами концентраторами (апатитом, ангидритом или сульфидным расплавом, Ti-магнетитом, цирконом, хромитом). Содержания P_2O_5 , SO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 в силикатных расплавах приведены в табл.1.

При коровых P (0.3-0.5 ГПа) с увеличением T от 1100 до $1250^\circ C$ возрастают концентрации ZrO_2 и TiO_2 , концентрации SO_3 и P_2O_5 уменьшаются (табл.1, рис. 3а). С ростом

давления от 0.3 до 0.5 ГПа растворимость всех АМ снижается (табл.1, рис. 3б). В H_2O+CO_2 -содержащих расплавах растворимость аксессуарных минералов выше, чем в H_2O -содержащих расплавах (табл.1, рис. 3в).

При мантийных $P=4.0$ ГПа, $T=1250^\circ C$ наблюдалось расслоение силикатного расплава на несмешиваемые силикатный, карбонатный и сульфидный расплавы. Растворимость АМ и концентрации типоморфных для них элементов были определены только в сосуществующих карбонатном и силикатном расплавах. Рассчитаны коэффициенты распределения (K_D) этих элементов между ними. K_D Zr, S, P, а также Na, Mn, Ca >1 , следовательно, эти элементы концентрируются преимущественно в карбонатном расплаве. Ti совместно с Si, Al, K, Mg, Fe концентрируются в силикатном расплаве, $K_D < 1$ (рис. 3г).

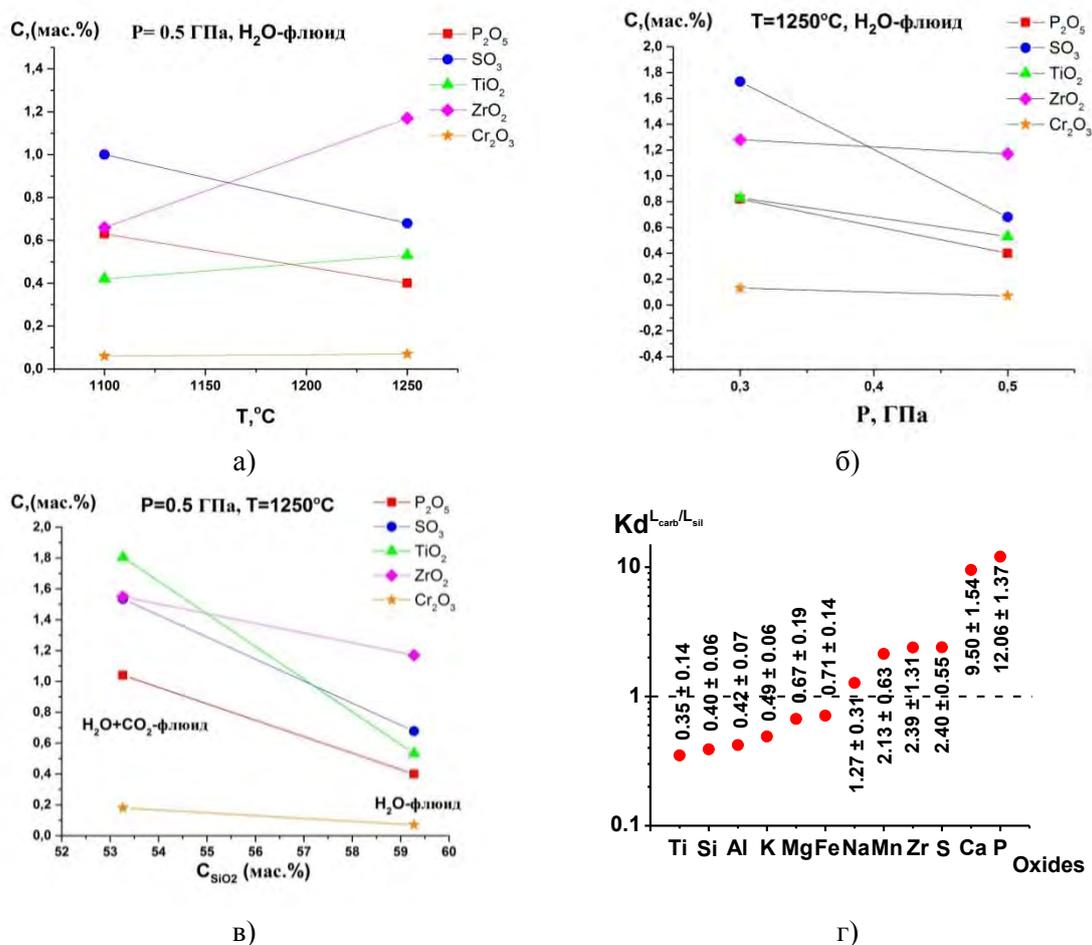


Рис. 3. Влияние температуры (а), давления (б) и состава флюида (в) на концентрации P_2O_5 , SO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 в силикатных расплавах (при $T = 1100-1250^\circ C$, $P = 0.3-0.5$ ГПа). (г) - Распределение основных породообразующих элементов между сосуществующими силикатным и карбонатным расплавами (при $T=1250^\circ C$, $P=4.0$ ГПа).

Таким образом, экспериментальные исследования влияния Т-Р и состава флюида на растворимость аксессуарных минералов в силикатных расплавах, образующихся при частичном плавлении системы перидотит-базальт- $(K, Na)_2CO_3$ в коровых и мантийных Р-Т показали:

- во всех экспериментах апатит не был обнаружен, что свидетельствует о высокой его растворимости в расплавах. Следовательно, полученные в экспериментах концентрации P_2O_5 в «сухих» и флюид-содержащих силикатных расплавах ниже концентрации насыщения расплавов фосфором, при которой апатит стабилен. Концентрация насыщения P_2O_5 в расплавах с H_2O+CO_2 флюидом >1.0 мас.%, в водосодержащих >0.3 мас.% и > 0.8 мас.% в «сухих» расплавах;

- состав флюида влияет на состав расплавов и растворимость в них АМ. При $P=0.3-0.5$ ГПа в водосодержащей системе образуются расплавы более кислого состава, от андезита до

андезито-базальта; в H_2O+CO_2 -содержащей системе – расплавы базальтового состава. При сходных P-T в H_2O+CO_2 -содержащих расплавах растворимость AM в 2-3 раза выше, чем в H_2O -содержащих;

- при P=0.3-0.5 ГПа сера связана только с сульфатным расплавом ангидритового состава. Высокие концентрации серы в расплаве (~ 1.5 мас.%) можно объяснить тем, что при fO_2 , отвечающих $CoCoO$ буферу, происходит окисление сульфидной серы (S^{2-}) до сульфатной (SO_4^{2-}). Согласно имеющимся экспериментальным данным, концентрация серы в водосодержащих расплавах в равновесии с сульфидным расплавом при $P \leq 0.5$ ГПа составляют 0.1-0.2 мас.% [Костюк, Горбачев, 2011; Kostyuk, Gorbachev, 2013], а в равновесии с сульфатным расплавом - более 1 мас.% [Jugo et al., 2005];

- при P=4.0 ГПа наблюдалось расслоение силикатного расплава на несмешиваемые силикатный, карбонатный и сульфидный расплавы. Коэффициенты распределения основных породообразующих элементов (в т.ч. титана, циркония, фосфора, серы) между сосуществующими силикатным и карбонатным расплавами показали, что основным концентратором Na, Mn, Zr, S, Ca, P является карбонатный расплав, Si, Al, K, Mg, Fe, Ti – силикатный расплав.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №14-05-00752а.

Литература

- Костюк А.В., Горбачев Н.С. (2011). Экстремальный характер барической зависимости растворимости серы в силикатных расплавах (экспериментальные данные). *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*, 3, NZ6045, doi:10.2205/2011NZ000175
- Литвин Ю.А. (1991). Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Наука.
- Gorbachev N.S. (1990). Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Intern Geology Review*. V.32, N.8, P. 749-831
- Jugo P.J., Luth R.W. and Richards J.P. (2005). An experimental study of the sulfur content in Basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1GPa. *Journal of Petrology*, V.46, N.4, P.783-798
- Kostyuk A.V., N.S. Gorbachev (2013). Is there an extreme pressure dependence of sulphur solubility in hydrous silicate melts? *Mineralogical Magazine*, July 2013, v. 77, p. 1414-1534, published online August 7, 2013, doi:10.1180/minmag.2013.077.5.11

Experimental study of peridotite-basalt-(K, Na)₂CO₃-fluid system: the influence of T, P and fluid composition on the solubility of accessory minerals in silicate melts

A.V. Kostyuk, N.S. Gorbachev, A.N. Nekrasov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Solubility of accessory minerals (AM) in "dry" and fluid-containing (H_2O , H_2O+CO_2) silicate melts studied experimentally in the peridotite-basalt-(K, Na)₂CO₃ system, at T=1100-1250°C and P = 0.3-0.5 and 4.0 GPa. Experiments were carried out in an internal-heated pressure vessels and on the anvil-with-hole apparatus in IEM RAS. Products of experiment have been studied on a microprobe. Experimental results showed that solubility of AM depends on T, P and fluid composition. At crust PT (0.3 - 0.5 GPa) in H_2O+CO_2 -containing silicate melts solubility of AM higher than in H_2O -containing melts. With T increases from 1100 to 1250°C concentration of ZrO₂ and TiO₂ increases, concentration of SO₃ and P₂O₅ decreased at saturation conditions. At P increases from 0.3 to 0.5 GPa (T = 1250°C) the solubility of all AM decreases. Silicate-carbonate-sulphide stratification of silicate melt observed at the mantle PT (4 GPa). The distribution coefficients (K_D) between carbonate and silicate melts shows that Zr, S, P, Na, Mn, Ca >1; Ti, Cr, Si, Al, K, Mg, Fe < 1.

Keywords: experiment, geochemistry, solubility, melts, accessory minerals, fluid.

Сведения об авторах

Костюк Анастасия Васильевна, к.г.-м.н., научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); pasya@iem.ac.ru

Горбачев Николай Степанович, д.г.-м.н., главный научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225880 (p); gog@iem.ac.ru

Некрасов Алексей Николаевич, научный сотрудник; Институт экспериментальной минералогии РАН; Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4; т.8(496)5225445 (p); alex@iem.ac.ru

УДК 550.89:553.21

Плавление трахириолитов в присутствии воды и солей Р-Q-типа

А.Р. Котельников¹, Н.И. Сук¹, З.А. Котельникова²

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

Аннотация. Экспериментально исследовано плавление в системе трахириолит – вода ± соль (NaF, Na₂CO₃). опыты проводили на установке высокого газового давления в специальном режиме. В системе трахириолит – вода обнаружена жидкостная несмесимость, которая выражена в образовании капель в основной массе расплава. Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, оксида титана и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. В присутствии соли (NaF) гетерогенизация проходила с разделением расплава на силикатный и солевой расплавы. При добавлении карбоната натрия явления несмесимости не наблюдались, было отмечено увеличение агпаитности стекла от 0.94 (для исходного трахириолита) до ≈1.3.

Ключевые слова: эксперимент, жидкостная несмесимость, алюмосиликатные системы.

Явления «несмесимости» достаточно часто наблюдаются в вулканических породах и проявляются в присутствии капель с четкими фазовыми границами. Как правило, составы основной массы (матрицы) и включений практически идентичны. С целью моделирования данного феномена были проведены опыты с образцами трахириолитов Болгарии, любезно предоставленных проф. Й. Яневым.

Экспериментально исследовано плавление в системе трахириолит – вода ± соль (NaF, Na₂CO₃). В качестве стартовых материалов применяли порошок трахириолита состава, мас. %: Na₂O – 2.97(19); MgO – 0.15(6); Al₂O₃ – 11.51(12); SiO₂ – 72.78(13); K₂O – 5.53(11); CaO – 1.05(7); TiO₂ – 0.13(6); FeO – 0.80(29).

Навеску (100 мг порошка трахириолита) загружали в платиновые ампулы, добавляли необходимое количество воды и соли. В качестве индикаторных компонентов в навеску добавляли небольшое количество SrO, Nb₂O₅ и La₂O₃. Общая сумма добавок не превышала 2.5 мас. % от навески трахириолита. Соотношение навеска/флюид составляло ~7.

Опыты проводили на установке высокого газового давления. Режим опытов был следующий: (1) этап - прогрев до 1200°C и 5 кбар, выдержка 6 часов; (2) этап - охлаждение до 1000°C и сброс давления до 1 кбар и выдержка 48 часов при этих параметрах; (3) этап – изобарическая закалка.

При 1200 и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами, в результате чего получалось пористое стекло. С понижением параметров до 1000°C и 1 кбар происходила гетерогенизация расплава с образованием жидкостной несмесимости. Показано, что в системе трахириолит – вода жидкостная несмесимость выражена в образовании капель в основной массе расплава (рис. 1). Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, оксида титана и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. Состав основной массы (мас. %): SiO₂ – 67.56; Al₂O₃ – 10.65; Na₂O – 2.80; K₂O – 5.23; CaO – 0.89; SrO – 1.29; Nb₂O₅ – 0.73; La₂O₃ – 0.40. Состав капель: SiO₂ – 71.72; Al₂O₃ – 11.40; Na₂O – 3.36; K₂O – 4.76; CaO – 0.86; SrO – 0.99; Nb₂O₅ – 1.00; La₂O₃ – 0.52.

Такое расслоение соответствует фазовой диаграмме системы «силикат-летучий» [Жариков, 2005], или расслоению типа L₁+L₂, характерному для систем PQ-типа. В качестве соли II-го типа здесь выступает расплав трахириолита. Такие явления, по-видимому, могут четко проявляться только в вулканиках за счет их быстрого извержения и закаливания в приповерхностных условиях.

В присутствии соли (NaF) гетерогенизация проходила с разделением расплава на силикатный и солевой расплавы (рис. 2). При добавлении карбоната натрия явления

несмесимости не наблюдались, было отмечено увеличение агпаитности стекла от 0.94 (для исходного трахириолита) до ≈ 1.3 .

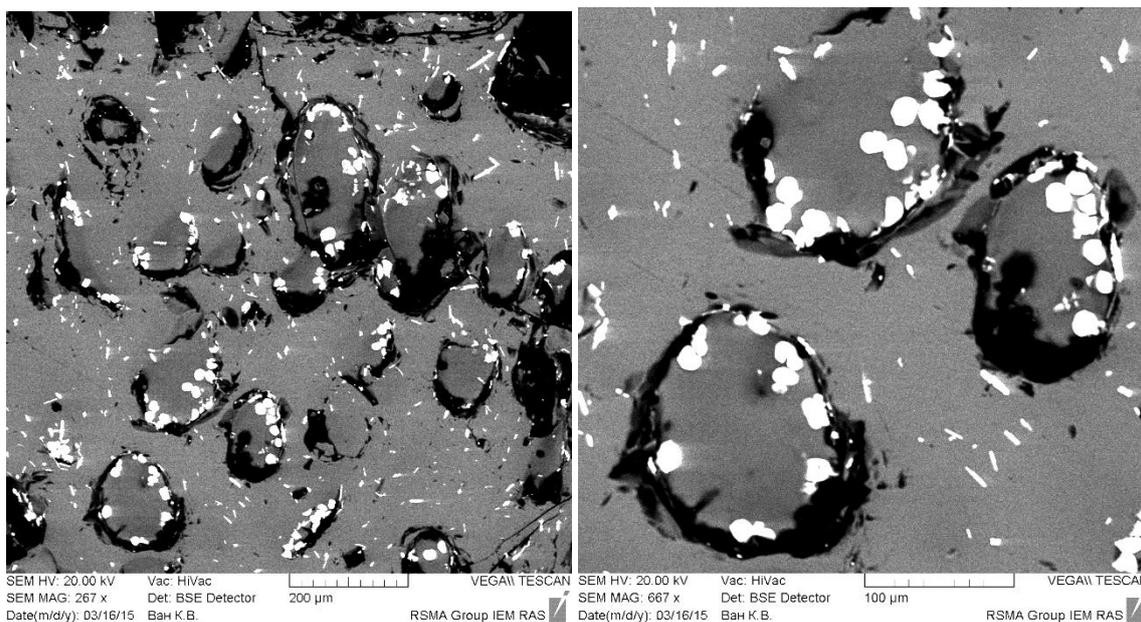


Рис. 1. Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов Болгарии в системе трахириолит – вода.

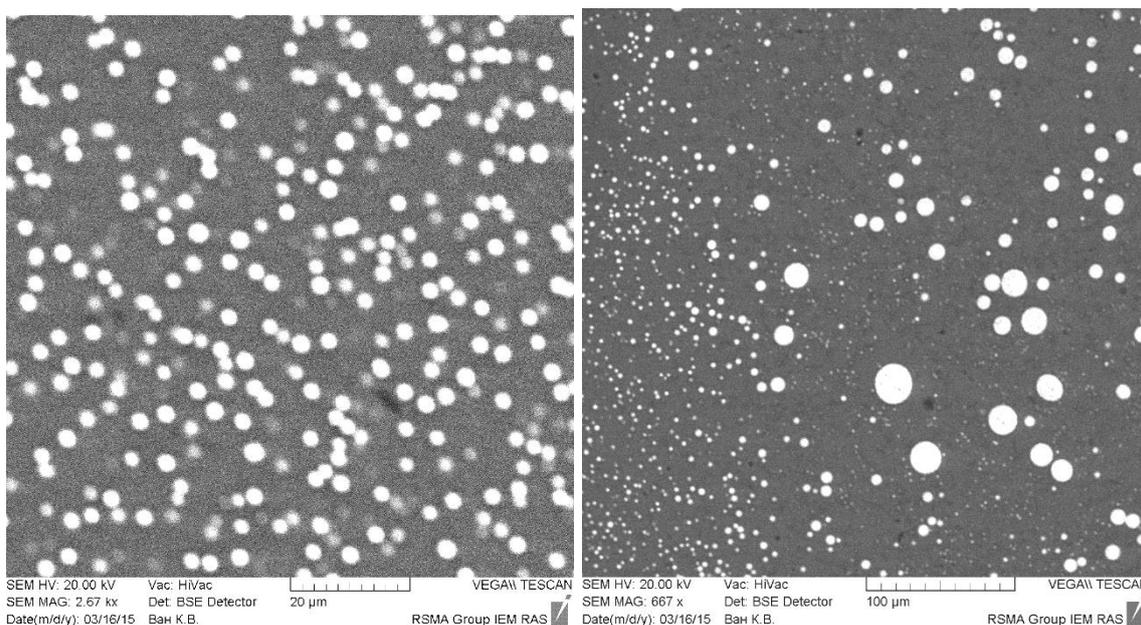


Рис. 2. Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов Болгарии в системе трахириолит – вода – NaF.

Литература

Жариков В.А.. 2005. Основы физической геохимии. 654 с.

Trakhirolite melting in presence of water and salts of P-Q type

A.R. Kotelnikov, N.I. Suk, Z.A. Kotelnikova

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The melting in the system trakhirolite – water ± salt (NaF, Na₂CO₃) was investigated. Experiments were carried out at high gas pressure vessel in special regime. In the system trakhirolite – water the liquid immiscibility has been obtained, pronounced in forming of drops in melt matrix. The drops composition is similar to matrix composition and differ by content of water, Ti oxide and balance of alkaline and earthy elements. In presence of salt (NaF) heterogenization produced with melt separation into silicate and salt phases. In presence of Na₂CO₃ liquid immiscibility did not observed. The increase of apaitic coefficient from 0.94 (for initial trakhirolite) to ≈1.3 took place.

Keywords: experiment, liquid immiscibility, aluminosilicate systems.

Сведения об авторах

Котельников Алексей Рэдович, доктор геол-мин.наук, зав. лаб., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, kotelnik@iem.ac.ru

Сук Наталия Ивановна, канд. геол-мин.наук, ст. науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, sukni@iem.ac.ru

Котельникова Зоя Анатольевна, доктор геол-мин.наук, вед. науч. сотр., ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017 Москва, Старомонетный, 35, тел.: +7(495) 951-77-72, kotelnik@igem.ac.ru

УДК 550.41

Распределение хлора между расплавом и водной флюидной фазой при декомпрессионной дегазации H_2O - и Cl -содержащих гранитных магм в условиях открытой системы

О.А. Луканин

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

Аннотация. Представлены результаты численного моделирования влияния степени открытости магматической системы на поведение хлора в процессе декомпрессионной дегазации H_2O - и Cl -содержащих гранитных магм при постоянной температуре. Рассмотрены варианты, когда дегазация расплава при снижении давления (в интервале 3-0.3 кбар, $T=800^\circ C$) протекает сначала в закрытых условиях до тех пор, пока объем флюидной фазы не достигает определенной величины, после чего система открывается и флюидная фаза полностью или частично удаляется из системы. Показано, что один и тот же исходный расплав, обогащенный H_2O ($\geq 5-6$ мас.%) и Cl ($\geq 0.1-0.15$ мас.%), в процессе дегазации в зависимости от динамики удаления флюида из системы может образовать широкий спектр составов флюидных и расплавных фаз в отношении содержания хлора.

Ключевые слова: хлор, вода, водно-хлоридный флюид, гранитный расплав, дегазация магм, коэффициент распределения флюид-расплав, компьютерная модель.

Введение. Геохимическое и экспериментальное изучение поведения хлора в процессе дегазации магм вызывает большой интерес. Благодаря формированию устойчивых комплексов с металлами, хлор играет важную роль в извлечении ряда рудных и редких элементов из расплавов флюидами, образующимися во время подъема и кристаллизации магм [Holland, 1972; Burnham, 1979; Urabe, 1987; Малинин, Кравчук, 1991; Reed et al., 2000; Halter, Webster, 2004; Луканин и др., 2013; и др.]. На основе обобщения накопленных к настоящему времени экспериментальных данных для флюидно-магматических систем, содержащих хлор, была разработана компьютерная модель, описывающая распределение хлора между алюмосиликатным расплавом, по составу отвечающему метаглиноземистому граниту, и водно-хлоридной флюидной фазой, образующейся при декомпрессионной дегазации магм в интервале давлений от 5 до 0.5-0.3 кбар и температуре $800 \pm 25^\circ C$ [Луканин 2008, 2015; Луканин, Дернов-Пегарев, 2010]. Модель позволяет рассчитывать распределение Cl и H_2O между расплавом и флюидом в зависимости от исходных содержаний Cl и H_2O в расплаве в ходе декомпрессионной дегазации магм, когда флюидная фаза остается или удаляется из системы по мере снижения давления. Варианты дегазации расплавов в закрытых и открытых условиях, когда выделяющейся из расплава флюид либо сохраняется в системе, либо сразу полностью удаляется из нее, являются двумя крайними случаями, реализация которых в природных магматических системах весьма маловероятна.

Накопление флюидной фазы при декомпрессии магматических расплавов, относительно обогащенных H_2O и другими летучими компонентами, в закрытых условиях сопровождается значительным увеличением ее объема, что на определенном этапе может привести к взрывному, либо к более спокойному удалению флюида из системы. Таким образом, дегазация в закрытых условиях, по-видимому, может осуществляться в ограниченном масштабе – пока объем флюидной фазы в системе не достигнет некоторой критической величины. «Фракционная» дегазация – удаление микроколичеств выделяющегося из расплава флюида по мере снижения давления – также является идеальным приближением. В природных условиях при подъеме магм, очевидно, реализуются некоторые промежуточные варианты дегазации, которые обусловлены различными факторами: скоростью подъема, кинетикой выделения и сегрегации флюидной фазы и другими. В данном сообщении в рамках предложенной нами эмпирической модели рассматривается влияние степени открытости системы на поведение хлора в процессе декомпрессионной дегазации.

Равновесная дегазация. Допустим, что при снижении давления дегазация расплава сначала протекает в закрытых условиях до тех пор пока объем флюида (V^f) не достигает определенной критической величины ($V^f_{крит}$), после чего система открывается и порция

флюидной фазы полностью удаляется из системы. При дальнейшем понижении давления цикл повторяется: флюидная фаза снова накапливается в условиях закрытой системы и полностью удаляется из нее, когда V^{fl} достигает заданной величины. При этом предполагается, что на всех этапах дегазации выделение флюида из расплава при снижении P протекает равновесно.

В качестве примера на рис. 1 представлены расчетные траектории дегазации расплава с относительно высокими исходными содержаниями H_2O и Cl ($C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{о м}} = 7.05$, $C_{\text{Cl}}^{\text{о м}} = 0.25$ мас.%, P начала дегазации 3 кбар) в закрытых и открытых условиях, а также при трех режимах удаления флюида из системы. Предполагается, что система открывается и флюид полностью покидает ее, когда V^{fl} становится равным 10, либо 20, либо 30 % от общего объема системы (рис. 1в).

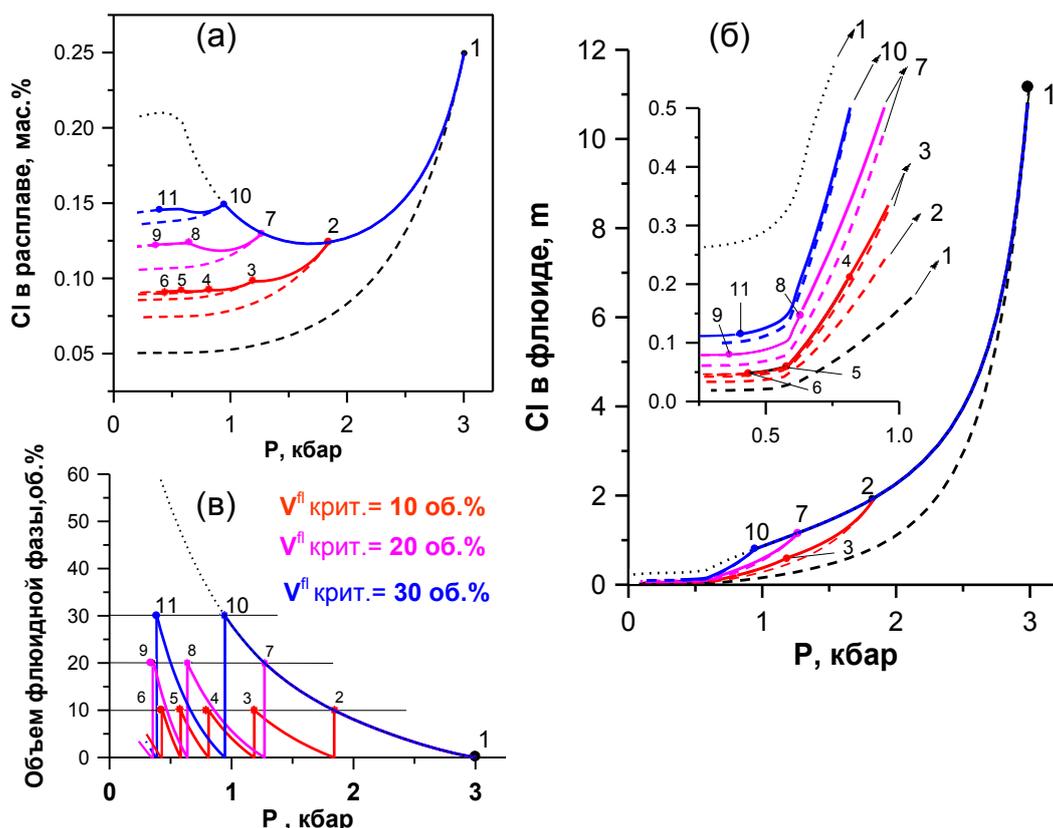


Рис. 1. Перераспределение Cl между расплавом и флюидом в процессе декомпрессионной дегазации при трех различных режимах удаления флюида из системы (на примере дегазации расплава с исходными содержаниями Cl 0.25 мас.% и H_2O 7.25 мас.%).

(а) – Изменение концентрации Cl в расплаве ($C_{\text{Cl}}^{\text{м}}$). (б) – Изменение концентрации Cl во флюиде ($C_{\text{Cl}}^{\text{fl}}$). На врезке в более крупном масштабе показана область низких давлений. Сплошные линии с цифрами на графиках (а) и (б) – траектории $C_{\text{Cl}}^{\text{м}}$ и $C_{\text{Cl}}^{\text{fl}}$ для различных режимов удаления флюида: 1-2-3-4-5-6 – открытие системы с полным удалением флюида после того как объем флюидной фазы в системе ($V_{\text{крит.}}^{\text{fl}}$) достигает 10 об.%; 1-2-7-8-9 – открытие системы и удаление флюида при $V_{\text{крит.}}^{\text{fl}} = 20$ об.%; 1-2-7-10-11 – открытие системы и удаление флюида при $V_{\text{крит.}}^{\text{fl}} = 30$ об.%. Штриховые линии – траектории $C_{\text{Cl}}^{\text{м}}$ и $C_{\text{Cl}}^{\text{fl}}$ в условиях близких к «фракционной» дегазации (т.е. открытие и удаление флюида при достижении V_{fl} не более 2-5 об.%). Пунктирные кривые – траектории $C_{\text{Cl}}^{\text{м}}$ и $C_{\text{Cl}}^{\text{fl}}$ в закрытых условиях при < 1 кбар. (в) – Изменение объема флюида в ходе дегазации при различных режимах его удаления из системы (в процентах от общего объема системы). Ломаные линии с цифрами – изменение объема флюида, соответственно, при $V_{\text{крит.}}^{\text{fl}} 10$ об.%, (1-2-3-4-5-6...), 20 об.% (1-2-7-8-9...) и 30 об.% (1-2-7-10-11...-). Номера точек соответствуют номерам точек на графиках (а) и (б).

Как видно на рис. 1 а,б расчетные траектории $C_{\text{Cl}}^{\text{м}}$ и $C_{\text{Cl}}^{\text{fl}}$ при указанных режимах дегазации занимают промежуточное положение между траекториями, соответствующими двум крайним случаям дегазации – в закрытых и открытых условиях. Чем меньше величина $V_{\text{крит.}}^{\text{fl}}$, определяющая давление, при котором происходит удаление флюида, тем ближе они располагаются к траектории открытой системы. Изменение $V_{\text{крит.}}^{\text{fl}}$ от 10 до 30% оказывает

заметное влияние на траектории C_{Cl}^m и C_{Cl}^f . В интервале 0.5 - 1 кбар концентрации Cl в расплавах в случае дегазации с $V_{крит.}^f$ 10 и 20%, соответственно, в ~1.8 и ~2.4 раза выше, чем в случае дегазации в открытых условиях (рис. 1а). Для концентрации Cl во флюиде в том же диапазоне P наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением $V_{крит.}^f$ до 20% C_{Cl}^f многократно возрастает по сравнению с открытыми условиями (врезка на рис. 1б). Заметим, что в точке минимума C_{Cl}^m на траектории дегазации в закрытой системе $V^f \sim 10\%$. Таким образом, при $V_{крит.}^f > 10\%$ на первых этапах дегазации концентрация Cl в расплаве, изменяясь по траектории, соответствующей закрытой системе, будет сначала уменьшаться, проходить через точку минимума, а затем увеличиваться (линия 2-7-10 на рис. 1а). На заключительных стадиях дегазации при $P < 1$ кбар концентрация Cl в расплаве при понижении давления меняется незначительно независимо от режима удаления флюида (рис. 1а, линии 3-4-5-6 при $V_{крит.}^f = 10\%$, 7-8-9 при $V_{крит.}^f = 20\%$ и 10-11 при $V_{крит.}^f = 30\%$). Небольшие количества флюидной фазы с высокими концентрациями Cl (4 - 10 м) образуются на первых стадиях дегазации при высоких давлениях (2.5- 2.8 кбар), когда V^f не превышает 3.2 %. Следует отметить, что, если на первых этапах декомпрессии происходит пересыщение расплава летучими компонентами и вследствие этого флюидная фаза выделяется при P на 100-300 бар ниже, чем давление насыщения флюидом в равновесных условиях, то в этом случае образование флюидов с высокими концентрациями Cl ($> 6-7$ м) в ходе дегазации вообще не происходит.

Приведенные выше данные о влиянии на дегазацию динамики удаления флюидов относятся к исходным расплавам с относительно высокими концентрациями H_2O и Cl. С уменьшением исходных содержаний летучих в расплавах траектории C_{Cl}^m , также как и C_{Cl}^f в закрытых и открытых условиях сближаются. Поэтому роль динамических факторов дегазации также уменьшается. Действительно, в ходе дегазации расплавов с $C_{H_2O}^o < 3.5-4$ мас.% и $C_{Cl}^o < 0.1-0.15$ мас.% ($P_{нас.}^o < 1-1.25$ кбар) концентрация Cl в расплаве остается практически постоянной независимо от того является система закрытой или открытой (см. на рис. 1а траектории C_{Cl}^m для исходных расплавов, отвечающих точкам 3, 4, 5 и 8). Концентрация Cl во флюиде в ходе дегазации таких расплавов меняется в более узком диапазоне по сравнению с исходными расплавами обогащенными летучими. При этом траектории C_{Cl}^f в закрытых и открытых условиях практически совпадают (см. на рис. 1б траектории C_{Cl}^f для исходных расплавов, отвечающих точкам 3, 4, 5 и 8). Отметим, что уменьшение $C_{H_2O}^o$ ведет к сокращению объема выделяющейся флюидной фазы в закрытых условиях при данном давлении. Поэтому система в процессе дегазации расплавов, обедненных летучими, может оставаться закрытой вплоть до 0.5- 0.3 кбар из-за того, что V^f не превышает критической величины.

Можно представить множество различных сценариев отделения флюидной фазы во время подъема магматических расплавов к поверхности. Один из возможных вариантов: при достижении $V_{крит.}^f$ из системы удаляется не вся флюидная фаза, а только ее часть. Расчеты показывают, что в этом случае при прочих равных условиях ($C_{H_2O}^o$, C_{Cl}^o , $V_{крит.}^f$) траектории C_{Cl}^m и C_{Cl}^f располагаются между траекториями, соответствующими закрытой системе и дегазации с полным удалением флюида при данных значениях $V_{крит.}^f$. Чем меньше доля флюида покидает систему, тем ближе траектории C_{Cl}^m и C_{Cl}^f к траекториям для закрытых условий и тем меньше интервал между значениями P , при которых происходит открытие системы и частичное удаление флюида.

Неравновесная дегазация. Представленные выше примеры декомпрессионной дегазации демонстрируют только некоторые возможные следствия влияния динамики удаления флюида из системы. Все они рассчитаны при условии существования равновесия между флюидом и расплавом на всех этапах дегазации. Вместе с тем при быстром подъеме магм к поверхности это условие может не соблюдаться - выделяющаяся флюидная фаза может не успевать уравниваться с расплавом. Рассмотрим в качестве одного из предельных случаев неравновесной дегазации вариант, когда при быстром снижении давления образующийся флюид, оставаясь в пределах системы, не взаимодействует с расплавом. При этом предполагается, что с понижением P флюид выделяется из расплава равновесно и его состав определяется величиной коэффициента распределения хлора флюид/расплав ($D_{Cl}^{f/m}$), которая является функцией P и C_{Cl}^m . В этом случае концентрации H_2O и Cl в расплаве меняются также

как при равновесной дегазации в условиях открытой системы, а состав флюида при данном P формируется путем аккумуляции всех порций флюида, выделившихся ранее при более высоких давлениях. В реальных условиях пузырьки флюидной фазы в расплаве могут иметь одинаковый или различный состав. В последнем случае расчетный состав флюида представляет собой усредненный состав всей флюидной фазы, выделившейся на данный момент.

Траектория изменения концентрации C_l во флюиде при снижении давления, рассчитанная для такого типа неравновесной дегазации, начинающейся при $P \leq 2$ кбар, показана на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке показаны траектории C_{Cl}^{fl} при равновесной дегазации в условиях закрытой и открытой системы. Уменьшение $D_{Cl}^{fl/m}$ с падением давления и уменьшением концентрации C_l в расплаве приводит к тому, что в закрытых условиях часть хлора в процессе декомпрессии, начиная с некоторого P , перераспределяется из флюидной фазы в расплав. В случае неравновесной дегазации, когда флюид не взаимодействует с расплавом, весь выделившийся из расплава хлор остается во флюидной фазе, поэтому его концентрация во флюиде при данном P становится заметно выше концентрации C_l в флюиде, образующимся при равновесной дегазации в закрытых условиях, особенно в области низких $P < 1$ кбар (рис. 2, линии 1 и 2).

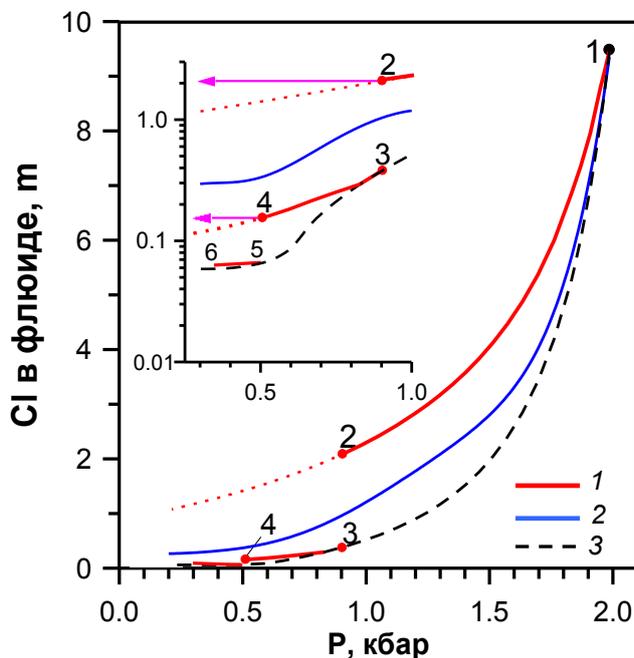


Рис.2. Изменения концентрации C_l во флюиде при декомпрессионной дегазации, в неравновесных условиях. Исходные содержания в расплаве: Cl 0.25 мас.%, H_2O 5.3 мас.%.
1-3 - траектории C_{Cl}^{fl} : 1 - неравновесная дегазация; 2 - равновесная дегазация в закрытых условиях; 3 - равновесная дегазация в открытых условиях. На врезке показана область низких давлений. Цифрами на графике обозначены: 1-2 - участок траектории C_{Cl}^{fl} при неравновесной дегазации расплава, когда V^{fl} не превышает 18 об.%; 3-4 и 5-6 - участки траектории C_{Cl}^{fl} неравновесной дегазации расплава, после того как при достижении $V^{fl} \approx 18$ об. % происходит удаление из системы всей выделившейся флюидной фазы. Линии со стрелками на врезке - составы флюидов, поступающие к поверхности при открытии системы.

Динамика удаления флюидной фазы из системы для рассматриваемого нами неравновесного типа декомпрессионной дегазации не влияет на концентрацию C_l в расплаве. Она меняется по траектории, соответствующей равновесной дегазации в открытой системе. Однако на состав флюидной фазы степень открытости системы в случае неравновесной дегазации оказывает существенное влияние. Допустим, как и раньше, что открытие системы и полное удаление из нее флюида происходит при достижении некоторого критического объема флюидной фазы $V_{крит}^{fl}$. Для случая, показанного на рис. 2, предполагается, что $V_{крит}^{fl} \approx 18$ об.%. При этом условии в интервале от 2 до 0.4 кбар открытие системы со сбросом флюидной фазы происходит дважды: при 0.92 кбар ($V_{крит}^{fl} = 18.1$ об.%) и при 0.52 кбар ($V_{крит}^{fl} = 17.4$ об.%) (точки 2 и 4 на рис. 2). Концентрация C_l в первой порции флюида, покидающей систему, равна 2.11 m. Она существенно выше, чем концентрации C_l во флюидах, образующихся при том же давлении в условиях равновесной дегазации в закрытой (1.07 m) и открытой (0.40 m) системах. Во второй порции флюида концентрация C_l более чем на порядок меньше чем в первой - 0.16 m. Таким образом, расплав в ходе неравновесной дегазации в зависимости от степени открытости системы может генерировать у поверхности магматические флюиды, сильно отличающиеся между собой по содержанию хлора.

Заключение.

1. Динамика удаления флюида оказывает значительное влияние на распределение Cl между расплавом и флюидом в ходе дегазации магматических расплавов при снижении давления. Один и тот же исходный расплав, обогащенный Cl и H₂O, в процессе дегазации в зависимости от режима удаления флюида из системы может формировать широкий спектр составов флюидных и расплавных фаз в отношении содержания хлора. Концентрация Cl в расплаве в случае равновесной и неравновесной дегазации при всех возможных режимах удаления летучих варьирует между двумя траекториями, соответствующими дегазации в закрытых и открытых условиях.

2. Пределы вариаций C_{Cl}^f существенно расширяются, особенно в области низких давлений, если дегазация протекает в неравновесных условиях, когда выделяющаяся флюидная фаза при снижении P не взаимодействует с расплавом.

3. С уменьшением содержаний H₂O и Cl в исходных расплавах траектории равновесной декомпрессионной дегазации в закрытой и открытой системах сближаются и роль динамических факторов падает. Для расплавов, обедненных H₂O и Cl, дегазация которых начинается при $P < 1-1.25$ кбар, динамика удаления флюидов из системы практически не влияет на изменение концентраций Cl в расплаве и флюиде при снижении давления до 0.5-0.3 кбар.

Литература

- Луканин О.А. (2008) Распределение цинка между флюидом, расплавом и кристаллическими фазами в процессе дегазации гранитных магм, содержащих воду и хлор. В кн. «Экспериментальные исследования эндогенных процессов». Памяти академика В.А.Жарикова. Черногловка. С.110-123.
- Луканин О.А. (2015) Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации гранитных магм. Сообщение I. Дегазация расплавов при снижении давления. *Геохимия*, №9 С. 31-58
- Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф. (2010) Распределение редкоземельных элементов между водно-хлоридной фазой и расплавом в процессе дегазации гранитных магм, вызванной снижением давления. *Геохимия*, №10. С. 1019-1039
- Луканин О.А., Рыженко Б.Н., Куровская Н.А. (2013) Растворимость и формы нахождения цинка и свинца в водно-хлоридных флюидах при T - P параметрах, соответствующих дегазации и кристаллизации гранитоидных магм. *Геохимия* (10) 894-923.
- Burnham, C.W. (1979). Magmas and hydrothermal fluids. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Wiley-Interscience, 71–136.
- Halter W.E., Webster J.D. (2004). The magmatic to hydrothermal transition and its bearing on ore-forming systems. *Chem. Geology*. **210**, 1-6.
- Holland H.D. (1972) Granites, solutions and base metal deposits. *Econ. Geology and Bull. of the Society of Economic Geologists*. **67**, 281-301.
- Reed M. J., Candela P.A., Piccoli P.M. (2000) .The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 C and 200 MPa. *Contrib. Miner. Petrol.* **140**. 251-261.
- Urabe T. (1987).The effect of pressure on the partitioning ratios of lead and zinc between vapor and rhyolite melts. *Econ. Geology*. Vol. 82, p. 1049-1052.

Distribution of chlorine between melt and aqueous fluid phase during decompression degassing of H₂O and Cl- containing granitic magmas in open system

O.A. Lukanin

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. This report presents the results of numerical simulation of the influence of the openness degree of the magmatic system on chlorine behavior during decompression degassing of H₂O - and Cl-containing granitic magmas at a constant temperature. Considered options when degassing of the melt

at decrease pressure (in the range of 3- 0.3 kbar, T=800°C) occurs first in the closed condition as long as the volume of the fluid phase does not reach a certain value, after which the system is opened and fluid phase is completely or partially removed from the system. It is shown that the same initial melt enriched in H₂O (≥ 5-6 wt.%) and Cl (≥ 0.1-0.15 wt.%), in the degassing process depending on the dynamics of removal of fluid from the system can form a wide range of compositions of fluid and melt phases in the content of chlorine.

Key words: chlorine, water, water-chloride fluid, granite melt, degassing of magmas, the distribution coefficient fluid-melt, a computer model.

Сведения об авторе.

Луканин Олег Александрович, доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, 119991 Москва В-334, ул. Косыгина, 19, тел. (499)137-30-55, lukanin@geokhi.ru

УДК 550.4

Двух ампульная методика при изучении процесса плавления с флюидным переносом

Т.П. Салова.П., А.Г. Симакин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. В опытах с расплавом спилитизированного базальта при $P=2-5$ кбар и $T=1000^{\circ}\text{C}$ для генерации сухого восстановленного флюида состава $\text{CO}_2\text{-CO}$ при разложении природного сидерита была использована двух ампульная методика. Установлено, что углекислый флюид выносит из расплава базальта, находящегося в основной ампуле, глинозем, щелочи, кремнезем. В результате взаимодействия с этим флюидом в оксидной матрице (MgO и Fe_3O_4), образующейся в малой ампуле при разложении карбонатов, в ходе опыта формируется ультраосновной агрегат из оливина и шпинели с расплавом. Анализы исходных веществ и продуктов опытов методами SIMS и ICP-MS свидетельствуют о преимущественном переносе K_2O , Rb_2O , LREE в новообразованный расплав.

Ключевые слова: углекислый флюид, расплав, оксиды, вторичный расплав, базальт, двух ампульная методика

Двух ампульную методику принято использовать для буферирования летучести кислорода в опытах на установках высокого газового давления с аргоном [Литасов К.Д., 2011]. Мы использовали эту методику для генерации сухого восстановленного флюида состава $\text{CO}_2\text{-CO}$ в опытах по плавлению спилитизированного базальта и обнаружили высокий транспортный потенциал этого флюида. Малая открытая платиновая ампула с природным сидеритом помещалась в большую ампулу с базальтом и затем заваривалась (рис.1). Отношение масс сидерита и силикатной нагрузки составляла 0.4-0.45/1.0. Опыты проводились при давлении 2-5 кбар и $T=900-1000^{\circ}\text{C}$, длительность 4 часа. Исходные вещества проанализированы с помощью метода ICP-MS. Продукты опытов - с помощью SIMS. Состав сидерита, отвечает $(\text{Fe}_{0.57}\text{Mg}_{0.43})\text{CO}_3$. Содержание кремнезема в исходном карбонатном агрегате составляет 7 мас.%, а в оксидной матрице (с учетом разложения карбонатов) 11.5 мас.% (см. табл.1).

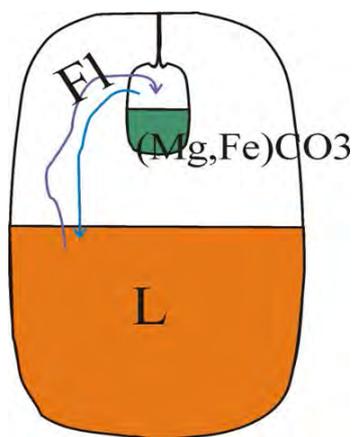


Рис. 1. Схема опыта.

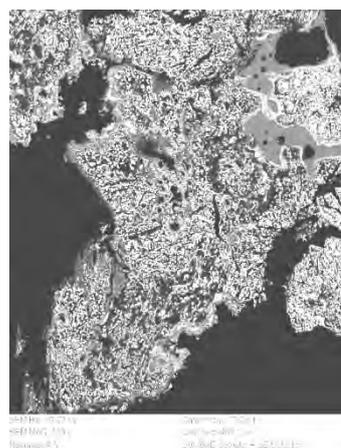


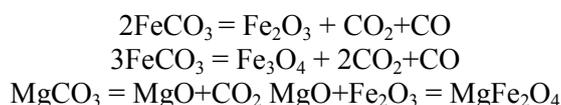
Рис. 2. SEM изображение слабо пузырчатого стекла, образовавшегося в оксидной матрице (обр. sid28).

В исходном спилитизированном базальте содержится в химически связанном виде 4 мас.% воды, которая во время эксперимента частично переходил во флюид. Содержания воды в базальтовом стекле после опыта, согласно данным анализа методом Karl-Fisher-Titration (KFT), составило от 1.2 до 2.5 мас.% в зависимости от PT параметров.

Таблица 1. Составы исходных веществ и продуктов опытов

образец	исх. спилит	исх. сидерит	sid45a	sid45b	sid27	sid52	sid28
P, кбар/Т°С	-	-	5/900	5/900	5/1000	2/1000	2/1000
SiO ₂ , мас. %	49.5	11.54	37.23	30.34	49.77	54.36	62.85
Al ₂ O ₃	17.4	0.09	9.16	8.35	9.81	16.32	22.91
FeO	11.77	59.88	10.33	11.9	11.95	7.66	2.49
MnO	0.19	2.16	1.32	1.52	0.66	0.32	0.39
MgO	4.58	25.33	36.65	41.23	5.97	1.25	0.95
CaO	3.12	0.69	0.68	0.94	12.28	0.79	0.61
Na ₂ O	6.12	0.03	2.77	3.60	3.87	10.65	3.33
K ₂ O	1.23	0.02	1.86	1.56	5.65(5.59)	6.99	6.27
Rb, ppm	8	0.36	43	56.5	181.71	Не опред.	Не опред.
Ce, ppm	14.01	4.02	42.2	47.5	241.38	Не опред.	Не опред.

При разложении сидерита протекают следующие реакции:



В результате этих реакций декарбонизации образуются оксиды магния и железа, а также феррит магния. Изучение превращений окисной матрицы позволило установить эффект выноса сухим флюидом многих петрогенных и примесных компонентов из базальта. Флюид циркулирует между матрицей и расплавом базальта и переносит, прежде всего, щелочи и глинозем, а также SiO₂. В результате реакции флюида с матрицей дополнительно образуются мелкие в несколько микрон зерна оливина и магниевой алюмошпинели (рис.2). Помимо образования пленок щелочного расплава, на зернах минералов плавление начинается вокруг редких зерен альбита и кварца. Состав расплава вокруг кварца чрезвычайно щелочной (рис.3а). Также, в матрице формируются редкие зерна флогопита и нефелина (рис.3б). Можно записать несколько главных реакций:

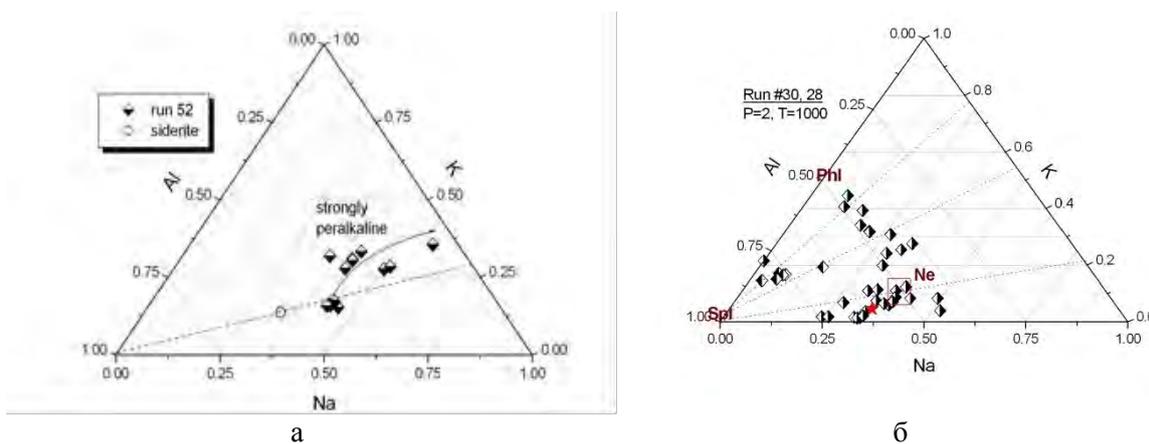
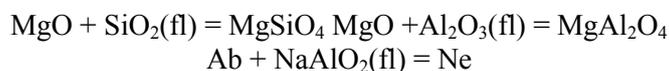


Рис. 3. а) состав стекол (обр.sid52), образовавшихся вокруг зерен кварца в опыте без базальта (только с сидеритом). Средний матричный состав вокруг характеризуется недостатком глинозема; б) стекла, образовавшиеся в экспериментах с базальтовым источником при давлении 2 кбар. Богатые натрием составы отвечают расплаву и агрегатам возле бывшего зерна альбита из природного сидерита. В опытах обнаружены единичные зерна флогопита.

Как правило, локальность используемого анализа не позволяет проанализировать зерна отдельных минералов, анализ дает средний состав по нескольким фазам (см. рис.4), за исключением больших включений стекла (рис.3).

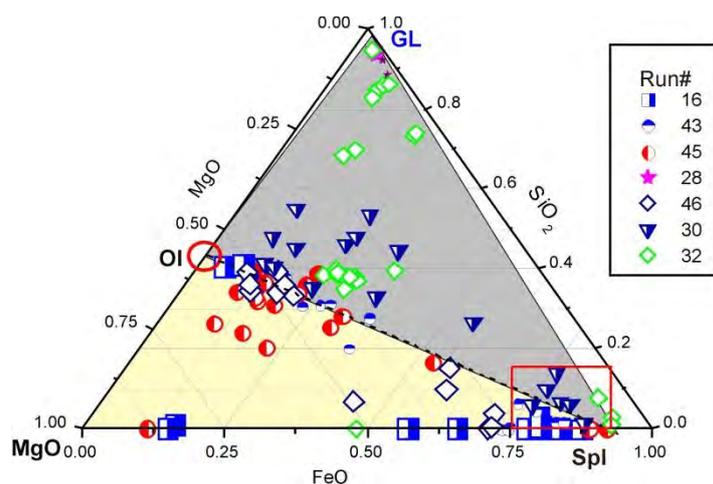


Рис. 4. Составы мелкозернистых агрегатов на треугольнике FeO-MgO-SiO₂. Желтое поле - смесь Spl, MgO, Ol. Серое поле - агрегат Ol-Spl с пленками и включениями стекла.

Анализ агрегатов с высоким содержанием стекла методом SIMS позволил установить, что помимо K₂O и других основных петрогенных компонентов в оксидную матрицу сухим восстановленным углекислым флюидом переносятся микроэлементы: Rb₂O, LREE (рис.5, 6) и др. В результате этого формируется расплав с повышенным содержанием K₂O и различных примесных элементов с уровнем содержания, превышающим его в исходном карбонате на несколько порядков. По своим характеристикам этот расплав приближается к природным магмам (рис.6). Коэффициент разделения калия и натрия между новообразованным расплавом и источником $(K/Na)_{нов}/(K/Na)_{исх}=20-30$. Давление экспериментов 2-5 кбар много меньше мантийного, однако, мы предполагаем, что тенденция к обогащению сухого восстановленного углеродсодержащего флюида K₂O, Rb₂O, LREE сохранится при больших давлениях. Об этом говорят экспериментальные и петрологические данные, обобщенные в монографии [Gupta, 2015].

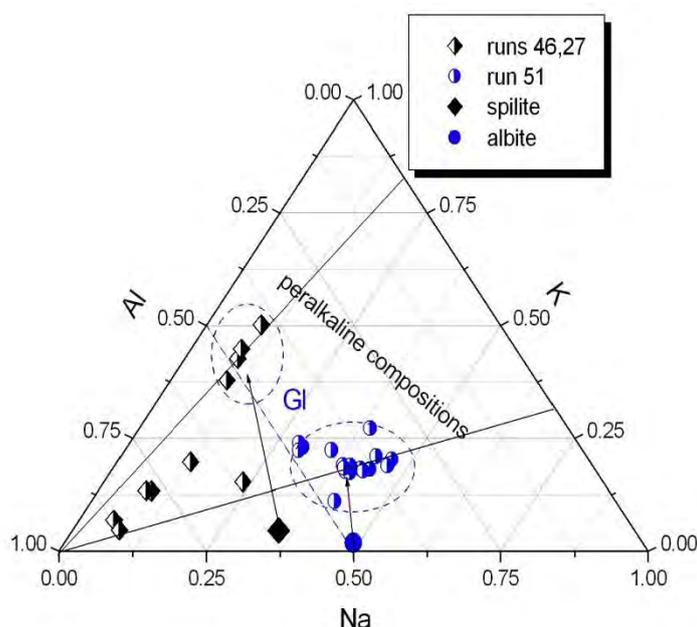


Рис. 5. Составы стекол в экспериментах с базальтовым и альбитовым источниками, отмечается обогащение вторичных расплавов калием.

Выводы Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при средне коровых давлениях и магматических температурах сухой восстановленный углекислый флюид обладает достаточно высокой транспортной способностью по отношению к K, Rb, Al, SiO₂ и LREE.

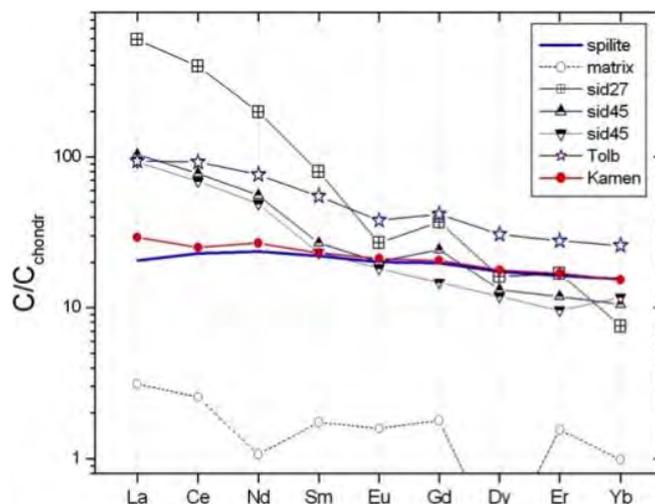


Рис.6. Спектры REE, нормализованные на состав хондрита: треугольники - низко температурные (обр. sid45), прямоугольники – высоко температурные (обр. sid27). Для сравнения представлены спектры базальтов вулкана Камень, Ключевская группа вулканов [Churikova et al., 2013], Толбачек [Волынец и др., 2013] и исходных экспериментальных материалов (базальт и сидерита).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-05-00397а.

Литература

- Волынец А. О., Мельников Д. В., Якушев А. И. 2013. Первые данные о составе продуктов трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС (Камчатка). *Доклады Академии Наук*. Т. 452. № 3. С. 303-307.
- Литасов К.Д. 2011. Физико-химические условия плавления мантии земли в присутствии С-О-Н флюида по экспериментальным данным. *Геология и геофизика*. Т. 52. № 5. С. 613-635.
- Churikova T.G., Gordeychik B.N., Ivanov B.V., Wörner G. 2013. Relationship between Kamen Volcano and the Klyuchevskaya group of volcanoes (Kamchatka). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. V. 263. P. 3-21.
- Gupta A.K. 2015. Origin of Potassium-rich Silica-deficient Igneous Rocks. *Springer*. India. P.536.

Two-capsules technique in the study of the fluid mediated melting

T.P. Salova, A.G. Simakin

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. In experiments with basaltic melt at P=2-5 kbar and T=1000°C we used two capsules technique to generate the dry reduced carbonic fluid at decomposition of natural siderite. Carbonic fluid extracted alumina, alkali, silica from the melted basalt, located in the main capsule. As a result of the fluid transfer of dissolved components from the large to small capsule olivine, spinel (predominantly MgFe₂O₄) and the melt are formed. Analyses of the starting materials and products of experiments with SIMS and ICP-MS methods indicate a preferential transfer of K₂O, Rb₂O and LREE into the formed melt.

Keywords: Carbonic fluid, melt, oxides, secondary melt, basalt, two capsules technique.

Сведения об авторах

Салова Тамара Павловна, к.г.м.н., снс, ИЭМ РАН, 142432 ИЭМ РАН, ул. Осипьяна, Черноголовка, МО, 9104926362, salova@iem.ac.ru

Симакин Александр Геннадьевич, д.ф.м.н., снс, ИЭМ РАН, 142432 ИЭМ РАН, ул. Осипьяна, Черноголовка, МО, 9104926362, simakin@iem.ac.ru

УДК 550.42

Растворимость танталита в гранитоидных расплавах при $T=750^{\circ}\text{C}$ и $P=100$ МПа

В.Ю. Чевычелов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Экспериментально исследована растворимость природного танталита в трех модельных гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью. Установлено, что содержание Та в расплаве при растворении танталита всегда выше содержания Nb. Отношение Nb/Та в расплаве изменяется от 0.70 до 0.07. При изменении состава расплава от щелочного до плюмазитового общие содержания Та и Nb в расплаве уменьшаются на 1-2 порядка величины. Одновременно значительно уменьшается величина Nb/Та отношения, т.е. содержание Та уменьшается заметно слабее, чем Nb.

Ключевые слова: гранитоидные расплавы, щелочность-глиноземистость, танталит, Та, Nb, Nb/Та отношение, растворимость, эксперимент.

Экспериментально исследована растворимость природного танталита в трех модельных гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью. В экспериментах использованы водонасыщенные гомогенные стекла $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ состава, предварительно полученные плавлением из гелевых смесей. Используются три различных состава расплава с исходными Al/(Na+K) коэффициентами – 0.64, 1.1 и 1.7. В расплаве растворяли танталит из гранитных пегматитов Боливии (мас.%): 10.5 MnO, 6.6 FeO, 42.9 Ta₂O₅, 37.9 Nb₂O₅, 1.7 TiO₂ 0.4 SnO₂. Кусочек кристаллического танталита помещали внутри порошка стекла и сюда же заливали 0.2N раствор HF. Эксперименты проводили в золотых ампулах на установке высокого газового давления. Длительность составляла 3-7 суток. Весовое отношение раствор HF/(стекло+минерал) было 0.01-0.06. В процессе эксперимента порошок стекла плавился, и минерал диффузионным путем растворялся в расплаве.

Установлено, что содержание Та в расплаве при растворении танталита всегда выше содержания Nb (рис. 1). Отношение Nb/Та в расплаве изменяется от 0.70 до 0.07 (рис. 2). При изменении состава расплава от щелочного до плюмазитового общие содержания Та и Nb в расплаве уменьшаются на 1-2 порядка величины. Одновременно значительно уменьшается величина Nb/Та отношения, т.е. содержания Та уменьшаются заметно слабее, чем Nb.

Сравнение полученных данных с прежними результатами [Чевычелов и др., 2010] по растворимости колумбита (мас.%): 14.2 MnO, 4.6 FeO, 58.0 Nb₂O₅, 18.4 Ta₂O₅, 2.6 TiO₂, 1.1 SnO₂, 0.7 WO₃ и 0.4 Sc₂O₃, показывает увеличение содержания Та в расплаве и уменьшение содержания Nb при растворении танталита (см. рис. 1). Эти изменения связаны с различиями в составе растворяемого минерала.

Сравнение с данными [Linnen, Keppler, 1997], которые растворяли крайние члены ряда: MnNb₂O₆ и MnTa₂O₆, также показывает близость результатов (рис. 3).

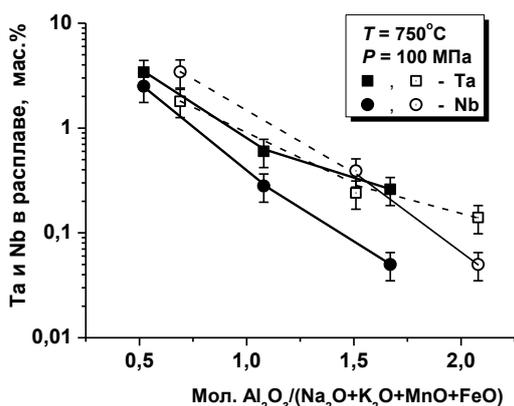


Рис. 1. Концентрации Ta и Nb в расплаве на границе с танталитом в зависимости от состава расплава (цветные значки и линии).

Для сравнения приведены наши результаты по растворимости колумбита (Чевычелов и др., 2010) (незалитые черно-белые значки и линии).

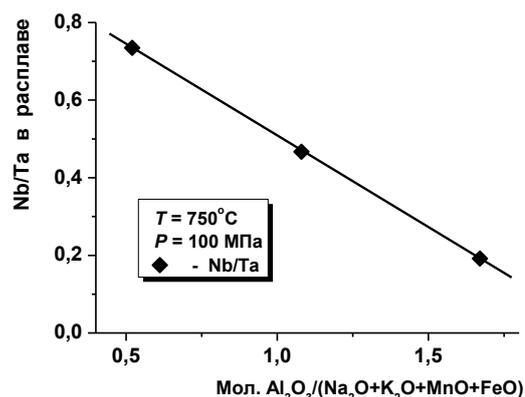


Рис. 2. Зависимость величины весового отношения Nb/Ta в расплаве от состава расплава: щелочной (A/NKMF= 0.5-0.6), близ нормальный (A/NKMF= 1.1) и плюмазитовый (A/NKMF= 1.6-1.7).

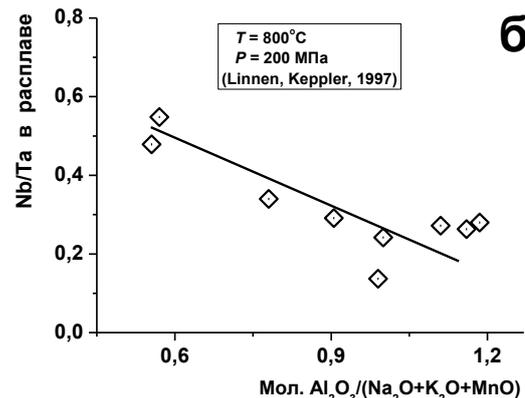
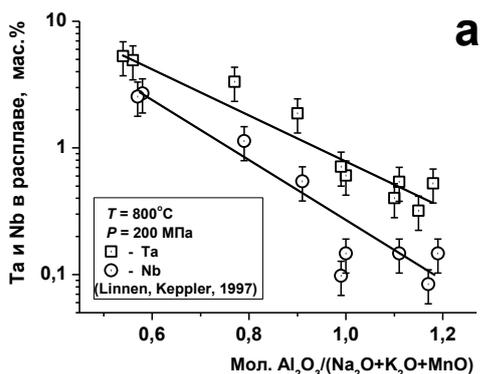


Рис. 3. Содержания Ta и Nb (а), а также весовое отношение Nb/Ta (б) в расплаве при растворении синтетических $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ в зависимости от изменения состава расплава по данным [Linnen, Keppler, 1997].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-05-03393-а.

Литература

- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. 2010. Растворимость колумбита $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°C и 30-400 МПа: экспериментальные исследования. *Геохимия*. № 5. С.485-495.
- Linnen R.L., Keppler H. 1997. Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 128. P.213-227.

Solubility of tantalite in granitoid melts at $T=750^{\circ}\text{C}$ and $P=100\text{ MPa}$

V.Yu. Chevychelov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The solubility of natural tantalite in three model granitic melts with various alkaline-aluminous ratios was experimentally investigated. It was established that the tantalum content in the melt is always higher than niobium content. The Nb/Ta ratio in the melt varies from 0.70 to 0.07. At the change of the melt composition from alkaline to plumbitic the total Ta and Nb contents in the melt is reduced by 1-2 orders of magnitude. Nevertheless the Nb/Ta ratio is significantly reduced, that is the tantalum content decreases significantly weaker than niobium content.

Keywords: granitoid melts, alkaline-aluminous ratios, tantalite, Ta, Nb, Nb/Ta ratio, solubility experiment.

Сведения об авторе

Чевычелов Виталий Юрьевич, д. г.-м. н., ИЭМ РАН, 142432 Моск. обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.4, т.: 8(496)52-258-61, chev@iem.ac.ru

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

УДК 550.42

Осаждение соли из недосыщенного раствора при наличии температурного градиента

В.А. Алексеев, Л.С. Медведева

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

Аннотация. Опыты проводились при 30 °С в закрытой системе с водным раствором NaCl с концентрацией 36 г/кг, что в 10 раз ниже растворимости галита. В условиях горизонтального температурного градиента, соль осаждалась выше раствора на внутренней стенке контейнера. Необычный результат объясняется тем, что на горячем участке поверхности раствора несколько преобладало испарение, а на холодном – конденсация. Совместное действие этих процессов приводило к дистилляции раствора. Обнаруженное явление способно проявляться в системах любого состава в экспериментальных, техногенных и природных условиях.

Ключевые слова: осаждение, галит, недосыщенный раствор, температурный градиент.

Введение. Из термодинамики и практики экспериментальных исследований давно известно, что минералы осаждаются из пересыщенных растворов, а в недосыщенных растворах они растворяются. Однако есть исключения из этого правила. Например, сульфаты свинца и стронция осаждались из недосыщенного раствора, но лишь в виде мономолекулярного слоя и только на изоморфной поверхности барита [Murdaugh et al., 2007]. Объясняется это тем, что сила взаимодействия между ионными парами субстрата и раствора была больше, чем между двумя растворенными ионами. В другом примере кремнезем осаждался из недосыщенного раствора, полученного разбавлением пересыщенного [Patwardhan et al., 2011]. Последний содержал затравки кремнезема и амины, которые стабилизировали затравки. В этих опытах вскоре после разбавления раствора осаждение кремнезема сменялось растворением, т.е. нормальный ход реакции восстанавливался.

Более интересен крайний случай, когда кремнезем осаждался из недосыщенного раствора в закрытой системе вплоть до очень низких концентраций, соответствующих растворимости кремнезема в водяном паре [Alekseyev, Medvedeva, 2013; Алексеев и др., 2013; 2014]. Особенность этих опытов в том, что осаждение кремнезема происходило на стенке контейнеров выше уровня раствора. Для объяснения этого необычного явления предложена модель дистилляции, которая действует в условиях небольшого горизонтального температурного градиента [Алексеев и др., 2014]. Если модель верна, то она должна работать в системах любого состава. Для проверки этого предположения мы провели опыты с системой галит-вода.

Эксперимент. Водный раствор NaCl с концентрацией 36 г/кг H₂O помещался в пробирки, изготовленные из полипропилена или титанового сплава объемом 30-50 мл, а также в пластиковые тонкостенные бутылочки из-под воды объемом 0.4 – 0.5 л. Коэффициент заполнения емкостей раствором составлял 0.1 – 0.4. Пробирки и бутылочки плотно закрывались пробками и привязывались к горячей трубе или батарее водяного отопления (32 – 40 °С) так, что прилегающая сторона была теплее, чем противоположная (рис. 1).

Температура измерялась цифровым термометром (точность измерения ± 0.2 °) с плоским датчиком, который плотно прижимался к поверхности емкости клейкой лентой. Средний горизонтальный температурный градиент определялся как разность температур горячей и холодной стенки, деленная на диаметр. Он составлял 1.5 – 2.0 °/см. Через 10-12 суток емкости отвязывались и осматривались их внутренние стенки. В пробирках и бутылочках с ровными стенками никакие изменения не наблюдались.

Однако в двух прозрачных бутылочках с горизонтальными канавками (ребрами жесткости), в этих канавках образовался мелкозернистый осадок белой соли выше уровня

раствора (рис. 2). Объем раствора в этих опытах не изменился, что свидетельствует об отсутствии утечки воды в процессе опыта. Судя по количеству осадка, уменьшение концентрации NaCl было небольшим (от 36 до 35 г/кг).

Для справки: растворимость NaCl в воде при 10 – 50 °С почти не меняется с температурой и составляет около 360 г/кг H₂O, т.е. отложение соли произошло из раствора, недосыщенного в 10 раз (рис. 3).

Наш эксперимент показал принципиальную возможность осаждения хорошо растворимого галита из недосыщенного раствора при 30 °С. Ранее такое же свойство было обнаружено у трудно растворимого кремнезема при 300 °С [Alekseyev, Medvedeva, 2013; Алексеев и др., 2013; 2014]. Одинаковое поведение минералов из разных классов при разных температурах подтверждает универсальность общего для них механизма дистилляции.



Рис. 1. Бутылочка с раствором NaCl (36 г/кг H₂O) привязана к трубе водяного отопления с температурой 32 °С на 10 суток.



Рис. 2. После опыта на внутренней стенке бутылочки, прилежавшей к теплой трубе, отложилась соль выше уровня раствора.

Механизм дистилляции. В закрытой системе с водным раствором быстро устанавливается физическое равновесие между жидкой водой и паром за счет выравнивания скоростей испарения и конденсации воды. В условиях горизонтального температурного градиента, разные участки поверхности раствора имеют разную температуру (рис. 4). Фактическое давление водяного пара в такой системе несколько ниже давления насыщенного пара воды ($P_{\text{нас.}}$) при температуре T_1 и несколько выше $P_{\text{нас.}}$ при температуре T_2 . В результате на горячем участке несколько преобладает испарение, на холодном – конденсация. При этом равенство общих скоростей испарения и конденсации (т.е. в целом для системы) сохраняется. Максимальное преобладание испарения над конденсацией имеет место в тонкой пленке раствора на краю мениска горячего участка [Panchamgam et al., 2008]. В этом месте происходит локальное понижение уровня раствора и температуры, а также подток раствора из его основного объема к краю мениска, что препятствует диффузии растворенного компонента в обратном направлении [Алексеев и др., 2014]. В результате концентрация растворенного компонента увеличивается и превышает его растворимость, что приводит к отложению твердого эвалорита на стенку контейнера выше уровня раствора. Совместное действие процессов испарения и конденсации, протекающих на разных участках поверхности раствора, выражается в постепенной замене раствора на конденсат, т.е. происходит дистилляция раствора.

Влияние диаметра контейнера. В работе [Алексеев и др., 2014] построена численная модель этого процесса для кремнезема, который отлагался по всему периметру ампул, когда

минимальная температура была в центре, а максимальная на стенках ампул. Балашов В.Н. (персональное сообщение) вывел следующее аналитическое решение этой модели:

$$m = m_0 \exp\left(-\frac{JLt}{dh\rho}\right), \quad (1)$$

где m и m_0 – начальная и конечная концентрация растворенного компонента, J – удельная скорость преимущественного испарения на краю мениска, L – ширина зоны преимущественного испарения, t – время, d – диаметр контейнера, h и ρ – высота и плотность раствора.

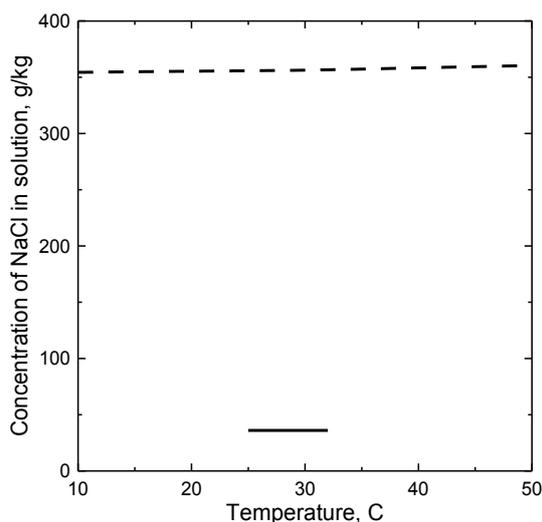


Рис. 3. Концентрация NaCl в насыщенном растворе [Стась, Свинцова, 2006] (верхний пунктир) и в эксперименте (нижняя сплошная линия) в зависимости от температуры.



Рис. 4. Схема процессов в закрытой системе с горизонтальным температурным градиентом ($T_1 > T_2$). На горячем участке (T_1) преобладает испарение воды, на холодном (T_2) – ее конденсация.

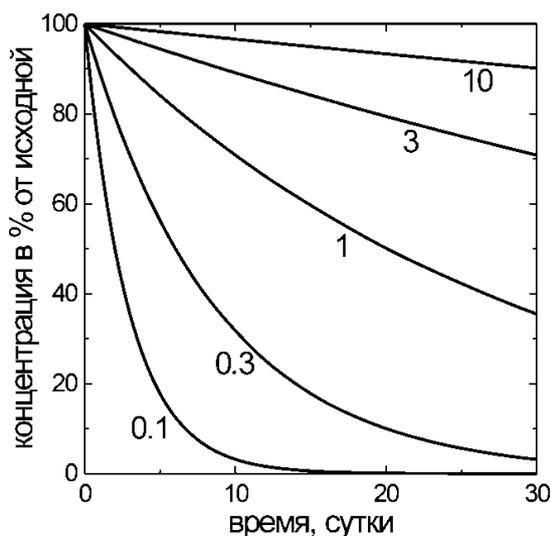


Рис. 5. Изменение концентрации растворенного компонента во времени в результате дистилляции раствора при разном диаметре контейнера (см). Приведены результаты расчетов по уравнению (1) при $J = 0.002 \text{ г см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $L = 0.0002 \text{ см}$, $h = 1 \text{ см}$, и $\rho = 1 \text{ г см}^{-3}$.

Если взять реальные значения $J = 0.002 \text{ г см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [Алексеев и др., 2014], $L = 0.0002 \text{ см}$ [Ranchatgam et al., 2008], $h = 1 \text{ см}$ и $\rho = 1 \text{ г см}^{-3}$, то по уравнению (1) можно построить серию профилей $m-t$ при разных значениях d (рис. 5). Из этого рисунка видно, что эффективность дистилляции резко возрастает с уменьшением диаметра контейнера. Максимальную эффективность следует ожидать в микропорах.

Распространенность явления. Дистилляция способна исказить результаты равновесных и кинетических экспериментов с участием минералов и водных растворов [Алексеев и др., 2014]. Она может вызвать также нарушение равновесий растворов с минералами в газожидких включениях и в полостях вблизи магматических интрузий, гидротермальных источников и захоронений радиоактивных отходов. При благоприятном расположении температурного градиента, дистилляция может происходить в закрытых емкостях, трубопроводах и теплообменниках, вызывая отложение солей и изменение концентраций растворов, которые трудно ожидать, если исходить только из термодинамических и кинетических свойств систем.

Литература

- Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. (2013) Парадоксальное превращение равновесной системы кварц-вода в неравновесную. *Геохимия*. № 5. С. 428-452.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С., Седых Э.М., Громяк И.Н. (2014) Сепарация кремнезема в закрытой системе кварц-вода-пар в результате дистилляции. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 3. С. 285-289. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Alekseyev_rus.pdf
- Стась Н.Ф., Свинцова Л.Д. (2006) *Химия растворов*. Томск: Издательство ТПУ, 155 с.
- Alekseyev V.A., Medvedeva L.S. (2013) Disturbance of thermodynamic equilibrium of the quartz-water system and silica separation from the liquid phase at a small temperature gradient. *Procedia Earth and Planetary Science*. V. 7. P. 6-9.
- Murdaugh A.E., Liddelow M., Schmidt A.M., Manne S. (2007) Two-dimensional crystal growth from undersaturated solutions. *Langmuir*. V. 23. P. 5852-5856
- Panchangam S. S., A. Chatterjee, J. L. Plawsky, P. C. Jr. Wayner (2008) Comprehensive experimental and theoretical study of fluid flow and heat transfer in a microscopic evaporating meniscus in a miniature heat exchanger. *Int. J. Heat Mass Transfer*. V. 51, № 21-22, P. 5368-5379.
- Patwardhan S.V., Tilburey G.E., Perry C.C. (2011) Interactions of amines with silicon species in undersaturated solutions leads to dissolution and/or precipitation of silica. *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 15135-15145.

Precipitation of a salt from undersaturated solution at the presence of temperature gradient

V.A. Alekseyev, L.S. Medvedeva

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Experiment was conducted at 30 °C in closed system with aqueous NaCl solution. Concentration of the salt was 36 g/kg, i.e. ten times lower its solubility. At a horizontal temperature gradient, the salt precipitated above the meniscus on the inner container wall. We explain the unusual result that evaporation prevailed at a hot site of the solution surface and condensation prevailed at a cold site. Mutual action of these processes led to solution distillation. The revealed phenomenon can be in systems of any composition under experimental, technological and natural conditions.

Keywords: precipitation, halite, undersaturated solution, temperature gradient.

Сведения об авторах

Алексеев Виктор Алексеевич, доктор химических наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19, тел. +7 499 137 86 19, e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru

Медведева Людмила Семеновна, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19, тел. +7 499 137 86 19, e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru

УДК 550.426: 550.4.2: 550.41

Равновесия основных валентных форм ртути в двухфазных флюидах

Ю.В. Алехин, Р.В. Фяйзуллина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

Аннотация. Несмотря на обилие работ, в том числе, по термодинамическим свойствам форм переноса ртути, некоторые принципиальные моменты её межрезервуарного обмена оставались в тени. Наша практика пробоотбора и анализа атмосферных проб, а также природных проб двухфазных флюидов в областях развития современных газопаровых терм показывала, что с твердыми и жидкими аэрозольными формами можно связать лишь 1-3% ртути. Подавляющая часть присутствует как весьма изменчивая, динамичная по уровням концентрации смесь газовых форм, а также ртути, растворенной в каплях воды. Оставался загадочным механизм известного парадокса быстрого вымывания ртути из атмосферы при ливневых дождях, так как нами было ранее специально показано, что пары воды не взаимодействуют с атомарными парами элементарной ртути, образуя идеальную газовую смесь. Каким же образом, после периодов, накопления ртути в сухом воздухе, происходит практически полное вымывание из атмосферы в течение первых часов, со снижением концентрации в десятки–сотни раз до привычного фонового уровня 1.5 нг/м^3 , характерного для воздуха над Мировым океаном и даже ниже? На эту роль по сумме признаков явно не годилась изученная нами форма Hg^0 . Если в газовой фазе способны накапливаться атомарные пары ртути до высоких уровней концентрации (до 600 нг/м^3), то неясно, что происходит с ними во влажном воздухе и при появлении капель воды? Такие же вопросы возникали и для двухфазных флюидов парогазовых терм. Анализ наших данных объясняет ряд противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути, как в термах Камчатки, так и в воздухе.

Ключевые слова: растворимость и давление пара HgO , растворимость Hg^0 , константы Генри.

Ранее нами [Алехин и др., 2003; Мухамадиярова (Фяйзуллина), 2012] была изучена гидратация паров ртути в газопаровой фазе системы $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O}$ при $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Эта температура не только довольно близка к максимальным температурам образования ртутных месторождений, т.е. характеризует условия переноса её форм, но и, по нашим последним данным [Алехин, Фяйзуллина, 2015], отвечает области доминирования в газопаровой фазе именно паров Hg^0 . Основной вопрос, который решается в таких экспериментах гидратируются ли пары, например элементарной ртути, парами воды. Если этот процесс количественно значим, он должен влиять на оценки растворимости в газовой фазе и на масштабы переноса в газопаровой фазе в виде молекулярных гидратных комплексов [Алехин, Вакуленко, 1987]. Испарившиеся за время опытов количества ртути первоначально определялись методом потери массы микрокапли (табл. 1). Использовались весы, позволяющие определять дефицит массы с точностью до 10^{-6} г. В ряде исследований растворимости и комплексообразования в водяном паре было показано [Алехин, Вакуленко, 1987; Vakulenko et al., 1990; Алехин и др., 1994], что зависимость мольной доли доминирующей растворённой формы гидратного комплекса от давления пара воды как комплексообразователя определяется формулой: $d \lg X_{\text{Hg}(0)}/d \lg p = n - 1$, где n – гидратное число, $X_{\text{Hg}(0)}$ – мольная доля Hg^0 в газовой фазе. В случае негидратируемой газовой формы ($n = 0$) угловой коэффициент графика $\lg X - \lg p$ равен -1 , а предельное значение $\lg p$ при $X_{\text{Hg}(0)} = 1$ должно отвечать давлению пара над фазой чистого конденсированного компонента (рис. 1). Это предсказание в ранее изученных системах с комплексами труднолетучих соединений, нами зафиксировано не было (обычно, $n = 1\div 4$). Но в данной системе во всех случаях количества паров ртути, испарившиеся в весьма разные объёмы автоклавов (табл. 1), достаточно точно соответствовали её парциальному давлению над жидкой ртутью (именно давлению насыщенного пара при выбранной температуре и переменности давления водяного пара). Аппроксимированное давление пара ртути при $\lg X = 0$ ($\lg p = -2.00$) незначительно отличается от хорошо табулированного значения давления насыщенного пара Hg^0 при 180°C ($\lg p = -1.93$) в краевой системе, то есть иллюстрирует случай идеального смешения без химического взаимодействия и без образования гидратных комплексов в газовой фазе (рис. 1).

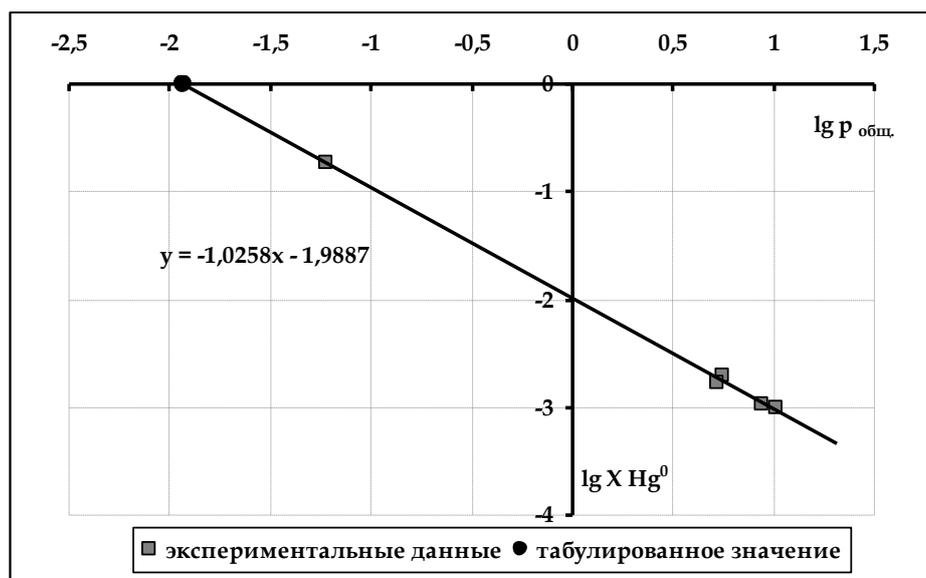


Рис. 1. Зависимость мольной доли ртути от общего давления в газовой фазе системы $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ при 180°C .

Результат, при явной гидрофобности элементарной ртути, был предсказуем, но оставлял нерешённой проблему быстрого вымывания её паров из атмосферы при ливневых дождях [Pleijel, Munthe, 1995; Schroeder et al., 1998; Steffen et al., 2005], что всегда отмечалась и нами [Мухамадиярова и др., 2008; Мухамадиярова, 2011]. Нами также [Алехин и др., 2007; Алехин и др., 2009; Мухамадиярова, 2011; Фяйзуллина, Алехин, 2015; Алехин, Фяйзуллина, 2015], вслед за другими авторами [Озерова, 1986; Озерова и др., 1988; Сорокин и др., 1978; 1988], отмечались ураганные валовые содержания ртути в некоторых термах Камчатки в газопаровых, и особенно, в двухфазовых флюидах. Расчёты показывали, что такие уровни концентраций в газопаровых смесях и в их конденсатах не могут быть объяснены только парами её элементарной формы, особенно с учётом наших последних данных по растворимости в воде в восстановительных условиях, константам Генри Hg^0 [Алехин и др., 2011₁; Алехин и др., 2011₂; Alekhin et al., 2011₃].

Таблица 1. Результаты определения испарения ртути из микрокапель в объёмы автоклавов при 180°C

№	$V_{\text{автоклава}}, \text{ см}^3$	$\Delta m_{\text{Hg}(0)}, \text{ Г}$	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ Г}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	X_{Hg^0}	$\lg X_{\text{Hg}^0}$	$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$
1	3.1	0.000165	0.40144	8.81	0.001064	-2.97	0.94
2	3.1	0.000178	0.34233	10.21	0.000979	-3.01	1.01
3	8.4	0.001518	0	0.049	0.184273	-0.73	-1.31
4	37.8	0.002277	0.64817	5.6	0.001942	-2.71	0.75
5	36.64	0.001784	0.69938	5.2	0.001695	-2.77	0.72

Эти результаты, но с несколько большей погрешностью, были подтверждены в опытах на изотерме 90°C . Таким образом, было показано, что в системе $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ с сухим водяным паром до 180°C и таких условиях экспериментов (летучесть кислорода близка к стандартной в атмосфере) отсутствует значимая гидратация, а растворимость в газовой фазе целиком соответствует парциальному давлению насыщенных паров атомарной ртути.

Результаты определения растворимости ртути в форме $\text{Hg}^0_{(\text{p-p})}$ поставили перед нами задачу скорректировать величины констант Генри для широкого диапазона температур с учётом наших и литературных данных. Общеизвестно, что для процесса растворения инертных и слабогидратируемых газов воде температурные зависимости констант Генри экстремальны [Наумов и др., 1971]. На рис. 2 нами нанесены некоторые данные этой работы (рис.2), наши

данные, а также данные Сорокина В.И. [Сорокин и др., 1988] по Hg^0 и, для сравнения – данные для таких хорошо гидратируемых газов, как CO_2 и H_2S . Обращают на себя внимание следующие факты: 1) наши величины практически ближе к растворимости инертных газов (Ar, Kr) и категорически отличаются как от данных Сорокина, так и данных по кислым газам; 2) в этом масштабе мы не наблюдаем температурной экстремальности полученных нами величин констант Генри, что было удивительно.

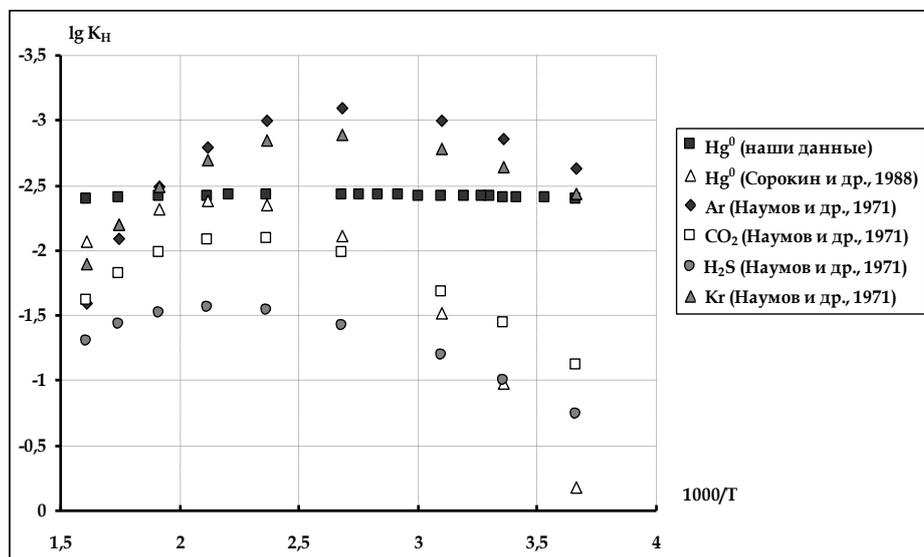


Рис. 2. Зависимость константы Генри от $1/T$ для различных газов и паров Hg^0 .

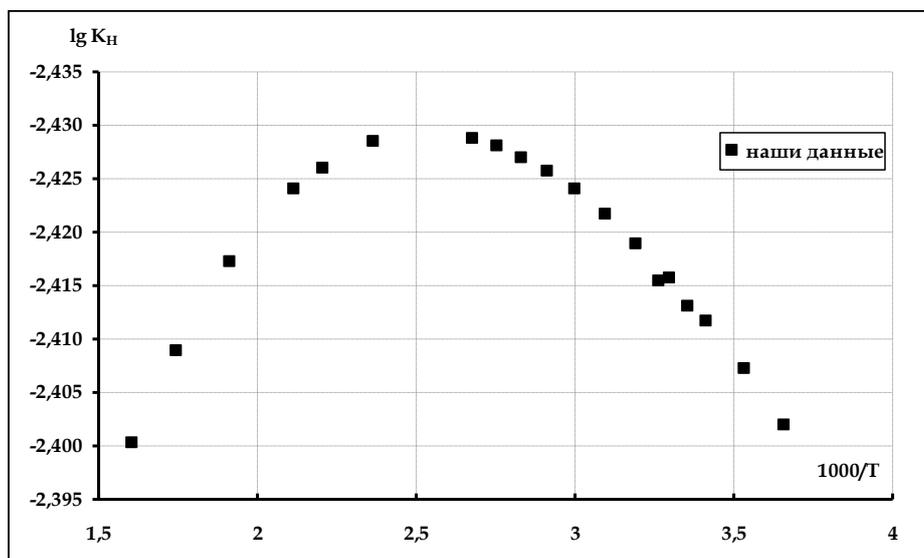


Рис. 3. Экстремальность константы Генри Hg^0 от $1/T$ в детальных координатах по нашим данным.

Поэтому полученные результаты по нашим прецизионным значениям констант Генри были отдельно перестроены в детальном масштабе (рис. 3), что позволило обнаружить отчетливый, весьма характерный экстремум в области температур 120-130°C, близкий к положению экстремумов в системах с благородными газами (Ar, Kr).

Несмотря на обилие работ [Озерова, 1986 и др.], в том числе и наших [Алехин и др., 1987; Алехин и др. 2009; Алехин и др. 2011], по формам переноса ртути, их термодинамическим свойствам [Озерова и др., 1988, База данных ТКВ; Горбачева, 1998; Русин, 1998; Казенас, Цветков, 2008; Alekhin et al., 1992; L'vov, 1999], некоторые принципиальные моменты её

межрезервуарного обмена [Алехин и др., 2010; Мухамадиярова, 2011, 2012] оставались в тени. Практика пробоотбора и анализа атмосферных проб, также природных проб двухфазных флюидов в областях развития современных газопаровых терм показывает, что с твердыми и жидкими аэрозольными формами могут быть связаны лишь 1-3% ртути. Основная часть присутствует как весьма изменчивая, динамичная по уровням концентрации смесь газовых форм, а также формы ртути, растворенные в капельно-жидкой воде. Остался загадочным механизм известного парадокса быстрого вымывания ртути из атмосферы при ливневых дождях, так как нами было ранее специально показано [Алехин и др., 2003; Мухамадиярова (Фяйзуллина), 2012], что пары воды не взаимодействуют с атомарными парами элементарной ртути, образуя идеальную газовую смесь, да и растворимость этой формы ртути, Hg^0 , в жидкой воде крайне низка (менее 10^{-8} м) даже при равновесии насыщения с жидкой ртутью. На рис. 4 приводятся экспериментальные данные по так называемой «растворимости жидкой ртути» по работе [Сорокин и др., 1988], вместе с нашими последними результатами [Алехин и др., 2011].

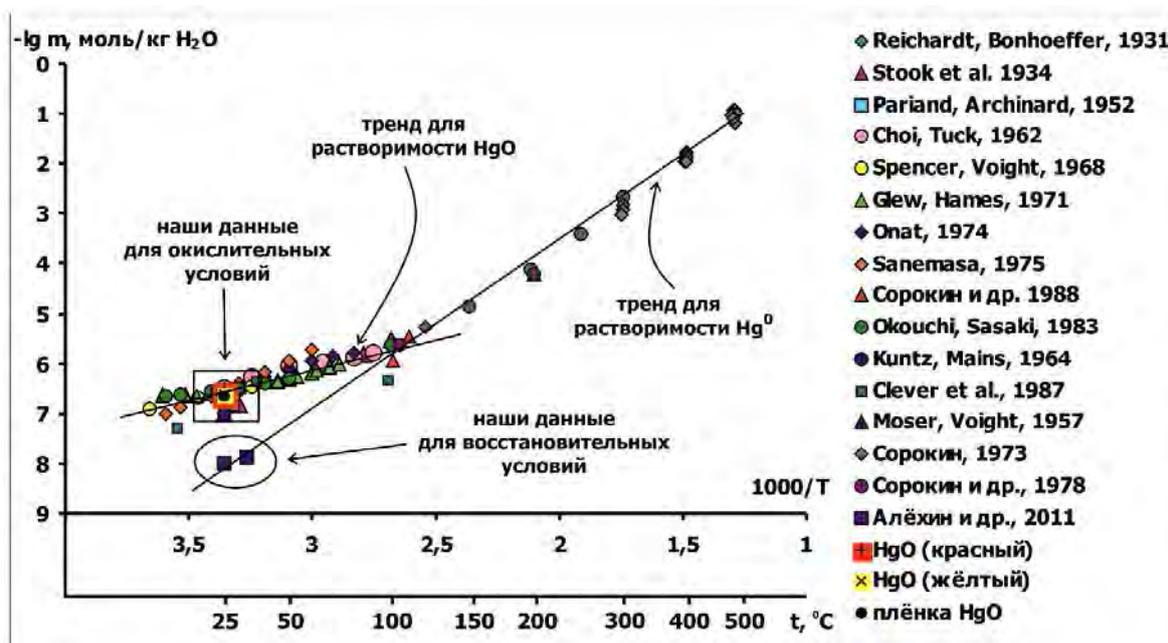


Рис. 4. Данные по совместной растворимости $Hg^0_{(p-p)}$ и HgO при различных температурах.

Современная интерпретация этих результатов показывает, почему после длительных периодов [Алехин и др., 2010; Мухамадиярова, 2011, 2012], накопления ртути в сухом воздухе происходит её практически полное вымывания из атмосферы в течение нескольких часов. На эту роль по сумме признаков явно не годится форма $Hg^0_{(p-p)}$, как единственная, изученная нами ранее [Алехин и др., 2011₁; Алехин и др., 2011₂; Alekhin et al., 2011₃]. Аналогичная ситуация по нашим наблюдениям типична и для двухфазных флюидов парогазовых гидротерм. При анализе жидких конденсатов мы [Алехин и др., 2009; Мухамадиярова, 2011, 2012; Фяйзуллина, Алехин, 2015; Алехин, Фяйзуллина, 2015] вслед за другими авторами [Озерова, 1986; Озерова и др., 1988], отмечали ураганные концентрации ртути, но по прямым мониторинговым определениям содержания в газовой фазе над термами здесь же, на месте отмечаются лишь концентрации, близкие к фоновым для атмосферы. Примечательно, что эти два объекта – конденсаты атмосферные и конденсаты термальных струй всегда слабо минерализованы и маловероятен вклад других комплексов, например, хлоридных [Сорокин и др., 1978]. При этом поступление ртути с глубинным именно газовым потоком обычно сомнений не вызывает, а жидкая водная фаза возникает часто либо в процессе атмосферной конденсации паров воды, либо ранее на этапе взаимодействия относительно сухих газовых струй при их барботировании через воду поверхностных горизонтов. В двухфазных флюидных системах присутствует окисленная форма $HgO_{(r)}$, затем накапливающаяся именно в жидкой водной фазе. Гетерофазное равновесие с этой второй формой у атомарных паров Hg [Алехин, Фяйзуллина, 2015] должно быть весьма лабильным в присутствии воды и заторможенным в безводной системе. Именно таким

поведением характеризуются пары HgO. Оставалось доказать это, то есть подтвердить расчетом соответствующих равновесий. Окись ртути (II) может образовываться в воде непосредственно при контакте с жидкой ртутью, несмотря на ее положение в ряду напряжения металлов [Реми, 1974], но по нашим данным [Мухамадиярова, 2012], кинетика окисления через водную фазу по реакции: $\text{Hg}_{(ж)}^0 + 0.5 \text{O}_{2(r)} = \text{HgO}_{(р-р)}$ достаточно медленная из-за диффузионных ограничений. Этого нельзя сказать о газовой реакции образования из элементов или термодиссоциации фазы $\text{HgO}_{(тв)}$, для которой кинетика разложения хорошо изучена не только масс-спектрометрически по эффузии газов [Казенас, Цветков, 2008], но и другими методами [L'vov, 1999]. Вообще, гетерофазная реакция разложения монтроидита $\text{HgO}_{(тв)} = \text{Hg}_{(r)}^0 + 0.5 \text{O}_{2(r)}$ изучена в системе HgO–Hg⁰ достаточно давно и хорошо [Taylor, Hullet, 1913; Taylor, 1962; Казенас, Цветков, 2008; Русин, 1998; Горбачева, 1998], но нас в первую очередь интересовала именно газовая гомогенная реакция в присутствии кислорода: $\text{HgO}_{(r)} = \text{Hg}_{(r)}^0 + 0.5 \text{O}_{2(r)}$, а также возможные следствия для гетерогенных равновесий типа равновесия: $\text{Hg}_{(r)}^0 + \text{HgO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$. Для реакции образования красной кристаллической фазы, монтроидита, энтальпия её образования из элементов сравнительно невелика (–21.7 ккал/моль), т.е. такова же (21.7 ккал/моль) и теплота диссоциации на элементы в основном фазовом состоянии, что есть свидетельство небольшого сродства ртути к кислороду и особом механизме кинетики её окисления. Более того, в сухом воздухе прямое окисление ртути идет с заметной скоростью лишь при температурах, близких к температуре кипения $\text{Hg}_{(ж)}^0$ [Реми, 1974; Казенас, Цветков, 2008], что еще раз свидетельствует о пограничном положении этого металла в ряду стандартных напряжений правее водорода, рядом с благородными металлами. Именно присутствие воды инициирует реакцию окисления и растворение образующейся молекулы $\text{HgO}_{(r)}$ по реакциям: $\text{Hg}_{(r)}^0 + \text{HgO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ и $\text{HgO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

Задачей ниже приведённых расчётов, с использованием наших экспериментальных результатов, было показать к каким выводам о равновесии валентных форм в воздухе и о распределении доминирующих форм ртути в жидкой и газовой фазах термальных двухфазных флюидов можно прийти при использовании данных по равновесию паров $\text{Hg}_{(r)}^0$ и $\text{HgO}_{(r)}$. Растворимость монтроидита ($\text{HgO}_{(тв)}$) достаточно велика (51.28 мкг/кг $\text{H}_2\text{O} = 2.37 \cdot 10^{-7}$ моль/кг при 298.15 К; рис. 4) и, естественно выше растворимости элементарной ртути в воде при этих условиях [Алехин и др., 2011₁] (1.95 мкг/кг H_2O или $9.72 \cdot 10^{-9}$ моль/кг). Для равновесия в присутствии воды: $\text{Hg}_{(r)}^0 + \text{HgO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ такое соотношение концентраций в водной фазе ($\lg m_{\text{Hg}(0)} = -8.01$ и $\lg m_{\text{HgO}} = -6.63$), а также в результате гетерофазного процесса редокс-диспропорционирования [Alekhin et al., 1992] вполне может определять быстрое вымывание хорошо растворимых окисленных форм из газовой фазы.

Для гомогенной газовой реакции $\text{HgO}_{(r)} = \text{Hg}_{(r)}^0 + 0.5 \text{O}_{2(r)}$ для интервала 0–100°C расчёты выполнены при следующих условиях: $C_p^0(T)_{\text{Hg}(0)(r)} = \text{const} = 4.968$ е.т., что обычно для всех моноатомных газов, не имеющих, по аналогии с инертными газами (База данных ТКВ), вращательных и колебательных степеней свободы. Для $\text{O}_{2(r)}$ для $C_p^0(T)$ использовано трёхпараметрическое уравнение $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, где $a = 7.16$; $b = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $c = -0.40 \cdot 10^{-5}$ [Наумов и др., 1971]. Несколько сложнее решался вопрос в отношении величины $C_p^0(T)$ для частицы $\text{HgO}_{(r)}$, т.к. справочные данные по энтальпии этой частицы противоречивы (База данных ТКВ; Карпов и др., 1968]. С помощью коэффициентов уравнения Шомейта [Борисов, Шваров, 1992; Chase, 1998] и из подробного полинома по степеням T , используя полученное значение $C_p^0(298.15) = 7.81$ е.т. [Chase, 1998] для температурного интервала 0–100°C, мы получили хорошо описывающее экспериментальные данные двухпараметрическое уравнение теплоёмкости частицы $\text{HgO}_{(r)}$ $C_p^0(298.15) = 6.16 + 5.53 \cdot 10^{-3}$. Отсюда для гомогенной газовой реакции $\text{HgO}_{(r)} = \text{Hg}_{(r)}^0 + 0.5 \text{O}_{2(r)}$ получено уравнение для $\Delta_r C_p(T)$:

$$\Delta_r C_p(T) = 2.384 - 5.03 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.20 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$$

с постоянными интегрирования при 298.15 К:

$$x = \Delta H_{298.15}^0 - \Delta a \cdot 298.15 - 0.5 \Delta b \cdot (298.15)^2 + \Delta c \cdot (298.15)^{-1};$$

$$y = \Delta S_{298.15}^0 - \Delta a \cdot \ln 298.15 - \Delta b \cdot 298.15 + 0.5 \Delta c \cdot (298.15)^{-2};$$

$$\Delta G_{T=298.15}^0 = x + (\Delta a - y) \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 0.5 \Delta b \cdot T^2 - 0.5 \Delta c \cdot T^{-1}.$$

В итоге для этого температурного интервала получено простое и работоспособное уравнение:

$$\Delta G_{T=298.15}^0 = 4122.89 + (2.38 + 2.69)T - 2.38T \cdot \ln T + 0.5 \cdot 5.03 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.5 \cdot 0.1 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-1}.$$

В рассмотрении ограничимся температурами: 273.15; 298.15 и 373.15 и оценим соотношение летучестей $\text{Hg}^0_{(r)}/\text{HgO}_{(r)}$ вначале для случая парциального давления кислорода в атмосфере $f_{\text{O}_2} = 0.2$. Для 273.15 К $\lg K = 1.6534$, что для случая $0.5 \lg f_{\text{O}_2} = -0.345$, приводит к: $\lg f_{\text{Hg}^0_{(r)}} - \lg f_{\text{HgO}_{(r)}} = -1.6534 + 0.345 = -1.3074$. Отсюда следует, что отношение летучестей этих газовых форм $f_{\text{Hg}^0_{(r)}/f_{\text{HgO}_{(r)}} = 0.0492$, т.е. только 4,92% из суммы ртутьсодержащих газов представлено $\text{Hg}^0_{(r)}$ в атмосферном воздухе при этих условиях.

Аналогично, для 298.15 К, $\Delta_r G^\circ = 1.83$ ккал/моль и $\lg K = -1.343$, а отношение летучестей, $f_{\text{Hg}^0_{(r)}/f_{\text{HgO}_{(r)}} = 0.1$ (10% $\text{Hg}^0_{(r)}$ и 90% $\text{HgO}_{(r)}$). Несколько сложнее расчёты для 373.15 К, когда необходим учёт давления пара воды, но $\lg f_{\text{Hg}^0_{(r)}} - \lg f_{\text{HgO}_{(r)}} = -0.6554 + 0.345 = -0.3104$. Для (первого) случая сухого пара $f_{\text{Hg}^0_{(r)}/f_{\text{HgO}_{(r)}} = 0.489$ (32,9% $\text{Hg}^0_{(r)}$). Однако, если $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$ бар, и сохраняются характерные относительные содержание атмосферных газов, т.е. уже $f_{\text{O}_2} \neq 0.2$ ($f_{\text{O}_2} = 0.02$ и $0,5 \lg f_{\text{O}_2} = -0.849$). В этом случае $\lg f_{\text{Hg}^0_{(r)}} - \lg f_{\text{HgO}_{(r)}} = -0.6554 + 0.849 = 0.194$; и отношение $f_{\text{Hg}^0_{(r)}/f_{\text{HgO}_{(r)}} = 1.563$, а доля паров $\text{Hg}^0_{(r)}$ в смеси ртутных газов будет близка к 61%. Доли паров $\text{Hg}^0_{(r)}$ в смеси ртутьсодержащих газов для изотермы 100°C, при переменной f_{O_2} приведены в таблице 2.

Таблица 2. Доля паров $\text{Hg}^0_{(r)}$ в смеси ртутьсодержащих газов при 100°C (при $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$ бар)

f_{O_2}	0.1	0.02	0.01	0.001	0.0001	0.00001
$\text{Hg}^0_{(r)}$, % _{мол.}	41.1	61.0	68.9	87.5	95.7	98.6

Расчёты для переменных значений летучести кислорода в гидротермальных системах и в воздухе при других температурах можно проводить, используя приведённое уравнение для равновесия валентных форм ртути с учётом общего давления и давления водяного пара. Для интервала высот и атмосферных условий его удобнее характеризовать соотношением летучестей $\text{O}_{2(r)}$, $\text{Hg}^0_{(r)}$, $\text{HgO}_{(r)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$.

Эти весьма лабильные и обратимые реакции лежат и в основе двойственного поведения ртути парогазовых двухфазных флюидов: сочетание высокой упругости атомарных паров ртути с их химической инертностью и низкой растворимостью в воде, с одной стороны, и достаточно высокая растворимость HgO . Рассмотрение наших и литературных данных (натурных и экспериментальных) по составу сосуществующих флюидных фаз снимает ряд ранее необъяснённых противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути в сосуществующих фазах терм Камчатки и в воздухе.

Литература

- Алехин Ю.В., Дадзе Т.П., Зотов А.В., Карпов Г.А., Миронова Г.Д., Сорокин В.И. 1987. Условия формирования современного ртутно-сурьмяно-мышьякового оруденения кальдеры Узон (Камчатка). *Вулканология и сейсмология*. №2. С. 34-43.
- Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г. 1987. Растворимость и термодинамические свойства NaCl в водяном паре при температурах 300-500°C и давлениях до 300 бар. *Геохимия*. № 10, С. 1468-1481.
- Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Разина М.В. 1994. Растворимость и молекулярный гидролиз в малоплотных флюидах. «*Экспериментальные проблемы геологии*». М.: Наука. С.543-555.
- Алехин Ю.В., Ковальская Н.В., Минубаева З.И. 2003. Применение методики осаждения ртути на клиноптилолите при экспериментальных исследованиях диффузионной и фильтрационной миграции ее подвижных форм. *Сб. Прикладная геохимия*. Вып.4, Аналитические исследования. М.: ИМГРЭ. С. 289-302.
- Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Самсонов А.Е. 2008. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. *Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*. № 1(26)2008. М.: ИФЗ РАН.
- Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Николаева А.Г. 2009. Поведение ртути в Апапельских термальных источниках (Камчатка). *Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии*. Т. 2. Петропавловск-Камчатский. С. 688-690.

- Алехин Ю.В., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. 2010. Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах. *Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»*. М.: ГЕОХИ РАН. С. 43-47.
- Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. 2011. Равновесие $\text{Hg}^0(\text{ж})\text{--Hg}^0(\text{р-р})$ и растворимость элементарной ртути в воде. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геол.* №6. С. 61-64.
- Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. (2011). Экспериментальное исследование растворимости металлической ртути в воде. *ВЕСТНИК ОНЗ РАН*. Т. 3. NZ6006, doi:10.2205/2011NZ000136.
- Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. 2015. Валовые содержания ртути в конденсированных фазах терм Камчатки, доминирующие формы переноса, плотности потоков и балансовые оценки. *Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»*. Новосибирск.
- База данных «Термические Константы Веществ» <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>, ИТЭС РАН, ОИВТ РАН, Химфак МГУ, рабочая версия – 2 под ред. Иориш В.С. и Юнгмана В.С.
- Борисов М.В., Шваров Ю.В. 1992. Термодинамика геохимических процессов: Учебное пособие. М.: МГУ. 256 с.
- Горбачева М.В., Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Рудный Е.Б., Русин А.Д. 1998. Термодинамические свойства оксида ртути. *ЖФХ*. Т. 72. №3. С. 416-420.
- Казенас Е.К., Цветков Ю.В. (2008). Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 480 с.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. 1968. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука. 144 с.
- Мухамадиярова Р.В., Алехин Ю.В., Лапицкий С.А. 2008. Результаты определения вариаций содержания ртути в твердой, жидкой и газовой фазах территории России. *Материалы III Региональной школы-конференции молодых ученых «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана»*. Петрозаводск. КНЦ РАН. С. 79-84.
- Мухамадиярова Р.В. 2011. Исследование потоков эмиссии, эвазии и механизмов межрезервуарной миграции ртути. *Бюллетень МОИП*. Отдел Геологический. М.: МГУ. Т. 86. Вып. 6. С. 64-71.
- Мухамадиярова (Фяйзуллина) Р.В. 2012. Экспериментальные исследования геохимического поведения ртути в процессах межрезервуарного обмена. Автореф. канд. геол.-мин. наук. МГУ. 26 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. 1971. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат. 240 с.
- Озерова Н.А. (1986). Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука. 230 с.
- Озерова Н.А., Шикина Н.Д., Борисов М.В., Широков В.А., Карпов Г.А., Кирсанов И.Т., Груздева М.А., Голованова Т.И. 1988. Ртуть в современном гидротермальном процессе. *Современные гидротермы и минералообразование*. М.: Наука. С. 34-49.
- Реми Г. (1974). Курс неорганической химии. Т. II. М.: Мир. 776 с.
- Сорокин В. И., Алехин Ю.В., Дадзе Т.П. 1978. Растворимость ртути в системах $\text{Hg}\text{--H}_2\text{O}$, $\text{HgS}\text{--}(\text{Cl})\text{--H}_2\text{O}$ и формы её существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир. *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука. Вып. 8. С. 133-149.
- Сорокин В. И., Покровский В. А., Дадзе Т. П. 1988. Физико-химические условия образования сурьмяно-ртутного оруденения. М.: Наука. 144 с.
- Фяйзуллина Р.В., Алехин Ю.В. 2015. Ртуть в атмосферном воздухе, газопаровых конденсатах и водах терм Камчатки. *Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»*. Новосибирск.
- Alekhin Yu.V., Pokrovsky O.S., Vakulenko A.G. 1992. Potentiometric study of thermodynamic properties of mercury ions Hg_2^{2+} and Hg^{2+} at 25-150°C in nonisothermal cell with transference. *Exper. in Geosciences*. Vol.4. N 4. P. 21-22.
- Alekhin Yu.V., Kovalskaya N.V., Minubayeva Z.I. 2002. First results of experimental study of migrational properties of zerovalent of mercury. *Вестник Отдел. наук о Земле*. № 1(20).
- Alekhin Y.V., Lapitsky S.A. and Mukhamadiyarova R.V. 2011. Behavior of mercury in thermal sources of Kamchatka. *Goldschmidt Conference Abstracts*. P. 420.

- Alekhin Y.V., Zagrtdenov N.R. and Mukhamadiyarova R.V. 2011. Experimental research of metal mercury solubility in water. *Goldschmidt Conference Abstracts*. P. 421.
- Mukhamadiyarova R.V., Alekhin Y.V., Karpov G.A., and Makarova M.A. 2010. Geochemical and thermodynamic specificity of volcanic, hydrothermal and soil aerosols. *Geophysical Research Abstracts*. Vol. 12, EGU2010-4647-2.
- Chase M.W., Jr. (1998). NIST-JANAF Thermochemical tables, fourth edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Monograph 9. P. 1-1951.
- Grade M., Hirschwald W. 1982. Energetics and stabilities of the IIB/VIA-compounds at high temperature equilibrium conditions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* Bd. 86. N 10. P. 899-907.
- L'vov B.V. 1999. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of mercuric oxide. *Thermochimica Acta*. N 333. P. 21-26.
- Pleijel K., Munthe J. 1995. Modelling the atmospheric mercury cycle - chemistry in fog droplets. *Atm. Environ.* Vol. 29. № 12. P. 1441-1457.
- Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steffen A., Shneeberger D.R., Berg T. 1998. Arctic spring-time depletion of mercury. *Nature*. Vol. 394. P. 331-332.
- Steffen A., Schroeder W., Macdonald R., Poissant L., Konoplev A. 2005. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and comparison with observations Amderma (Russia) and Kuujuarapik (Canada). *Sci. Tot. Environ.* Vol. 342. P. 185-198.
- Taylor G.B., Hullet G.A. 1913. The dissociation of mercury oxide. *J. Phys. Chem.* Vol. 17. No 7. P. 565-591.
- Taylor D. 1962. Thermal decomposition of mercury oxide. *J. Amer. Chem. Soc.* Mar. P. 1047-1050.
- Vakulenko A.G., Alekhin Y.V., Razina M.V. 1990. Solubility and thermodynamic properties of alkali chlorides in steam. *Proceeding of the 11-th International Conference "Properties of water and steam"*. Prague. P. 395-401.

The main valence mercury forms equilibria in the two-phase fluids

Y.V. Alekhin, R.V. Fyayzullina

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow

Abstract. Despite the abundance of work, including on the thermodynamic properties of forms transport of mercury, some fundamental aspects of its mezhrezervuarnogo exchange remained in the shadows. Our practice of sampling and analysis of atmospheric samples and natural samples of two-phase fluids in the areas of development of modern gas-steam term showed that the solid and liquid aerosol form can be attributed only 1–3% of the mercury. The overwhelming part is present as a highly volatile, dynamic levels of concentration of the gas mixture forms, as well as mercury, dissolved in water drops. There was a mysterious mechanism of the famous paradox of rapid leaching of mercury from the atmosphere during torrential rains, as we had previously been specifically shown that water vapor does not react with atomic vapors of elemental mercury, forming an ideal gas mixture. How, then, after a period of accumulation of mercury in dry air, is almost complete washout from the atmosphere within a few hours, with a decrease in concentration in the tens to hundreds of times before the usual background level of 1.5 ng/m^3 , is characteristic of the air over the oceans and even lower? On the part of the amount of signs clearly did not suit us studied form Hg^0 . If the gas phase can accumulate atomic mercury vapor to high levels of concentration (600 ng/m^3), it is unclear what happens to them in the humid air and the appearance of drops of water? The same question arises for two-phase fluids combined cycle term. Analysis of our data explains a number of contradictions in the numerous observations of the dynamics of changes in the concentrations of mercury in therms of Kamchatka, and in the air.

Keywords: solubility and vapor pressure of HgO , solubility of Hg^0 , Henry's constants.

Сведения об авторах

Алехин Юрий Викторович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, ГЗ МГУ, 8(495)939-49-62, alekhin@geol.msu.ru

Фяйзуллина Рената Вилевна, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, ГЗ МГУ, 8(495)939-49-43, rinutiya@mail.ru

УДК-549.743.12

Распределение и устойчивость комплексов меди в водных медно-карбонатных системах (теоретические и экспериментальные данные)

Т.М. Бубликова, В.С. Балицкий, Т.В. Сеткова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка, Московская область

Аннотация. Проведено изучение распределения комплексов меди в водных медно-карбонатных системах с участием аммиака (экспериментально и теоретически). Установлены роль и вклад различных комплексов меди в образование твердых фаз тенорита, малахита и азурита.

Ключевые слова: малахит, азурит, тенорит, растворимость, термодинамический расчет, минеральные равновесия

Осуществлены экспериментальные и теоретические исследования по изучению устойчивости и поведения комплексов меди в связи с выяснением условий синтеза ряда минералов меди (тенорита, малахита и азурита). Опыты по синтезу указанных минералов проводились в кристаллизаторах рециркуляционного типа с участием медно-аммиачных растворов при температурах до 100°C и давлении насыщенного пара. Теоретические расчеты минеральных равновесий системы $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ с концентрацией аммиака от 0 до 2.0 М проведены с использованием программы HCh [Shvarov, 1999], построены фазовые диаграммы растворимости указанной системы. Примеры плотных агрегатов малахита, синтезированных совместно с теноритом, показаны на рис. 1. Подобные агрегаты малахита с азуритом синтезировать до настоящего времени не удалось, хотя в природе они нередко встречается в одних и тех же месторождениях.

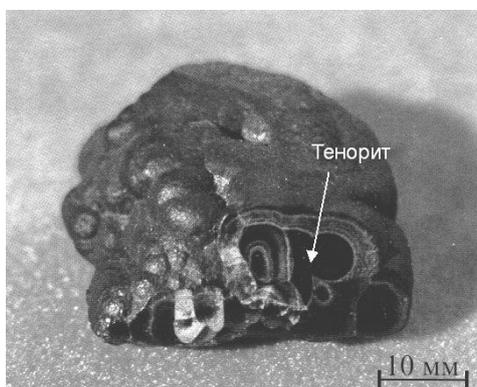


Рис. 1. Образец синтетического малахита с вкраплениями тенорита.

Результаты теоретических расчетов представлены на рис. 2 в виде изотермических диаграмм растворимости системы $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ при температуре 75°C, концентрации аммиака 0.1 М и 2.0 М, как наиболее информативные из построенных для различных температур и концентраций раствора, поскольку термобарические параметры и концентрация раствора близки к таковым в условиях синтеза тенорита и малахита. Диаграммы представлены в логарифмах мольных количеств Cu и CO_2 , так как компоненты системы существенно различаются по растворимости. Координаты точек 1 (тенорит) и 2 (малахит) соответствуют концентрации меди и углекислого газа, измеренным в равновесном растворе во время опытов по синтезу тенорита и малахита [Бубликова и др., 2013]. В случае растворов, содержащих 2.0 М аммиака, с увеличением количества CO_2 быстро возрастает их ионная сила, расчет становится не совсем корректным. Участок изотермы растворимости, где ионная сила раствора $I > 1$, нанесен на рисунке штриховой линией.

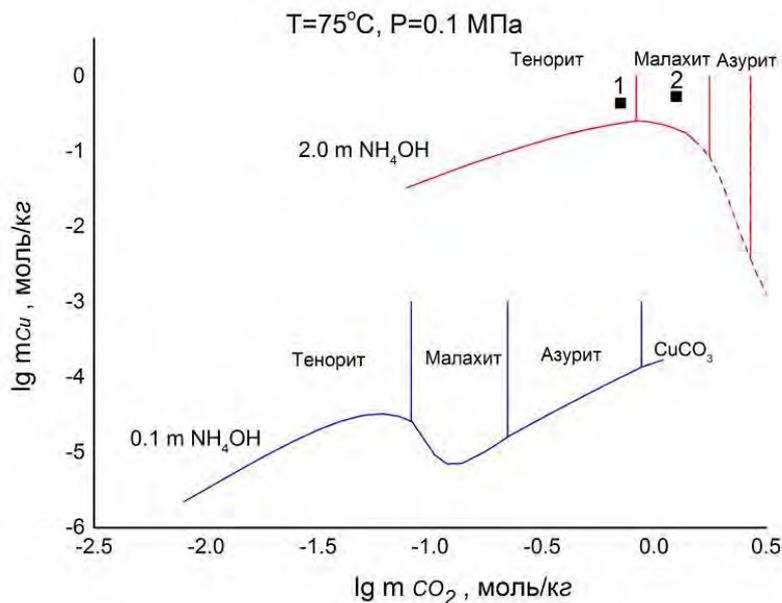
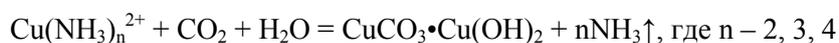


Рис. 2. Изотермические диаграммы растворимости системы $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3$.
 $T=75^\circ\text{C}$; $0.1 \text{ M NH}_4\text{OH}$ и $2.0 \text{ M NH}_4\text{OH}$.

Результаты термодинамического расчета позволили также определить зависимость концентрации ионов и комплексов меди как функцию pH равновесного раствора, выявить их роль в образовании указанных выше минералов.

Как видно из рис. 3а, в заданных условиях, в водных аммиачных растворах 2.0 М, находящихся в равновесии с теноритом, малахитом и азуритом, в рассчитанном диапазоне pH растворов, растворенная медь присутствует в основном в виде медно-аммиачных комплексов, доминирующим из которых является $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2^{2+}$. Иная картина распределения ионов и комплексов меди наблюдается в случае менее концентрированных растворов NH_4OH (рис. 3б (концентрация аммиака 0.1 М). Видно, что в растворе, равновесном с теноритом, большая часть растворенной меди по-прежнему находится в виде комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Далее, с увеличением концентрации CO_2 в растворе и понижением pH, доля свободного аммиака NH_3 уменьшается; недостаток его приводит к уменьшению концентрации медно-аммиачных комплексов (в первую очередь более аммиакоемких), суммарная концентрация растворенной меди падает. В интервале pH 7.4-6.7 в растворе, равновесном с малахитом, медь присутствует в виде комплексов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$. Поскольку максимальный вклад в образование фазы малахита в небольшом интервале pH растворов могут вносить три различных комплекса, либо в сумме два или три из них, реакцию образования малахита в общем случае в водных аммиачных растворах, корректнее представить схематично, как:



В случае понижения pH реакционной среды до 6.7 и ниже медь в равновесном растворе находится преимущественно в виде комплекса $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, условия образования малахита более соответствуют природным.

Таким образом, экспериментальные исследования по синтезу малахита, проведенные нами с использованием низкоконцентрированных аммиачных растворов, показали возможность получения плотных, твердых, хорошо полируемых масс малахита яркого зеленого цвета. Эти образцы не имеют недостатков малахита, синтезированного с использованием высококонцентрированных растворов (2.0М NH_4OH), обладающего повышенной пористостью, высокой хрупкостью и синеватым оттенком.

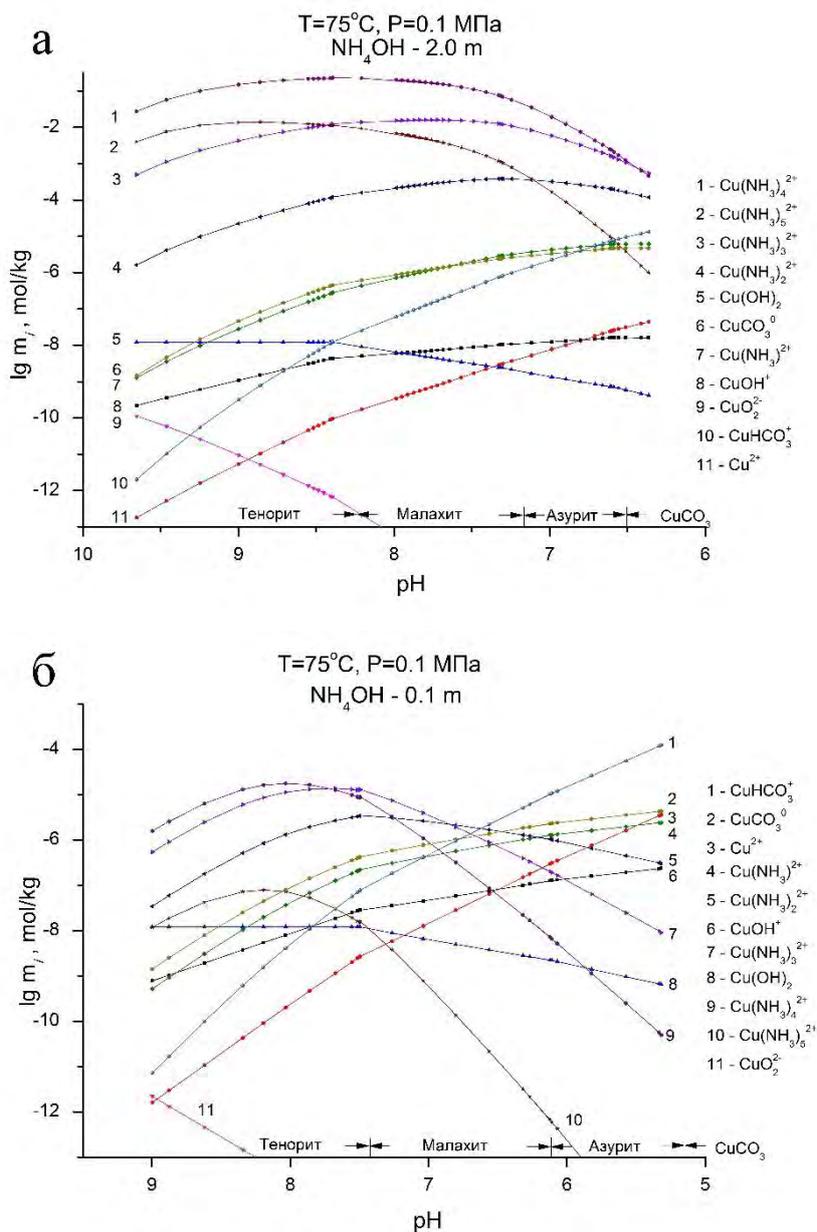


Рис. 3. Концентрация ионов и комплексов меди в системе $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ как функция равновесного раствора: а - 2.0 М NH_4OH ; б - 0.1 М NH_4OH .

Авторы выражают благодарность к.х.н. Редькину А.Ф. за консультации по проведению термодинамических расчетов.

Литература

- Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. — AGSO Record 1999/25, Canberra, 1999.
- Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В. Изучение растворимости основного карбоната меди в водно-аммиачных растворах (теоретические и экспериментальные данные) Экспериментальная геохимия. 1. http://www.exp-geochem.ru/JPdf/03_2013/RUS/07_03_2013_Rus.pdf

Distribution and stability of copper complexes in aqueous copper-carbonate systems (theoretical and experimental data)

T.M. Bublikova, V.S. Balitsky, T.V. Setkova

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The study of the distribution of copper complexes in the copper-carbonate aqueous systems with ammonia (experimentally and theoretically) was carried out. The role and contribution of the various complexes of copper in the formation of solid phases of tenorite, malachite and azurite were established.

Keywords: malachite, azurite, tenorite, solubility, thermodynamic calculation of mineral equilibria.

Сведения об авторах

Бубликова Татьяна Михайловна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 4, +7(496)5225847, tmb@iem.ac.ru

Балицкий Владимир Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 4, +7(496)5225847, balvlad@iem.ac.ru

Сеткова Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 4, +7(496)5225847, setkova@iem.ac.ru

УДК 550.4.02+550.42

Новые данные по растворимости золота в паровой фазе системы $H_2O-Na_2CO_3$ при повышенных температурах и давлениях

И.В. Закиров¹, В.А. Суворова¹, Л.Я. Аранович²

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва.*

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных измерений растворимости золота в паровой фазе (жидкость, пар или сверхкритическая жидкость) системы $H_2O-Na_2CO_3$ в зависимости от P-T условий и исходного состава Na_2CO_3 . Эксперименты выполнены в широком диапазоне состава исходного раствора при температуре 300÷500°C и давлении 23÷60 МПа. Растворимость золота падает при повышении давления и увеличивается с ростом температуры в изученном интервале P-T условий.

Ключевые слова: зависимость растворимости золота от температуры и давления, паровая фаза, раствор Na_2CO_3 .

Известно [Lafon, Demazeau, 1994], что кварц хорошо растворяется в щелочных растворах, причем его растворимость в растворах Na_2CO_3 выше, чем в NaOH. Типичная жильная ассоциация золота с кварцем позволяет предполагать, что кремнезем и золото переносятся совместно в щелочной среде. Для проверки этого предположения мы провели серию опытов по определению растворимости золота в растворах Na_2CO_3 .

Ранее опыты по изучению растворимости золота проводились в интервале температуры 350÷500°C и давления от 23 до 60 МПа по методике, использованной при изучении растворимости Na_2CO_3 [Закиров, Суворова, Аранович, 2013]. Исходный состав раствора соответствовал 0.05, 0.1 и 0.2М Na_2CO_3 . В этой работе поведение золота исследовалось ещё и в парах 0.25М раствора Na_2CO_3 на установке, позволяющей отбирать пробу пара в режиме эксперимента [Закиров, Сретенская, 1994, Zakirov et al., 2007]. Регулирование, измерение и запись температуры и давления в ней осуществляются с помощью специально разработанного интерфейса. Тот в свою очередь подключён к компьютеру, блоку тиристорных датчиков давления и термопарам. Эксперименты проводились с сильнощелочными растворами (рН исходного раствора колебался в пределах 10.6–12.2). Поэтому установка была модифицирована, в ней применена новая комбинация материалов реактора и внутренней ампулы для отбора пробы паровой фазы. Кроме того, подобраны новые материалы узлов и уплотнений установки, обеспечивающие её герметичность и устойчивость в сильнощелочных средах, свойственных карбонатным растворам.

Для достижения равновесия система находилась при постоянном режиме не менее суток; после чего ампулу с паром и растворёнными в нём реагентами запирали и автоклав охлаждали проточной водой. Летучесть кислорода f_{O_2} в опытах контролировалась; состав буфера Ni-NiO до и после специально сделанных опытов по данным РФА оставался неизменным. Надо отметить, что материал автоклава (сплав ЭП-437) создает f_{O_2} , близкую к той, которую создаёт буфер Ni-NiO.

Результаты опытов представлены на рисунках 1÷8.

Разброс точек на изотермах рисунков 1÷4 значителен, особенно при 450°C. Тем не менее, достаточно четко видно, что растворимость золота падает при повышении давления для всех изученных значений концентрации исходного раствора.

Характер зависимости содержания золота от температуры имеет сложный вид. В концентрированных растворах (рис. 5÷7) при возрастании температуры растворимость золота растёт для всего интервала давления.

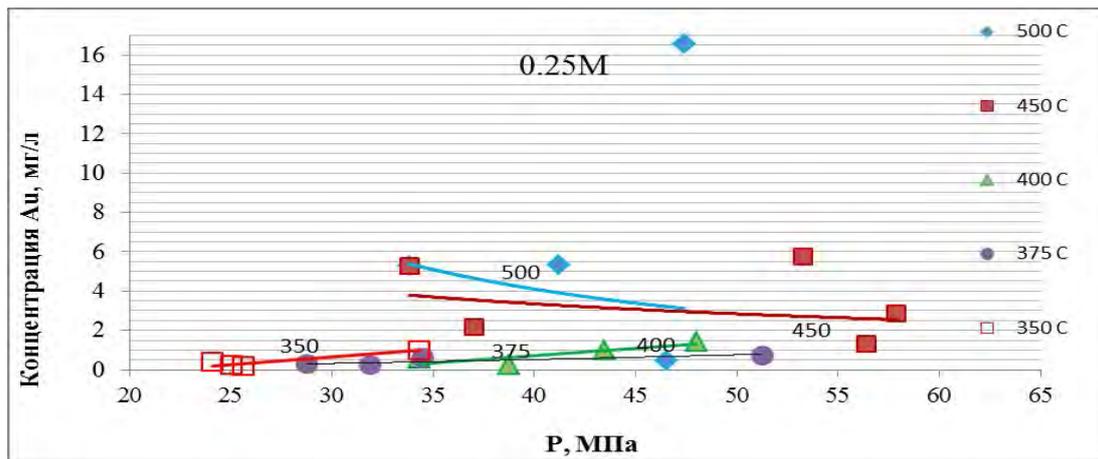


Рис. 1. Зависимость от давления в температурном интервале 350÷500°C содержания Au в конденсате 0.25M раствора Na₂CO₃.

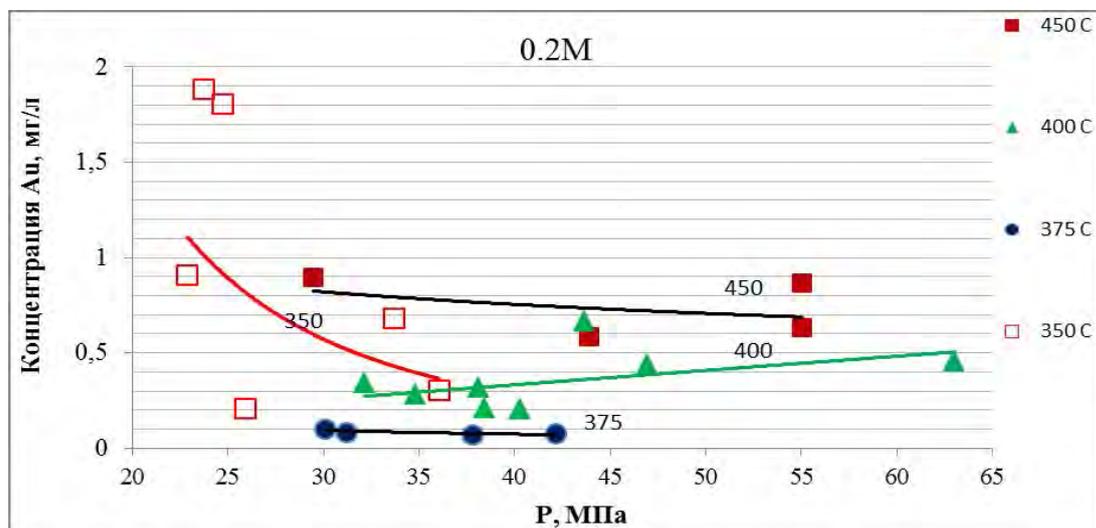


Рис. 2. Зависимость от давления в температурном интервале 350÷450°C содержания Au в конденсате 0.2M раствора Na₂CO₃.

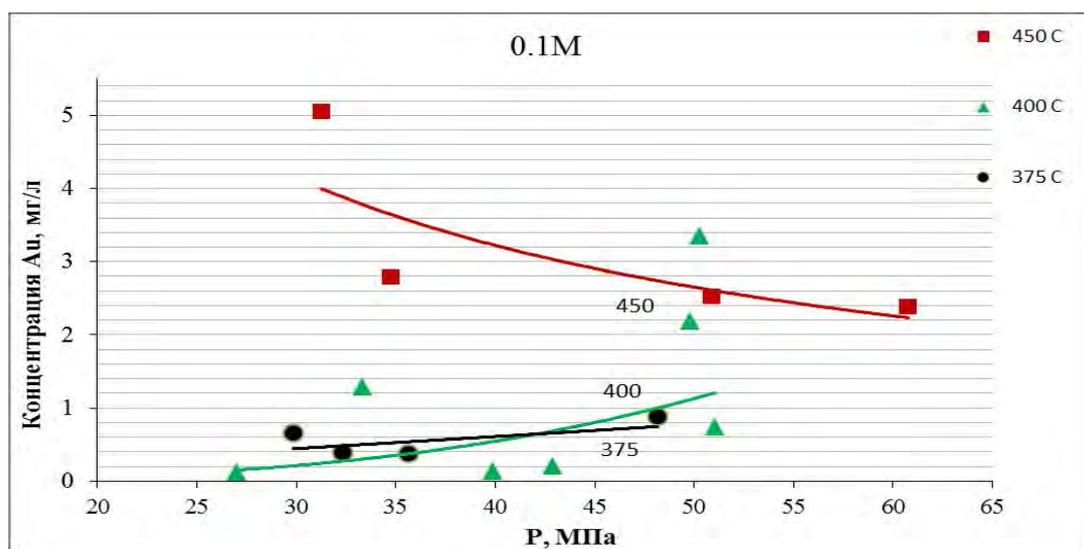


Рис. 3. Зависимость от давления в температурном интервале 350÷500°C содержания Au в конденсате 0.1M раствора Na₂CO₃.

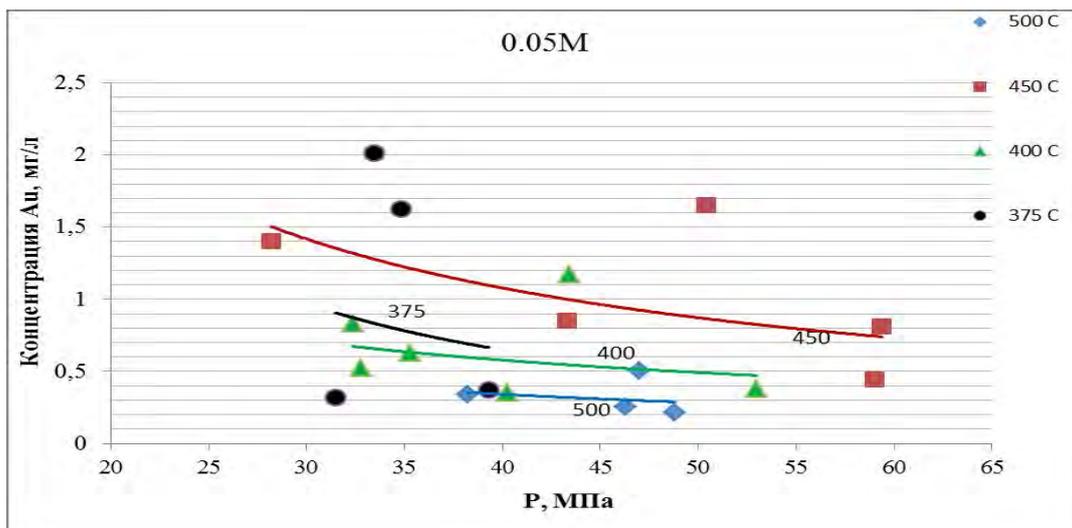


Рис. 4. Зависимость от давления в температурном интервале 350÷500°C содержания Au в конденсате 0.05M раствора Na_2CO_3 .

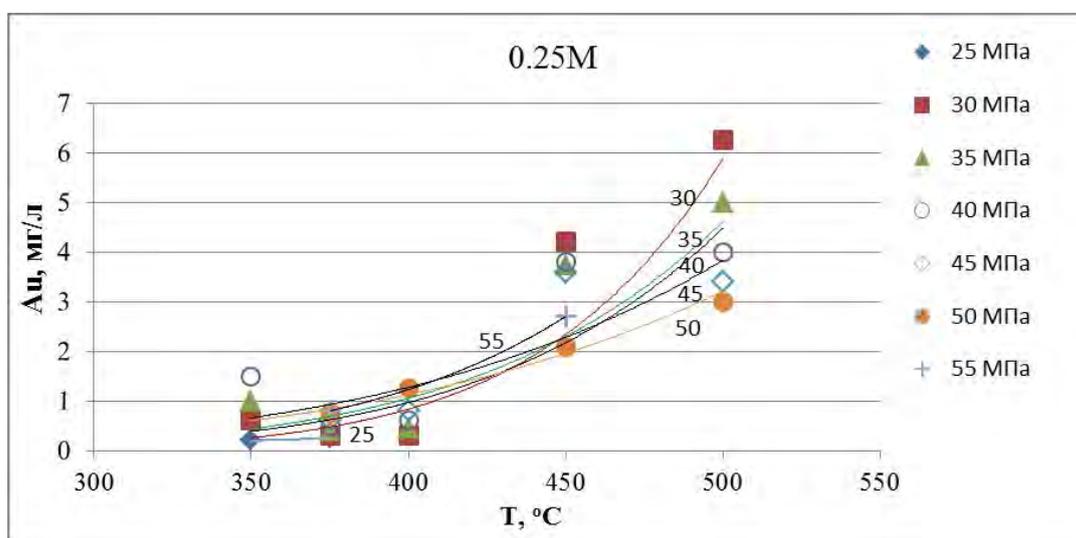


Рис. 5. Зависимость от температуры в интервале давления 25÷55 МПа содержания Au в конденсате 0.25M раствора Na_2CO_3 .

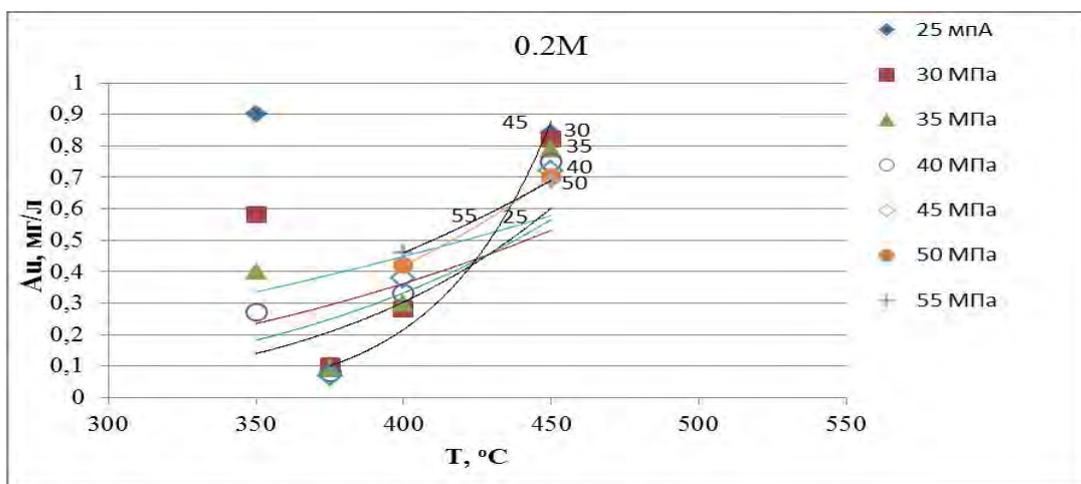


Рис. 6. Зависимость от температуры в интервале давления 25÷55 МПа содержания Au в конденсате 0.2M раствора Na_2CO_3 .

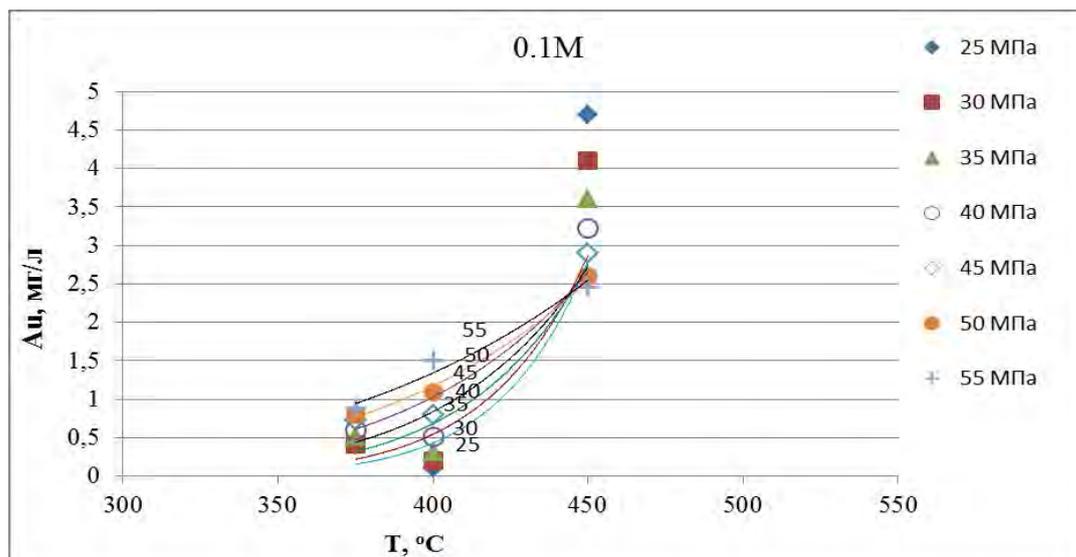


Рис. 7. Зависимость от температуры в интервале давления 25÷55 МПа содержания Au в конденсате 0.1M раствора Na₂CO₃.

Неординарно ведёт себя золото в 0.05M растворе – его концентрация слабо падает с ростом температуры при давлении 40÷55 МПа, но растёт с дальнейшим повышением температуры при давлении 25÷35 МПа, как было отмечено для более концентрированных растворов Na₂CO₃.

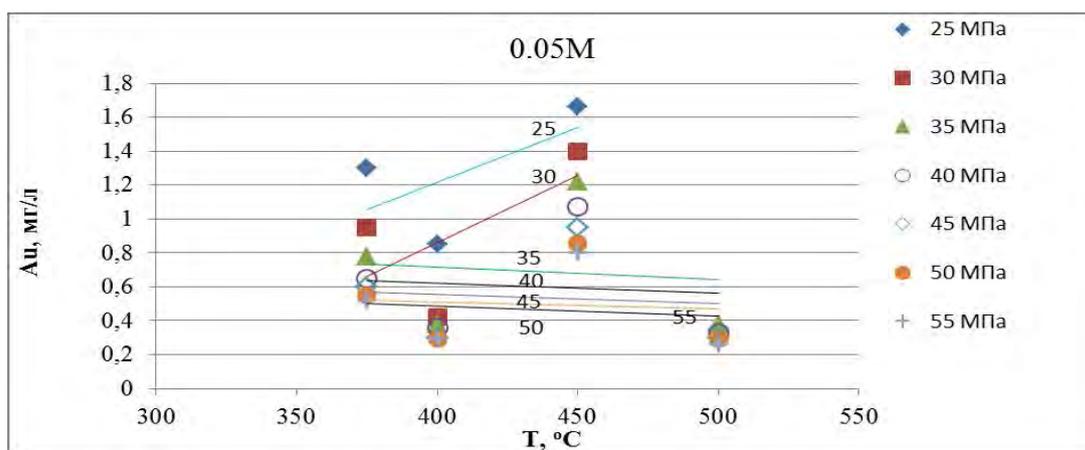


Рис. 8. Зависимость от температуры в интервале давления 25÷55 МПа содержания Au в конденсате 0.05M раствора Na₂CO₃.

Литература

- Закиров И.В., Сретенская Н. Г. 1994. Методика экспериментального определения состава фаз в гетерогенных условиях. *Экспериментальные проблемы геологии*, М., «Наука», с. 664–667.
- Закиров И.В., Суворова В.А., Аранович Л.Я. 2013. Экспериментальное определение растворимости Na₂CO₃ в малоплотной фазе системы H₂O-Na₂CO₃ при повышенных температурах и давлениях. *Вестник ОНЗ РАН, NZ9001*, doi:10.2205/2013NZ_ASEMPG.
- Lafon F., Demazeau G. 1994. Pressure effects on the solubility and crystal growth of α-quartz. *Journal de Physique*. v. IV, p. c2-177 – c2-182.
- Zakirov I.V et al. (2007). Solubility of NaCl in CO₂ at high pressure and temperature: First experimental measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, V. 71, Pp. 4251-4256.

New data on gold solubility in the steam phase of H₂O-Na₂CO₃ system at increased temperature and pressure

I.V. Zakirov¹, V.A. Suvorova¹, L.Ja. Aranovich²

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow*

Abstract. We report results of experimental measurements of gold concentration in steam phase (liquid, vapor or supercritical fluid, depending on the experiment *P-T* and starting Na₂CO₃ composition) saturated with solid Na₂CO₃ in the binary H₂O-Na₂CO₃ system. Experiments have been made in a wide range of compositions of initial solutions at temperature 300÷500°C and pressure 23÷60 MPa. Gold solubility goes down with increase of pressure and increases with temperature in the studied *P-T* range.

Keywords: solubility of gold, the steam phase, elevated temperature and pressure.

Сведения об авторах

Закиров Ильдар Вагизович, канд. геол.-мин. наук; ст. науч. сотр.; ИЭМ РАН, 142432, Мос. обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4, (8-496)524 9687, E-mail: ziv@iem.ac.ru

Суворова Валерия Алексеевна, канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; ИЭМ РАН, 142432, Мос. область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4, (8-496)524 4425, E-mail: lera@iem.ac.ru

Аранович Леонид Яковлевич, доктор геол.-мин. наук; зав. лаб.; ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер. 35, (499)2308497, E-mail: layaranov@igem.ru).

УДК 548.58:549.614:549.646:550.89

Экспериментальное исследование растворимости берилла в H₂O-HF растворах при 400°C, P = 1000, 2000 бар

В.С. Коржинская

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Представлены экспериментальные данные по растворимости берилла в гидротермальных, водно-фторидных растворах при температуре 400°C и давлении 1000 и 2000 бар. Концентрации HF в растворах были от чистой воды до 2 m_{HF}. В опытах использовались монокристаллы берилла из месторождения Шерлова Гора, Забайкалье. В растворах с концентрацией m_{HF} ниже 0.01 валовая растворимость берилла слабо зависит от концентрации фтора, оставаясь на уровне, который соответствует растворимости минерала в воде (0.001-0.004 моль/кг H₂O). С увеличением концентрации HF выше 0.01 m растворимость берилла резко возрастает, что указывает на увеличение растворенных силико-алюмофторидных комплексов. Влияние температуры в области низких концентраций растворов незначительное: не более 0.5 log m. Влияние давления для данного диапазона (1000 - 2000 бар) в области высоких концентраций HF практически отсутствует. Для разбавленных растворов H₂O-HF растворимость берилла при P = 2000 бар на полпорядка выше.

Ключевые слова: эксперимент, берилл, растворимость, фтор.

Растворимость минералов редкометалльных месторождений: кварца, полевых шпатов (альбита, микроклина), топаза, Ta-Nb-содержащих минералов (танталита-колумбита и пироклора), бериллиевых минералов (берилл, хризоберилл, фенакит) во фторидных растворах важна для оценки уровней концентрации таких компонентов как Na, K, Al, Si, Ta, Nb, Be в природных флюидах при образовании метасоматических грейзенов и гидротермальных руд. Образование минералов топаза и берилла в природе в процессе формирования пород и месторождений указывает на участие флюида, богатого фтором. Например, по оценкам с помощью геофториметров [Аксюк, 2009] установлено, что месторождения Вознесенского рудного узла (Дальний Восток) формировались при участии высоко фторидных растворов. Концентрации HF во флюиде при 600°C оцениваются в интервале 0,02-0,60 моль/дм³, что при давлении 1000 бар соответствует концентрациям m HF = 0.053-1.605 (моль/кг H₂O).

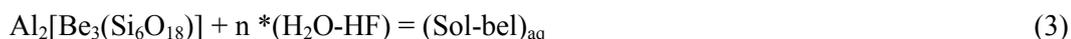
Нами продолжены эксперименты по изучению растворимости берилла при 400°C и давлениях 1000 и 2000 бар (100, 200 МПа) методом потери веса монокристалла. Взвешивание проводили на электронных весах AP250D (марки "Ohaus") с точностью ±0.00001 грамм. Концентрации HF варьировали в пределах от чистой воды до 2 m_{HF}. Опыты длительностью 15 суток вели в заваренных платиновых ампулах 10x0.2x50 мм на установке высокого давления. В экспериментах использовались монокристаллы берилла из месторождения Шерлова Гора (Забайкалье), из которых вырезались фрагменты величиной около 3 - 5 мм и весом 0.1-0.2 грамма. Кристаллы предварительно обрабатывали 0.1 m раствором HF, промывали водой и сушили. Молекулярный вес берилла Al₂[Be₃(Si₆O₁₈)] принят равным 537,50484; mS_{BeI} = моль BeI/кг H₂O. Общая растворимость минерала определялась путем взвешивания кристалла до и после опыта. Кристалл после опыта до взвешивания промывался многократно 0.1m раствором HF, а затем водой и высушивался. В целях контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения минерала и для определения химического состава новообразованных фаз твердые навески изучались на электронном микрозонде CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), рентгеновским и оптическим методами.

Результаты экспериментов при T = 400°C и давлениях 1000 и 2000 бар представлены на рис. 1. Полученные данные по растворимости берилла показывают что, упрощенно, в растворах происходят следующие реакции:

а) для растворимости в воде и в разбавленных фторидных растворах:



б) для растворимости во фторидных растворах с концентрациями выше 0.01m:



$$\log (\text{Sol}-\text{bel})_{\text{aq}} = n * \log m \text{ HF} + \log K_{\text{sol}-\text{bel}} \quad (4)$$

$$K_{\text{sol}-\text{bel}} = [\text{a}(\text{Sol}-\text{bel})_{\text{aq}}]/[\text{a}(\text{HF})]^n \quad (5).$$

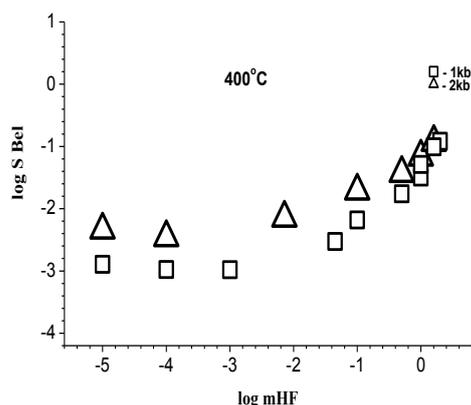


Рис.1 Растворимость берилла в HF-H₂O растворах при температуре 400°C, P = 1000 и 2000 бар.

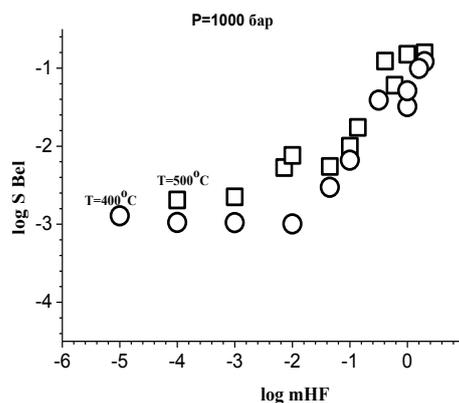


Рис.2 Растворимость берилла в H₂O-HF растворах при температурах 400°C и 500°C, P = 1000 бар.

В растворах с концентрацией m HF ниже 0,01 валовая растворимость берилла слабо зависит от концентрации фтора, оставаясь на уровне m S = 0.001-0.004 моль/кг H₂O. Эти концентрации соответствуют растворимости минерала в воде при 400°C, т.е., при этих параметрах средние константы растворимости имеют значение – log K_{sol-bel} = log m S bel = -2.89 для 1000 бар и -2.34 – для 2000 бар. В области низких концентраций HF наблюдается конгруэнтная растворимость минерала. В закалочном растворе новых фаз не образовывалось.

С увеличением концентрации до 0.1 m_{HF} и выше растворимость берилла резко возрастает, что указывает на образование силико-алюмо-фторидных комплексов в растворе. При этом растворимость берилла для P = 1000 бар при 400°C достигает значений 6.61*10⁻³ моль/кг H₂O для 0.1m HF; 5.21*10⁻² моль/кг H₂O для 1m HF и 9.87*10⁻² моль/кг H₂O для 1.6 m HF. Для P = 2000 бар величина растворимости минерала составляет 1.93*10⁻² моль/кг H₂O для 0.1 m HF; для 1 m HF – 6.79*10⁻² и для 1.6 m – 1.17*10⁻¹ моль/кг H₂O. Согласно полученным данным, растворимость берилла в области высоких концентраций HF (выше 0.1m) носит инконгруэнтный характер. В твердой навеске после опыта для концентраций 1m и 1.6m HF наблюдалась, вероятно, закалочная фаза, соответствующая соединению AlF₃ (по рентгеновским данным). По наклону линии растворимости, аппроксимирующей экспериментальные точки на диаграмме log mS – log m HF, видно, что при концентрациях выше 0.1 m HF коэффициент «n» в уравнениях (3–4) составляет около 1.0. Таким образом, по этим предварительным данным в растворах присутствуют частицы с фтором с мольным соотношением 1.0/1.0 моль берилла.

Влияние давления для данного диапазона (1-2 кбар) в области высоких концентраций HF практически отсутствует. В разбавленных растворах HF (10⁻⁵m-10⁻¹m) растворимость берилла при P = 2 кбар на полпорядка выше.

Ранее нами изучалась растворимость берилла при T = 500°C и P = 1000 бар [Коржинская, Аксюк, 2014]. На рис. 2 представлены концентрационные кривые для температур 400° и 500°C при давлении 1000 бар для выяснения влияния температуры на растворимость берилла. Как видим, влияние температуры в данном интервале в области низких концентраций исходных фторидных растворов (10⁻⁵ – 10⁻² m) незначительное: не более 0.5 log m. В области высоких

концентраций фторидных растворов влияние температуры не заметно. При этом для этих температур в твердой фазе присутствует закалочная фаза AlF_3 . Наклон кривых одинаков, что говорит о наличии однотипных силико-алюмофторидных комплексов в этих растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОНЗ РАН №2.

Литература

- Аксюк. А.М. 2009. Режим фтора в глубинных гидротермальных флюидах и приповерхностных водах (экспериментальные исследования). *Автореферат на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук*. М., 2009. 59 с.
- Коржинская В.С., Аксюк А.М. 2014. Экспериментальное исследование растворимости топаза и берилла при 500°C, 1000 бар в растворах H_2O-HF . *Экспериментальная геохимия*. Том 2. № 3. Сс. 313-315.

Experimental study of beril solubility in the H_2O-HF solutions at 400°C and P = 1000, 2000 bar

V.S. Korzhinskaya

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The work presents experimental results on solubility of beryl in hydrothermal fluoride solutions at a temperature of 400°C and pressures of 1000 and 2000 bar. The HF concentrations in solutions varied from pure water to 2 m HF. As a solid phase, the single beryl crystals from the deposit Sherlova Gora, Transbaikalia, have been used. In solutions with a HF concentration below 0.01 m the overall beryl solubility only weakly depends on the fluorine concentration, remaining at a level which corresponds to solubility of the mineral in pure water (0.001-0.004 mol/kg H_2O). With an increase in the HF concentration above 0.1 m, the beryl solubility increases sharply, indicating the growing contribution of aqueous silica alumino-fluoride complexes. The influence of temperature at low HF concentrations is negligible: less than 0.5 log unit. There is practically no effect of pressure in a studied range (1000-2000 bar) at high HF concentrations. In dilute HF solutions the beryl solubility at P = 2000 bar increases by 0.5 log unit compared with P = 1000 bar.

Keywords: experiment, beryl, the solubility in fluoride.

Сведения об авторе

Коржинская Валентина Сергеевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН). 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. академика Осипяна д. 4; тел. 8-496-252 5861; E-mail - vkor@iem.ac.ru.

/

УДК: 548.58+549.22

Экспериментальное исследование растворимости Nb₂O₅ в хлоридных растворах при T=300 и 550°C И P=100 МПа

Н.П. Котова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия в хлоридных растворах HCl, KCl, NaCl и LiCl с концентрациями 0,01; 0,1; 0,3; 1,0 и 2,0 моль/кг H₂O при T=550°C и P=100МПа, а также в растворах LiCl при T=300°C и P=100МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при T=300°C составляла 30 суток, при T=550°C-18 суток. Установлено, что в хлоридных растворах различного катионного состава (HCl, KCl, NaCl и LiCl) растворимость ниобия низкая и находится в пределах 10⁻⁵ -10⁻⁴ м.

Ключевые слова: эксперимент, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, хлоридные растворы.

Разработка новых критериев прогноза и поисков редкометалльных месторождений Ta и Nb требует четких представлений об условиях их образования. Актуальность проблемы состоит в необходимости привлечения экспериментальных методов для получения отсутствующих в настоящее время 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. Как известно, существуют различные гипотезы генезиса этих месторождений - магматическая и гидротермально-метасоматическая. Нами предпринята попытка посмотреть на проблему происхождения этих месторождений с учетом результатов экспериментов, которые могут предоставить геологам некоторые новые критерии и ограничения в отношении интерпретации геологических данных и оценки степени достоверности той или иной гипотезы [Котова, 2014; Коржинская и др., 2014].

Проведены экспериментальные исследования растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) - аналога природного минерала ниобоксида - в хлоридных растворах. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах по двойной ампульной методике, позволяющей использовать твердофазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия в водных растворах HCl, KCl, NaCl и LiCl с концентрациями 0.01; 0.1; 0.3; 1.0 и 2.0 моль/кг H₂O при T=550°C и P=100МПа, а также в растворах LiCl при T=300°C и P=100МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при T=550°C составляла 18 суток, при T=300°C -30 суток. Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

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

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. В ходе экспериментов обнаружено, что в области низких концентраций HCl при повышении концентрации HCl содержание ниобия в растворе уменьшается с 10^{-4.8} моль/кг H₂O в 0.01m HCl до 10^{-5.3} моль/кг H₂O в 0.1 m HCl, а затем с дальнейшим ростом концентрации кислоты увеличивается, достигая максимального значения 10^{-3.7} моль/кг H₂O в 2 m HCl.

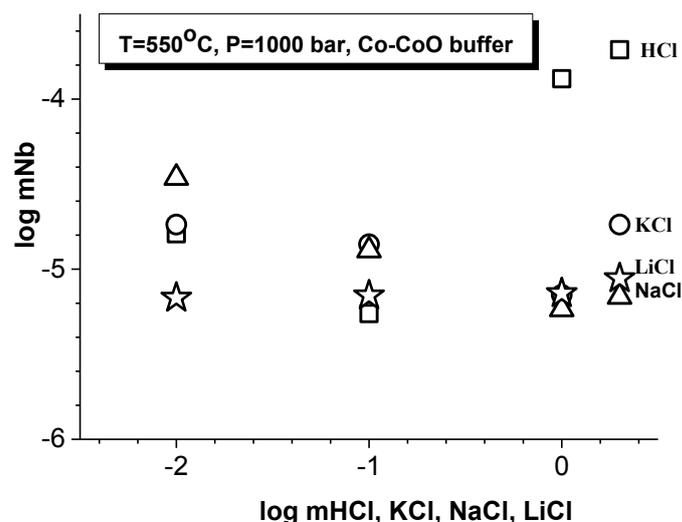


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах HCl, KCl, NaCl и LiCl при $T=550^\circ C$ и $P=100 MPa$ (буфер Co-CoO).

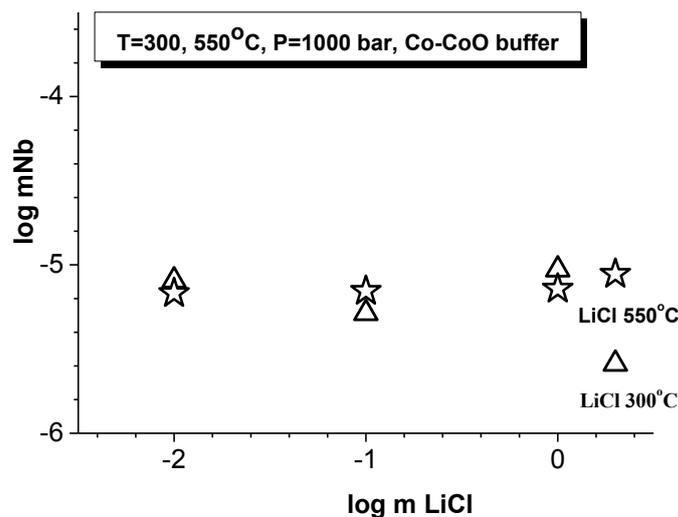


Рис.2. Концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах LiCl при $T=300$ и $550^\circ C$, $P=100 MPa$ (Co-CoO буфер).

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

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

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

Результаты экспериментов, представленные на (рис. 2) показали, что понижение температуры до 300°C, не влияет на растворимость ниобия в растворах LiCl. Только в 2 m растворе LiCl наблюдается понижение концентрации ниобия до $10^{-5.6}$ моль/кг H₂O.

Данные рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов однозначно доказывают, что во всем изученном диапазоне концентраций хлоридных растворов оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава. Исключением являются данные по растворимости оксида ниобия в 1 и 2 m растворах LiCl при T=550°C и P=100МПа, где Nb₂O₅ растворяется инконгруэнтно. При этом оксид ниобия частично замещается на ниобат лития LiNb₃O₈.

Большое значение для понимания генезиса гидротермальных месторождений тантала и ниобия имеет экспериментально установленный факт довольно слабой растворимости оксида ниобия в хлоридных растворах: HCl, NaCl, KCl и LiCl. Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод о том, что во всем диапазоне изученных условий, во всех хлоридных растворах, как при низких, так и при высоких концентрациях хлоридов, растворимость ниобия низкая и находится в пределах 10^{-5} - 10^{-4} м. При таких низких концентрациях трудно судить о реальном массопереносе ниобия гидротермальными хлоридными растворами и возможности его концентрирования при образовании промышленных месторождений.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ N 14-05-00424-а, 14-05-00145-а, 14-05-91750-АФ – аи 15-05-03393-а.

Литература

- Котова Н. П. (2014) Экспериментальное исследование растворимости Nb₂O₅ во фторидных растворах при T=550°C и P=500 бар. *Экспериментальная геохимия*, Т. 2, № 3, с. 319
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Kotova_rus.pdf
- Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. (2014). Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta₂O₅ в хлоридных растворах, *Доклады Академии Наук*, Т. 459, № 2, с. 194-197

Experimental study of nb₂o₅ solubility in chloride solutions at 300-550° C and 100 MPa

N.P. Kotova

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The dependence of Nb₂O₅ solubility as a function of chloride concentration was investigated in HCl, KCl, NaCl, and LiCl solutions with concentrations from 0.01 to 2 m at 550 °C and 100 MPa, as well as in solutions of LiCl at T = 300 ° C and P = 100 MPa under Co-CoO oxidizing conditions. The run duration was 30 days at T = 300° C and 18 days at T = 550C. It was found that Nb₂O₅ solubility is low with concentrations on the order of 10⁻⁴ to 10⁻⁵ m in the aqueous chloride solutions of different cationic composition (HCl, KCl, NaCl, and LiCl).

Keywords: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, chloride solutions.

Сведения об авторе

Котова Наталья Петровна, кандидат химических наук, снс, Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432 Черногловка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 4, 8(496)522 586,1 kotova@iem.ac.r

УДК 553.21.24

***P-V-T* свойства сульфатно-хлоридно-углекислых флюидов и растворимость в них золота, пирита, молибденита**

Ю.В. Лаптев, А.С. Борисенко, И.Р. Прокопьев

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация Для водно-солевой системы состава $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaCl--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ экспериментально измерены и построены изохорические зависимости в координатах $T\text{--}P$ для интервалов температур 200 – 420°C и давлений 10 – 750 бар. Показано, что по сравнению с предельными параметрами гомогенизации флюида для чисто водно-газовой системы $\text{H}_2\text{O--CO}_2$ ($T \geq 350^\circ\text{C}$, $P \geq 320$ бар) добавление в нее солей (2m $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--}0.5\text{m NaCl}$) существенно расширяет область гетерогенного состояния водно-солевого-газосодержащего флюида (до температур 420°C и давлений до 750 бар при мольной доле CO_2 0.14). Сложные зависимости изменения растворимости пирита, молибденита и золота во флюидах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaCl--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ при изменении соотношения в них газ – жидкость позволяет рассматривать гетерогенизацию флюидов как важный геохимический фактор активизации процессов миграции и осаждения рудных компонентов.

Ключевые слова сульфатно-хлоридно-углекислотные флюиды, миграционная способность, рудные компоненты.

Опыты являются продолжением исследований с участием водно-солевых флюидов сульфатно-хлоридного типа [Лаптев, 2014; Лаптев и др., 2014] применительно к специфической модели рудно-метасоматических процессов, развитых на многих широко распространенных магматических образованиях [Борисенко и др., 2006; 2011]. Взятая в качестве базисной система 2m $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--}0.5\text{m NaCl--H}_2\text{O}$ дополнена введением в нее углекислоты в количествах, отвечающих как гомогенному, так и гетерогенному состоянию флюидов (мольная доля X_{CO_2} изменялась в интервале $0 \div 0.21$ при температурах опытов 200 – 420°C и давлениях 10 – 750 бар). Полученные данные по $P\text{--}V\text{--}T$ свойствам этих флюидов позволили провести параллельное исследование растворимости в них золота и сульфидов (молибденит, пирит) как функции содержания углекислоты в водно-солевой-газосодержащей системе.

Высокие концентрации солей в исследуемой системе затрудняют использование экзоклавной методики в изобарическом варианте вследствие трудностей перетока флюидов за счет осаждения солей. Использована методика измерения давления флюида в условиях его постоянного объема с построением изохорических зависимостей в координатах $P\text{--}T$ для температур 200-420°C и давлений 10- 750 бар (полная аналогия с методикой [Самойлович, 1969]). Реализован простой вариант изохорических измерений, когда вместо манометра Бурдона был подключен пьезоэлектрический датчик давления СДВ-И-100 МПа (ЗАО «НКП ВИП», Екатеринбург). При использовании такого датчика практически отсутствуют «паразитические» расходы жидкости в его рабочем объеме. Сварка капилляров в связке автоклав – датчик давления проведена с использованием лазерного пучка (ООО «ВВС», Новосибирский Технопарк). Дозированное количество углекислоты загружалось в форме «сухого льда» без контакта с водным раствором. Для систематизации условий проведения наших измерений принято понятие удельного объема флюида в форме «брутто» значения. Это позволило при одинаковой суммарной массе раствора и углекислоты (16 г) в одинаковом объеме автоклава (21 см³) провести измерения по влиянию соотношения раствор/ CO_2 на $P\text{--}V\text{--}T$ свойства системы при неизменном для нее «брутто» значении удельного объема (1.31 см³/г). Мольная доля CO_2 во взятой системе соответствует фигуративной точке в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при пересчете массы воды из массы раствора.

P-V-T – измерения. По результатам построения изохор (рис. 1) излом кривой 1 в точке 325°C – 75 бар соответствует параметрам гомогенизации для флюида состава 2m $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.5\text{m NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (22% $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 2,3\% \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$), что не противоречит данным наших ранних измерений [Лаптев и др., 2014]. Кривая 2 с перегибом в области 350°C – 370 бар построена по

данным для чисто водно-газового флюида H_2O-CO_2 с мольной долей углекислоты равной 0.15. Это полностью соответствует измерениям Такеноучи и Кенеди [1968] в которых показано, что в системе H_2O-CO_2 при $t \geq 350^\circ C$ область существования надкритического флюида охватывает все составы. Кривые 3 и 4 с мольной долей CO_2 0.14 и 0.21 в составе раствора $2m Na_2SO_4 - 0,5m NaCl$ характеризуются отсутствием точек перегиба, что свидетельствует о существовании гетерофазового равновесия между водно-солевой высокоплотной жидкостью и обогащенной CO_2 малоплотной газовой фазой. Таким образом по сравнению с предельными параметрами гомогенизации флюида ($t = 350^\circ C$, $P = 320$ бар) для чисто водно-газовой системы $H_2O - CO_2$ добавление в нее солей указанных выше концентраций при мольной доле CO_2 больше чем 0.14 расширяет область гетерогенного состояния водно-солевого-газосодержащего флюида как минимум до температур $420^\circ C$ и давлений до 750 бар.

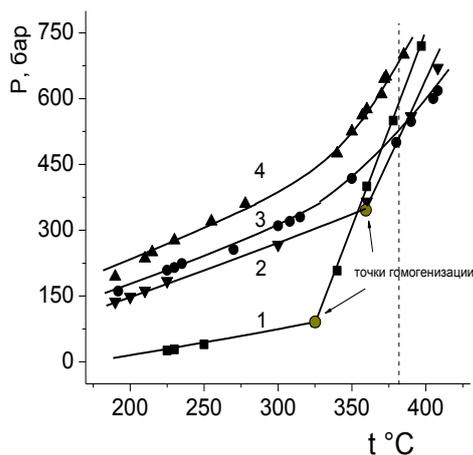


Рис. 1. Изохоры в координатах $P - T$ для флюидов разного состава по данным наших измерений.

- 1 - $H_2O-2m Na_2SO_4-0.5m NaCl$;
- 2 - $H_2O-CO_2 (X_{CO_2} = 0.15)$;
- 3 - $H_2O-2m Na_2SO_4-0.5m NaCl-CO_2 (X_{CO_2}=0.14)$;
- 4 - $H_2O-2m Na_2SO_4-0.5m NaCl-CO_2 (X_{CO_2}=0.21)$.

Штрих линия – отметка температуры проведения опытов по растворению сульфидов и золота.

Растворимость золота и сульфидов. Опыты по растворимости золота, молибденита и пирита в водно-солевом газонасыщенном флюиде состава $2m Na_2SO_4 - 0.5m NaCl$ проводились при температуре $380^\circ C$ и давлениях 525 – 675 бар (см. рис. 2). Элементарная сера в количествах 0.06 т добавлялась в автоклавы для «жесткого» создания условий, отвечающих сульфидно-сульфатному равновесию по реакции $4S(el) 4H_2O \rightarrow 3H_2S + HSO_4^- + H^+$.

Очевиден (рис. 2) явный эффект влияния добавок CO_2 на содержания металлов. Концентрации золота монотонно возрастают с повышением мольной доли CO_2 . При среднем содержании углекислоты на кривых для молибдена и железа формируется максимум их концентраций. Важно, что величины концентраций всех металлов примерно укладываются в один интервал – от первых ppm до $12 \div 17$ ppm.

Выводы.

1. Для водно-солевой газосодержащей системы $Na_2SO_4 - NaCl - CO_2 - H_2O$ экспериментально измерены и построены изохорические зависимости в координатах $T-P$ для интервалов температур 200 – $420^\circ C$ и давлений 10 – 750 бар с определением взаимосвязи «брутто» величин удельных объемов гомогенных и гетерогенных флюидов с их составом, температурой и давлением. Показано, что по сравнению с предельными параметрами гомогенизации флюида для чисто водно-газовой системы H_2O-CO_2 ($t = 350^\circ C$, $P = 320$ бар) добавление в нее солей указанных выше концентраций при мольной доле CO_2 больше чем 0.14 расширяет область гетерогенного состояния водно-солевого газосодержащего флюида как минимум до температур $420^\circ C$ и давлений до 750 бар.

2. Впервые определены сложные зависимости изменения растворимости золота, молибденита и пирита с ростом содержания углекислоты в водно-солевых газосодержащих флюидах, что позволяет рассматривать гетерогенизацию флюидов как важный геохимический фактор активизации процессов миграции и осаждения рудных компонентов.

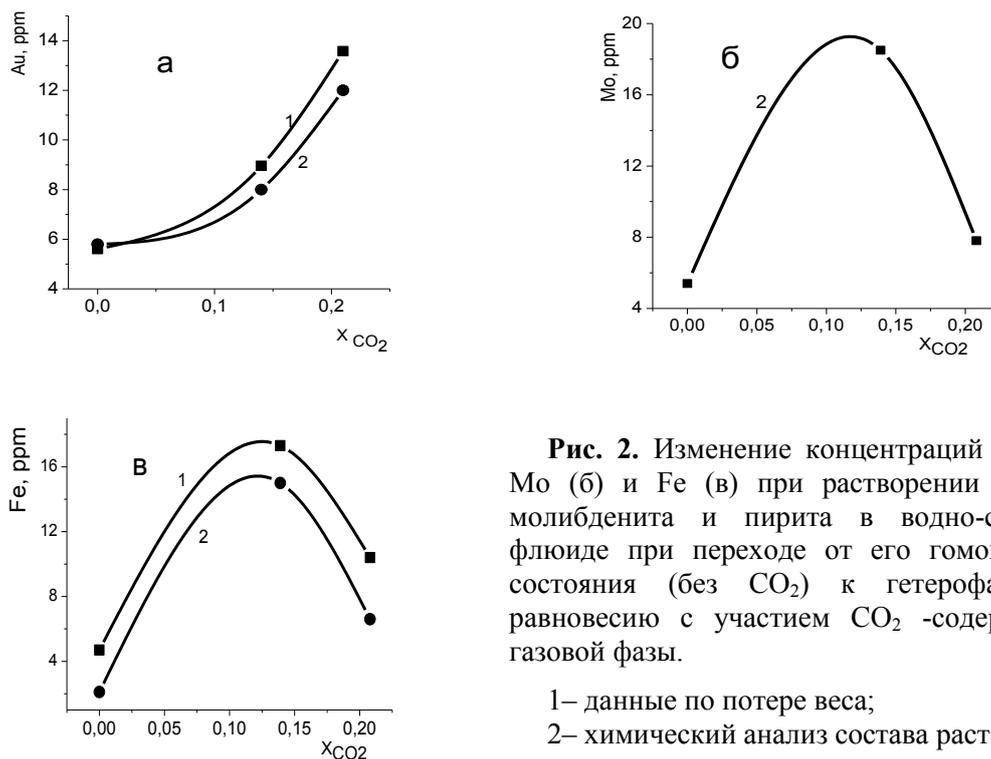


Рис. 2. Изменение концентраций Au (а), Мо (б) и Fe (в) при растворении золота, молибденита и пирита в водно-солевом флюиде при переходе от его гомогенного состояния (без CO_2) к гетерофазовому равновесию с участием CO_2 -содержащей газовой фазы.

1– данные по потере веса;
2– химический анализ состава раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 13-05-00478, 13-05-00980.

Литература

- Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г. 2006. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности. *Геология и геофизика*. т.47. № 12. С.с.1308—1325.
- Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. 2011. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании. Т.52. № 1. С.с. 182—206.
- Лаптев Ю. В. Сульфатно-хлоридные высокотемпературные флюиды с участием золота и редких элементов (экспериментальные данные). 2014. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. № 3. ч.1. С.с.86-88.
- Лаптев Ю.В., Широнова Г.П., Прокопьев И.Р. 2014. Первые эксперименты во флюидах состава $H_2O-H_2S-Na_2SO_4-NaCl$ в присутствии рудных элементов (Fe, Cu, Mo, Au) при $T=376^{\circ}C$, $P=230-550$ бар. *Экспериментальная геохимия*. Т.2. № 3. С.с.322-325. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Laptev_rus.pdf
- Самойлович Л.А. 1969. Зависимости между давлением температурой и плотностью водно-солевых растворов. Москва. ВНИИСИМС. 47 с.
- Такеноччи С., Кенеди Дж.К. 1968. Бинарная система H_2O-CO_2 при высоких температурах и давлениях. В кн.: *Термодинамика постмагматических процессов*. Москва. Мир. С.с.100-136.

***P-V-T* properties of sulphate-chloride-carbonic fluids and gold, pyrite, molybdenite solubility**

Yu.V. Laptev, A.S. Borisenko, I.P. Prokopiev.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk.

Abstract. Isochoric dependences in P-T coordinates for the temperatures of 200-420°C and pressures 10-750 bar have been experimentally measured and constructed for water-saline system Na₂SO₄-NaCl-CO₂-H₂O. It is shown that as compared to the limiting parameters of fluid homogenization for the pure water-gas system H₂O-CO₂ (T ≥ 350°C, P ≥ 320bar) the addition of salts essentially extends the area of heterogeneous state of water-saline-gas containing fluid (up to 420°C and 750 bar at mole fraction of CO₂ 0.14). Complicated dependences of change of pyrite, molybdenite and gold solubility in Na₂SO₄-NaCl-CO₂-H₂O fluids as gas-liquid relationships change make it possible to consider fluid heterogenization as an important process to activate migration and precipitation of ore components.

Keywords: sulphate-chloride type of fluids, migratory ability, ore components.

Сведения об авторах

Лаптев Юрий Владимирович, к.г.-м.н., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск – 90, пр. академика Коптюга. 3, 8(383) 333 30 26; laptev@igm.nsc.ru

Борисенко Александр Сергеевич, д.г.-м.н., профессор, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск–90, пр. академика Коптюга. 3, 8(383) 333 30 28, borisenko@igm.nsc.ru

Прокопьев Илья Романович, к.г.-м.н., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск – 90, пр. академика Коптюга. 3, 8(383) 333 30 28; pro.kop@ngs.ru

УДК 556.013

Кинетико-термодинамическое моделирование химического выветривания базальтовых туфов Гавайских островов

М.В. Мироненко, Е.В. Черкасова

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

Аннотация. Кинетико-термодинамическая модель взаимодействий в системе вода-порода модифицирована для расчета химических реакций в токе раствора. На основе литературных данных о составе атмосферных осадков над Гавайскими островами и их количеству над районом Kaka Falls, величине внутреннего стока, возрасту базальтовых туфов, их исходному составу, минералогической зональности латеритной коры выветривания, настроен такой параметр модели, как степень доступности поверхности зерен первичных минералов раствору. Критерием адекватности модели служило примерное совпадение рассчитанных масштабов минеральных преобразований за известный промежуток времени с современной корой выветривания. Рассчитано развитие профиля латеритной коры выветривания базальтов во времени.

Ключевые слова: кинетика, термодинамика, моделирование, латеритная кора выветривания.

Введение. Термодинамическое моделирование имеет существенные ограничения для расчета взаимодействий вода-порода, связанные с учетом скоростей химических реакций между минералами и раствором. Это особенно актуально для низкотемпературных процессов. Ранее была разработана кинетико-термодинамическая модель, описывающая химическую эволюцию системы вода-порода во времени [Мироненко, Золотов, 2012; Zolotov & Mironenko, 2007]. Модель основана на принципе частичного равновесия и постулате о том, что образование новых минералов проходит через стадию растворения первичных минералов, эта стадия самая медленная [Helgeson, 1968]. Скорости конгруэнтного растворения минералов r_i индивидуальны и являются функциями температуры, pH, а также степени близости к насыщению. Опыт использования модели для расчета процессов выветривания пород и формирования состава подземных вод показал ее способность адекватно оценивать последовательность минералообразования и сопряженную с ней эволюцию химического состава водного раствора. Однако остается неясным, насколько адекватно модель описывает развитие процесса в масштабе реального времени. В этой работе сделана попытка, опираясь на данные о примерной продолжительности выветривания туфов гавайских базальтов, их исходном минеральном составе, пористости, размере минеральных зерен, составе и интенсивности потока просачивающихся вниз атмосферных осадков, параметризовать модель так, чтобы рассчитанные масштабы минеральных преобразований за определенное время были сопоставимы с реально наблюдаемыми. В условиях, когда параметры уравнения скоростей растворения минералов определены экспериментально, поток воды и размеры минеральных зерен известны, в модели остается настраивать параметр степени доступности поверхности первичных минералов водному раствору. Этот параметр Fs_i можно интерпретировать как интегральную текстурно-структурную характеристику породы, отражающую доступность поверхности минералов водному раствору.

Краткое описание модели. Температурная зависимость скорости химической реакции r описывается уравнением Аррениуса: $r_T = r_{T0} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]$, где r_{T0} и r_T – скорости реакции при абсолютных температурах T_0 и T ; E_a – кажущаяся энергия активации. Замедление реакции при приближении к равновесию, согласно теории переходного состояния [Lasaga, 1981; Brantley, 2004], в общем виде выражается уравнением $r = r_T \left\{1 - \exp\left[p\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)^q\right]\right\}$, где ΔG – движущая сила реакции, показывающая степень насыщения раствора в отношении минерала. Коэффициенты p и q являются настраиваемыми параметрами, полученными из скоростей растворения отдельных минералов вблизи насыщения.

Полученные экспериментально скорости конгруэнтного растворения большинства минералов для условий, далеких от насыщения, с хорошей точностью аппроксимируются как функция рН эмпирическим уравнением Лэйдлера [Kump et al., 2000; Brantley, 2004] $r = k_H(a_{H^+})^n + k_{H_2O} + k_{OH}(a_{OH^-})^m$, где a_{H^+} и a_{OH^-} — активности ионов H^+ и OH^- ; k_H , k_{H_2O} , k_{OH} , n и m — параметры, полученные для различных минералов аппроксимацией экспериментальных кинетических данных. При постоянном рН это уравнение описывает кинетику реакции 0-го порядка. В данной работе использованы кинетические константы реакций конгруэнтного растворения минералов из работ [Brady & Walther, 1989; Brantley, 2004; Brantley et al., 2008 и др.].

Протекание взаимодействий вода–порода во времени моделируется серией последовательных равновесий, рассчитываемых для каждого k -го шага по времени. Результатом такого расчета является текущий равновесный состав водного раствора и массы вновь осажденных минералов, если они должны осаждаться. Для расчета k -го равновесия баланс b_{jk} по каждому j -му химическому элементу вычисляется из химического состава раствора на предыдущем шаге $b_{j,k-1(aq)}$ и масс минералов Δx_{ik} , которые должны быть растворены на текущем шаге по времени: $b_{jk} = b_{j,k-1(aq)} + \sum \Delta x_{ik} \nu_{ji}$, где ν_{ji} — число стехиометрических единиц j -го химического элемента в формуле i -го минерала. Мольное количество минерала Δx_{ik} , растворенного на k -том шаге рассчитывается по формуле $\Delta x_{ik} = S_{ik}^{ex} r_{ik} \Delta t_k$, где S_{ik}^{ex} — доступная раствору площадь поверхности i -го минерала (m^2), связанная с площадью геометрической поверхности S_{ik}^g зерен через некий коэффициент, так что $S_{ik}^{ex} = F S_{ik}^g$, Δt_k — продолжительность шага по времени (сек), r_{ik} — текущая скорость растворения минерала ($моль \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$). Минералы, осажденные на предыдущих шагах, далее рассматриваются как первичные и могут подвергаться растворению, если не находятся в равновесии с текущим составом раствора. Продолжительность k -того шага по времени Δt_k регулировалась автоматически, так, чтобы поступление вещества от самого быстрорастворимого минерала не вызывало значительного изменения рН.

Геометрические поверхности минералов вычисляется из объемов минералов в породе и исходного размера зерен и меняются во времени за счет растворения или отложения.

Входные данные. Нормативный минеральный состав, рассчитанный по химическому составу свежего базальтового туфа острова Гавайи [Нау & Jones, 1972 (таблица 2, колонка 1)] составил (моль/кг породы): оливин (Fa0.5Fo0.5) 0.232; клинопироксен (Di0.5He0.5) 1.834; ортопироксен (Mg0.75Fe0.25) 1.162; плагиоклаз (андезин) 1.5; ильменит 0.32; магнетит 0.103. Размер зерен для всех минералов составляет примерно 0.001 мм. Пористость туфа 36%. Из этой же работы, а также работы [Шварцев и др., 2007] получены представления о химических и минеральных преобразованиях при выветривании, оценены составы и рН поровых вод различно выветрелых туфов. Возраст базальтов, а следовательно, и время выветривания не превышали 10000 лет.

На основе работы [Parungo et al., 1982] по химическому анализу воды облаков над Гавайями выбран модельный солевой состав атмосферных осадков ($Na^+ \cdot 1 \cdot 10^{-4}$; $Cl^- 2 \cdot 10^{-4}$; $SO_4^{2-} 1 \cdot 10^{-5}$; рН=5.68). Средний уровень атмосферных осадков над районом Kaka Falls, согласно [Нау & Jones, 1972], принят равным 600 см/год. Поверхностный сток 40%.

Рассматривалась 11-компонентная система: О, Н, Mg, Ca, Al, С, Si, Ti, Na, Cl, Fe. В качестве возможных были взяты 35 минералов, в водном растворе рассматривались 48 частиц. Расчеты проводились в предположении открытости системы в отношении атмосферных кислорода и углекислоты. Температура составляла 25°С

Соотношение заданных атмосферных осадков с учетом поверхностного стока, пористости и плотности туфа, предполагают, что при выбранной продолжительности шага по времени $\Delta t=0.03$ год, соотношение W/R составляет 0.12 для высоты столба породы 8.33 дм. Расчет взаимодействий в потоке раствора предполагает, что каждая порция раствора, вышедшая из слоя, замещает предыдущую порцию раствора в нижележащем слое. Это требует постоянного шага по времени для всех слоев, что вызывает некоторое ухудшение качества модели (за счет иногда более заметного изменения рН раствора в течение шага) и резко увеличивает время расчетов по сравнению с саморегулирующимся шагом.

Степень доступности поверхности минералов раствору F_s принималась одинаковой для всех первичных минералов и равной $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} для различных серий расчетов; для вторичных минералов F_s принималась значительно более высокой – 0.4.

Результаты расчетов. Варьирование параметром F_s первичных минералов показало, что наиболее реальные скорости выщелачивания первичных минералов достигаются при его значении, равном 10^{-2} (Рис. 1). При этой величине F_s за время 10 тысяч лет в верхнем слое коры выветривания полностью исчезают плагиоклаз и клинопироксен, остаются следы ортопироксена, что соответствует петрографическим описаниям из [Нау & Jones, 1972].

Растворение первичных минералов в 1-ом слое при различных F_s

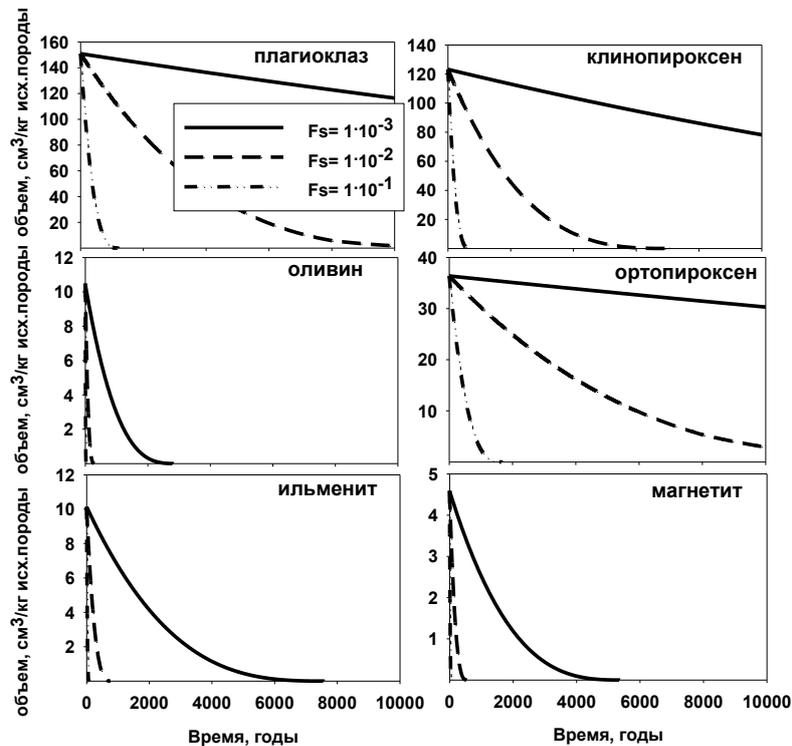


Рис. 1. Объем оставшихся первичных минералов в верхнем слое профиля выветривания во времени для различных значений параметра F_s .

На рис. 2 приведены результаты расчетов протекания химического выветривания в последовательных слоях туфа во времени для $F_s=10^{-2}$. Сравнение расчетов с имеющимся наиболее полным, но недостаточно формализованным описанием минералогии и гидрохимии выветривания базальтовой тефры на Гавайях [Нау & Jones, 1972] показывает, что модель верно воспроизводит принципиальные стадии выветривания – образование в верхнем горизонте красноцветных глинисто-железистых слоев (гиббсит-гетит) с интенсивным выносом кремния, магния, натрия, частично алюминия в нижележащие слои, где образуются палагониты. В этот термин в работе [Нау & Jones, 1972] «не вкладывается петрографического смысла». Но по описанию внешнего вида образцов, палагонит вполне соответствует минеральной ассоциации «каолинит + монтмориллониты + цеолиты». Следует отметить, что в модели монтмориллониты образовывались лишь при $F_s=10^{-3}$, т.е. при меньшей степени «промытости» первичных минералов. Модель вполне адекватно описывает и масштабы химических преобразований (Рис. 3). Верно воспроизводятся и тенденции изменения кислотности и минерализации растворов в зависимости от степени преобразования туфов

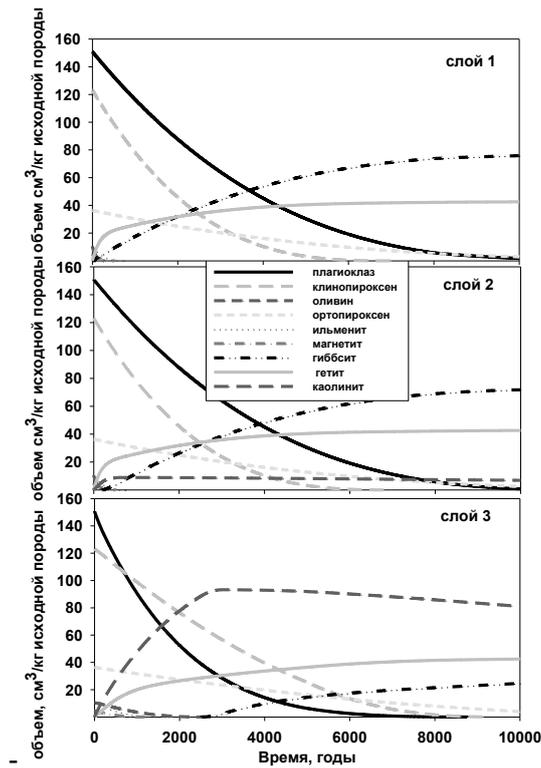


Рис. 2. Растворение первичных и образование вторичных минералов во времени в трех последовательных слоях базальтовых туфов во времени. $F_s = 10^{-2}$.

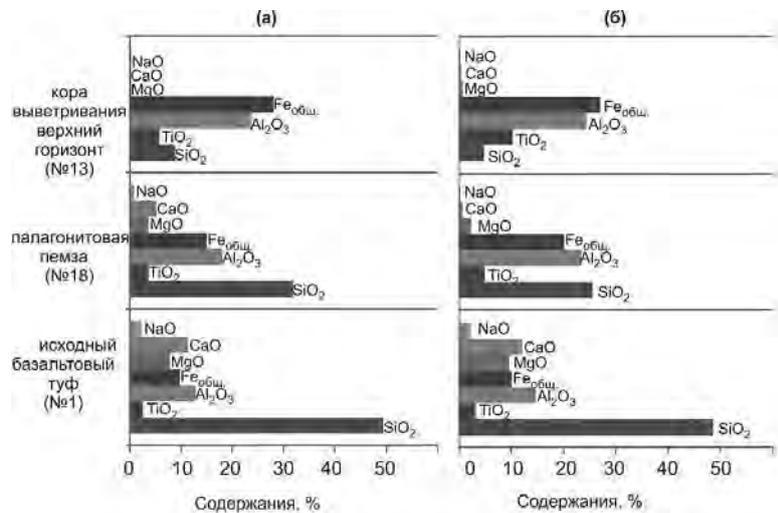


Рис. 3. Изменение химического состава базальтового туфа района Kaka Falls в процессе химического выветривания. (а) по данным [Hay & Jones, 1972, таблица 2], в скобках указаны номера образцов; (б) рассчитанные в модели.

В таблице показаны кислотность и минерализация поровых растворов различно измененных туфов из работы [Шварцев и др, 2007] в сравнении с рассчитанными.

Степень изменения породы	рН		Минерализация	
	[Шварцев, 2007]	Рассчитано	[Шварцев, 2007]	Рассчитано
Слабоизмененный туф базальта	7.6-7.8	7.75 (40 лет, слой 2)	0.2-0.25 г/л	0.03 (40 лет, сл.2)
Сильно выветрелый туф	≤6.0	5.84 (10000 лет, сл. 3) 5.68 (10000 лет, сл.1)	≤0.1 г/л	0.007 (10000 лет, сл.1)

Выводы.

1. Методом кинетико-термодинамического моделирования рассчитано развитие профиля коры выветривания гавайских базальтовых туфов во времени. Модель воспроизводит принципиальную минералогическую зональность.

2. Модель параметризована в отношении доступности зерен первичных минералов потоку раствора так, что рассчитанные масштабы минеральных преобразований за 10000 лет химического выветривания сопоставимы с реально наблюдаемыми.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-05-00128.

Литература

- Мироненко М.В., Золотов М.Ю. 2012. Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода-порода. *Геохимия*. №1. С. 3–9
- Шварцев С.Л. и др. 2007. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.2 Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза. 389 С.
- Brady P.V., Walther J.V. 1989. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 53. P. 2823–2830.
- Brantley S.L. 2004. Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions. *Treatise on Geochemistry*. V. 5. P. 73–118.
- Brantley S.L., Kubicki J.D., White A.F. (Eds) 2008. Kinetics of water-rock interaction. Springer, New York. 840 p.
- Hay R.L., Jones B.F. 1972. Weathering of basaltic tephra on the island of Hawaii. *Geol. Soc. Of Amer. Bull.* V.83., N2. P.317-332.
- Helgeson, H. C. 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 569–592.
- Lasaga, A. C. 1981. Transition state theory. In *Kinetics of Geochemical Processes*, edited by A. C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick, *Rev. in Mineralogy*, vol. 8, pp. 135–169, Mineral. Soc. of Am., Washington, D.C.
- Parungo F. et al. 1982. Chemical analysis of cloud water collected over Hawaii. *J. Geophys. Res.: Oceans*. V.87.N20. P. 8805-8810.
- Zolotov M. Yu., Mironenko M.V. 2007. Timing of acid weathering on Mars. *J. Geophys. Res.* V.112. E07006, doi:10.1029/2006JE002882.

Thermodynamic-kinetic modeling chemical weathering basaltic tephra of the island of Hawaii

M.V. Mironenko and E.V. Cherkasova

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. A thermodynamic-kinetic model for interactions in water-rock systems has been modified to calculate chemical reactions in flow of solution. We used published data on composition of atmospheric precipitates at Hawaii and their abundance in Kaka Falls area, the island of Hawaii, a level of surface runoff, age and initial composition of basaltic tephra, mineralogical zoning of laterites, to adjust such a parameter of the model as a degree of exposition of the surface of primary mineral grains to aqueous solution. The goal was an approximate agreement of scales of calculated and observed mineral alteration during certain time.

Keywords: kinetics, chemical thermodynamics, geochemical modeling, chemical weathering.

Сведения об авторах

Мироненко Михаил Викторович, к.г.м.н., ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, 7-499-137-50-40, mironenko@geokhi.ru

Черкасова Елена Владимировна, ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19.

УДК 550.89

Жидкостная несмесимость и гидролиз фторида натрия в системе NaF–H₂O при 800°C, 200 МПа

А.Ф. Редькин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Исследовано влияние HF на растворимость микролита в 1.00 моляльном растворе NaF. Установлено, что рост растворимости микролита в L₁ флюидной фазе, в сравнении с гомогенным раствором, обязан появлению в L₁ фазе «свободной» HF в количестве 0.023 ± 0.003 моль/кг H₂O. Предложена модель «подкисления» L₁ фазы и «подщелачивания» L₂. В основе лежит особенность гидролиза NaF в этих двух жидких фазах: в «паровой» L₁ фазе продуктами гидролиза являются HF и Na₂O, в плотной жидкой L₂ фазе – H₂F₂ и NaOH.

Ключевые слова: эксперимент, микролит, область жидкостной несмесимости, гидролиз NaF.

Расслоение гомогенного раствора фторида натрия на две несмешивающиеся жидкости в надкритической области p – T параметров приводит к образованию L₁ и L₂ флюидных фаз, обладающих различной растворяющей способностью рудных и породообразующих минералов. Многие исследователи [Hemley et al., 1986, Cygan et al., 1993, Shmulovich et al., 1995, Малинин, Куровская, 1996, Куровская, Малинин, 2000] считают, что диспропорционирование гомогенного раствора может вызвать многократное увеличение растворимости рудных минералов и привести к мобилизации, перекристаллизации или концентрированию рудных компонентов в одной из флюидных фаз. Несмотря на особое внимание к системе NaF–H₂O, относящейся к системе P–Q типа [Котельникова, Котельников, 2008, 2010, Перетяжко, 2008, 2010], данных по жидкостной несмесимости не достаточно. Известно, что вторая область несмесимости жидких (или флюидных) фаз расположена выше точки Q при $T > 700^\circ\text{C}$ и $p > 200$ МПа [Котельникова, Котельников, 2008]. Концентрация NaF в критической точке Q согласно прогнозам [Перетяжко, 2008] может быть весьма высокой. Существует мнение, что разделение раствора соли на два флюида разной плотности, содержащих разные концентрации соли, сопровождается также перераспределением летучих компонентов, продуктов гидролиза соли. Это явление в рассматриваемой системе не изучено. Поэтому, экспериментальные данные для области несмесимости в системе NaF–H₂O выше точки Q представляют интерес для проблемы гидротермального и магматогенного рудообразования.

В настоящее время нами установлены концентрации NaF в сосуществующих жидких фазах L₁ (флюид умеренной плотности) и L₂ (плотный флюид) в системе NaF–H₂O при 800°C, давлениях 200 и 230 МПа [Редькин, Котова, 2013, 2014] и ведется работа по уточнению составов флюидных фаз при давлении 170 МПа. Для исследований выбран метод растворимости. В основе метода лежит анализ поведения содержания рудного элемента (компонента, минерала) в зависимости от валовой концентрации NaF. При переходе из гомогенной области раствора (HS-I и HS-II) в область несмесимости наблюдается скачек в растворимости. В качестве исследуемого минерала выбран микролит (CaNa)Ta₂O₆F весьма плохо растворимый минерал, который не способен изменить кислотно-основные свойства системы NaF–H₂O. Фазовая диаграмма, представленная на рис. 1, построена по экспериментальным данным. Область несмесимости при 800°C ограничена сверху давлением $P_{\text{cr max}} = 236 \pm 5$ МПа, снизу $P_{\text{cr max}} = 167 \pm 5$ МПа. Концентрация NaF в L₁ флюидной фазе при давлении 200 МПа составляет 1.25 ± 0.26 моль/кг H₂O (5 ± 1 мас. %), а равновесная с микролитом и флюоритом концентрация тантала – 5.25×10^{-6} мТа. Вместе с тем в гомогенном растворе (HS-I), содержащем 1.00 мNaF, концентрация тантала составляет 2.63×10^{-6} моль/кг H₂O. Если предположить, что если на фазовой границе HS-I и L₁ растворы содержат равные концентрации NaF и тантала, то концентрации HF у них тоже должны быть равны. Для определения мHF были проведены опыты при 800°C и $p = 200$ МПа в растворах 1.00 мNaF, содержащих различные концентрации HF. В результате установлено, что концентрация тантала равная 5.25×10^{-6} мТа достигается в растворах содержащих 0.023 мHF (рис. 2).

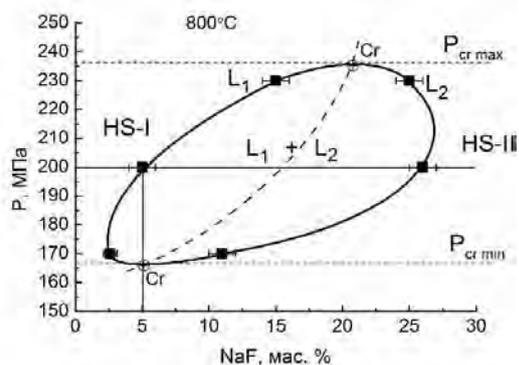


Рис. 1. Область несмесимости (L_1+L_2) в системе $\text{NaF-H}_2\text{O}$ при 800°C по экспериментальным данным.

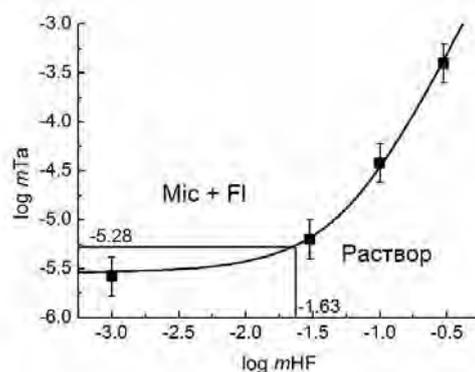


Рис. 2. Влияние $m\text{HF}$ на $m\text{Ta}$ в системе микролит-флюорит-1 $m\text{NaF}$ при 800°C , 200 МПа.

Таким образом, расслоение гомогенного раствора фторида натрия на две несмешивающиеся жидкости приводит к обогащению L_1 фазы HF и, соответственно, накоплению NaOH в L_2 фазе. Были рассмотрены три возможных механизма накопления HF в L_1 флюидной фазе.

Во-первых, было предположено, что в результате реакции гидролиза NaF



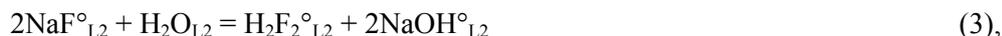
образуется легколетучий компонент HF, который перераспределяется в малоплотную L_1 фазу, тогда как плотный флюид L_2 обогащается щелочью – NaOH. В области несмесимости, образованные при распаде гомогенного раствора NaF, L_1 и L_2 флюидные фазы имеют постоянные составы, и изменяется только соотношение этих фаз в зависимости от валовой концентрации NaF. В случае перераспределения HF между жидкими фазами разной плотности, по мере приближения к границе HS-I, увеличивается доля L_1 фазы и уменьшается доля L_2 фазы. В результате это приводит к росту концентрации NaOH в L_2 фазе, так что последние «капли» L_2 будут состоять из концентрированного раствора NaOH. При удалении от границы HS-I возрастает доля L_2 фазы, гидролиз NaF в которой будет увеличивать содержание HF в L_1 фазе и, как следствие, рост растворимости микролита. В действительности мы имеем снижение кажущейся (валовой) растворимости микролита в области несмесимости с ростом валовой концентрации NaF. Эта концепция представляется не состоятельной.

Второй механизм – это образование HF в результате взаимодействия микролита с NaF. Этот механизм так же не состоятелен, т.к. растворимость микролита в L_1 фазе не превышает 10^{-5} моль/кг H_2O и такое количество микрокомпонента не способно произвести 0.023 $m\text{HF}$. Кроме того, реакции инконгруэнтного растворения микролита в водном растворе NaF с образованием флюорита и преобладающих частиц Ta^{5+} (HTaO_3° , $\text{TaO}_2\text{F}^\circ$, $\text{TaO}(\text{OH})\text{F}_2^\circ$, NaTaO_3° , $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}^\circ$) или не требуют HF, или ведут к уменьшению количества HF.

Третий механизм связан с особенностями гидролиза NaF в L_1 и L_2 фазах. В L_1 фазе, которая проявляет свойство паровой фазы, наряду с реакцией 1 имеет место реакция (2):



приводящая к образованию избытка кислотного компонента HF в отношении с щелочным Na_2O . В плотной (рассольной) L_2 фазе наряду с реакцией 1 имеет место реакция (3):



которая ведет к относительному накоплению щелочного компонента. В результате L_1 фаза проявляет кислые свойства, а L_2 фаза характеризуется избытком щелочи (NaOH). Такой механизм накопления избыточного количества 0.023 $m\text{HF}$ в L_1 фазе представляется наиболее вероятным.

Заключение

1. Экспериментальными исследованиями установлено, что рост растворимости микролита в L_1 фазе, в сравнении с гомогенным раствором, обязан появлению в L_1 фазе «свободной» HF в количестве 0.023 ± 0.003 mHF.
2. Предложена модель “подкисления” L_1 фазы и “подщелачивания” L_2 . В основе лежит особенность гидролиза NaF в этих двух жидких фазах: в паровой L_1 фазе продуктами гидролиза являются HF и Na_2O , в L_2 фазе – H_2F_2 и NaOH.

Благодарности: Карандашеву В.К. (ИПТМ РАН), Котовой Н.П., Некрасову А.Н., Самохваловой О.Л. (ИЭМ РАН) за помощь в проведении исследований. Работа ведется при финансовой поддержке РФФИ 14-05-00145-а.

Литература

- Котельникова З.А., Котельников А.Р. (2008): NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°C и $P=2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце. *Геохимия*. № 1. С. 54-68.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. (2010): Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат-соль-вода. *Геология рудных месторождений*. Т. 52, N 2. С. 171-185.
- Куровская Н.А., Малинин С.Д. (2000): Экспериментальное исследование растворимости шеелита и флюорита в системе NaCl–H₂O при 800°C и давлениях 0.5-2 Кбар. *Вестник ОИГТТН РАН* № 5 (15) 2000. т. 1. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/hydroterm23
- Малинин С.Д., Куровская Н.А. (1996): Влияние давления на растворимость минералов в водных хлоридных растворах при сверхкритических параметрах состояния. *Геохимия*. №1. С. 51–58.
- Перетяжко И.С. (2008): Свойства флюидных включений с растворами P-Q типа. *RMS DPI* 208-1-30-0. С. 124-127. <http://www.minsoc.ru/2008-1-30-0>
- Перетяжко И.С. (2009): Включения магматических флюидов: PVTX свойства водных растворов разных типов, петрологические следствия // *Петрология*. Т. 17. №. 2. С. 197–221.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П. (2013): Экспериментальное исследование зависимости растворимости микролита от концентрации NaF в водном растворе при 800°C, 230 МПа. Москва. ЕСЭМПГ-2013. Экспериментальная геохимия. Т. 1. № 3. URL: http://exp-geochem.ru/JPdf/03_2013/RUS/16_03_2013_Rus.pdf
- Редькин А.Ф., Котова Н.П. (2014): Экспериментальное исследование зависимости растворимости микролита от концентрации NaF в водном растворе при 800°C, 200 МПа. Экспериментальная геохимия. Т. 2. № 3. С. 343-346. URL: http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Redkin_rus.pdf
- Cygan G.L., Hemley J.J., Doughten M.W. (1993): Fe, Pb, Zn, Cu, Au, and HCl partitioning between vapor and brine in hydrothermal fluids. Implications for porphyry copper deposits. Abstracts of Ninth V.E. McKelvey Forum on Mineral and Energy Resources. USGS Circular. 1103-A. P. 26-27.
- Hemley J.J., Cygan G.L., d'Angelo W.M. (1986): Effect of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions. *Geology*. V. 14. P. 377-379.
- Shmulovich K.I., Tkachenko S.I., Plyasunova N.V. (1995): Phase equilibria in flyuid systems at high pressures and temperatures. In: *Fluids in the Crust: Equilibrium and transport properties* (ed. K. I. Shmulovich, B. W. D. Yardley, and G. G. Gonchar). Chapman and Hall, London. P. 193-214.

Liquid immiscibility and hydrolysis of sodium fluoride in the system NaF-H₂O at 800°C, 200 MPa

A.F. Redkin

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The influence of HF on solubility of microlite was investigated in 1.00 molal solution. It was found that increase of microlite solubility in L₁ fluid phase in contrast with homogenous solution is responsible for the appearance “free” HF in L₁ phase in value of 0.023 ±0.003 mol/kg H₂O. The model of “acidification” of L₁ phase and “alkalization” of L₂ phase was proposed. The basis for this phenomenon related to feature of NaF hydrolysis in these two liquid phases. When HF and Na₂O are formed as the products of NaF hydrolysis in “vapor” L₁ phase, H₂F₂ and NaOH are formed in dense L₂ phase.

Keywords: experiment, microlite, the field of liquid immiscibility, NaF.

Сведения об авторе

Редькин Александр Федорович, кхн, снс, ИЭМ РАН, 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4, телефон: (496) 522 58 44, E-mail: redkin@iem.ac.ru

УДК 550.424.6

Взаимодействие тиосульфатных комплексов палладия с компонентами геохимических барьеров

О.А. Тютюнник, И.В. Кубракова

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

Аннотация. Изучено сорбционное поведение комплексов Pd(II)-тиосульфат при их взаимодействии с основными органическими и неорганическими компонентами природных геохимических барьеров: ферригидритом и гуминовыми кислотами. Показано, что тиосульфатные формы палладия могут обладать повышенной миграционной способностью по сравнению с гидроксохлоридными, а также эффективно взаимодействовать с компонентами природных взвесей, обеспечивая перенос и накопление палладия путем псевдоколлоидного транспорта.

Ключевые слова: палладий, миграционные формы, сорбция на геохимических барьерах.

Получены новые данные о составе водных систем зон разработки сульфидных благороднометаллических месторождений и формах нахождения палладия в образующихся техногенных растворах.

В системе вода–сульфидсодержащие породы, имитирующей дренирование пород атмосферными осадками и природными водами, установлено образование тиосульфат-иона на уровне десятков мг/л (рис. 1). Масс-спектрометрическими методами впервые зафиксировано образование комплекса состава $[Pd(S_2O_3)_2]^{2-}$ в условиях, характерных для рассматриваемых природных водных сред.

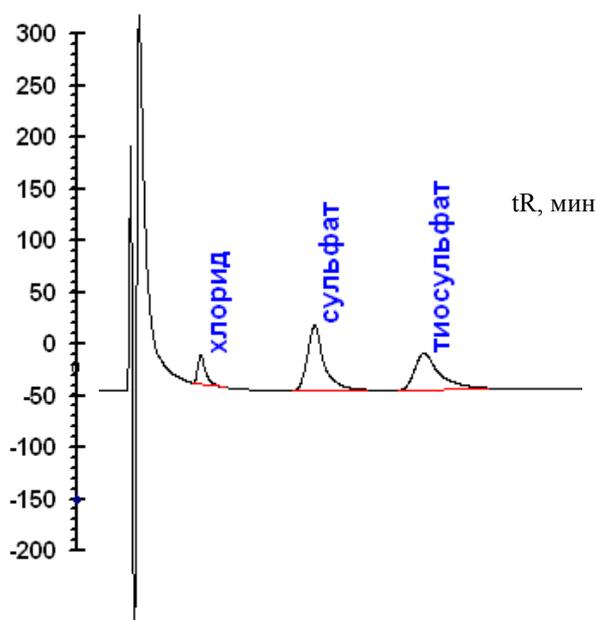


Рис. 1. Хроматограмма экспериментального водного раствора

Рассчитана константа устойчивости комплекса тиосульфата палладия ($3,7 \cdot 10^9$), эта величина показывает, что тиосульфат палладия в условиях нейтральных сред - соединение достаточно прочное. [Тютюнник О.А., 2015].

Целью работы было изучение сорбционного поведения комплексов Pd(II)-тиосульфат при их взаимодействии с основными органическими и неорганическими компонентами природных геохимических барьеров.

Тиосульфатный комплекс палладия получали взаимодействием осадка гидроксида палладия с раствором тиосульфата натрия. Кинетику образования комплекса (рис. 2) и его состав исследовали при pH 6,3 в диапазоне концентраций тиосульфата натрия от 0 до 158 мкг/мл в течение 14 суток. Структуру комплексов идентифицировали методом масс-спектрометрии (Thermo Scientific Exactive™) (Thermo Scientific, Германия), с электрораспылением и орбитальной ионной ловушкой «Orbitrap™». Содержание палладия в растворах определяли методами АЭС-ИСП (Iris Intrepid II Duo, Thermo Electron Corp., США) и ЭТААС (Solaar MQZ, Thermo Electron Corp., США).

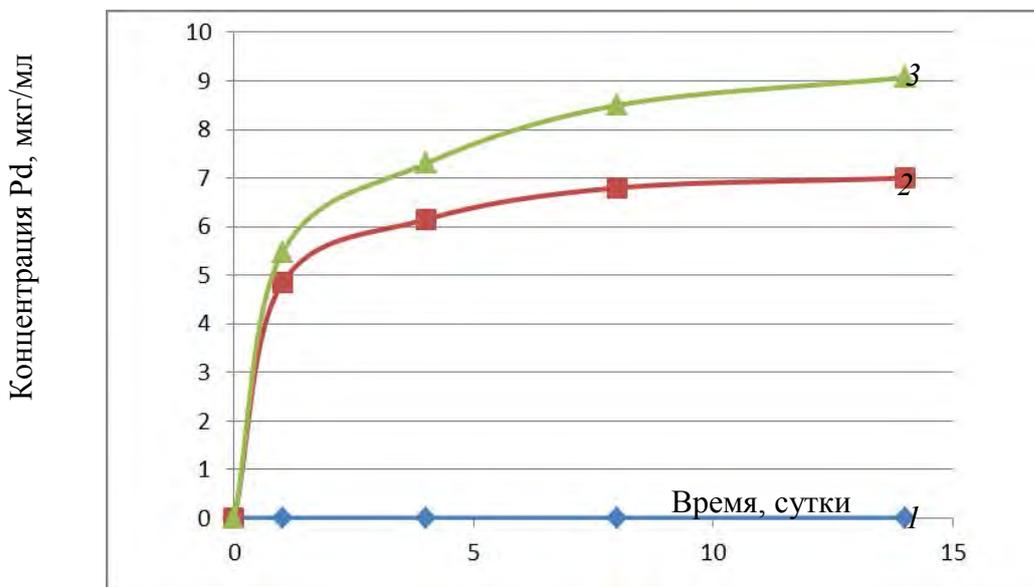


Рис. 2. Кинетические зависимости растворимости гидроксида палладия(II) в воде (1) и растворах тиосульфата натрия: (2) – $C_{Na_2S_2O_3} = 79.6$, (3) – $C_{Na_2S_2O_3} = 158$ мкг/мл).

Поведение образовавшихся растворенных тиосульфатных форм палладия на геохимических барьерах моделировали в сорбционных экспериментах при взаимодействии с осадками ферригидрита и гуминовых кислот в диапазоне pH 6 – 8 с использованием растворов, содержащих 1-4 мкг/мл палладия, при постоянном перемешивании в течение 28 суток.

Препарат гуминовых кислот выделяли из торфа по известной методике [Варшал Г.М. и др., 1988]. Ферригидрит получали из раствора азотнокислой соли железа(III) по методике [Jambor J.L. and Dutrizac J.E., 1998]. Для максимального соответствия состава и структуры донной фазы природным взвешам полученный осадок ферригидрита использовали во влажном состоянии. Масса донной фазы сорбента составляла 50 мг. Концентрацию палладия определяли методом АЭС–ИСП.

Показано, что гумус во всем рассмотренном диапазоне pH сорбирует тиосульфат палладия не более, чем на 60% (рис. 3). В отсутствие тиосульфат-ионов доминирующие в околонеutralных средах гидроксохлоридные формы палладия при контакте с ГК образуют хорошо растворимые гуминовые комплексы и полностью остаются в растворе, если в системе нет других (помимо ГК) сорбционных фаз.

При исследовании сорбции тиосульфатных комплексов палладия на ферригидрите при тех же pH, тех же массах сорбента и объемах растворов наблюдали количественное связывание палладия в течение первых часов контакта растворов с сорбентом (рис. 4). Степень извлечения гидроксохлоридных форм палладия так же высока и достигает 90%, однако с худшей кинетикой.

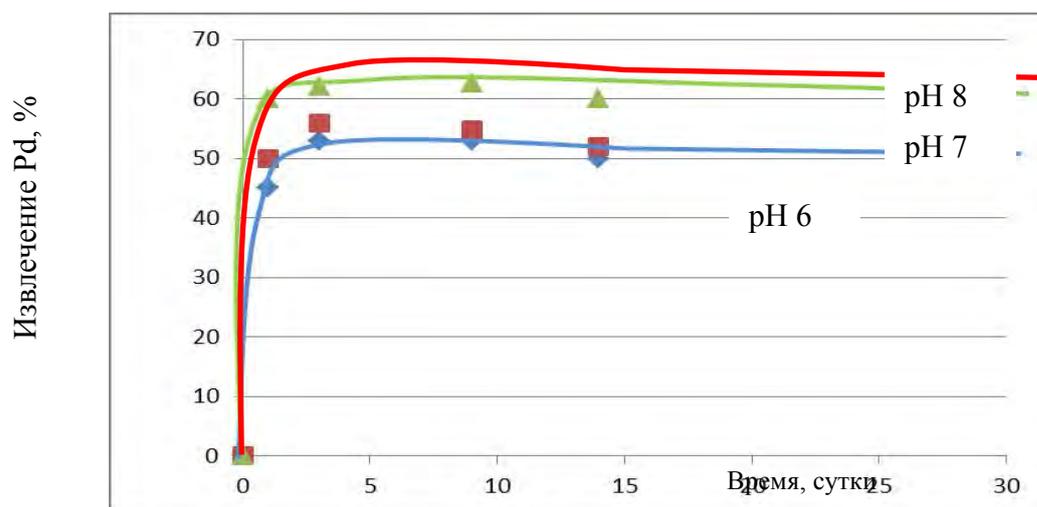


Рис. 3. Сорбция тиосульфатного комплекса палладия препаратом гуминовых кислот (ГК).

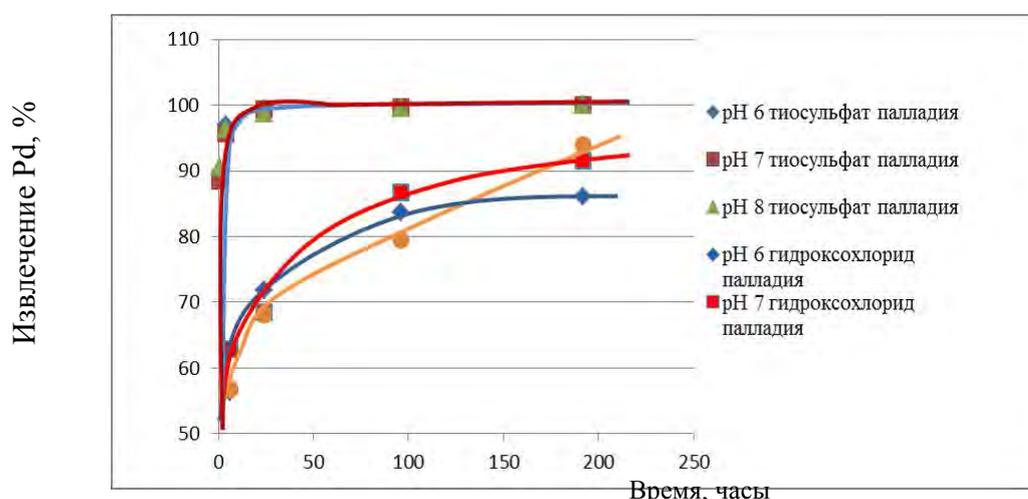


Рис. 4. Кинетика извлечения из модельных растворов тиосульфатных и гидроксохлоридных комплексов палладия оксигидроксидом железа.

Таким образом, в условиях, характерных для природно-техногенных зон окисления сульфидов ранее неисследованные тиосульфатные формы палладия могут обладать повышенной миграционной способностью по сравнению с гидроксохлоридными, а также эффективно взаимодействовать с основными компонентами природных взвесей, обеспечивая перенос и накопление палладия путем псевдоколлоидного транспорта. Несомненно, доминирующими эти формы будут в условиях медленного окисления сульфидов (например, при формировании состава вод потоков рассеяния сульфидных месторождений в мерзлотных ландшафтах).

Литература

- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошеева И.Я., Кубракова И.В., Баранова Н.Н. (1988) Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов. В кн: *Аналитическая химия редких элементов*. (Под ред. А.Н.Ермакова, Б.Ф.Мясоедова, Е.К.Корчемной, В.А.Рябухина, Е.П.Шумиловой). М.: «Наука», 112–146.
- Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Пряжников Д.В. (2015) Образование и сорбционное поведение тиосульфатных комплексов палладия в природных условиях (модельные эксперименты). *Геохимия*, в печати.
- Jambor J.L., Dutrizac J.E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite. A widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* **98**, 2549–2585.

Interaction of palladium thiosulfate complexes with the components of geochemical barriers

O.A. Tyutyunnik, I.V. Kubrakova

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Sorption behavior of Pd(II)–thiosulfate complexes under their interaction with the main organic and inorganic components of natural geochemical barriers (ferrihydrite and humic acids) has been studied. Thiosulfate species of palladium were shown to possess increased migration ability compared to hydroxhloride complexes, as well as to interact effectively with the main components of natural suspended matter, enabling the migration and accumulation of palladium by pseudocolloidal transport.

Keywords: palladium, migration forms, sorption on geochemical barriers.

Сведения об авторах

Тютюнник Оксана Анатольевна, к.х.н., ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, 8(499)137-75-26, NMLab@geokhi.ru.

Кубракова Ирина Витальевна, д.х.н., ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул.Косыгина, 19, 8(499)137-83-97, kubrakova@geokhi.ru.

УДК 550.41

Термодинамическая оценка условий устойчивости нахколита

Г.П. Широносова, А.С. Борисенко, Г.Р. Колонин

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Находки нахколита и тенардита во включениях в минералах побудили авторов провести оценку условий их устойчивости как при нормальной температуре, так и в присутствии окисленных гидротермальных флюидов в интервале температур 500 – 100°C в ассоциации с минералами – носителями редкоземельной составляющей. Установлено, что при 25°C наличие 3м H₂CO₃ в растворе расширяет поле устойчивости нахколита. Ассоциация нахколита и тенардита возможна при 100°C в растворе 3м Na₂SO₄ + 4м NaHCO₃. РЗЭ-содержащие минералы, представлены остаточным монацитом, который частично переработан в РЗЭ-флюорит, РЗЭ-фторапатит и ксенотим.

Ключевые слова: нахколит, тенардит, монацит, РЗЭ-флюорит, РЗЭ-фторапатит, термодинамическое моделирование, окисленный гидротермальный флюид.

В последнее время внимание исследователей привлекли находки нахколита (NaHCO₃). Он обнаруживается во включениях в минералах в различных условиях от карбонатитовых расплавных включений в апатитах [Guzmics et al., 2011], включений в алмазах (нахколит в ассоциации с кальцитом) [Kaminsky et al., 2009], во флюидных включениях в минералах (нефелине, эгирине и альбите) массива нефелиновых сиенитов [Fall et al., 2007] до флюидных включений в кварце метаморфических пород [Hoshino et al., 2006]. Оценка поля устойчивости нахколита в координатах pH – концентрация NaHCO₃ при 25°C в присутствии редкоземельной составляющей осуществлена термодинамическими расчетами с использованием программного комплекса HCh [Шваров, 2008]. Источники исходных термодинамических данных для твердых

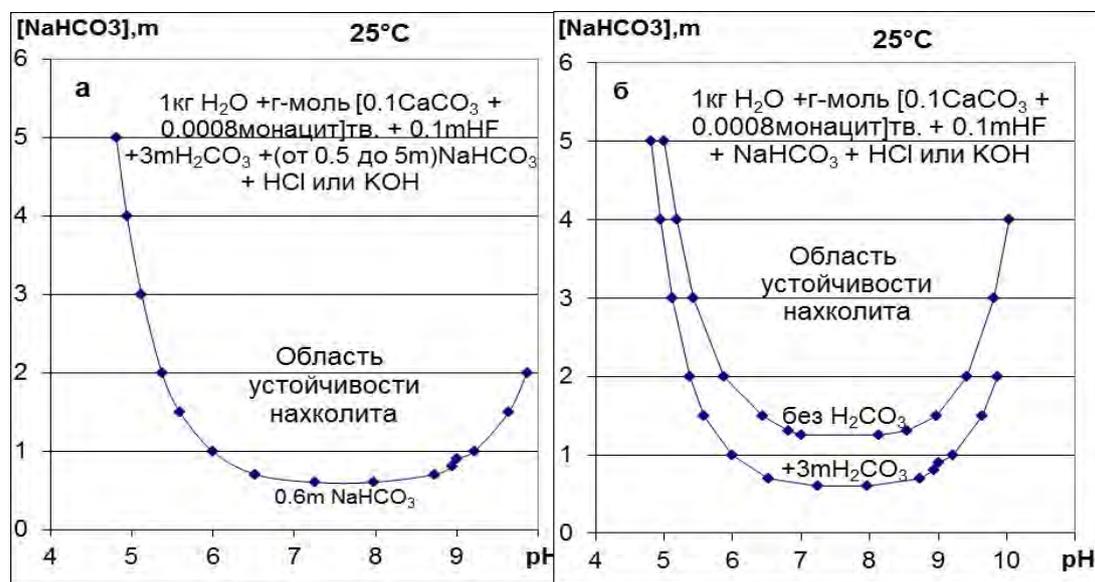


Рис. 1. Устойчивость нахколита при 25°C в зависимости от pH и концентрации NaHCO₃ в растворе. **а** – в случае присутствия H₂CO₃; **б** - сравнение областей устойчивости нахколита в зависимости от наличия или отсутствия угольной кислоты в исходном растворе.

фаз и частиц в растворе подробно описаны в предыдущих публикациях авторов [Колонин, Широносова, 2012; Широносова, Колонин, 2014]. Термодинамические данные для нахколита заимствованы из справочника [Наумов, Рыженко, Ходаковский, 1971]. Расчеты проведены для системы, содержащей в исходном составе на 1 кг воды в г-молях (0,1 кальцита + 8·10⁻⁴ монацита)_{твёрдое} + (0.1м HF + 3м H₂CO₃ + Am NaHCO₃ + Bm HCl + Cm KOH)_{раствор}. При этом концентрация NaHCO₃ (А) составляла от 0.6 до 5.0м (г-моль/кг H₂O), HCl (В) от 0.0 до 4.5м и

КОН (С) от 0.8 до 6.7m. Результаты расчетов показаны на приведенном рис. 1а и в таблице 1. В таблице даны также добавки кислоты или щелочи для получения нужного pH и количество образовавшегося нахколита.

Таблица 1. pH области устойчивости нахколита (NaHCO_3)_{тв.} в зависимости от концентрации NaHCO_3 в исходном растворе: в присутствии 3m H_2CO_3 (левая часть таблицы) и без нее (правая часть)

В присутствии H_2CO_3					Без H_2CO_3 в растворе				
NaHCO_3 , m во флюиде	pH	HCl, m	KOH, m	г-моль нахколита	NaHCO_3 , m во флюиде	pH	HCl, m	KOH, m	г-моль нахколита
5	4.81*	4.45		0.038		4.995*	4.5		0.023
4	4.94*	3.4		0.035	4	5.18*	3.45		0.026
3	5.12	2.3		0.033	3	5.43	2.35		0.0004
2	5.37	1.1		0.003	2	5.87	1.15		0.005
1.5	5.59	0.3		0.063	1.5	6.44	0.38		0.065
1	5.99		0.8	0.051	1.3	6.81	0.15		0.01
0.7	6.52		1.95	0.004	1.25	7.0	0.08		0.0002
0.6	7.25		2.79	0.001	1.2	7.3	0.01		нет
0.6	7.97		3.1	0.003	1.2	7.5	0.02		нет
0.7	8.73		3.6	0.0003	1.25	8.14		0.1	0.024
0.8	8.94		3.9	0.026	1.3	8.55		0.2	0.002
0.9	9		4	0.099	1.5	8.97		0.45	0.01
1	9.22		4.5	0.056	2	9.42		1.1	0.004
1.5	9.64		5.8	0.044	3	9.81		2.3	0.002
2	9.86		6.7	0.036	4	10.04		3.4	0.013

* В ассоциации отсутствует кальцит.

Среди равновесных твердых фаз, помимо нахколита, присутствуют РЗЭ-содержащие минералы, представленные остаточным монацитом, который частично переработан в РЗЭ-флюорит, РЗЭ-фторапатит и ксенотим. Кроме двух первых строчек таблицы в равновесной ассоциации присутствует также остаточный кальцит. Из рисунка хорошо видно, что при понижении концентрации бикарбоната натрия в исходном растворе для образования нахколита требуется все более высокие значения pH, при этом резко сужается поле его стабильности. Напротив, с увеличением концентрации NaHCO_3 в исходном растворе образование нахколита становится возможным даже в слабокислых условиях и резко расширяется его поле устойчивости в щелочной области.

Таким образом, при низкой солевой нагрузке флюидных включений обнаружение в них нахколита скорее свидетельствует о близкнейтральных - щелочных значениях pH флюидов, особенно если в ассоциации с ним обнаруживается кальцит. В случае отсутствия H_2CO_3 в исходном растворе (рис. 1б, табл. 1 – правая часть) поле устойчивости нахколита сужается по pH и минимальная концентрация NaHCO_3 в исходном растворе, при которой еще возможно образование нахколита, составляет уже 1.25m (вместо 0.6m в присутствии 3m H_2CO_3).

Проведены также расчеты при 500, 400, 300, 200 и 100°C (давление 2000, 1000, 500, 250 и 125 бар соответственно) в присутствии окисленных богатых серой флюидах. Состав системы первоначально составлял на 1 кг воды 0.1г-моль CaCO_3 + по 10^{-4} г-моля твердых фосфатов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) PO_4 + раствор: 4m NaHCO_3 + 3m Na_2SO_4 + 1m NaCl + 0.1m H_2S + 0.1m HF + (3.2-0.6 i)m HCl + (0.4·i)m KOH (i – шаг расчета: от 0 – 500°C до 4 – 100°C). Результаты расчетов показаны на рис. 2. В равновесном флюиде pH колеблется около 7 – 8. Установлено, что нахколит устойчив только при 100°C, где он ассоциирует с тенардитом (Na_2SO_4), который присутствует среди твердых фаз во всем исследованном интервале. На рисунке количество нахколита и тенардита для удобства отражения на графике уменьшено в 10 раз по сравнению с прочими твердыми фазами. Во всем интервале температур наблюдаются также кальцит, монацит, РЗЭ-фторапатит и ксенотим. РЗЭ-флюорит добавляется при 300 – 100°C.

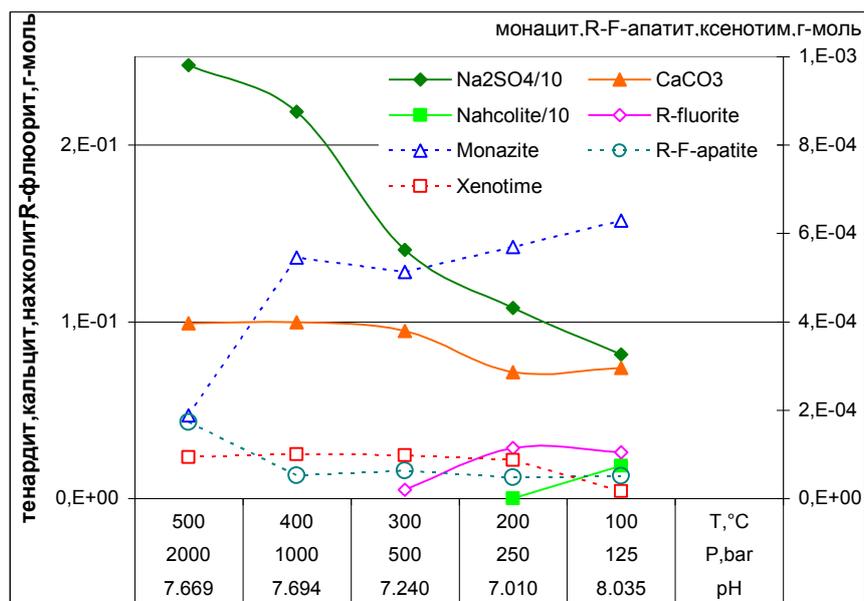


Рис. 2. Состав твердофазовой равновесной ассоциации в зависимости от параметров окисленного флюида. Исходный состав системы: на 1 кг воды 0.1г-моль CaCO_3 + по 10^{-4} г-моля твердых фосфатов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) PO_4 + раствор: 4м NaHCO_3 + 3м Na_2SO_4 + 1м NaCl + 0.1м H_2S + 0.1м HF + (3.2-0.6 i)м HCl + (0.4·i)м KOH (i – шаг расчета: от 0 – 500°C до 4 – 100°C).

В расчетах с участием окисленных гидротермальных флюидов установлено, что даже при высокой исходной концентрации NaHCO_3 (6м) образование нахколита при слабокислых и близнейтральных значениях pH не происходит. Уменьшение концентрации NaHCO_3 до 3м приводит к исчезновению нахколита. Таким образом, в случае расчетов с окисленными растворами в интервале температур 500 – 100°C исходная концентрация NaHCO_3 4м является минимальной, при которой в равновесной ассоциации появляется нахколит, хотя только при 100°C, как и при больших (до 6 м) исходных концентрациях NaHCO_3 .

Литература

- Колонин Г.Р., Широносова Г.П. 2012. Влияние кислотности-щелочности растворов на распределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование). *ДАН*. Т. 443. № 5. С. 613–616.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. 1971. *Справочник термодинамических величин для геологов*. М: Атомиздат. 239 с.
- Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows. *Геохимия*. № 8. С. 898-903.
- Широносова Г.П., Колонин Г.Р. 2014. Термодинамическое моделирование поведения РЗЭ в окисленных гидротермальных флюидах. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 3. Гидротермальные равновесия и рудообразование. С. 366-369. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Shironosova_rus.pdf
- Fall A., Bodnar R. J., Szabo C., Pal-Molnar E. 2007. Fluid evolution in the nepheline syenites of the Ditrău Alkaline Massif, Transylvania, Romania, *Lithos*. Vol. 95. P. 331–345.
- Guzmics T., Mitchell R.H., Szaby C. et al. 2011. Carbonatite melt inclusions in coexisting magnetite, apatite and monticellite in Kerimasi calciocarbonatite, Tanzania: melt evolution and petrogenesis. *Contrib to Mineral. Petrology*. V. 161. No 2. P. 177-196.
- Hoshino K., Nagatomi Ai, Watanabe M. et al. 2006. Nahcolite in fluid inclusions from the Ryoke metamorphic rocks and its implication for fluid genesis. *J. Mineralogical and Petrological Sciences*. V. 101. P. 254-259
- Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S. et al. 2009. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas. *Mineralogical Magazine*. V. 73. No 5. P. 797–816.

Thermodynamic estimation of nahcolite stability conditions

G.P. Shironosova, A.S. Borisenko, G.R. Kolonin

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. Nahcolite and thenardite find in mineral inclusions compel authors to carry out estimation of their stability conditions as at normal temperature and with the presence of oxidized hydrothermal fluids over the range temperature of 500 – 100°C in association with REE-bearing minerals. It was found that at 25°C the presence of 3m H₂CO₃ in solution extend of nahcolite stability region. Coexistence of nahcolite and thenardite may be observed at 100°C in 3m Na₂SO₄ + 4m NaHCO₃ solution. REE-bearing minerals are residual monazite, which partly convert to REE-fluorite, REE-fluorapatite and xenotime.

Keywords: nahcolite, thenardite, monazite, REE-fluorite, REE-fluorapatite, thermodynamic modeling, oxidized hydrothermal fluid.

Сведения об авторах

Ширососова Галина Петровна, к. г.-м. н., ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3, Тел. (383) 333 30 26; shiron@igm.nsc.ru

Борисенко Александр Сергеевич, д. г.-м. н., профессор, ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3, Тел. (383) 333 30 28; borisenko@igm.nsc.ru

Колонин Герман Разумникович, д. г.-м. н., профессор, ИГМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3, Тел. (383) 333 30 26; kolonin@igm.nsc.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 549.057: 549.618:546.681

О возможности вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O

Т.Н. Ковальская, Д.А. Варламов, А.Р. Котельников, Г.М.Калинин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Работа посвящена проблеме вхождения галлия в структуры силикатов и алюмосиликатов и способности галлия образовывать устойчивые силикатные фазы. В ходе синтеза минерала – «эпидот-Ga», который в малых количествах был найден на Полярном Урале, получены устойчивые Ga-содержащие силикатные фазы в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O (аналоги гроссуляра-андрадита, анортита и т.п.). Был проведен синтез ряда твердых растворов серии эпидот – «эпидот-Ga» с шагом содержания Ga в 0,25 ф.е. в позиции M2, рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Ключевые слова: галлий, твердый раствор, синтез, эпидот, алюмосиликаты.

Галлий, как известно, является рассеянным элементом, и в настоящее время в официальном перечне IMA числится всего пять галлиевых минералов – цумгалит, зёнгейт, галлит, галлобедантит, крейселит. Все они являются гидроокислами, сульфидами или солями, т.е. неизвестно природных галлиевых силикатных и алюмосиликатных фаз. В ходе полевых сезонов 2008-2010 гг. в рудопроявлении Тыкатлова (Полярный Урал) [Varlamov et. al, 2010, 2011] встречены сростания эпидота с алланитом, в которых определены высокие содержания галлия (табл. 1). Однако из рисунка 1 видно, что эти образования малы по размерам и имеют явную зональность, что не позволяет определить кристаллохимические параметры галлиевого эпидота.

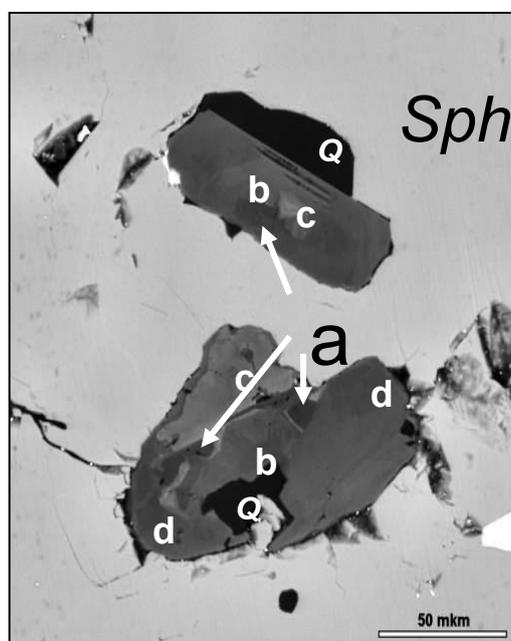


Рис. 1. Галлий-содержащие природные силикаты (Полярный Урал, рудопроявление Тыкатлова)

(a) Эпидот-(Ga) и (b, c) Алланит-(Ga).

Таблица 1. Типовые составы галлийсодержащих природных фаз

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO*	MgO	MnO	Ga ₂ O ₃	ΣREE
Зона «А» «Эпидот- (Ga)»	34.76	19.02	20.5	2.72	0.86	0.22	19.02	0.16
	34.84	18.91	20.98	3.70	1.20	0.38	18.06	0.11
	37.12	20.51	22.46	4.05	0.88	0.17	13.79	0.04
	36.29	20.68	21.78	4.24	1.57	0.33	11.59	0.10
Зона «В» Ga алланит-(Ce)	31.67	15.53	13.10	4.66	2.51	2.48	12.64	13.69
	34.80	18.81	17.01	7.05	0.95	1.10	10.20	9.60
	32.02	15.73	13.15	6.48	2.15	1.85	8.07	17.02
	33.91	18.64	15.36	10.92	2.10	0.78	4.48	9.87
Зона «С» алланит-(Ce) с низким Ga	33.78	18.46	15.70	12.39	1.86	0.69	2.14	11.81
	35.46	22.43	17.05	9.50	2.58	0.81	1.08	7.53
	36.79	17.43	11.61	10.66	2.12	0.69	0.08	17.19
	35.39	23.39	17.77	8.77	2.32	0.46	н.о.	8.59

С целью определения параметров ячейки галлиевого эпидота и определения возможности вхождения галлия в структуры минералов были проведены серии экспериментов по синтезу галлийсодержащих фаз [Ковальская и др., 2014]. Помимо этого в экспериментах изучались два типа изоморфизма в эпидотах: (а) отвечающий природным наблюдениям вариант $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$ (составы с шагом 25 ат. %); и (б) одновременное замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$ и $Al^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$ в различных позициях в условиях пересыщения системы галлием для оценки возможности вхождения Ga в позицию M3 на место Al^{3+} с образованием дважды замещенной галлием эпидотоподобной фазы состава $Ca_2Ga_2Ga[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$. Второй механизм изучался ввиду того, что проведенные ранее опыты по синтезу «эпидота-(Ga)» показали возможность вхождения Ga (при его избытке) также в позицию Al^{3+} .

Для проведения экспериментов сперва были подготовлены стехиометричные смеси эпидотового состава, из которых затем при температуре 1500 °С при атмосферном давлении в высокотемпературной печи СНОЛ12/16 получены гомогенные стекла эпидотового состава. Затем полученные стекла раскristализованы при температуре 500 и 600 °С и давлении 5 и 4 кбар соответственно.

Опыты при 600 °С и 4 кбар. В продуктах опытов диагностированы кристаллиты не только галлиевого эпидота различного состава, но и галлий-содержащие силикатные и алюмосиликатные фазы – анортит, гранат. Так же в продуктах опытов диагностированы мелкие кристаллы магнетита. Проведенные расчеты с помощью программы TWQ [Berman, 2007] показали, что при температуре 650 °С происходит распад эпидота на плагиоклаз, гранат и магнетит. Вхождение в систему галлия понижает температуру этого распада, что, по-видимому, и произошло в ряде опытов. Было принято решение провести другую серию опытов при других параметрах, в которых галлиевая система будет более устойчивой.

Опыты при 500 °С и 5 кбар. Подробно методика эксперимента описана в работе Ковальской и др., 2014 г. В результате опытов с содержанием галлия 0.5 и 0.75 ф.е. диагностированы кристаллы эпидотов с заданным содержанием галлия и с ядрами затравочного эпидота (рис. 2,3). В опыте с содержанием галлия 0.25 ф.е. составы полученных эпидотов сильно отличаются друг от друга (табл. 3, составы 0.25 ф.е. а) и б)). Возможно, это связано с отсутствием смесимости в этих пределах составов. В любом случае, требуется дальнейшее изучение этого интервала. На основе «чисто галлиевой» системы ранее были получены однородные кристаллиты от 5-10 до 50-60 мкм (редко – с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «эпидота-(Ga)». Для части опытов были использованы затравки эпидота ювелирного качества (Средний Урал) состава $Ca_2Al(Al_{0.23-0.27}Fe_{0.77-0.73})[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ для облегчения роста кристаллических фаз.

Для эпидотов состава 0.5 и 0.75 ф.е. галлия были проведены рентгенографические исследования. Порошковой дифрактометрией определены параметры кристаллической

решетки определены параметры элементарных ячеек (табл. 2). Из приведенных данных видно, что вхождение в структуру эпидота галлия изменяет параметры элементарной ячейки.

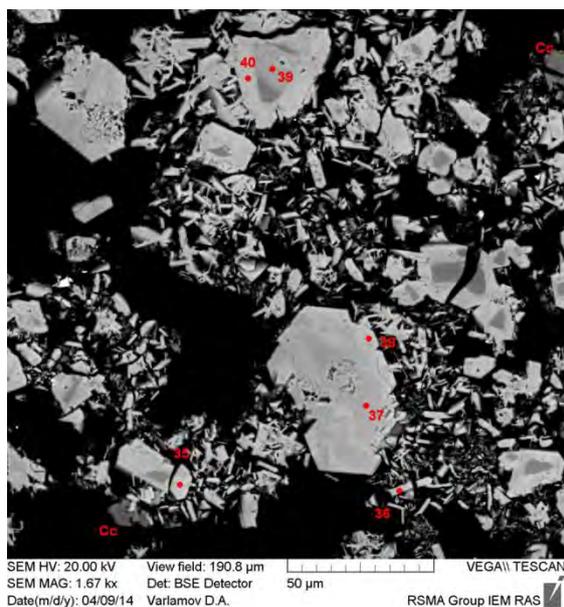


Рис. 2. Продукты опытов по синтезу эпидота с 0.5 ф.е.галлия.

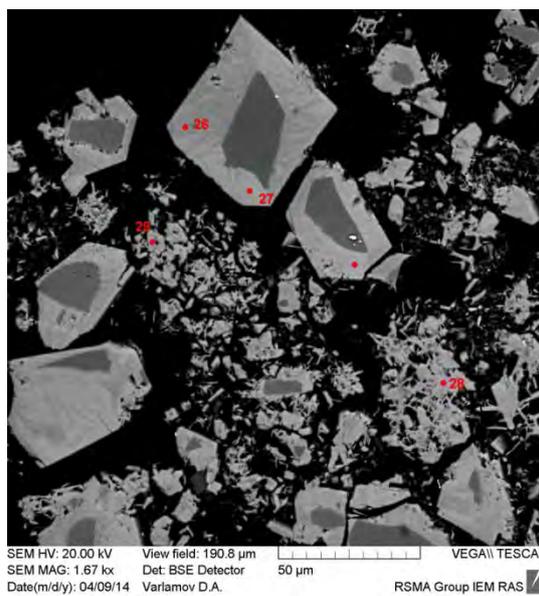


Рис. 3. Продукты опыта по синтезу эпидота с 0.75 ф.е.галлия.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для синтетических галлиевых эпидотов

	без Ga - Ep	0.5 ф.е. Ga	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga
β (°)	115.4000	115.5443	115.5689	116.1178
a (Å)	8.8902	8.8947	8.8942	8.9042
b (Å)	5.6366	5.6648	5.6636	5.571
c (Å)	10.1600	10.2004	10.1978	10.2406
$V(\text{Å}^3)$	459.79	463.729	463.389	456.113

Таблица 3. Составы синтетических галлийсодержащих эпидотов различного состава

	0.25 ф.е. Ga(a)	0.25 ф.е. Ga (b)	0.5 ф.е. Ga	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga
SiO ₂	37.66	36.51	38.41	39.17	36.93
Al ₂ O ₃	24.67	25.55	23.84	21.58	20.89
CaO	21.15	22.6	20.72	21.37	22.98
Fe ₂ O ₃	7.26	14.17	7.38	4.85	0.12
Ga ₂ O ₃	8.86	0.65	8.66	12.28	19.00
Сумма	99.60	99.00	99.00	99.25	99.92

Выводы

1. Проведенные серии экспериментов показали возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов, таких как галлиевый эпидот, анортит и гранат. Получены галлийсодержащие эпидоты в широком диапазоне составов.

2. Определены параметры элементарной ячейки и физические свойства для эпидотов с содержанием галлия 0.5, 0.75 и 1.00 ф.е.

Литература

- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Синтез галлиевых аналогов природных минералов в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O // *Экспериментальная геохимия*. 2014, т.2, №4, с. 380-383.
- Berman, R.G. WinTWQ (version 2.3): a software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // Geological Survey of Canada, Open File 5462, (ed. 2.32) 2007, 41 pages.
- Dmitry Varlamov, A. Soboleva, T. Mayorova, A. Kotelnikov, T. Kovalskaya. New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis // *Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research and preservation»*, Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 7-10 October, 2011. P. 22.
- Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T. Galloepidote – New End-Member In Epidote Group // *IMA-2010, 20th General Meeting of the Int.Mineral.Assoc.*, 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489

The possibility of entering of gallium into the silicates and aluminosilicates structures in Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O system

T.N. Kovalskaya, D.A. Varlamov, A.R. Kotelnikov, G.M. Kalinin
Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The work is devoted to the occurrence of gallium in the structure of silicates and aluminum silicates and the ability to form stable gallium silicate phases. During synthesis of the mineral - "epidote-Ga», which in small quantities has been found in the Polar Urals, to obtain a stable Ga-containing silicate phase in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O (analogues grossularite-andradite, anorthite, etc. etc.). It was a synthesis of a number of solid solutions series epidote - "epidote-Ga» Ga content in increments of 0.25 fu at position M2 calculated cell parameters.

Keywords: gallium, solid solution synthesis, epidote, aluminosilicates.

Сведения об авторах

Ковальская Татьяна Николаевна к.г.-м.н. снс ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857, tatiana76@iem.ac.ru

Варламов Дмитрий Анатольевич б/с, снс ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-22786, dima@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович д.г.-м.н. ИЭМ РАН зав. лаб., 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857, kotelnik@iem.ac.ru

Калинин Георгий Михайлович б/с инженер-исследователь ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857

УДК 550.42

Формы золота в карбонатных породах Калычанского месторождения (Якутия)

И.Я. Кошечева, С.Н. Набиуллина, Н.В. Корсакова

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

Аннотация. Методом химического фазового анализа исследованы формы золота в карбонатных породах Калычанского месторождения (Якутия). В солянокислой и азотнокислой фракциях растворилось до 97% массы исследуемых пород, в которой найдено более 90% золота, присутствующего в исходном веществе. В силикатной фракции, содержащей от 2.86 до 6.1 % рассеянного органического вещества, определено лишь до 10.8% от всего золота. Из эксперимента следует, что основная часть золота в геологическом материале, вероятнее всего, представляет либо собственные минералы элемента, либо ассоциирована с легко и трудно растворимыми сульфидами (солянокислая и азотнокислая фракции) и лишь незначительная часть связана с породообразующими элементами и керогеном.

Ключевые слова: формы золота, рассеянное органическое вещество, карбонатные породы

Для оценки месторождений благородных металлов (БМ), выбора оптимальных схем анализа руд и технологий извлечения из них элементов важны не только данные о валовых концентрациях металлов, но и о формах их нахождения в породах. Особые трудности возникают при анализе и разработке руд, содержащих рассеянное органическое вещество (РОВ). Так наличие золота, связанного с углеродистым веществом по механизму комплексообразования с кислородсодержащими функциональными группами органического вещества, может обуславливать потери элемента в аналитических процедурах в пределах порядка [Шварцман и др., 1984]. При термической обработке таких пород потери БМ происходят в виде летучих карбонил- и карбонилхлоридов металлов. Кроме того, при кислотном вскрытии материала недоопределение золота возможно за счет сорбционного удерживания его на активированных углеродистых частицах [Варшал и др., 1994].

Для исследования форм элементов в породах, как одним из способов, пользуются химическим фазовым анализом – разделением вещества пород на фракции различной природы при последовательной обработке геологического материала химическими реагентами. При наличии в рудах углеродистого вещества эффективно применяется схема фазового анализа, позволяющая сконцентрировать и разделить РОВ на фракции разной степени метаморфизма (битумоидная фракция, гуминовые кислоты, кероген) и одновременно выявить связь золота с органическим углеродом, рудными и породообразующими компонентами [Развозжаева и др., 2002].

В работе исследованы формы золота в карбонатных породах Калычанского месторождения (Якутия), содержащих рассеянное органическое вещество. Химический фазовый анализ был выполнен на примере трех пород месторождения из 5 граммовых навесок. Предварительно методом ЭТААС на приборе SOLAAR MQZ (Thermo Electron Corp., США) из двух параллельных навесок (массой по 1г) для каждой пробы были определены валовые концентрации золота ($2.2 \cdot 10^{-6}$ – $3.4 \cdot 10^{-4}$ %). Концентрации общего и органического углерода ($C_{\text{общ}}$ от 12.3 до 12.7%; $C_{\text{орг}}$ от 0.10 до 0.15 %) определены методом динамической вспышки с хроматографическим детектированием на CHNS-анализаторе Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). В ходе фазового анализа был еще определен и органический углерод, сконцентрированный в силикатной фракции (2.86-6.1%). Результаты определения валовых концентраций золота в исходных пробах представлены в табл.1, а определения общего и органического углерода – в табл.2.

Таблица 1. Результаты определения золота в исходных пробах

№ п/п	Проба	Концентрация Au, мкг/г	Концентрация Au, %
1	№ 1402	0.022	$2.2 \cdot 10^{-6}$
2	№ 1402 с обжигом	0.024	$2.4 \cdot 10^{-6}$
3	№ 1400-488	1.3	$1.3 \cdot 10^{-4}$
4	№ 1400-488 с обжигом	3.4	$3.4 \cdot 10^{-4}$
5	№ 1400-496	1.2	$1.2 \cdot 10^{-4}$
6	№ 1400-496 с обжигом	1.4	$1.4 \cdot 10^{-4}$

Чтобы избежать потерь золота при обжиге геологического материала использовали добавки азотнокислого свинца в качестве реагента, способствующего термическому разложению РОВ (1 мл 5%-ного раствора $Pb(NO_3)_2$ на 1 г породы). Из табл. 1 следует, что определение концентраций золота в параллельных пробах не зависит в нашем случае от условий кислотного вскрытия породы: с обжигом и добавкой $Pb(NO_3)_2$ или без обжига и добавки, что связано, скорее всего, с низкой концентрацией $C_{орг}$.

В табл.2 представлены результаты анализа исходных пород и силикатных фракций на $C_{общ}$ и $C_{орг}$. Можно видеть, что геологические образцы содержат весьма значительные концентрации общего углерода и низкие – органического. Концентрации органического углерода - ниже субкларка РОВ для континентального сектора стратисферы (0.72-0.77 %) [Вассоевич, 1971]. Концентрации РОВ в силикатной фракции хотя и достигают нескольких процентов, но всё же недостаточны, чтобы выделить кероген в отдельную фазу.

Таблица 2. Результаты CHNS-анализа исходных проб и силикатных фракций

№ п/п	Индекс пробы	N	C общ	H	S	N	C орг	H	S
1	Исх. № 1402	0.002	12.7	0.022	Не обн.		0.10		0.003
2	Исх. № 1400-488	0.006	12.7	0.032	Не обн.		0.15		0.004
3	Исх. № 1400-496	0.07	12.3	0.041	Не обн.		0.15		0.003
4	Силикатная фракция с $C_{орг}$ в № 1402					1.07	6.0	0.84	0.16
5	Силикатная фракция с $C_{орг}$ в № 1402-488					9.5	6.1	0.76	0.18
6	Силикатная фракция с $C_{орг}$ в № 1402-496					0.23	2.86	0.60	0.063

Химический фазовый анализ был выполнен для трех проб месторождения. Используемая схема включала следующие последовательные этапы: 1. выделение битумоидной фракции, путем обработки породы спирто-бензольной смесью (1: 9), экстрагирующей из геологического материала углеводороды, асфальтены, асфальтеновые кислоты, смолы; 2. выделение гумусовых веществ: гуминовых и фульвокислот и связанного с ними золота экстракцией из пород 0.5 М-ной NaOH; 3. обработку остатка материала 20%-ной HCl и растворение на этом этапе карбонатов, оксидов алюминия и железа и легко растворимых сульфидов; 4. переводение в раствор пирита и трудно растворимых сульфидов металлов при кипячении анализируемого образца в 2М HNO₃; 5. разрушение силикатной составляющей пород обработкой концентрированной HF; 6. растворение не разрушенного щелочами и кислотами органического остатка (керогена) путем сплавления его с Na₂O₂ при 550⁰С. На последнем этапе вещество может включать от 50 до 60% органического углерода от всей массы фракции. Но как следует из данных табл.2 концентрации $C_{орг}$ в силикатных фракциях довольно низки, чтобы выделить кероген: на навеску пробы в 5г приходится в среднем 6-7 мг керогена. Чтобы не потерять

золото, материал, оставшийся после растворения породы в HF, сплавляли с перекисью натрия, плав переводили в раствор и объединяли с растворенной силикатной фракцией.

Схему используемого в исследовании химического фазового анализа иллюстрирует рис.1.

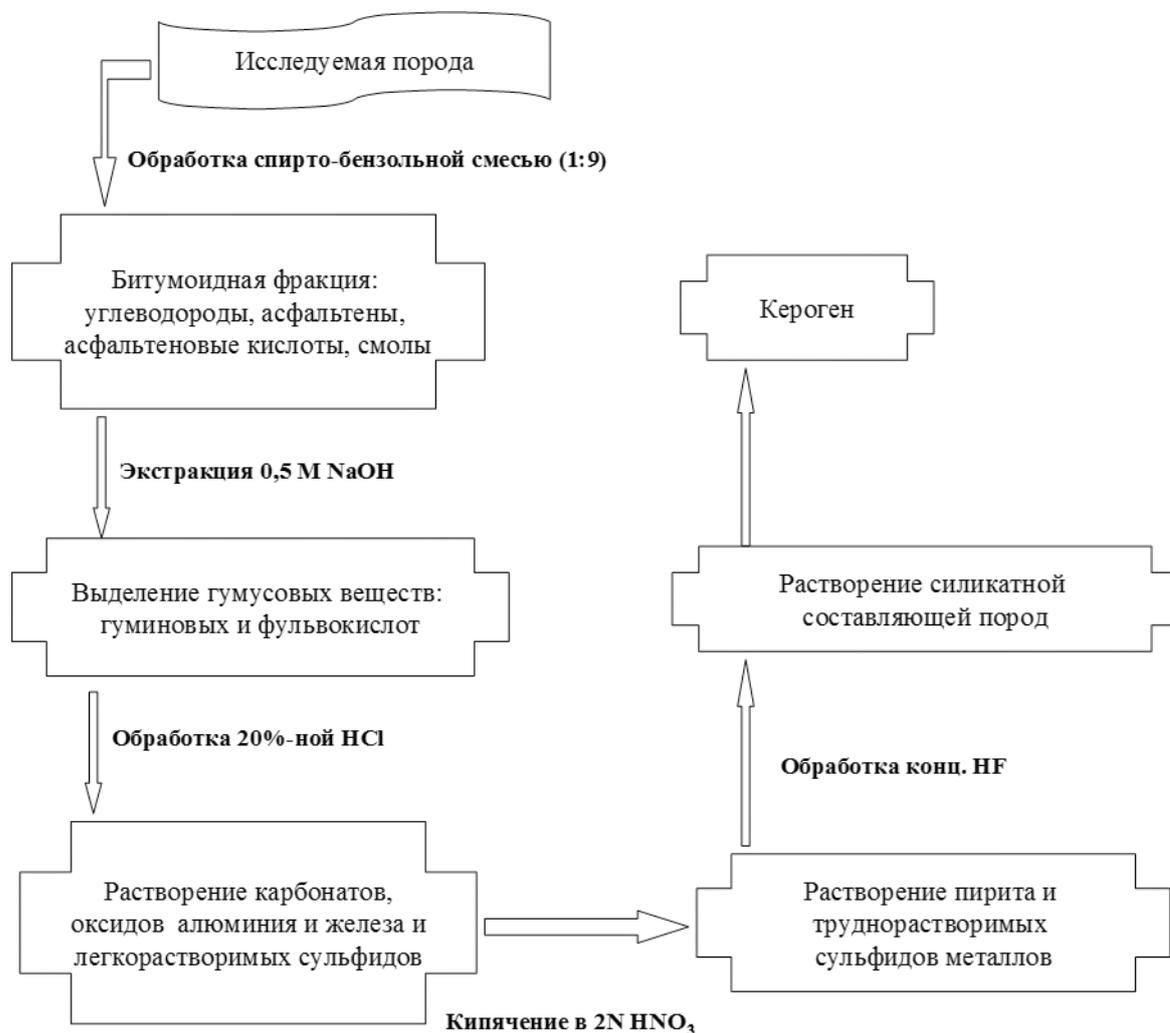


Рис.1 Схема используемого химического фазового анализа

В табл.3 представлены данные химического фазового анализа проб месторождения в сравнении с результатами определения валовых концентраций золота в этих же пробах, но из отдельных навесок. При каждом определении золота в растворе элемент предварительно концентрировали на селективном сорбенте ПОЛИОРГС IV, позволяющем не только сконцентрировать золото, но и освободиться от матричных компонентов.

Все три пробы при фазовом анализе ведут себя одинаковым образом. Прежде всего, для них характерен весьма низкий выход (<0.001% массы) битумоидной фракции и полное отсутствие фракции гумусовых веществ. Кроме того, наблюдается более чем 90%-ное растворение материала в солянокислой среде, активно сопровождаемое выделением углекислого газа, что свидетельствует о высоком содержании карбонатных солей, подтвержденное 12%-ной концентрацией общего углерода. В фазу раствора при этом извлекается от 55 до 80% содержащегося в породе золота. Весьма интересны азотнокислые вытяжки: при низком растворении вещества (50-70 мг из 5-ти граммовой навески) извлекается в раствор от 20 до 37% золота, содержащегося в исходном веществе. Фракция с преобладанием силикатов и наличием 3-6% углеродистых частиц связывает от 2.6 до 10.8 % золота.

Таблица 3. Результаты химического фазового анализа проб в сравнении с валовыми концентрациями Au

№ п/п	Индекс пробы	Исследуемая фракция	Масса растворенной фракции, г	C _{Au} в массе фракции мкг/г	Содержание Au в растворенной массе фракции	
					мкг	% от Au _{исх}
1	1402	Исходное вещество 1400	5.0003	0.024	0.12	100
2		После экстракции HCl (1:1)	4.8064	0.017	0.081	67.5
3		После экстракции 2N HNO ₃	0.0570	0.48	0.027	22.5
4		После растворения в HF	0.1133	0.12	0.013	10.8
Σ			4.977		0.121	100.8
5	1400-488	Исходное вещество № 1400-488	5.0007	1.3	6.5	100
6		После экстракции HCl (1:1)	4.8300	0.75	3.61	55.4
7		После экстракции 2N HNO ₃	0.0584	41.1	2.4	36.9
8		После растворения в HF	0.1099	1.6	0.17	2.6
Σ			4.998		6.18	94.9
9	1400-496	Исходное вещество № 1400-496	5.0005	1.4	7.0	100
10		После экстракции HCl (1:1)	4.6952	1.2	5.63	80.4
11		После экстракции 2N HNO ₃	0.0740	19.1	1.41	20.1
12		После растворения в HF	0.2283	0.8	0.18	2.6
Σ			4.997		7.22	103.1

Таким образом, как следует из химического фазового анализа, основная часть золота в исследованных породах, вероятнее всего, представляет собственные минералы, либо ассоциирована с легко и трудно растворимыми сульфидами (сульфидная и азотнокислая фракции).

Баланс по содержанию золота во фракциях проб, подвергнутых химическому фазовому анализу, хорошо совпал с содержанием металла, определенным в параллельных образцах кислотным разложением.

Литература

- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошеева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. 1994. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород. *Геохимия* №6. С. 814-823.
- Вассоевич Н.Б. 1971. Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука. 242 с.
- Развозжаева Э.А., Прокофьев В. Ю., Спиридонов А.М., Мартихаева Д.Х., Прокопчук С.И. 2002. Благородные металлы и углеродистое вещество в рудах месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия). *Геология рудных месторождений* Т.44 №2. С. 116-124.
- Шварцман С.И., Фалькова О.Б., Курский А.Н., Попова Н.Е. 1984. Химико-спектральное определение золота в углеродсодержащих породах и рудах. *ЖАХ*. Т.39. №7 С. 1213-1216.

Gold speciation in carbonate rocks of Kalychansk deposit (Yakutiya)

I.Ya. Koshcheeva, S.N. Nabiullina, N.V. Korsakova

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Gold speciation in carbonate rocks of Kalychansk deposit (Yakutiya) had been investigated by chemical phase analysis. In fractions of hydrochloric and nitric acids 97% of rock material was dissolved, and 90% of gold from initial rock has been found. In silicate fraction containing from 2.86 to 6.1% of disseminated organic matter, only 10.8% of total gold has been determined. It follows from the experiment that main part of gold in the geological material is presented as minerals or is associated with readily- and sparingly-soluble sulfides (acid-soluble fractions), and only minor part of gold is connected with rock-forming elements and kerogene.

Keywords: gold speciation, disseminated organic matter, carbonate rocks.

Сведения об авторах

Кощеева Ирина Яковлевна, кхн, снс, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 19, тел.(499)137-75-26, nmlab@geokhi.ru

Набиуллина С.Н., мнс, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 19, тел.(495)939-70-09, rbntdw@mail.ru

Корсакова Надежда В., кхн, снс, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 19, тел.(499)137-75-26, nmlab@geokhi.ru

УДК 553.065.1

Экспериментальное исследование взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром при различных флюидных режимах

М.В. Марчук, В.Я. Медведев, Л.А. Иванова
Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Аннотация. Представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром микроклин-арфведсонитового состава в интервале $T = 500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар, при различных флюидных режимах. В экспериментах с добавлением 10 % – раствора $(\text{KOH} + \text{NaHCO}_3)$ происходит перекристаллизация чароита с образованием волластонита с примесью микроклина, с обособлением щелочных фаз различного состава. Увеличение концентрации $(\text{KOH} + \text{NaHCO}_3)$ до 50 мас. % не приводит к изменениям ксенолитов. Замена $(\text{KOH} + \text{NaHCO}_3)$ на $(\text{KOH} + \text{NaOH})$ вызывает преобразование лампрофира с появлением фторфлогопита, при этом чароит остается устойчивым. При дальнейшем увеличении концентрации щелочей до 85 мас. % отмечается частичная ассимиляция лампрофира.

Ключевые слова: чароит, Мурунский массив, щелочные системы, флюид.

На сегодняшний день известно единственное в мире месторождение чароита – «Сиреневый камень», открытое в 1960 г. Ю.А. Алексеевым, Ю.Г. Роговым и В.П. Роговой. Местонахождение приурочено к Мурунскому щелочному массиву, расположенному на границе Иркутской области и Республики Саха (Якутия), и включает в себя как коренные выходы чароита и чароитсодержащих пород, так и элювиальные развалы чароитовых глыб. Сложная геологическая ситуация в районе чароитового месторождения и большое разнообразие редких и уникальных образований способствовали возникновению противоречивых взглядов исследователей на происхождение чароита.

Существует несколько полярных мнений об условиях и механизме формирования чароитовых пород – от магматического генезиса до низкотемпературного гидротермального [Конеv, 1996], [Воробьев, 2008]. Большинство исследователей отстаивают метасоматическую природу чароитов, другие придерживаются теории магматического происхождения чароитовых пород. В характере распределения чароитовой минерализации преобладают две основные тенденции: рост чароитовых агрегатов путем замещения вмещающих пород в твердом состоянии (метасоматоз) и формирование многочисленных секущих жильных тел сложной морфологии (формирование тел выполнения). Метасоматические признаки отмечаются всеми авторами, в то время, как для тел выполнения предполагается магматический (инъекции флюидизированного состава) либо гидротермальный генезис. Метасоматический генезис рассматривается как результат взаимодействия флюидизированного расплава с вмещающими породами разного состава, как взаимодействие гидротермальных растворов с вмещающей средой или как взаимодействие щелочных интрузий с карбонатными вмещающими породами [Конеv, 1996]. А.А. Конеv, исходя из морфологии жильных чароитовых тел, их минералогического разнообразия, крупно- и гигантозернистой структуры, характера взаимоотношений с вмещающими породами, считал чароититы весьма сходными с пегматитами, выдвинув гипотезу об исходных флюидизированных расплавах.

Проблема генезиса Мурунского щелочного массива распадается на ряд генетических вопросов: состав исходной магмы, механизмы ее кристаллизации и дифференциации, особенности генезиса отдельных типов пород – карбонатитов, чароитов, торголитов, каритов и других. Несмотря на большой комплекс геологических исследований, поставленные выше вопросы однозначно не решены и вероятно не могут быть решены без применения других подходов, в том числе экспериментальных.

За последние годы систематических экспериментальных исследований чароита в России и в мире проводилось не так много. Можно указать работы К.А. Лазебник [Лазебник, 1977], J. Janeczek [J. Janeczek, 1991] и E. Matessanz [Matessanz, 2008], исследовавших устойчивость

чароита при отжиге. По результатам исследований сделаны выводы об относительном постоянстве химического состава чароита, уменьшении параметров его элементарной ячейки при нагревании. Выяснено, что разрушение структуры чароита происходит при температурах выше 900 °С.

Предварительные исследования расплавных и флюидных включений, выполненные А.А. Боровиковым (ИГМ СО РАН), свидетельствуют в пользу кристаллизации минералов в чароитсодержащих породах из расплав-флюида при температурах около 800° С [Воробьев, 2008]. Эти результаты требуют подтверждения путем вовлечения в исследование всех наиболее типичных морфологических разновидностей чароита и чароитовых руд.

В 2003 г. Г.П. Зарайским впервые было проведено экспериментальное моделирование чароитизации. Исследовалась возможность образования чароита гидротермально-метасоматическим путем. На породы Маломурунского массива (кварцитовидный песчаник, доломит, кварцит-рихтеритовую породу и эгирин-калишпатовый фенит) воздействовали щелочными калиевыми растворами. Эксперименты проводились при $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ кбар}$. Открытые Pt-ампулы, заполненные порошком породы, помещали в автоклавный вкладыш, футерованный золотом, затем заливали раствор K_2CO_3 . Состав раствора подбирали в соответствии с предполагаемым составом водного флюида, отделяющегося от ультращелочного силикатно-карбонатного расплава Мурунского массива. В виде шихты к раствору добавлялись NaF , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , KMnO_4 . Результаты экспериментов показали, что по доломитам, кварцит-рихтеритовым породам и фенитам чароитовые породы не образуются. Чароитоподобный минерал был получен в парагенезисе с эгирином и калиевым полевым шпатом в результате воздействия щелочного калиевого раствора, содержащего Na , Ca , Ba , Sr , Fe , Al , Fe , Mn , F , CO_2 на вмещающие кварцитовые песчаники [Зарайский, 2003].

Экспериментальные исследования устойчивости чароита, условий его стабильности в зависимости от химического состава минералообразующей среды проводились Д.С. Глюком [Воробьев, 2008]. Чароит использовался в качестве исходного материала для выяснения условий его стабильности в зависимости от химического состава минералообразующей среды. Эксперименты проводились в изотермоизобарических условиях на установке с внешней регулировкой давления при $T = 550^{\circ}\text{C}$ и $P = 1\text{ кбар}$ с последующей изобарической закалкой. Навеску исходного материала с добавками KOH , NaOH , KF , щавелевой кислоты и дистиллированной воды помещали в золотую ампулу, которая запаивалась и помещалась в реактор. Во всех экспериментах отмечается образование силикатного расплава, однако полного плавления ни в одном случае достигнуто не было. Расплав в продуктах экспериментов представлен прозрачным стеклом, в котором заключены остаточные и, частично, новообразованные кристаллические фазы. Чароит устойчив только в щелочных условиях при некотором избытке калия и отсутствии фтора в минералообразующей среде.

Следует отметить, что концентрации щелочей, составы шихты, используемые в экспериментах, не приводятся. Не диагностирован и состав силикатного расплава, образование которого отмечено в исследованиях авторов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром микроклин-арфведсонитового состава в интервале температур 500–800 ° С, давлении 1 кбар при различных флюидных режимах с флюидами различного состава: от чистой H_2O до водных растворов ($\text{KOH} + \text{NaHCO}_3$) или ($\text{KOH} + \text{NaOH}$) концентрацией до 85 мас. %. Соотношение K/Na составляло 1.375 и рассчитывалось, исходя из среднего соотношения данных элементов в чароите с участка «Старый» [Марчук, 2014].

Эксперименты проводились следующим образом: в платиновую ампулу диаметром 9-10 мм и объемом 7-9 см³ помещался растертый чароит (с примесью микроклина и кварца) с участка «Старый» месторождения «Сиреневый камень» массой 3 г. В центральной части растертого чароитового субстрата помещался образец калишпат-амфиболового лампрофира с этого же участка массой 0.3-0.5 г. Средние составы пород приведены в таблице 1. РФА проведен в аналитическом центре ИЗК СО РАН, аналитик Т.Ю. Черкашина.

Таблица 1. Средний состав исходных образцов

	Чароитовый субстрат	Лампрофир		Чароитовый субстрат	Лампрофир
	мас. %	мас. %		ppm	ppm
SiO ₂	73.22	60.51	V	40	506.7
TiO ₂	0.02	0.52	Cr	7	219
Al ₂ O ₃	0.54	6.32	Ni	7	158.8
Fe _{total}	0.17	4.78	Cu	160	690.6
MnO	0.13	0.18	Zn	53	94.3
MgO	1.84	11.22	As	21	105.5
CaO	16.10	3.88	Y	60	15.7
SrO	0.47	0.13	Zr	55	6.9
BaO	2.02	0.04	La	231	34.7
Na ₂ O	3.90	1.91	Ce	394	41.1
K ₂ O	8.14	8.57	Nd	307	6.6
P ₂ O ₅	0.02	1.25	W	8	2.2
F	1.10	0.67	Pb	110	574.3
S	0.05	0.05			
Cl	0.004	0.008			

В экспериментах, проводимых при $T = 500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ состав флюидной фазы изменялся от чистой H₂O до 5 % – раствора (NaHCO₃ + KOH). В данном случае взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром не наблюдается, происходит лишь осветление исходного образца до белого цвета.

При повышении концентрации раствора до 10%, на контакте чароитового субстрата с лампрофиром отмечено образование реакционной зоны с образованием областей, содержащих волластонит Ca₃(Si₃O₉) в виде прозрачных столбчатых кристаллов размером (0.4-1.2) мм × 0.15 мм, волластонит с микроклином и чароитом, а также чароит со следами кальцита, амфибола, и афвиллита Ca₃(SiO₃·OH)₂·2H₂O (рис. 1).

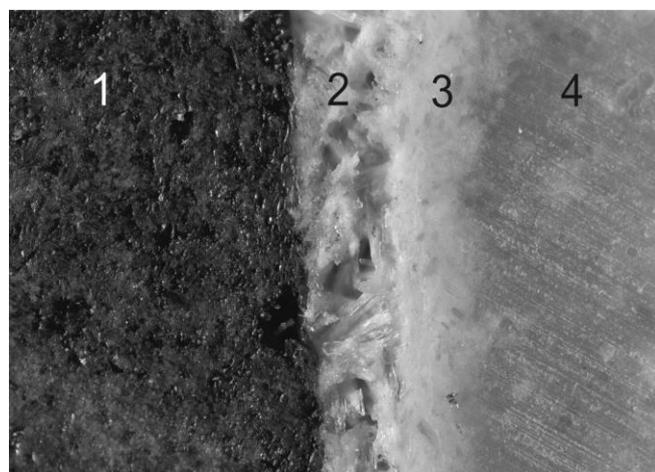


Рис. 1. Реакционная кайма, образовавшаяся при взаимодействии чароитового субстрата и лампрофира в экспериментах при $T=500^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар, 10%-концентрации (NaHCO₃ + KOH). Поле зрения 7.5 x 5.1 мм.

1 – лампрофир (арфведсонит + микроклин); 2 – волластонит; 3 – волластонит с микроклином и чароитом; 4 – чароит.

Замена NaHCO_3 на NaOH при концентрации раствора ($\text{NaOH} + \text{KOH}$) до 50 мас. % приводит к преобразованию лампрофира с появлением натрийсодержащего фторфлогопита, при этом чароит остается устойчив.

При дальнейшем увеличении количества щелочей в эксперименте до 85 мас. % отмечается частичная ассимиляция лампрофира с образованием фторфлогопита и появлением на границе лампрофир – чароитовый субстрат плотной матовой иногда полупрозрачной реакционной зоны шириной до 1.6 мм, сложенной микроклином, кальцитом, доломитом со следами амфибола.

Таким образом, взаимодействие чароитового субстрата с калишпат-амфиболовым лампрофиром в одной из исследованных систем Мурунского массива приводит к образованию полиминеральных реакционных зон сложного состава.

На рисунке 2 представлена контактовая зона взаимодействия чароитового расплава с лампрофиром в образце с участка «Старый». Видны следующие области: **лампрофир** (арфведсонит + микроклин (собственный)) – эгирин – микроклин– чароит с прослоями апофиллита – **чароит**.

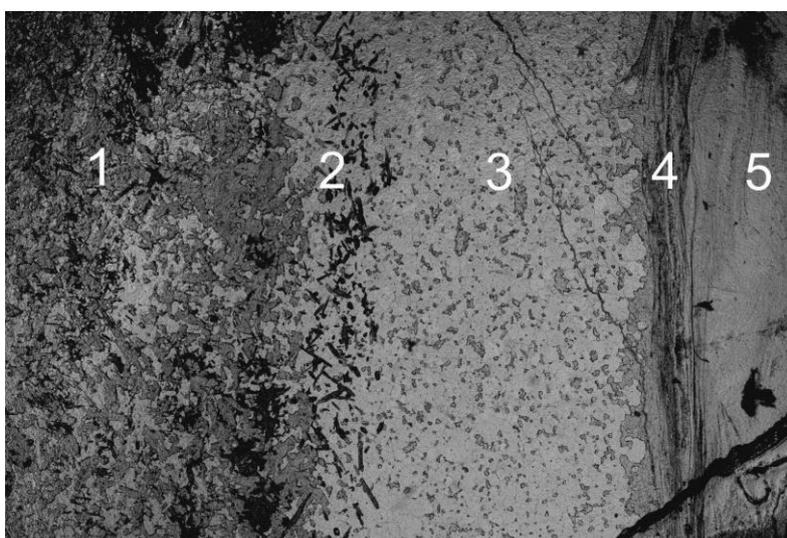


Рис. 2. Шлиф, николи параллельны, поле зрения 7.2 x 4.8 мм. Контактная зона взаимодействия чароитового расплава с лампрофиром в образце с участка «Старый».

1 – лампрофир (арфведсонит + микроклин); 2 – эгирин; 3 – микроклин; 4 – чароит с прослоями апофиллита; 5 – чароит.

Возможно, различие составов природной и экспериментальной зон обусловлено завышением температурных параметров в проведенных экспериментах и составом флюида, отличным от природного, что приводит к преобразованию чароита в другую фазу – волластонит. Волластонит определяется методом ДТА как продукт разложения чароита при 1000 °С. При сходстве структуры чароита с тинакситовой или канаситовой, его кремнекислородный каркас соответствует кальциевым силикатам, что объясняет трансформацию структуры чароита в решетку триклинного волластонита [Janeczek, 1991]. Расчет с помощью программного комплекса «Селектор» при высокотемпературном разложении чароита показывает наличие волластонита в равновесии с кварцем, микроклином и сфеном [Соколова, 2015].

В природе волластонит также часто ассоциирует с пектолитом и чароитом, что позволяет считать его закономерным спутником чароитовой ассоциации и указывает на близкое сходство условий их кристаллизации. Существует мнение об образовании чароита за счет замещения волластонита [Лазебник и др., 1981]. Анализ особенностей такого взаимодействия чароититов с вмещающими породами в природных и экспериментальных условиях позволяет уточнить P–T параметры чароитизации. Минералого-петрографическое изучение чароититов показывает возможность ассимиляции ксенолитов лампрофира в чароитовом субстрате с характерным распределением пироксена и калиевого полевого шпата [Воробьев, 2008].

Авторы благодарят З.Ф. Ущановскую за проведение рентгенофазовых анализов, а также А.С. Шевелева за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ - Байкал 14-45-04108.

Литература

- Воробьев Е.И. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 140 с. 2008
- Зарайский Г.П. Эксперимент в решении проблем метасоматизма. М.: ГЕОС. 136 с. 2007
- Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 221с. 1996
- Лазебник К.А., Заякина Н.В., Лазебник Ю.Д. и др. Новые данные о чароите из метасоматических пород района Мурунского массива. *Минералы эндогенных образований Якутии*. С. 123-153. 1977
- Марчук М.В., Иванова Л.А., Медведев В.Я. Экспериментальные исследования преобразования чароита при взаимодействии с вмещающими породами. *Третья Всероссийская научная конференция: сб. докладов*. ИГиП ДВО РАНЭ. С. 124-126. 2014
- Соколова Т.С., Данилов Б.С., Дорогокупец П.И. Термодинамическое моделирование продуктов высокотемпературного разложения чароита с помощью ПК «Селектор». *Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*. Москва: ГЕОХИ РАН. С. 88-89. 2015
- Janeczek Janusz. Thermal decomposition of charoite. *Mineralogia Polonica*. V. 22. N 2. P. 21-27. 1991
- Matesanz, Emilio; Garcia-Guinea, Javier; Crespo-Feo, Elena; et al. The High-temperature Behavior of Charoite. *Canadian Mineralogist*. V. 46. P.1207-1213. 2008

Experimental Study of Charoite–Lamprophyre Interaction at Different Fluid Conditions.

M.V. Marchuk, V.Ya. Medvedev, L.A. Ivanova
Institute of the Earth crust SB RAS, Irkutsk

Abstract. This article presents the results of an experimental study of the interaction with the charoite substrate and microcline-arfvedsonite lamprophyre in the temperature range 500-800 ° C and a pressure of 1 kbar at different fluid conditions. In the experiments with addition of 10% solution of (KOH + NaHCO₃) recrystallization occurs to form charoite with impurity of wollastonite, microcline, and phases with different alkaline composition. Increasing the concentration of (KOH + NaHCO₃) to 50% does not lead to xenoliths changing. Replacement (KOH + NaHCO₃) on (KOH + NaOH) causes to lamprophyre transformation with the advent of sodium-fluorophlogopite while charoite is stable. Further increase of alkaline concentration to 85 wt% leads to partial lamprophyre assimilation.

Keywords: Caroite, Murun massif, Alkaline systems, Fluid.

Сведения об авторах

Марчук Марина Валерьевна; канд. геол.-мин. наук; мл. научн. сотр.; Институт земной коры СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128; 8(3952) 427191, marin@crust.irk.ru.

Медведев Владимир Яковлевич; канд. геол.-мин. наук; ст. научн. сотр.; Институт земной коры СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128; 8(3952) 427191, med@crust.irk.ru.

Иванова Лариса Александровна; канд. геол.-мин. наук; ст. научн. сотр.; Институт земной коры СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128; 8(3952) 427191, liva@crust.irk.ru.

УДК 544.332

Энтальпия образования антимонида платины PtSb₂ из элементов

Т.А. Столярова, Е.Г. Осадчий, Е.А. Бричкина

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

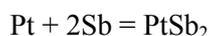
Аннотация. В работе экспериментально определена энтальпия реакции образования антимонида платины PtSb₂ из элементов. Исследования проводились в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре. Приведено описание параметров синтеза PtSb₂. Получено следующее значение энтальпии образования PtSb₂ из элементов: $\Delta_f H^{\circ}_{298.15}(\text{PtSb}_2, \text{cr}) = -(160.90 \pm 1.18)$ кДж/моль

Ключевые слова: энтальпия, антимонид платины, геверсит, термохимия, калориметрия.

Антимониды платины встречаются в комплексных и россыпных месторождениях платины в виде интерметаллидов, в их числе минерала геверсит. Термодинамические данные самородных металлов и простых бинарных интерметаллидов могут быть использованы для определения физико-химических границ нижнего предела оксидного и халькогенидного рудообразования. Однако отсутствие термодинамических данных делает невозможным физико-химический анализ парагенезисов, который является фундаментальной основой для понимания геохимии рудообразующих процессов.

Геверсит является аналогом сперрилита PtAs₂ с замещением атомов мышьяка атомами сурьмы и может иметь остаточное количество атомов As в структуре [Stumpf, 1961]. Кроме того, PtSb₂ является крайним членом ряда Pt(Sb,Bi)₂ (минерал инсизваит содержит ≥ 50 ат. %, Stefan Schorn and other authors, 1999-2015) в процессе постепенного замещения атомов Sb атомами Bi и, в связи с этим, может содержать изоморфную примесь висмута (Mineral Data Publishing, version 1, 2001-2005). Минерал принадлежит группе пирита (кубическая структура) и имеет пространственную группу Pa3.

В работе проведены измерения теплоты реакции образования бинарного антимонида платины:



Предварительные опыты показали, что синтез PtSb₂ из элементов (порошок платины, 99.96 % и порошок сурьмы (99.99%)) в вакууммированных ампулах из кварцевого стекла происходит при температуре 950°C в течение 8-10 минут. Общая масса навески в каждом из девяти образцов составляла ~1.8 г.

Калориметрические определения проводились в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном в лаборатории термодинамики минералов в ИЭМ РАН [Соболева, Васильев, 1962, Флейшер, Столярова, 1978]. Кварцевая ампула с навеской заданного состава откачивалась до остаточного давления 10^{-4} Торр, запаивалась и помещалась в печь сопротивления калориметрической бомбы. Бомба заполнялась аргоном под давлением 10 атм. Изотермическая оболочка, куда помещалась бомба, откачивалась до остаточного давления 10^{-2} Торр. Температура изотермической оболочки (298.15 ± 0.02) К поддерживалась автоматически водяным термостатом объемом 0,5 м³. Электрическая энергия измерялась с точностью 0.02 %. Подъем температуры во время опыта измерялся термометром сопротивления, состоящим из десяти миниатюрных цилиндрических платиновых датчиков температуры, расположенных вдоль калориметрической бомбы с общим сопротивлением 1098 Ом при 298.15 К. Калориметр предварительно калибровался в холостом опыте с помощью электрической энергии.

Точность определения теплового значения 0.05 %. Среднеквадратичная погрешность измерений рассчитывалась для доверительного интервала 95 % [Налимов, 1960]. Результаты экспериментов сведены в таблицу 1. Рентгеновский анализ продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них только заданного вещества: PtSb₂ кубический (геверсит) PDF #140141.

В результате для PtSb₂ получена величина энтальпии образования из элементов:

$$\Delta_f H^{\circ}_{298.15}(\text{PtSb}_2, \text{cr}) = -(160.90 \pm 1.18) \text{ кДж/моль}$$

Таблица 1. Энтальпия образования антимонида платины (геверсита) PtSb₂ из элементов (М.М. = 438.58 г/моль)

№ опыта	Навеска (г)	$\Delta R + \sigma$ (Ом)*	Количество тепла, выделившегося в опыте (Дж)			$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (кДж/моль)
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.7986	12.5676	66819.4	66148.9	670.5	163.50
2	1.8001	12.5130	66529.1	65877.4	651.7	158.78
3	3.2358	12.5976	66978.9	65797.9	1181.0	160.07
4	1.7986	14.0874	74919.6	74257.1	662.5	161.55
5	1.8135	14.0693	74823.3	74158.4	664.9	160.80
6	1.8060	14.1461	75231.8	74563.3	668.5	162.34
7	1.7990	14.1298	75220.0	74563.5	656.5	160.05
8	1.8006	15.6759	83450.6	82790.0	660.6	160.91
9	1.7974	15.6770	83457.1	82800.3	656.8	160.12
Среднее						160.90±1.18

Примечание: (*) $\Delta R + \sigma$ – изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опытах 1-3 – тепловое значение калориметра $W = (5316.8 \pm 2.0)$ Дж/Ом, 4-6 $W = (5318.2 \pm 2.0)$ Дж/Ом, 7-9 $W = (5323.5 \pm 2.0)$ Дж/Ом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-05-01005.

Авторы статьи благодарят инженеров М.В. Фокеева и Н.Н. Жданова за проведение калориметрических опытов.

Литература

- Налимов В.В. 1960. Применение математической статистики при анализе вещества *М. «Наука»*, 354 стр.
- Соболева М.С., Васильев Я.В. 1962. Энтальпия образования теллурида никеля NiTe_{1.00}-NiTe_{1.50}. *Вестник Ленинградского университета, Сер. физ. и хим.*, т.16, стр. 153.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. 1978. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки. *Измерительная техника*. №2. с. 60.
- Mineral Data Publishing, version 1. 2001-2005.
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/geversite.pdf>
- Stefan Schorn and other authors. 1999-2015.
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Insizwaite>
- Stumpfle E.F. 1961. Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron microanalyser. *Mineralogical magazine*. Vol.32, №254.

Enthalpy of formation of platinum antimonide PtSb₂ from elements

T.A. Stolyarova, E.G. Osadchii, E.A. Brichkina

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The enthalpy of reaction of formation of platinum antimonide PtSb₂ from elements was investigated. The experiments were carried out with high-temperature vacuum-block calorimeter. The synthesis parameters of PtSb₂ are in the text. The next value of PtSb₂ enthalpy of formation was obtained:

$$\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{PtSb}_2, \text{cr}) = -(160.90 \pm 1.18) \text{ kJ/mol.}$$

Keywords: enthalpy, platinum antimonide, geversite, thermochemistry, calorimetry.

Сведения об авторах

Столярова Татьяна Александровна, к.х.н., ФГБУН ИЭМ РАН, с.н.с. лаборатории термодинамики минералов, 142432 Черноголовка, Ул. Осипьяна, д. 4, тел. 8(496)5244417.

Осадчий Евгений Григорьевич, д.х.н., ФГБУН ИЭМ РАН, зам. директора, 142432 Черноголовка, Ул. Осипьяна, д. 4, тел. 8(496)52 44417, euo@iem.ac.ru.

Бричкина Екатерина Александровна, к.х.н., ФГБУН ИЭМ РАН, н.с. ЛВЭ, 142432 Черноголовка, Ул. Осипьяна, д. 4, тел. 8(496)52 25849, echmaeva@iem.ac.ru.

УДК 544.31:594.5

Термодинамические свойства соединений системы Fe–O при высоких температурах

С. И. Шорников

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

Аннотация. В рамках полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, были проведены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе Fe–O в области температур 1500–2500 К. Полученные данные соответствуют выполненным ранее расчётам, относящимся к области более низких температур, и согласуются с предполагаемой диаграммой состояния системы Fe–O.

Ключевые слова: вюстит, магнетит, гематит, термодинамические свойства расплавов, система Fe–O.

Физико-химические свойства соединений железа с кислородом – вюстита Fe_xO , магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 представляют значительный интерес для геохимических исследований и рассмотрены в работах [Иориш и др., 1985–2004; Wriedt, 1991]. Высокотемпературная область диаграммы состояния системы Fe–O в интервале концентраций, соответствующих оксидам железа, приведена на рис. 1 [Sundman, 1991].

Целью настоящей работы являлось исследование температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы (p_i) и её состава (x_i) над оксидами железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) в области высоких температур, а также расчёт активностей (a_i) оксидов железа в расплавах системы Fe–O для понимания фракционирования железа в минералах и расплавах в процессе испарения. Следует отметить, что в составе газовой фазы, состоящей из Fe, Fe_2 , FeO, FeO_2 , O, O_2 и O_3 , не имеется компонентов, соответствующих форме трёхвалентного железа.

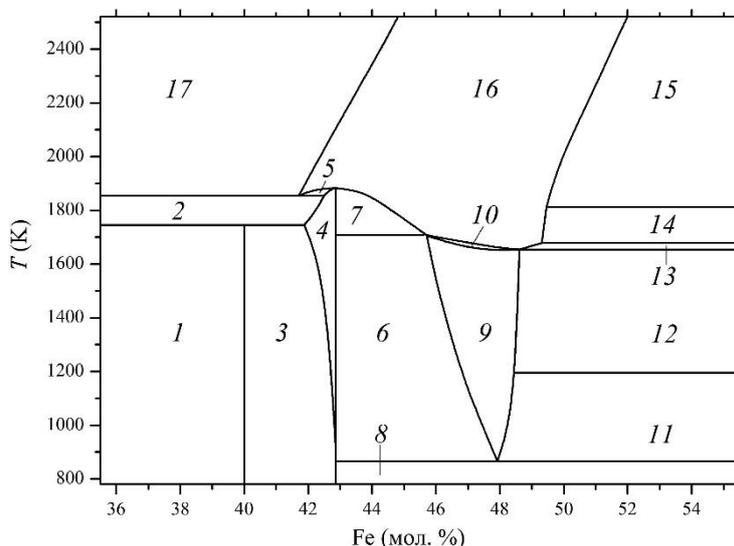


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–O [Sundman, 1991].

Обозначения: 1 – Fe_2O_3 + газ; 2 – Fe_3O_4 + газ; 3 – Fe_2O_3 + Fe_3O_4 ; 4 – Fe_3O_4 ; 5 и 6 – Fe_3O_4 + жидкость; 7 – Fe_3O_4 + жидкость; 8 – α -Fe + Fe_3O_4 ; 9 – FeO_x ; 10 – FeO_x + жидкость; 11 – α -Fe + FeO_x ; 12 – γ -Fe + FeO_x ; 13 – γ -Fe + жидкость; 14 – δ -Fe + жидкость; 15 – две жидкости; 16 – Fe_3O_4 + жидкость; 17 – жидкость.

Таблица 1. Стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой Fe–O при температуре 2000 К, рассчитанные в настоящей работе по данным [Глушко и др., 1978–1982; Иориш и др., 1985–2004].

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль
Fe	0.000	Fe	0.000	Fe	130.028
Fe ₂ O ₃	-315.641	Fe ₂ O ₃	-321.817	Fe ₂	383.352
Fe ₃ O ₄	-491.220	Fe ₃ O ₄	-500.888	FeO	67.370
FeO	-146.291	FeO	-152.757	FeO ₂	35.366
				O	121.662
				O ₂	0.000
				O ₃	273.851

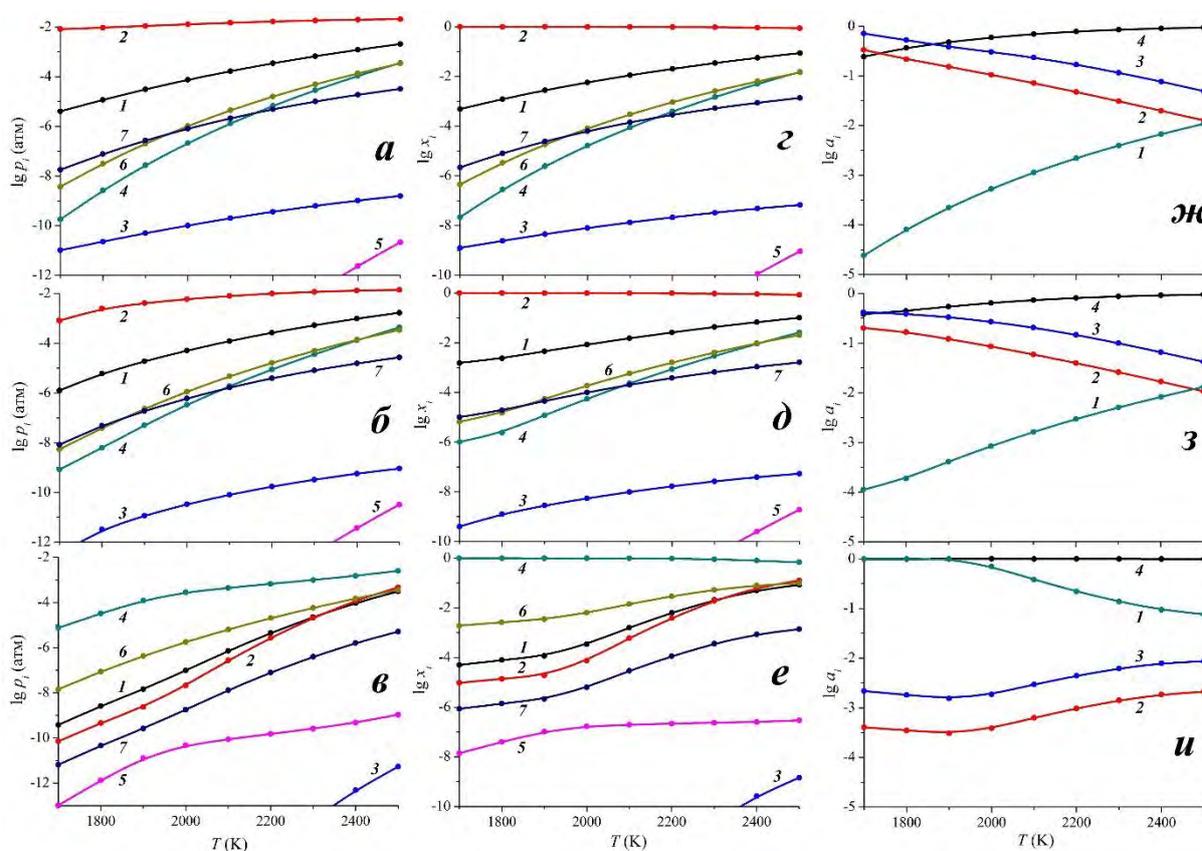


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы (*a*, *b*, *v*), состава газовой фазы (*z*, *d*, *e*) и активностей компонентов (*ж*, *з*, *u*) в Fe₂O₃ (*a*, *z*, *ж*), Fe₃O₄ (*b*, *d*, *з*) и FeO (*v*, *e*, *u*).

Обозначения: компоненты газовой фазы (*a–e*): 1 – O, 2 – O₂, 3 – O₃, 4 – Fe, 5 – Fe₂, 6 – FeO, 7 – FeO₂; компоненты конденсированной фазы (*ж–u*): 1 – Fe, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe₃O₄, 4 – FeO; соответствующие линии изображены одинаковым цветом.

Термодинамические свойства соединений и расплавов в системе Fe–O в области температур 1500–2500 К были рассчитаны в рамках разработанной полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов [Шорников, 2014]. В табл. 1 перечислены учитываемые в расчётах конденсированные фазы и компоненты газовой фазы, а также рассчитанные в настоящей работе значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) для случая температуры 2000 К. Эта информация использовалась для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение

уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Как следует из рис. 2, преобладающим компонентом газовой фазы над Fe_2O_3 и Fe_3O_4 является кислород. Температурные зависимости как парциальных давлений компонентов газовой фазы и её состава, так и активностей компонентов конденсированной фазы этих оксидов железа довольно близки во всём рассматриваемом температурном интервале. При переходе этих оксидов в жидкую фазу (выше 1900 К) их активность в расплаве начинает понижаться. Что касается FeO , то в этом случае преобладающим компонентом газовой фазы является Fe ; также можно заметить изменение наклона температурных зависимостей p_i и x_i (рис. 2в, е), которые отвечают фазовым переходам на диаграмме состояния системы $\text{Fe}-\text{O}$ (рис. 1). Полученные данные соответствуют выполненным ранее подобным расчётам [Куликов, 1986], относящимся к области более низких температур.

На рассчитанных при температурах 1500, 2000 и 2500 К (рис. 3) концентрационных зависимостях p_i и x_i также можно заметить характерные перегибы, соответствующие границам фаз (рис. 1), и преобладание кислорода в газовой фазе вплоть до состава FeO . Заметим, что это наблюдение характерно и для области жидкой фазы, что, по-видимому, обусловлено несмешиваемостью жидкостей (рис. 1; области 15 и 16), как следует из зависимостей активностей компонентов конденсированной фазы (рис. 3з, и).

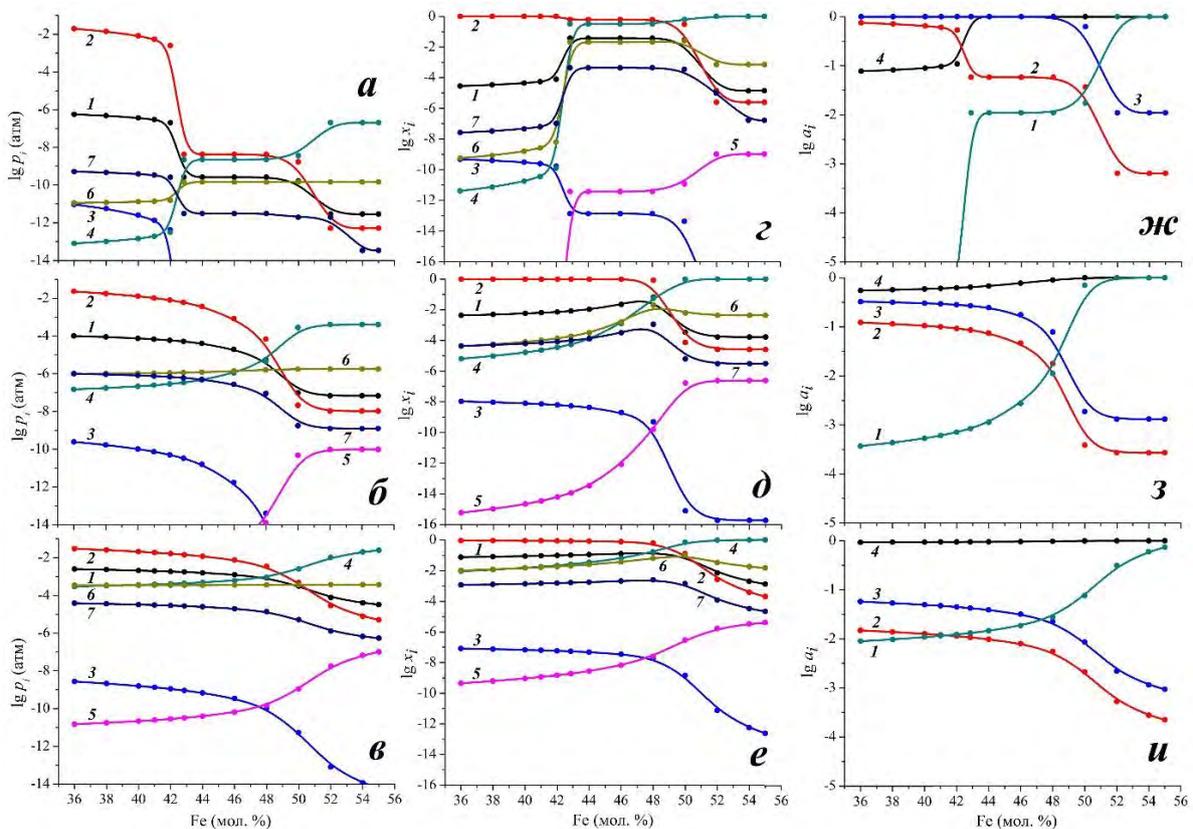


Рис. 3. Парциальные давления компонентов газовой фазы (а, б, в), состав газовой фазы (г, д, е) и активности компонентов в системе $\text{Fe}-\text{O}$ (ж, з, и) при температурах 1500 (а, г, ж), 2000 (б, д, з) и 2500 К (в, е, и).

Обозначения: компоненты газовой фазы (а-е): 1 – O , 2 – O_2 , 3 – O_3 , 4 – Fe , 5 – Fe_2 , 6 – FeO , 7 – FeO_2 ; компоненты конденсированной фазы (ж-и): 1 – Fe , 2 – Fe_2O_3 , 3 – Fe_3O_4 , 4 – FeO ; соответствующие линии изображены одинаковым цветом.

Таким образом, в рамках разработанной модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, проведены расчёты термодинамических свойств расплавов системы $\text{Fe}-\text{O}$ в интервале температур 1500–2500 К. Рассчитанные парциальные давления компонентов газовой фазы, состав газовой фазы и активности оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ,

FeO) в системе Fe–O удовлетворительно соответствуют выполненным ранее подобным термодинамическим расчётам [Куликов, 1986], относящимся к области более низких температур. Полученные данные представляют интерес для расчётов, связанных с фракционированием железа в минералах и расплавах в процессе испарения и согласуются с предполагаемой диаграммой состояния системы Fe–O [Sundman, 1991].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 22 Президиума РАН.

Литература

- Глушко, В. П., Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман (1978–1982). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука.
- Иориш В. С., Н. М. Аристова, Г. А. Бергман, А. В. Гусаров, Ю. С. Ежов, А. Н. Куликов, В. Я. Леонидов, Е. Л. Осина, Н. Э. Хандамирова, Е. А. Шенявская, В. С. Юнгман (1985–2004). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 5 (<http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/welcome.html>).
- Куликов, И. С. (1986). Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 344 с.
- Шорников, С. И. (2014). Термодинамические свойства натриевосиликатных расплавов. *Эксперимент. геохимия*, т. 2, № 4, сс. 404–408.
- Sundman, В. (1991). An assessment of the Fe–O system. *J. Phase Equil.*, vol. 12, no. 1, pp. 127–140.
- Wriedt H. A. (1991). The Fe–O (iron–oxygen) system. *J. Phase Equil.*, vol. 12, no. 2, pp. 170–200.

High temperature thermodynamic properties of the Fe–O system compounds

S. I. Shornikov

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. Within the framework of the developed semi-empirical model based on the ideal associated solution theory, the thermodynamic properties of the Fe–O melts were calculated in the temperature region 1500–2500 K. The obtained data correspond to the calculations executed earlier which relate to the lower temperature region and the supposed system phase diagram.

Keywords: wustite, magnetite, hematite, thermodynamic properties of oxide melts, the Fe–O system.

Сведения об авторе

Шорников Сергей Иванович; канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП–1, Москва В–334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.

УДК 541.11:552.63+549.641.1

Термодинамические свойства расплавов в системе CaO–TiO₂**С.И. Шорников***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

Аннотация. Используя разработанную полуэмпирическую модель, базирующуюся на теории идеальных ассоциированных растворов, рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы CaO–TiO₂ в области температур 1600–2400 К. Рассчитанные величины активностей оксидов и энергий смешения расплавов в системе CaO–TiO₂ соответствуют экспериментальным данным, полученным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Ключевые слова: перовскит, термодинамические свойства расплавов, система CaO–TiO₂.

Физико-химические свойства титанатов кальция и их расплавов представляют значительный интерес для метеоритики. Один из этих минералов – перовскит CaTiO₃ входит в состав наиболее тугоплавких Ca-Al включений хондритов. Помимо перовскита в системе CaO–TiO₂ установлены ещё два соединения – Ca₃Ti₂O₇ и Ca₄Ti₃O₁₀, разлагающиеся при температурах 2023 и 2143 К, соответственно (рис. 1).

Термодинамические данные о титанатах кальция немногочисленны и противоречивы. Как следует из табл. 1, термохимические расчёты [Barin, 1995; Vale et al., 2002] энтальпий и энтропий образования титанатов кальция довольно близки к экспериментальным величинам, полученным методом э. д. с. [Резухина и др., 1966; Попов и др., 1979; Jacob and Abraham, 2009], методами высокотемпературной калориметрии [Linton et al., 1998; Woodfield et al., 1999] и масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Шорников, 2013]. Однако информация, характеризующая плавление соединений, в том числе и простых оксидов – CaO и TiO₂, значительно различается (табл. 2).

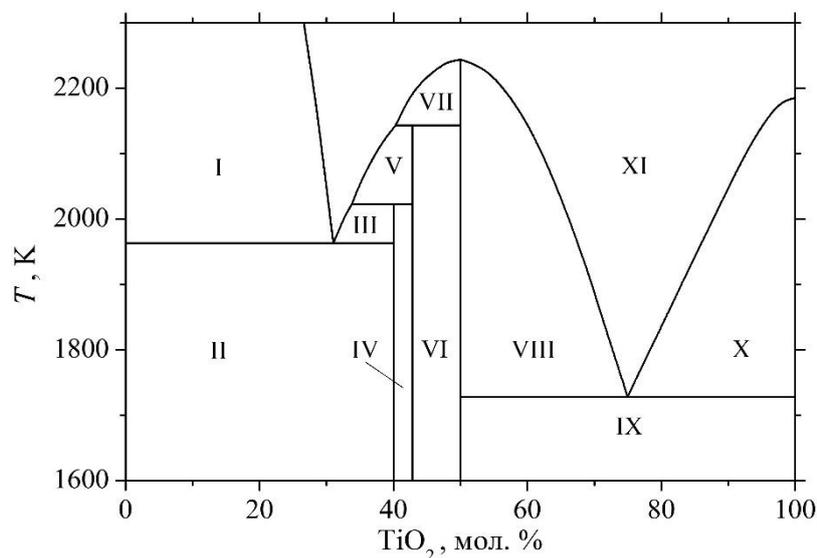


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–TiO₂ [Торопов и др., 1969].

Обозначения: I – CaO + жидкость; II – CaO + Ca₃Ti₂O₇; III – Ca₃Ti₂O₇ + жидкость; IV – Ca₃Ti₂O₇ + Ca₄Ti₃O₁₀; V – Ca₄Ti₃O₁₀ + жидкость; VI – Ca₄Ti₃O₁₀ + CaTiO₃; VII и VIII – CaTiO₃ + жидкость; IX – CaTiO₃ + TiO₂; X – TiO₂ + жидкость; XI – жидкость.

Таблица 1. Энтальпии (ΔH_T) и энтропии (ΔS_T) образования титанатов кальция из простых оксидов (расчёт на 1 моль соединения)

Соединение	T , К	ΔH_T , кДж/моль	ΔS_T , Дж / (моль·К)	Ссылка
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	800–1800	$-31.12 \pm 0.03^*$	$4.27 \pm 0.02^*$	[Barin, 1995]
– " –	800–1800	$-33.53 \pm 0.03^*$	$4.55 \pm 0.02^*$	[Bale et al., 2002]
– " –	900–1250	-32.84 ± 0.04	3.37 ± 0.05	[Jacob and Abraham, 2009]
$\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	800–1800	$-42.35 \pm 0.02^*$	$4.00 \pm 0.02^*$	[Barin, 1995]
– " –	900–1250	-34.78 ± 0.04	3.68 ± 0.05	[Jacob and Abraham, 2009]
CaTiO_3	801	-37.72 ± 0.73		[Linton et al., 1998]
– " –	888–972	-37.05 ± 3.28	4.62 ± 3.54	[Резухина и др., 1966]
– " –	900–1250	-40.07 ± 0.05	3.15 ± 0.06	[Jacob and Abraham, 2009]
– " –	1573–1993	-39.25 ± 0.15	2.99 ± 0.08	[Попов и др., 1979]
– " –	1600–2100	$-38.23 \pm 0.04^*$	$5.00 \pm 0.02^*$	[Barin, 1995]
– " –	1600–2100	$-37.47 \pm 0.03^*$	$5.60 \pm 0.02^*$	[Bale et al., 2002]
– " –	1791–2182	-39.51 ± 0.80	2.87 ± 0.36	[Шорников, 2013]
– " –	1900	-36.20		[Woodfield et al., 1999]

* указана погрешность расчёта методом наименьших квадратов.

Таблица 2. Температуры (T_{melt}), энтальпии (ΔH_{melt}) и энтропии (ΔS_{melt}) плавления соединений в системе CaO-TiO_2 (расчёт на 1 моль соединения)

Соединение	T_{melt} , К	ΔH_{melt} , кДж/моль	ΔS_{melt} , Дж / (моль·К)	Ссылка
CaO	2900 ± 170	52.00 ± 5.00	17.93 ± 1.72	[Глушко и др., 1978–1982]
– " –	3200 ± 50	79.50 ± 5.00	24.84 ± 1.72	[Chase, 1998]
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	$2023 \pm 10^*$			[DeVries et al., 1954]
– " –	2070^*	53.00	25.60	[Danek and Nerad, 2002]
$\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2028^*			[Roth, 1958]
– " –	2143^*			[Jongejan and Wilkins, 1970]
CaTiO_3	2243 ± 10			[DeVries et al., 1954]
– " –	2243	63.65	28.38	[Danek and Nerad, 2002]
– " –	2233	53.32	23.88	[Bale et al., 2002]
TiO_2	2185 ± 10	68.00 ± 8.00	31.12 ± 3.66	[Глушко и др., 1978–1982]
– " –	2130 ± 20	66.94 ± 16.70	31.43 ± 7.84	[Chase, 1998]

*температура разложения

Таблица 3. Стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO-TiO_2 при температуре 2000 К, рассчитанные в настоящей работе

Конденсированные фазы			Газовая фаза		
Твердые фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль
CaO	-421.511	CaO	-409.450	Ca	-21.080
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	-2586.684			Ca_2	77.075
$\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	-3708.030			CaO	-74.308
CaTiO_3	-1095.312	CaTiO_3	-1081.520	Ti	191.645
TiO_2	-583.299	TiO_2	-577.637	TiO	-125.135
				TiO_2	-337.178
				CaTiO_3	-659.757
				O	121.662
				O_2	0.000
				O_3	273.851

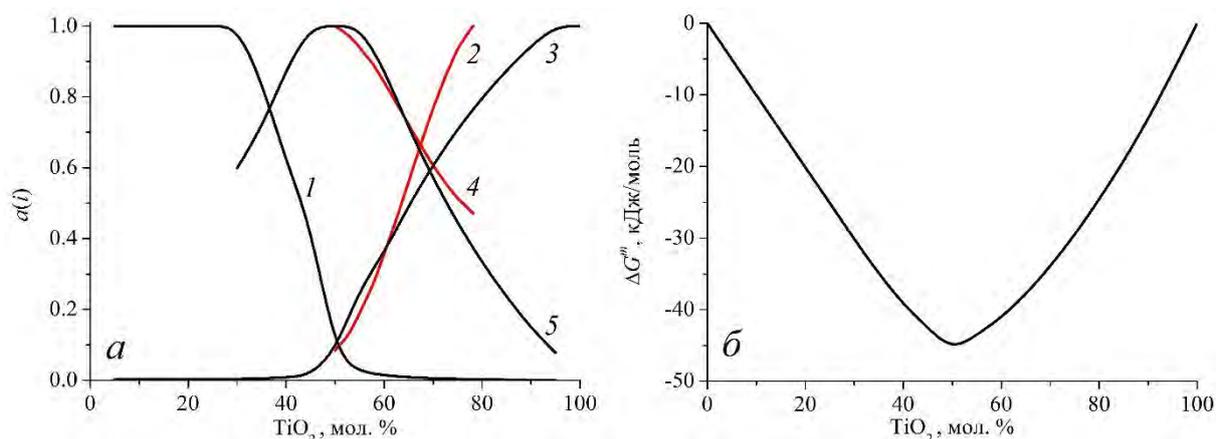


Рис. 2. Активности оксидов (а) и энергия смешения расплавов (б) в системе CaO–TiO₂ при температуре 2150 К.

Активности CaO (1), TiO₂ (2, 3) и CaTiO₃ (4, 5): 2 и 4 – определены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Vanon et al., 1982]; 1, 3 и 5 – рассчитаны в настоящей работе; энергия смешения расплавов также рассчитана в настоящей работе.

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчёт термодинамических свойств расплавов системы CaO–TiO₂ в области температур 1600–2400 К. Используемая модель, как и ранее для случая системы K₂O–SiO₂ [Shornikov, 2013], учитывала межмолекулярные взаимодействия с помощью параметров, рассчитанных из экспериментальных [Попов и др., 1979; Jacob and Abraham, 2009; Шорников, 2013] и теоретических [Глушко и др., 1978–1982; Danek and Nerad, 2002] данных, представленных в табл. 1 и 2. Исходные термодинамические данные учитывали 8 конденсированных фаз (5 твердых и 3 жидких) и 10 компонентов газовой фазы, перечисленных в табл. 3. В этой же таблице приведены рассчитанные значения стандартных энергий Гиббса ΔG° для соединений и компонентов газовой фазы над системой CaO–TiO₂. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Как следует из рис. 2а, рассчитанные для случая температуры 2150 К значения активностей $a(\text{TiO}_2)$ и $a(\text{CaTiO}_3)$ соответствуют экспериментальным результатам, полученным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Vanon et al., 1982]. Наблюдаемые отличия обусловлены некоторым несоответствием экспериментальных данных [Vanon et al., 1982] диаграмме состояния системы CaO–TiO₂, приведённой на рис. 1. Результаты расчётов, выполненных в настоящей работе, напротив, соответствуют диаграмме состояния системы, показывая постоянство активностей оксидов в соответствующих гетерогенных областях: $a(\text{CaO})$ – от 0 до 28 мол. % TiO₂, $a(\text{CaTiO}_3)$ – от 40 до 60 мол. % TiO₂ и $a(\text{TiO}_2)$ – от 95 до 100 мол. % TiO₂ (рис. 1). Энергия смешения ΔG^m расплавов в системе CaO–TiO₂ (рис. 2б) имеет минимальное значение, соответствующее составу перовскита, и при температуре 2150 К составляет приблизительно –46 кДж/моль (при расчёте на 1 моль расплава).

Таким образом, в настоящей работе проведены расчеты высокотемпературных термодинамических свойств расплавов в системе CaO–TiO₂. Результаты расчетов удовлетворительно соответствуют имеющимся экспериментальным данным и могут быть использованы как для теоретических расчетов термодинамических свойств многокомпонентных расплавов с участием титанатов кальция, так и в практических целях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 22 Президиума РАН.

Литература

- Глушко, В. П., Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман (1978–1982). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука.
- Попов, С. Г., В. А. Левицкий, Ю. Я. Сколис, В. В. Карлин (1979). Исследование термодинамической устойчивости гексаалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и его взаимодействие с окислами Ti, Cr и Zr. *Неорг. материалы*, т. 15, № 7, сс. 1237–1241.
- Резухина, Т. Н., В. А. Левицкий, М. Я. Френкель (1966). Термодинамические свойства вольфраматов бария и кальция. *Неорг. материалы*, т. 2, № 2, сс. 325–331.
- Торопов, Н. А., В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева (1969). Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 822 с.
- Шорников, С. И. (2013). Процессы испарения и термодинамические свойства перовскита CaTiO_3 . *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии*. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, сс. 367–368.
- Bale, C. W., E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen (2009). FactSage thermochemical software and databases – recent developments. *CALPHAD*, vol. 33, no. 2, pp. 295–311.
- Banon, S., C. Chatillon, M. Allibert (1982). Investigation of the evaporation thermodynamics and stationary states (so-called “congruent states”) in the study of oxides and their mixtures by the effusion method. Application to Al_2O_3 , CaO and mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ and $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. *High Temp. Sci.*, vol. 15, no. 2–3, pp. 129–149.
- Barin, I. (1995). Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 2002 p.
- Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph no. 9, pp. 1–1951.
- Danek, V. and I. Nerad (2002). Phase diagram and structure of melts of the system $\text{CaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$. *Chem. Papers*, vol. 56, no. 4, pp. 241–246.
- DeVries, R. C., R. Roy, E. F. Osborn (1954). Phase equilibria in the system CaO--TiO_2 . *J. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 1069–1073.
- Jacob, K. T. and K. P. Abraham (2009). Thermodynamic properties of calcium titanates: CaTiO_3 , $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 6, pp. 816–820.
- Jongejan, A. and A. L. Wilkins (1970). A re-examination of the system CaO--TiO_2 at liquidus temperatures. *J. Less-Common Metals*, vol. 20, no. 4, pp. 273–279.
- Linton, J., A. Navrotsky, Y. Fei (1998). The thermodynamics of ordered perovskites on the $\text{CaTiO}_3\text{--FeTiO}_3$ join. *Phys. Chem. Miner.*, vol. 25, no. 8, pp. 591–596.
- Roth, R. S. (1958). Revision of the phase equilibrium diagram of the binary system calcia–titania, showing the compound $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 61, no. 5, pp. 437–440.
- Shornikov, S. I. (2013). Thermodynamic properties of the $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$ melts. *Experiment in Geosciences*, vol. 19, no. 1, pp. 108–111.
- Woodfield, B. F., J. L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-Goates, R. L. Putnam, K. B. Helean, A. Navrotsky (1999). Molar heat capacity and thermodynamic functions for CaTiO_3 . *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31, no. 12, pp. 1573–1583.

Thermodynamic properties of the CaO--TiO_2 melts

S. I. Shornikov

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. Within the framework of the developed semi-empirical model, the thermodynamic properties of the CaO--TiO_2 melts were calculated in the temperature region 1600–2400 K. The results of calculations are compared with available experimental information.

Keywords: perovskite, thermodynamic properties of oxide melts, the CaO--TiO_2 system.

Сведения об авторе

Шорников Сергей Иванович; канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП–1, Москва В–334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.

УДК 544.33+549.621.15

Термодинамические свойства расплавов в системе FeO–SiO₂

С. И. Шорников

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

Аннотация. В рамках полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, проведены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе FeO–SiO₂ в области температур 1300–2300 К. Сопоставление рассчитанных величин активностей оксидов в расплавах системы FeO–SiO₂ с экспериментальными данными показывает удовлетворительное соответствие.

Ключевые слова: фаялит, термодинамические свойства расплавов, система FeO–SiO₂.

Физико-химические свойства силикатов железа и их расплавов детально рассмотрены в работе [Fabrichnaya, 2009]. В системе FeO–SiO₂ образуется два силиката железа – фаялит и ферросилит, последний метастабилен. Они широко распространены в природе в виде твёрдых растворов оливинов и пироксенов, что обуславливает геохимическую значимость этой системы. Диаграмма состояния системы FeO–SiO₂ приведена на рис. 1.

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств расплавов системы FeO–SiO₂ в области температур 1300–2300 К с целью уточнения параметров используемой полуэмпирической модели, предназначенной для расчётов активностей в расплавах многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в широком интервале составов и температур. Параметры модели, как и ранее для случая системы Na₂O–SiO₂ [Шорников, 2014] были рассчитаны из экспериментальных и теоретических данных, представленных в табл. 1 и 2.

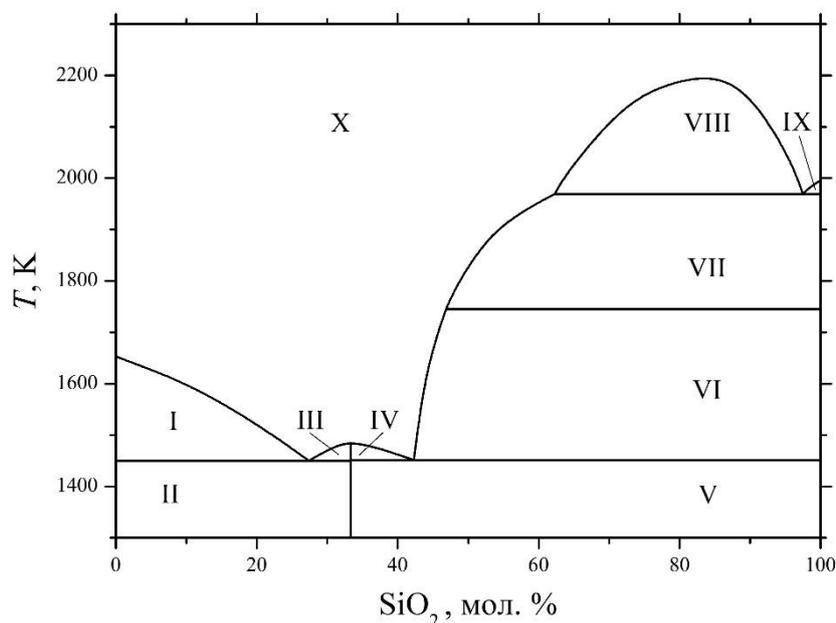


Рис. 1. Диаграмма состояния системы FeO–SiO₂ [Торопов и др., 1969].

Обозначения: I – FeO + жидкость; II – FeO + Fe₂SiO₄; III и IV – Fe₂SiO₄ + жидкость; V – Fe₂SiO₄ + SiO₂ (тридимит); VI – SiO₂ (тридимит) + жидкость; VII – SiO₂ (кристобалит) + жидкость; VIII – две жидкости; IX – SiO₂ (кристобалит) + жидкость; X – жидкость.

Таблица 1. Энтальпии (ΔH_T) и энтропии (ΔS_T) образования силикатов железа из простых оксидов [Taylor and Schmalzried, 1964; Navrotsky, 1979; Rog and Kozinski, 1983; Ban-ya et al., 1985; Barin, 1995; Robie et al., 1995; Bale et al., 2009] (расчёт на 1 моль соединения)

Соединение	T , К	ΔH_T , кДж/моль	ΔS_T , Дж / (моль·К)	Ссылка
Fe ₂ SiO ₄	298–1490	-8.13±0.09*	-4.71±0.09*	[Robie et al., 1995]
– " –	298–1490	-14.04±0.08*	-5.42±0.09*	[Bale et al., 2009]
– " –	700–1490	-9.86±0.07*	-8.69±0.07*	[Barin, 1995]
– " –	900–1200	-12.64±0.36	-7.00±0.67	[Rog and Kozinski, 1983]
– " –	1173–1373	-9.22±2.05	-2.79±1.60	[Taylor and Schmalzried, 1964]
– " –	1490–1700	18.82±1.88*	10.59±1.17*	[Barin, 1995]
– " –	1490–1800	26.76±0.45*	18.70±0.27*	[Robie et al., 1995]
– " –	1693±2	-3.77±0.84		[Ban-ya et al., 1985]
FeSiO ₃	600–1000	-4.94±0.10*	-1.25±0.14*	[Robie et al., 1995]
– " –	600–1413	-7.44±0.06*	-6.82±0.06*	[Barin, 1995]
– " –	700–1500	-10.61±0.08*	-5.63±0.07*	[Bale et al., 2009]
– " –	980±5	-7.11±1.05		[Navrotsky, 1979]
– " –	1693±2	-3.70±0.84		[Ban-ya et al., 1985]

* указана погрешность расчёта методом наименьших квадратов.

Таблица 2. Температуры (T_{melt}), энтальпии (ΔH_{melt}) и энтропии (ΔS_{melt}) плавления соединений в системе FeO–SiO₂ [Orr, 1953; Stebbins et al., 1984; Глушко и др., 1978–1982; Chase, 1998; Иориш и др., 1985–2004] (расчёт на 1 моль соединения).

Соединение	T_{melt} , К	ΔH_{melt} , кДж/моль	ΔS_{melt} , Дж / (моль·К)	Ссылка
FeO	1650±10	31.00±4.00	20.62±0.04	Иориш и др., 1985–2004]
– " –	1650	24.58	14.88	Chase, 1998]
Fe ₂ SiO ₄	1490	30.72±0.06	20.62±0.04	Orr, 1953]
– " –	1490	29.77±0.37	19.98±0.25	Stebbins and Carmichael, 1984]
SiO ₂	1996±5	9.80±0.50	4.81±0.50	Глушко и др., 1978–1982]
– " –	1996±5	9.58±2.10	4.80±1.05	Chase, 1998]

Таблица 3. Стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой FeO–SiO₂ при температуре 2000 К, рассчитанные в настоящей работе.

Конденсированные фазы			Газовая фаза		
Твёрдые фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль
FeO	-146.291	FeO	-152.757	Fe	130.028
Fe ₂ SiO ₄	-838.970	Fe ₂ SiO ₄	-848.079	Fe ₂	383.352
FeSiO ₃	-701.651			FeO	67.370
SiO ₂	-550.476	SiO ₂	-550.520	FeO ₂	35.366
				Si	167.228
				Si ₂	216.304
				Si ₃	265.892
				SiO	-248.438
				SiO ₂	-314.875
				Si ₂ O ₂	-546.135
				O	121.662
				O ₂	0.000
				O ₃	273.851

Исходные термодинамические данные учитывали 7 конденсированных фаз (4 твердых и 3 жидких) и 13 компонентов газовой фазы, перечисленных в табл. 3. В этой же таблице приведены рассчитанные значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) для соединений и компонентов газовой фазы над системой FeO–SiO₂. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Как следует из рис. 2, рассчитанные активности оксидов $a(i)$ в расплавах системы FeO–SiO₂ удовлетворительно соответствуют экспериментальным [Schuhmann and Ensio, 1951; Distin et al., 1971; Dhima et al., 1986] и теоретическим [Fredriksson and Seetharaman (2004)] данным, полученным в интервале температур 1536–2233 К. Заметим, что найденные в работе [Van-ya et al., 1985] величины энтальпии смешения расплавов в системе FeO–SiO₂ при температуре 1693±2 К отрицательны и противоречат, таким образом, термодинамическим данным [Barin, 1995; Robie et al., 1995] (табл. 1), базирующимся на измерениях, выполненных в работах [Ort, 1953; Stebbins et al., 1984], приведённых в табл. 2.

Таким образом, в рамках разработанной полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, проведены расчеты термодинамических свойств расплавов системы FeO–SiO₂ в интервале температур 1300–2300 К. Результаты расчетов удовлетворительно соответствуют имеющимся экспериментальным данным и могут быть использованы как для теоретических расчетов термодинамических свойств многокомпонентных расплавов с участием соединений этой системы, так и в практических целях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 22 Президиума РАН.

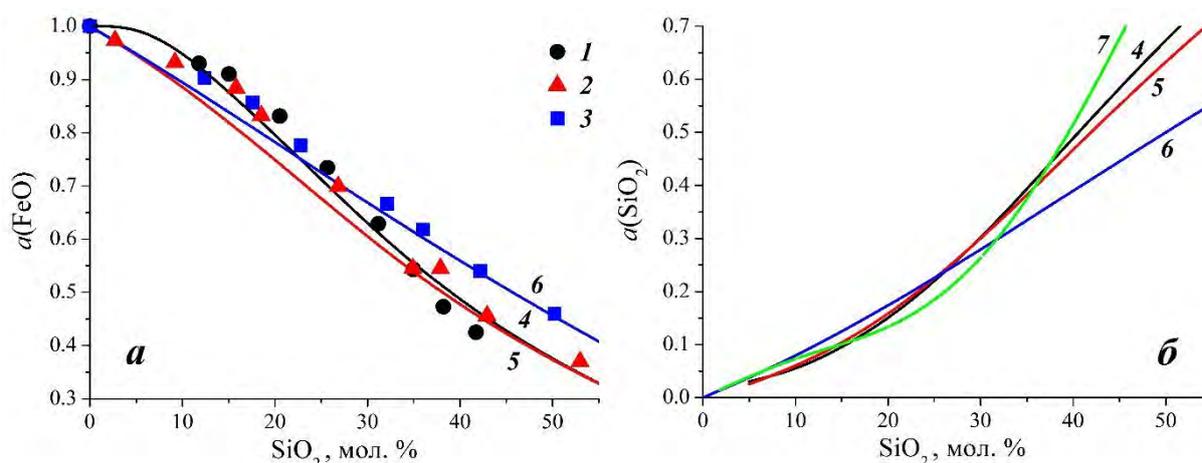


Рис. 2. Активности оксидов железа (а) и кремния (б) в расплавах системы FeO–SiO₂, определённые: 1 – в работе [Schuhmann and Ensio, 1951] при температуре 1598 К, 2 – в работе [Dhima et al., 1986] при температуре 1673 К и 3 – в работе [Distin et al., 1971] при температуре 2153 К, а также рассчитанные: 4–6 – в настоящей работе при соответствующих температурах (обозначено тем же цветом) и 7 – в работе [Fredriksson and Seetharaman, 2004] при температуре 1873 К.

Литература

- Глушко, В. П., Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман (1978–1982). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука.
- Иориш В. С., Н. М. Аристова, Г. А. Бергман, А. В. Гусаров, Ю. С. Ежов, А. Н. Куликов, В. Я. Леонидов, Е. Л. Осина, Н. Э. Хандамирова, Е. А. Шенявская, В. С. Юнгман (1985–2004). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 5 (<http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/welcome.html>).

- Торопов, Н. А., В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева (1969). Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 822 с.
- Шорников, С. И. (2014). Термодинамические свойства натриевосиликатных расплавов. *Эксперимент. геохимия*, т. 2, № 4, сс. 404–408.
- Bale, C. W., E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen (2009). FactSage thermochemical software and databases – recent developments. *CALPHAD*, vol. 33, no. 2, pp. 295–311.
- Ban-ya, S., Y. Iguchi, H. Honda, H. Ishizuka (1985). Heat of formation of liquid Fe₂O-SiO₂ slag. *Tetsu-to-Hagane*, vol. 71, no. 7, pp. 846–852.
- Barin, I. (1995). Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 2002 p.
- Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph no. 9, 1951 pp.
- Dhima, A., B. Stafa, M. Allibert (1986). Activity measurements in steel-making-related oxide melts by differential mass spectrometry. *High Temp. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 143–159.
- Distin, P. A., S. G. Whiteway, C. R. Masson (1971). Solubility of oxygen in liquid iron from 1785 to 1960 °C. A new technique for the study of slag-metal equilibrium. *Canad. Metall. Quart.*, vol. 10, no. 1, pp. 73–78.
- Fabrichnaya, O. (2009). Iron – oxygen – silicon. *Landolt-Bornstein – Group IV Physical Chemistry*, vol. 11D5, pp. 385–439.
- Fredriksson, P. and S. Seetharaman (2004). Thermodynamic studies of FeO-containing slags and their impact on ladle refining process. *VII Intern. Conf. on Molten Slags Fluxes and Salts*, pp. 285–292.
- Navrotsky, A. (1979). Calorimetry: its application to petrology. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 7, pp. 93–115.
- Orr, R. L. (1953). High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 528–529.
- Robie, R. A. and B. S. Hemingway (1995). Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and high temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, no. 2131, 461 pp.
- Rog, G. and S. Kozinski (1983). Thermodynamics of iron orthosilicate. *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 15, no. 1, pp. 111–113.
- Schuhmann, R., and P. J. Ensio. (1951). Thermodynamics of iron-silicate slags: slags saturated with gamma iron. *Trans. AIME*, vol. 191, no. 3, pp. 401–411.
- Stebbins, J. F. and I. C. E. Carmichael (1984). The heat of fusion of fayalite. *Amer. Miner.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 292–297.
- Taylor, R. W. and Schmalzried H. (1964). The free energy of formation of some titanates, silicates and magnesium aluminate from measurements made with galvanic cells involving solid electrolyte. *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 9, pp. 2444–2449.

Thermodynamic properties of the FeO–SiO₂ melts

S. I. Shornikov

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the FeO–SiO₂ melts in the temperature region 1300–2300 K. The results of calculations are compared with available experimental information.

Keywords: fayalite, thermodynamic properties of oxide melts, the FeO–SiO₂ system.

Сведения об авторе

Шорников Сергей Иванович; канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП–1, Москва В–334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

УДК 546

Влияние биополимеров на рост кальцита

О.Н. Карасева, Л.З. Лакштанов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Изучена кинетика осаждения кальцита в присутствии биополимеров: альгиновой и полиаспарагиновой кислот. Эксперименты проведены методом «постоянного состава», позволяющим изучать осаждение кальцита при постоянном пересыщении и составе раствора. Обнаружено, что в исследованном диапазоне концентраций полимеры тормозят рост кальцита, причем ингибирование усиливается с возрастанием концентрации полимеров и уменьшением степени пересыщения раствора по отношению к кальциту. Адсорбированный альгин представляет собой гораздо более удобный субстрат для зародышеобразования кальцита и его последующего роста, чем полиаспарагиновая кислота, которая просто блокирует активные центры роста на поверхности кальцита.

Ключевые слова: кальцит, альгин, полиаспарат, осаждение, адсорбция, рост кристаллов

Введение. Хорошо известно, что в лабораторных условиях при комнатной температуре кальцит перекристаллизуется в течение временного периода от нескольких дней до нескольких недель. Поэтому удивителен тот факт, что мел, состоящий в основном из кальцита, остается практически неизменным со времени отложения кокколитовых частичек на океаническом дне более 60 млн. лет назад. Объяснение, по-видимому, заключается в том, что поверхность кристаллов кальцита модифицируется под воздействием некоторых растворенных компонентов. Одним из наиболее вероятных ингибиторов перекристаллизации мела является органический материал, сохранившийся от образовавших мел водорослей и моллюсков. Влияние таких биополимеров, как полисахариды и аминокислоты, на кристаллизацию карбонатов уже хорошо изучено. Однако совершенно неизученной остается проблема влияния предыстории поверхности: либо контакт кальцита с водным раствором осуществляется в присутствии ингибитора, либо ингибитор вводится в систему уже после того, как началось осаждение кальцита. В последнем случае адсорбированный полимер, с одной стороны, тормозит продвижение ступенек роста, а с другой стороны, являясь удобным субстратом, инициирует нуклеацию и последующий рост кальцита [Lakshatanov et al., 2011]. Ответ на вопрос, какова будет степень ингибирования, если осаждение кальцита начинается в присутствии ингибитора, и формирование ступенек роста затруднено, позволил бы сделать вывод о главном механизме, контролирующем осаждение кальцита в этом случае. Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния альгиновой и полиаспарагиновой кислот на скорость осаждения кальцита в зависимости от предыстории поверхности.

Метод. Эксперименты были проведены методом «постоянного состава», позволяющим изучать осаждение кальцита при постоянном пересыщении и составе раствора. Для этого в термостатируемую ячейку, содержащую раствор 0.1 М хлорида натрия, были добавлены аликвоты (1-2 мл) 0.1 М растворов CaCl_2 и NaHCO_3 для обеспечения нужного пересыщения. Ячейка имеет плотную крышку с отверстиями для электрода, мешалки с электрическим приводом, капилляров для подачи растворов, поддерживающих постоянное пересыщение. При установлении pH 8.50 в ячейку вводится затравка кальцита для инициирования его осаждения. Осаждение кальцита происходит в соответствии со следующей реакцией: $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$. Уменьшение концентрации ионов кальция и карбоната вследствие осаждения кальцита вызывает уменьшение pH раствора. Для контроля pH раствора используется pH-контроллер, связанный с pH-электродом. При снижении pH более чем на 0.001 ед. pH от заранее заданного значения (8.50), автоматически включается перистальтический насос, подавая в ячейку эквивалентные объемы растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 до тех пор, пока pH не возвратится к исходному значению. Таким образом, система позволяет поддерживать в ходе эксперимента постоянное значение pH, соответствующее заданному значению пересыщения по отношению к

кальциту и, следовательно, постоянные значения активностей ионов кальция и карбоната. Осаждение кальцита инициировалось введением в рабочий раствор 3 г/л затравки кальцита.

Биополимеры вводились в систему двумя способами. В первом случае раствор биополимера был добавлен в процессе осаждения кальцита после установлении постоянной скорости осаждения R_0 , а в качестве «затравки» использовался чистый кальцит (1-й способ). Для каждого опыта была рассчитана R_1 - скорость осаждения кальцита в присутствии биополимера при заданном пересыщении. В другом случае раствор биополимера вводился в систему непосредственно перед осаждением кальцита, а в качестве «затравки» использовался кальцит, предварительно приведенный в равновесие с раствором альгина или полиаспартата (2-й способ). Как и в первом случае, была рассчитана скорость осаждения кальцита R_2 в присутствии органического вещества. А для расчета отношения R_2/R_0 использовали значения R_0 , полученные в системе с чистым кальцитом.

Общая формула для расчета скорости осаждения кальцита:

$$R = [Ca] * \Delta V / \Delta t * S^{-1} * m^{-1},$$

где $[Ca]$ – концентрация раствора $CaCl_2$, М, ΔV – добавленный объем раствора $CaCl_2$, Δt – период времени осаждения, с, S – удельная площадь поверхности кальцита, м²/г, m – масса навески кальцита, г. Концентрация альгина и полиаспартата в опытах составили 0.001-0.002 г/л и 0.000125 – 0.00025 г/л, соответственно. Расчеты скоростей осаждения при разных параметрах приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Значения R_0 , R_1 , R_2 при разном пересыщении для системы кальцит/альгин. Концентрация альгина 0.001 г/л.

Пересыщение, М	R_0 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_1 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_2 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_1/R_0	R_2/R_0
0.002	$1.88 * 10^{-6}$	$1.89 * 10^{-7}$	$4.8 * 10^{-7}$	0.1	0.26
0.0025	$2.8 * 10^{-6}$	$3.4 * 10^{-7}$	$6.4 * 10^{-7}$	0.12	0.23
0.003	$4.5 * 10^{-6}$	$7.76 * 10^{-7}$	$8.6 * 10^{-7}$	0.17	0.19
0.004	$7.5 * 10^{-6}$	$2.3 * 10^{-6}$	$2.29 * 10^{-6}$	0.31	0.31

Таблица 2. Значения R_0 , R_1 , R_2 при разном пересыщении для системы кальцит/полиаспартата. Концентрация полиаспартата 0.00025 г/л.

Пересыщение, М	R_0 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_1 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_2 , моль*сек ⁻¹ *м ⁻²	R_1/R_0	R_2/R_0
0.002	$1.79 * 10^{-6}$	$8.3 * 10^{-7}$	$2.3 * 10^{-8}$	0.46	0.013
0.0025	$3.94 * 10^{-6}$	$2.13 * 10^{-6}$	$6.7 * 10^{-8}$	0.54	0.017
0.003	$5.43 * 10^{-6}$	$3.49 * 10^{-6}$	$5.1 * 10^{-7}$	0.64	0.094
0.004	$7.5 * 10^{-6}$	$6.92 * 10^{-6}$	$2.84 * 10^{-6}$	0.92	0.38

Результаты и обсуждение.

Осаждение кальцита в присутствии альгина. Типичный график зависимости скорости введения растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 в реакционную ячейку представлен на рис.1. Наклон на каждом участке кривой пропорционален скорости осаждения кальцита при различных условиях. Наклон участка *a* (изменение V от 0 до 5 мл) соответствует скорости осаждения кальцита в чистой системе. При $V=5$ мл была добавлена аликвота альгина, и скорость осаждения кальцита на участке *b* заметно уменьшилась, что подтверждается расчетами R_1 (табл.1). После некоторого замедления скорость осаждения кальцита возрастает вновь и становится практически идентичной скорости роста кальцита в чистой системе (участок *c*). Такое поведение объясняется тем, что введенный в систему полимер адсорбируется на поверхности кальцита и тем самым тормозит уже сформированные ступеньки роста кальцита. А в результате постепенной инкорпорации адсорбированного альгина и его захоронении слоями растущего кальцита скорость осаждения кальцита вновь возрастает. Поскольку количество альгина в системе ограничено, со временем весь альгин из раствора оказывается захваченным растущими кристаллами кальцита, и скорость роста возрастает до значений близких для чистой системы без альгина.

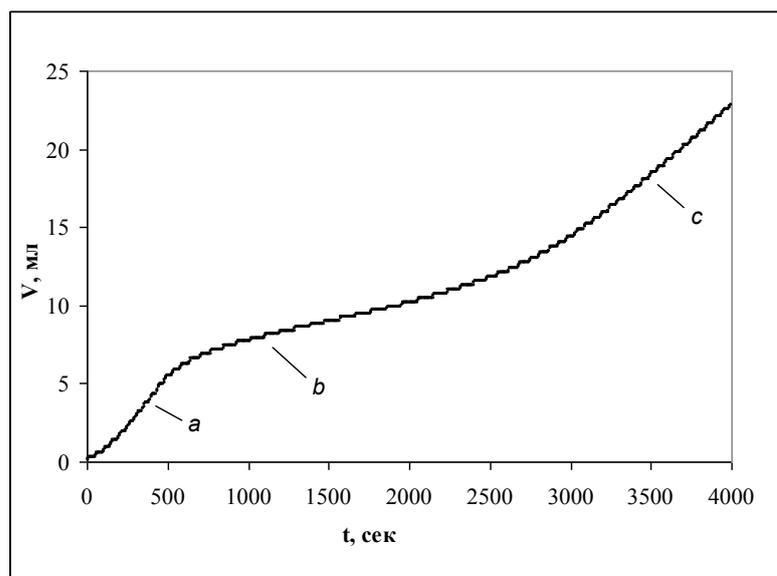


Рис. 1. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку. Система кальцит/альгин. Альгин был добавлен в систему в процессе осаждения кальцита. Пересыщение 0.003 М. Концентрация альгина 0.001 г/л.

На рис.2 хорошо видно, что при определенной концентрации альгина ингибирование роста кальцита усиливается с уменьшением степени пересыщения раствора по отношению к кальциту. Также в наших исследованиях было обнаружено, что и увеличение концентрации полисахарида понижает скорость осаждения кальцита.

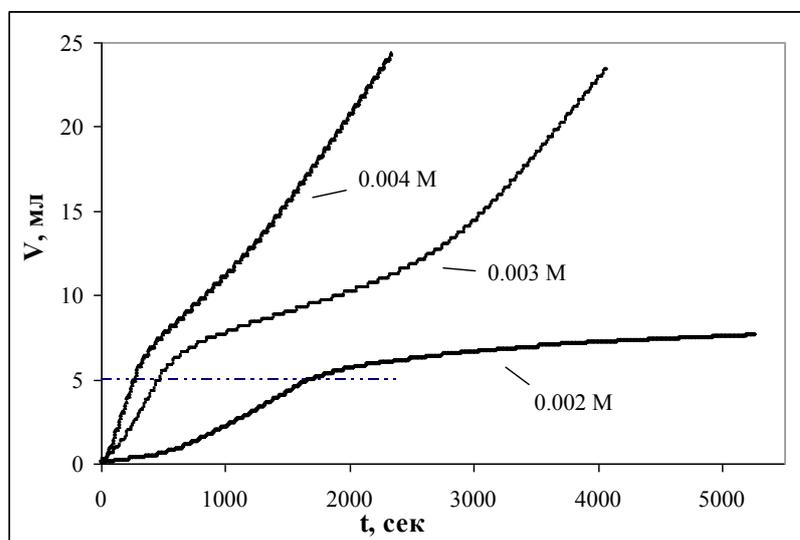


Рис. 2. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку при разном пересыщении. Система кальцит/альгин. Альгин был добавлен в систему в процессе осаждения кальцита. Концентрация альгина 0.001 г/л.

Экспериментальные данные для расчета скоростей осаждения кальцита в присутствии альгина, добавленного в систему еще до начала осаждения, показаны на рис.3, значения R_2 представлены в табл.1. Скорость осаждения кальцита R_2 была рассчитана для начального интервала времени: от 0 до ~ 200 – 800 мин в зависимости от степени пересыщения раствора. Как видно из табл.1, значения R_2 на участке *a* (рис.3) выше R_1 . Такое поведение, по всей видимости, объясняется тем, что при предварительном, относительно длительном по времени (~3 часа) контакте кальцита с раствором полимера, альгин адсорбируется на всей поверхности

кальцита и представляет собой удобный субстрат для зародышеобразование и последующего роста кальцита. Но скорость роста кальцита по-прежнему остается ниже R_0 вследствие адсорбции растворенного альгина уже на свежеосажденном кальците. На участке *b* скорость роста замедляется, а на участке *c*, где практически весь растворенный альгин адсорбируется на поверхности, скорость осаждения близка к значениям R_0 .

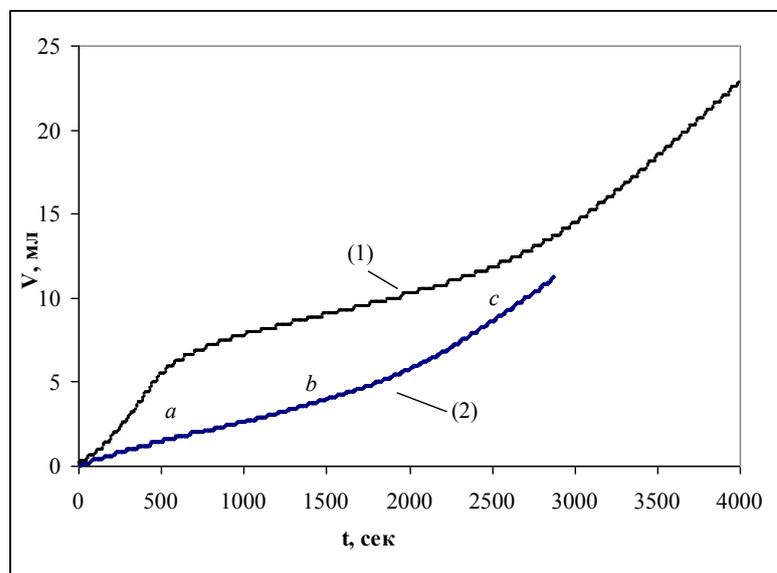


Рис. 3. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку при пересыщении 0.003 М. Система кальцит/альгин. Альгин был добавлен в систему (1) - в процессе осаждения кальцита, (2) – перед началом осаждения кальцита.

Осаждение кальцита в присутствии полиаспартата. Результаты экспериментов, в которых раствор полиаспартат вводился в систему 1-м способом (в процессе осаждения кальцита), представлены на рис. 4. Как и в случае с альгином, было отмечено, что добавление полиаспартата уменьшает скорость роста кальцита; чем выше пересыщение, тем эффект ингибирования меньше. Но в отличие от системы кальцит/альгин возвращение к прежним значениям скорости осаждения кальцита R_0 достигнуто не было.

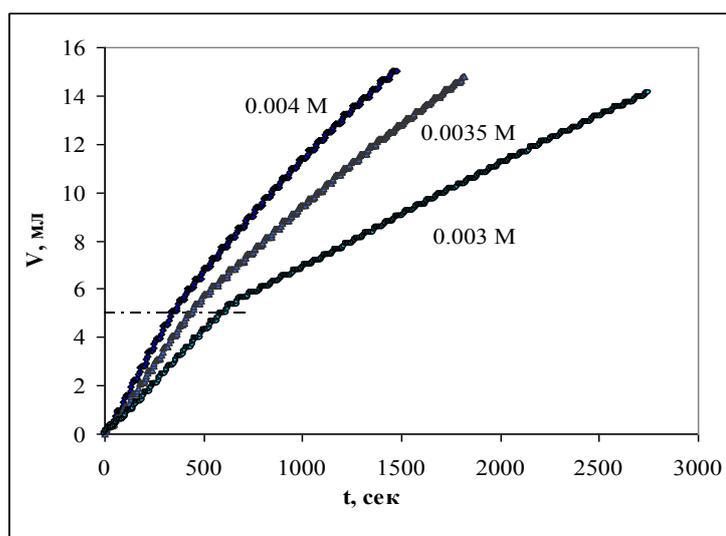


Рис. 4. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку при разном пересыщении. Система кальцит/полиаспартат. Полиаспартат был добавлен в систему в процессе осаждения кальцита. Концентрация полиаспартата 0.00025 г/л.

При изучении изменения скорости роста кальцита в присутствии полиаспартата, раствор которого был добавлен еще до начала осаждения кальцита, мы наблюдали совершенно иную картину по сравнению с аналогичными экспериментами для системы кальцит/альгин. Отмечено, что полиаспартат существенно замедляет рост кальцита, причем при низкой степени пересыщения период полного ингибирования поверхности, при котором рН системы оставался постоянным и растворы CaCl_2 и Na_2CO_3 не подавались в ячейку, достигает 3 часов. Участок *a* на рис.5 соответствует инкубационному периоду зародышеобразования, участок *b* – начало осаждения кальцита на образовавшихся центрах в присутствии полиаспартата в растворе, а на участке *c* скорость осаждения близка к значениям R_1 .

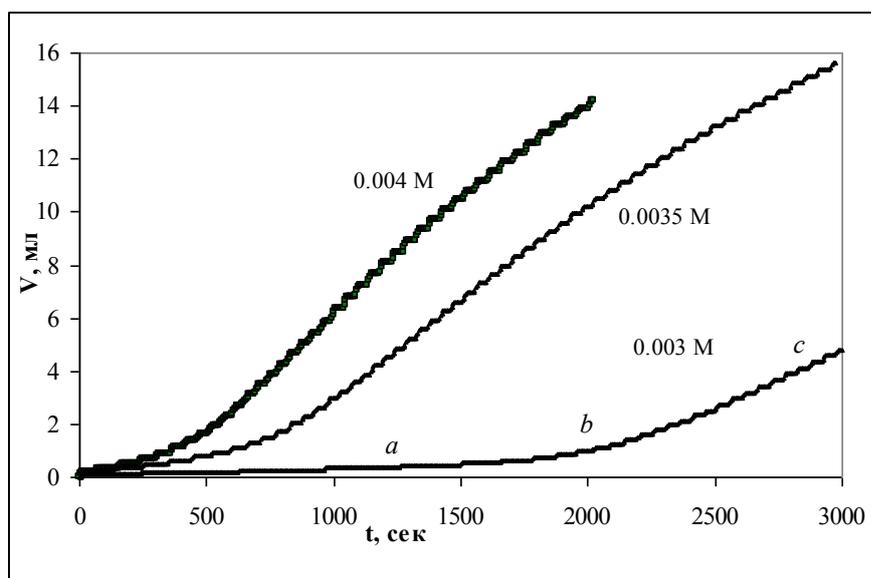


Рис. 5. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку при разном пересыщении. Система кальцит/полиаспартат. Полиаспартат был добавлен в систему перед осаждением кальцита.

Заключение. Итак, изучение кинетики осаждения кальцита в системах кальцит/альгин и кальцит/полиаспартат показало, что в исследованном диапазоне концентраций биополимеры тормозят рост кальцита. Однако механизмы замедления роста кальцита в присутствии биополимеров, вводимых в систему разными способами, существенно различаются. Если биополимер добавлен в процессе осаждения кальцита, то механизм ингибирования обусловлен торможением уже сформированных ступенек роста. Если же поверхность кальцита уже покрыта адсорбированным биополимером, и ступеньки роста не сформированы, осаждение происходит вследствие поверхностного зародышеобразования. Также следует отметить, что для экспериментов с альгином в методе (1) замедление роста кальцита намного сильнее, чем в методе (2). При осаждении кальцита в присутствии полиаспартата наблюдается обратная картина - ингибирование роста кальцита значительно сильнее в методе (2). Такой эффект объясняется тем, что адсорбированный альгин представляет собой гораздо более удобный субстрат для зародышеобразования кальцита и его последующего роста, чем полиаспартат, молекулы которого просто блокируют активные центры роста на поверхности кальцита.

Литература

Lakshatanov L.Z., Bovet N., Stipp S.L.S. 2011. Inhibition of calcite growth by alginate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 75. С. 3945 - 3955.

Effect of biopolymers on calcite growth

O.N. Karaseva, L.Z. Lakshantov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. In this work, we investigated the dependence of growth inhibition on surface prehistory, i.e. the experiments were carried out as in “Case 1» (calcite is exposed to biopolymers after growth begun) and “Case 2” (calcite growth begins while biopolymers are present). Alginate and polyaspartate were used as inhibitors. Kinetics of calcite precipitation in the presence of biopolymers was investigated using the constant composition technique (pH-stat titration system). All experiments were carried out in double-walled, glass, reaction vessels, thermostated at 25⁰ C. The dramatic difference in behavior of two systems is caused by alginate promoting calcite surface nucleation, decreasing the interface free energy, serving as an effective template for calcite nucleation and growth and easily incorporating into calcite, whereas polyaspartate simply blocks active sites, inhibiting surface nucleation.

Keywords: calcite, alginate, polyaspartate, precipitation, adsorption, crystal growth

Сведения об авторах

Карасева Ольга Николаевна, без степени, науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432, Московская обл., г. Черноголовка, Институтская ул. д. 4, ИЭМ РАН, тел.: 8-496-522-58-54, olga@iem.ac.ru

Лакштанов Леонид Зиновьевич, к.х.н., ст. науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432, Московская обл., г. Черноголовка, Институтская ул. д. 4, ИЭМ РАН, тел.: 8-496-522-58-54, leonid@iem.ac.ru

УДК 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

Экспериментальное исследование состава центральной части системы Cu-Fe-S при 1100 °С и 50 кбар

Т.А. Кравченко¹, С.Н. Ненашева²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

Аннотация. Методом охлаждения расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1 от 1100 °С и 50 кбар синтезирована новая фаза Fe₄CuS₅ (ат.%: Fe — 39.32, Cu — 8.32, S — 52.36) и борнит Cu₃FeS₄ (ат.%: Fe — 9.31, Cu — 53.32, S — 37.37). Продуктами кристаллизации расплавов с таким же исходным составом, охлаждённых от 1100 °С до комнатной температуры при нормальном давлении, являются: халькопирит CuFeS₂ с изокубанитом CuFe₂S₃ (кубический fcc, в отличие от ромбического кубанита CuFe₂S₃) для состава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 и борнит с моихукитом Cu₉Fe₉S₁₆ для состава 47 ат.% S, Cu/Fe = 1. Полученные результаты вместе с данными о кубаните, как о минерале высокого давления, свидетельствуют о возможности образования магматических Норильских Cu-Ni руд под давлением.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S, кристаллизация расплава.

Состав продуктов кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S соответствует составам Cu-Fe руд Норильских магматических месторождений. Результаты большинства имеющихся в литературе экспериментальных исследований системы Cu-Fe-S согласуются с данными [Yund, Kullerud, 1966; Cabri, 1973] о кристаллизации соответствующих сульфидных расплавов при 1100-850 °С и последующей кристаллизации халькопиритового (промежуточного) твердого раствора (Cu,Fe)S до комнатной температуры. Необходимость исследования продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплава под давлением связана с тем, что некоторые данные о составе и структуре основных порообразующих минералов отличаются от соответствующих экспериментальных данных и не укладываются в рамки магматической модели их кристаллизации в условиях нормального давления. Свидетельством возможной кристаллизации Cu-Fe-S расплава под давлением является характерный для большинства норильских руд кубанит CuFe₂S₃, который характеризуется ромбической структурой (в отличие от кубического изокубанита CuFe₂S₃), и по обобщенным данным [Ненашева, Кравченко, 2014] является минералом высокого давления.

В настоящей работе исследованы образцы системы Cu-Fe-S с содержанием серы, характерным для основных рудообразующих минералов: 50 и 47 ат.% S, и соотношением Cu/Fe = 1. Синтез проводился методом закаливания расплава от 1100 °С и от 1100 °С и 50 кбар до комнатной температуры. После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии, рентгенографии и микронзондовым анализом. При изложении результатов для синтетических фаз использованы общепринятые названия их минеральных аналогов и общее обозначение (cb) для изокубанита и кубанита.

Результаты представлены на рисунках 1, 2 и в таблице. На рисунке 1 показаны фазовые ассоциации центральной части системы Cu-Fe-S при комнатной температуре, синтезированные из расплава при нормальном давлении [Кравченко, 2011], [Кравченко, Ненашева, 2012]. Черными кружками на рисунке 1 показаны исходные составы синтезированных в настоящей работе образцов и идеализированный состав новой фазы Fe₄CuS₅ (x). Во всех фазовых ассоциациях, показанных на рисунке 1, был синтезирован изокубанит CuFe₂S₃ (кубический fcc, в отличие от кубанита CuFe₂S₃, который характеризуется ромбической структурой и характерен для большинства Норильских руд). Все показанные на рисунке 1 фазовые ассоциации с изокубанитом соответствуют составам Норильских руд с кубанитом, за исключением изокубанит-халькопиритовых твердых растворов [Дистлер и др, 1996] и ассоциаций с кубическим рс хейкокитом Cu₄Fe₃S₈ (hc, рис.1), который не был обнаружен в Норильском рудном поле. Вместе с тем в Норильских рудах составы кубанита и ассоциирующего с ним халькопирита близки соответствующим стехиометрическим составам, а в синтетических

образцах, полученных при атмосферном давлении, изокубанит и халькопирит характеризуются переменным содержанием металлов.

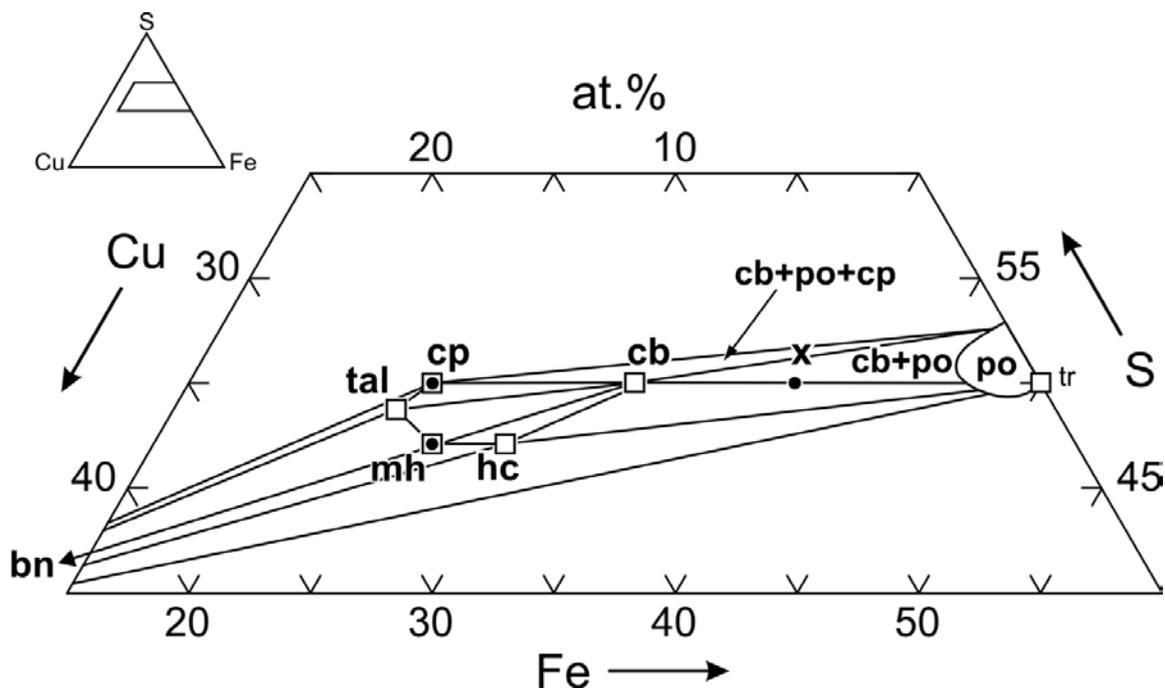


Рис. 1. Схема фазовых соотношений центральной части системы Cu-Fe-S: при комнатной температуре (Кравченко, 2011; Кравченко, Ненашева, 2012). □ — Стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 (cp), изокубанита CuFe_2S_3 (cb), троилита FeS , талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal), моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (mh), хейкокита $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ (hc). bn — борнит Cu_5FeS_4 , po — область пирротинового твердого раствора. • — Исходные составы образцов синтезированных под давлением: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1, и состав синтезированной в них новой фазы Fe_4CuS_5 (x).

В таблице представлены составы образцов, синтезированных из расплава при нормальном давлении и при давлении 50 кбар.

Таблица. Микронзондовые анализы образцов, синтезированных при нормальном давлении (1 и 2) и при давлении 50 кбар (1P, 2P)

№ обр	фазы	мас. %				ат. %		
		Cu	Fe	S	Σ мас.%	Cu	Fe	S
1	cp	33.44	31.96	34.53	99.93	24.19	26.30	49.51
	cb	26.47	38.95	34.28	99.70	19.08	31.95	48.97
2	bn	65.34	10.47	24.48	100.29	52.01	9.43	38.56
	mh	36.15	31.04	32.42	99.61	26.63	26.02	47.35
1P,	bn	66.98	10.28	23.68	100.94	53.32	9.31	37.37
2P	x	11.57	49.60	37.87	99.04	8.32	39.32	52.36

cp — халькопирит CuFeS_2 , cb — изокубанит CuFe_2S_3 , bn — борнит Cu_5FeS_4 , mh — моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, x — новая фаза Fe_4CuS_5 .

При нормальном давлении в образце 1 с исходным содержанием серы 50 ат.% кристаллизуются халькопирит CuFeS_2 с обогащенным медью ($\text{Cu/Fe} > 0.5$) изокубанитом CuFe_2S_3 , а в образце 2 с исходным содержанием серы 47 ат.% — моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и борнит Cu_5FeS_4 . В этих же образцах, выдержанных при 1100 °C и 50 кбар (1P и 2P, табл.), были синтезированы борнит Cu_5FeS_4 , такого же состава, как и в образце 2, и новая фаза Fe_4CuS_5 (x) (рис. 2).

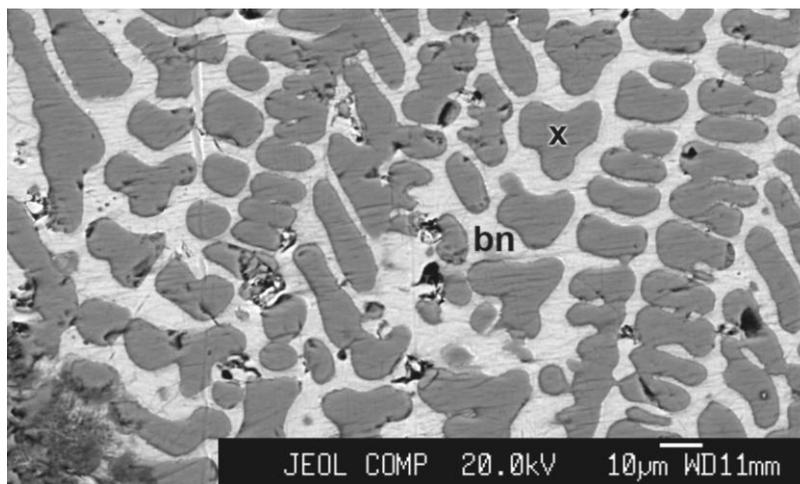


Рис. 2. Состав продуктов кристаллизации Cu-Fe S расплавов: 50 ат.% S и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1, выдержанных при 1100 °C и 50 кбар. x — новая фаза Fe_4CuS_5 , bn — борнит Cu_5FeS_4 .

Состав новой фазы является промежуточным между составами изокубанита и пирротина Fe_{1-x}S . (рис. 1). При нормальном давлении из расплава состава новой фазы, кристаллизуются обогащенный железом ($\text{Cu}/\text{Fe} < 0.5$) изокубанит CuFe_2S_3 и пирротин. При высоком давлении состав исследованных образцов соответствует не показанному на рисунке 1 фазовому равновесию борнит Cu_5FeS_4 — новая фаза x. Это равновесие противоречит равновесию халькопирит – кубанит – пирротин, но согласуется с равновесием борнит – моихукит – кубанит при одновременной кристаллизации пирротина кубанита и халькопирита ($\text{po} + \text{cb} + \text{cp}$). Вместе с пентландитом $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$, который по составу является никелистым аналогом моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, ассоциация пирротин + кубанит + халькопирит является главной минеральной ассоциацией Норильских месторождений. Таким образом, состав центральной части системы Cu-Fe-S при температуре 1100 °C и давлении 50 кбар вместе с данными, о кубаните как о высокобарическом полиморфне изокубанита [Ненашева, Кравченко, 2014], свидетельствует о возможности кристаллизации Норильских Cu-Ni руд под давлением. Полученные результаты подтверждаются находками включений Cu-фазы (состав которой близок составу синтезированной в настоящей работе фазы x) в ассоциации с пентландитом и с твердым раствором M_{SSNi} в алмазе и в гранатах из кимберлитовой трубки Мир [Гаранин и др., 1988].

Литература

- Гаранин В.К., Крот А.Н., Кудрявцева Г.П. 1988. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов. Часть II. Из-во МГУ. 175 с.
- Дистлер, В.В., Э. А. Кулагов, С.Ф. Служеникин, И.П. Лапутина. 1996. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения. *Геология рудных месторождений*. Т. 38. № 1. С. 41–53.
- Кравченко Т.А. 2011. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора. *Новые данные о минералах*. М.: ЭКОСТ. Вып. 46. С. 86 – 92.
- Кравченко Т.А., С.Н Ненашева, Е.Н. Нигматулина. 2012. Новые данные о составе фаз в центральной части системы Cu-Fe-S. *Новые данные о минералах*. М.: ЭКОСТ. Вып. 47. С. 83 – 89.
- Кравченко Т.А., С.Н Ненашева. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения CuFe_2S_3 . 2014. *ЗВМО*. № 5. С. 84-97.
- Cabri L.J. 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System. *Economic Geology*. V. 68. P. 443 – 454.
- Yund, R. A., Kullerud G. 1966. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Jour. Petrology*. V. 7. P. 454-488.

Experimental study of the composition of the Cu-Fe-S system's central part at 1100 °C and 50 kbar

T.A. Kravchenko¹, S.N. Nenasheva²

¹*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk*

²*A.E. Phersman Mineral Museum RAS, Moscow*

Abstract. A new phase of Fe_4CuS_5 (at%: Fe — 39.32, Cu — 8.32, S — 52.36) and bornite Cu_5FeS_4 (at%: Fe — 9.31, Cu — 53.32, S — 37.37) have been synthesized by melt cooling of the Cu-Fe-S system's central part: 50 and 47 at% S, Cu/Fe = 1 from 1100 °C and 50 kbar. The melts crystallization products of the same compositions cooled from 1100 °C to room temperature under normal pressure are: chalcopyrite CuFeS_2 with isocubanite CuFe_2S_3 (cubic fcc, unlike the orthorhombic cubanite CuFe_2S_3) for the composition of 50 at% S, Cu/Fe = 1 and bornite with mooihoekite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ for the composition of 47 at% S, Cu/Fe = 1. The obtained results as well as information about cubanite known as a high-pressure mineral demonstrate the formation possibility of the magmatic Norilsk Cu-Ni ores deposits under pressure.

Keywords: Cu-Fe-S system, crystallization of the melt.

Сведения об авторах

Кравченко Татьяна Александровна, к. г.-м. н., н. с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, проспект Ак. Коптюга, 3; тел.: 8-913-738-94-88, takravch@mail.ru.

Ненашева Светлана Николаевна, к. г.-м. н., с. н. с., Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 18, корпус 2, тел.: 8-905-729-79-49, nenashevasn@mail.ru.

УДК 546.185

Синтез и изучение La-содержащих цирконийфосфатов лангбейнитового типа в гидротермальных условиях

К.В. Мартынов¹, Г.М. Ахмеджанова², А.Н. Некрасов², А.Р. Котельников²

¹Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Аннотация. В гидротермальных условиях при температуре 200°C и автоклавном давлении 1.55 МПа синтезированы цирконийфосфаты структурного типа лангбейнита: $(^{XII}MI)(^{IX}M2)_3\{(^{VI}L1)(^{VI}L2)(^{IV}PO_4)_3\}$, кубическая ячейка, пространственная группа $P2_13$, $Z=4$, содержащие щелочные металлы ($Me=Na, K, Cs$) и La в качестве катионов-компенсаторов заряда каркаса. Показано, что La распределялся между каркасными (L) и внекаркасными (M) структурными позициями в соотношении 1:2/3. Определены коэффициенты распределения компонентов между цирконийфосфатными лангбейнитами и нитратными водными растворами. Установлено, что для пар щелочных металлов коэффициенты распределения уменьшаются в ряду $Kd_{Na/Cs} \geq Kd_{Na/K} > Kd_{K/Cs} \geq 1$, а в парах Me/La – в ряду $Kd_{Na/La} > Kd_{K/La} \geq Kd_{Cs/La} > 1$, что соответствует уменьшению разницы эффективных ионных радиусов катионных пар.

Ключевые слова: цирконийфосфаты, структурный тип лангбейнита, изоморфные замещения, гидротермальный синтез, катионный обмен, коэффициент распределения.

Ранее мы сообщали о результатах синтеза и изучения свойств цирконийфосфатов структурного типа коснарита, как потенциального матричного материала для иммобилизации радионуклидов [Мартынов, 2014₁]. Другим типом структуры, в котором могут кристаллизоваться сложные ортофосфаты, является структура лангбейнита. Минерал лангбейнит относится к классу сульфатов – $K_2Mg_2(SO_4)_3$ и кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $P2_13$, $Z=4$). Как и у коснарита, основной каркаса лангбейнитовой структуры служат элементы, состоящие из двух октаэдров LO_6 соединенные через вершинные атомы кислорода тремя тетраэдрами TO_4 . Группы $[L_2(TO_4)_3]^{n-}$ образуют трехмерный каркас с зарядом n -, при этом в отличие от коснарита колонки октаэдров LO_6 ориентированы не вдоль оси третьего порядка c , а вдоль четырех непересекающихся направлений параллельных пространственным диагоналям куба (рис. 1). Другим отличием от коснарита является наличие в лангбейните двух чередующихся неэквивалентных октаэдрических позиций, которые занимают, обычно, два разных катиона [Орлова, 2005].

Кристаллохимическую формулу ортофосфатов изоструктурных лангбейниту можно представить как



где ^{VI}L – октаэдрически координированные катионы с зарядом $n = +2 - +5$: Mg, Co, Ni, Al, Fe, Cr, Ti^{3+} , Rh, PЗЭ, Ti^{4+} , Zr, Nb и др. Полости каркаса ^{XII}MI и $^{IX}M2$ могут быть частично вакантны (\square) или заняты катионами с зарядом $n = +1 - +3$, например: Na, K, Cs, NH_4 , Sr, Ba, PЗЭ и др. Изоморфные замещения в лангбейнитовой структуре осуществляются в основном по тому же принципу, что и в коснаритах [Мартынов, 2014₂], но есть и отличия. Каркас лангбейнита, как правило, имеет больший заряд, чем каркас коснарита. «Нормой» для этих структур являются заряды каркаса -2 и -1 соответственно. При изоморфных замещениях каркасообразующих катионов они могут уменьшаться вплоть до -1 и 0, или увеличиваться до -4 и -3. Этот факт определяет более полное заполнение внекаркасных позиций в лангбейните, которых также две, как и у коснарита. Отсутствие либо небольшое количество вакансий в лангбейните диктует более жесткие условия для изоморфных замещений. Для сохранения структуры становится обязательным соблюдение разницы эффективных ионных радиусов каркасообразующих и внекаркасных катионов в диапазоне 0.56-1.11 Å [Орлова, 2011]. Размеры полостей структуры лангбейнита больше, чем у коснарита, что коррелирует с более высокими координационными числами катионов в позициях $M1$ и $M2$ лангбейнита: 12 и 9 соответственно. Следовательно,

формально их легче могут занимать более крупные катионы, например цезий или РЗЭ. Однако, окна, соединяющие структурные полости в лангбейните намного меньше, чем в коснарите. Это объясняет более низкую электропроводность фосфатов одновалентных элементов со структурой лангбейнита по сравнению с соединениями NaSiCon имеющими коснаритовую структуру [Isasi, 2000].

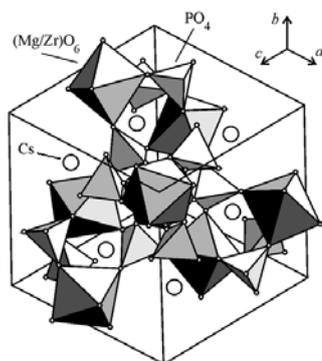


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с лангбейнитовой ячейкой по данным [Орлова, 2005].

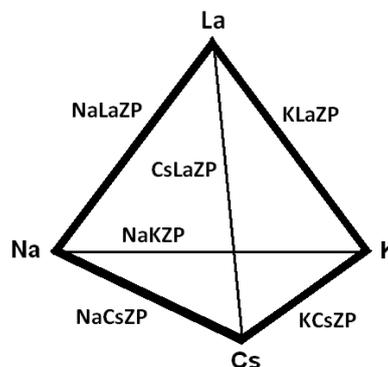


Рис. 2. Экспериментально изученные (жирные линии) и рассчитанные (тонкие линии) сечения Na-K-Cs-La-цирконийфосфатов.

Отмеченные специфические особенности лангбейнитовой структуры теоретически должны ограничивать для ее носителей способность к изоморфным замещениям, особенно посредством катионного обмена. Цель нашей работы заключалась в экспериментальной проверке того, насколько существенны эти ограничения, и в какой мере можно использовать изоморфизм цирконийфосфатов с лангбейнитовой структурой для иммобилизации радионуклидов. Для этого гидротермальным методом были синтезированы цирконийфосфаты лангбейнитового типа содержащие щелочные металлы ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и La в качестве катионов-компенсаторов заряда каркаса и определены коэффициенты распределения компонентов между кристаллическими фазами и нитратными водными растворами. Гидротермальные эксперименты проводили при температуре 200°C и автоклавном давлении 1.55 МПа. Методики синтеза лангбейнитовых цирконийфосфатов, изучения катионообменных равновесий (распределения компонентов) с водными растворами и исследования продуктов опытов были аналогичны тем, которые мы использовали для коснарита [Мартынов, 2014₁]. Отличие при подготовке исходных ксерогелей заключалось в том, что золь перед упариванием нейтрализовали 25% аммиачной водой до значения $\text{pH}=7-8$. Для катионообменных опытов использовали смеси 1 моль/л азотнокислых растворов щелочных металлов и 0.33 моль/л раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Содержание элементов в закалочных растворах после опытов определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer Elan-6100) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer Optima-4300 DV), а содержание щелочных металлов – также атомно-эмиссионной спектрометрии с пламенной атомизацией (КОРТЭК КВАНТ-2А).

Распределение компонентов изучали в крайних бинарных сечениях четырехкомпонентной системы Na-K-Cs-La (рис. 2). В тексте и на рисунках сечения и соответствующие им твердые растворы обозначены символами, где первые два химических элемента означают пару внекаркасных катионов. Для изовалентных сечений межфазовое распределение катионов описывается аналогично обмену водных растворов с коснаритом [Мартынов, 2014₁]. Для гетеровалентных сечений Me/La катионный обмен внекаркасными компонентами дополняется замещением части Zr на La в позиции L каркаса. Для того чтобы понять, как распределяется между структурными позициями La, занимающий позицию M совместно со щелочными катионами, а позицию L – совместно с Zr, необходимо проанализировать соотношение содержаний этих элементов в синтезированных лангбейнитах (рис. 3). Предельное содержание La близко к $1\frac{2}{3}$ ф.е. При этом происходит замещение 1 ф.е. Na и 1 ф.е. Zr. Постепенное изменение содержания La и замещаемых им Na и Zr свидетельствует о неупорядоченном характере распределения катионов (La/Me, La/Zr) в пределах одной позиции.

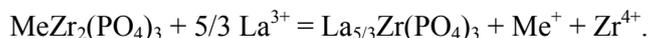
Такое соотношение катионов при замещении хорошо описывается бинарным твердым раствором



где $X=0-1$, и суммой реакций катионного обмена и замещения:



или в терминах химических реакций:



Мольные доли La в твердой фазе (X_{ss}) и водном растворе (X_{fl}) выражаются как

$$X_{ss/fl} = 3 \cdot [\text{La}] / (3 \cdot [\text{La}] + 5 \cdot [\text{Me}]),$$

где $[\text{La}]$ и $[\text{Me}]$ – атомные концентрации лантана и щелочного металла в соответствующей фазе. Коэффициенты межфазового распределения определяются как

$$Kd = [X_{ss} \cdot (1 - X_{fl})] / [(1 - X_{ss}) \cdot (X_{fl})^{5/3}].$$

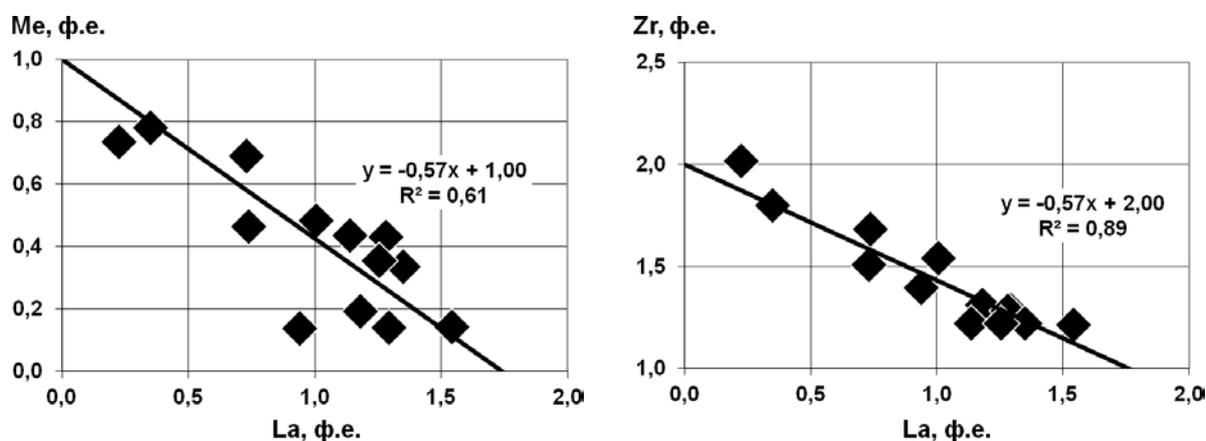


Рис. 3. Содержание элементов в синтезированных (Na,K)-La-цирконийфосфатных лангбейнитах по результатам РСМА (СЭМ Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight); ф.е. – формульные единицы.

Экспериментальные данные были получены для двух изовалентных (NaCsZP и KCsZP) и двух гетеровалентных (NaLaZP и KLaZP) сечений (рис. 4). Для обработки экспериментальных данных был применен метод анализа зависимости $\ln Kd$ от составов сосуществующих фаз описанный в [Мартынов, 2014₁]. Для расчета термодинамических параметров смешения твердых растворов использовали соотношения:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot (2C_0 + C_1)/2 \text{ и } W = R \cdot T \cdot C_1/2,$$

где C_0 и C_1 – коэффициенты полинома

$$\ln Kd = C_0 + C_1 \cdot X,$$

W – параметр модели смешения, ΔG^0 – свободная энергия Гиббса (изотермо-изобарический потенциал) соответствующей реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в К. Для сложных гетеровалентных реакций обмена и замещения в парах Me/La параметр ΔG^0 носит формальный характер, так как запись суммы этих реакций сама по себе формализована. Его значения приводятся для понимания направления смещения результирующих равновесий, описывающих межфазовое распределение компонентов. Коэффициенты полиномов для зависимостей $\ln Kd$ от состава твердых фаз, определяли из экспериментальных данных методом линейной регрессии. Значения найденных термодинамических параметров представлены в табл. 1, а кривые аппроксимирующие экспериментальные данные – на рис. 4.

Термодинамические параметры для сечений, не изучавшихся экспериментально (NaKZP и CsLaZP), рассчитывали исходя из соотношений:

$$\ln Kd_{NaKZP} = \ln Kd_{NaCsZP} - \ln Kd_{KCsZP},$$

$$\ln Kd_{NaKZP} = \ln Kd_{NaLaZP} - \ln Kd_{KLaZP},$$

$$\ln Kd_{CsLaZP} = \ln Kd_{NaLaZP} - \ln Kd_{NaCsZP},$$

$$\ln Kd_{CsLaZP} = \ln Kd_{KLaZP} - \ln Kd_{KCsZP}.$$

По каждой паре уравнений полученные значения усредняли. Результаты этих расчетов также приведены в табл. 1, а расчетные кривые межфазового распределения катионов и зависимости $\ln Kd$ от составов лангбейнита показаны на рис. 4.

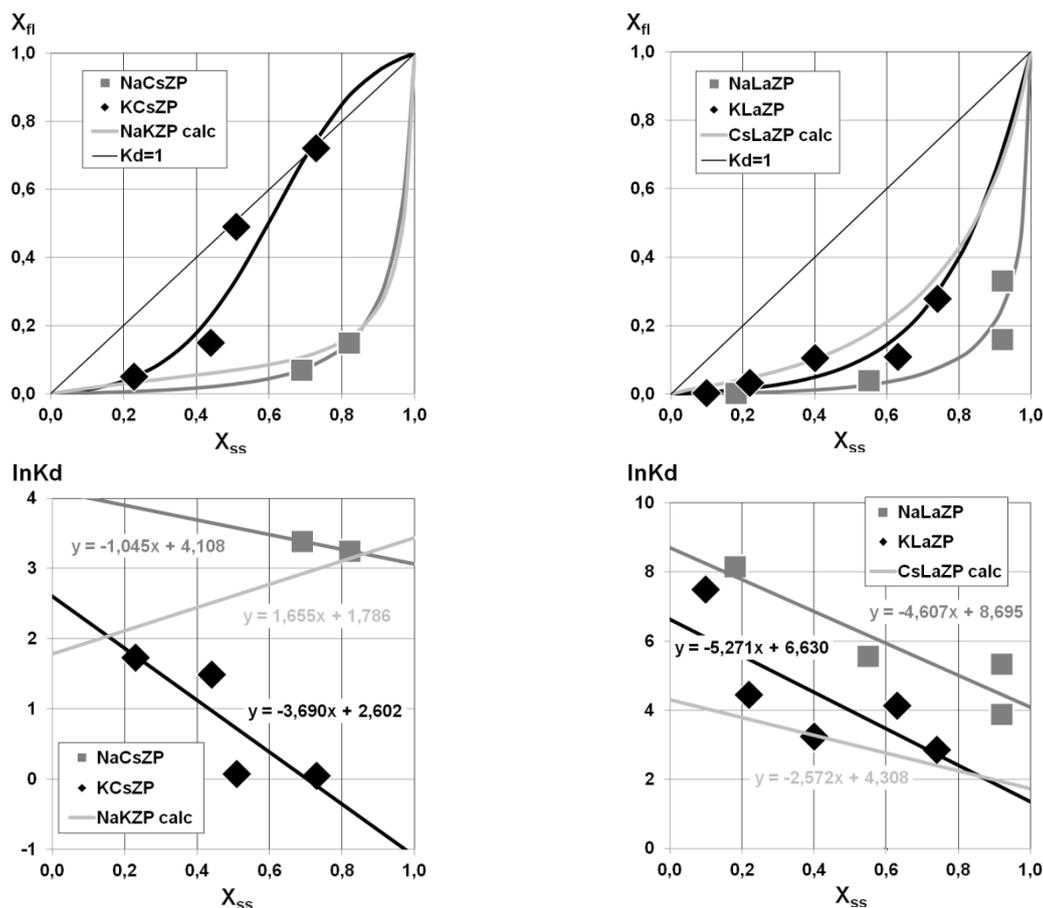


Рис. 4. Диаграммы межфазового распределения (вверху) и зависимости $\ln Kd$ от состава твердых растворов (внизу) для распределения элементов между цирконийфосфатами структурного типа лангбейнита и 0.33-1М нитратными водными растворами при температуре 200°C. Символы – экспериментальные, линии – аппроксимирующие и расчетные данные.

Таблица 1. Значения свободной энергии Гиббса реакций обмена и замещения и параметры модели энергии смешения твердых растворов цирконийфосфатов лангбейнитовой структуры при температуре 200°C. * – сечения, изученные экспериментально

Сечение	NaCsZP*	KCsZP*	NaKZP	NaLaZP*	KLaZP*	CsLaZP
ΔG^0 , кДж/моль	-14.11	-2.98	-10.28	-25.14	-15.71	-11.89
W, кДж/моль	-2.06	-7.26	3.26	-9.06	-10.37	-5.06

Из анализа рассчитанных термодинамических параметров (табл. 1) следуют два вывода. Во-первых, отрицательные значения величин ΔG^0 свидетельствуют о смещении равновесий во всех бинарных сечениях изученной системы в сторону обогащения твердой фазы более тяжелым катионом по сравнению с водным раствором ($Kd > 1$). Во-вторых, судя по параметрам

модели смешения, все твердые растворы, кроме NaKZP, имеют отрицательное отклонение от идеальности, то есть проявляют высокую устойчивость к распаду и фазовым переходам. Твердый раствор NaKZP, несмотря на положительное отклонение от идеальности, при температуре 200°C также сохраняет отрицательные значения свободной энергии смешения и устойчивость во всем диапазоне составов. Наши эксперименты показали, что, несмотря на особенности лангбейнитовой структуры, ограничивающие для ее носителей способность к изоморфным замещениям, на практике даже при гетеровалентных замещениях в цирконийфосфатах, принципиальных препятствий не наблюдалось. Вероятно, это объясняется тем, что такие замещения происходили не в результате катионного обмена, а в результате перекристаллизации твердых фаз, сопровождавшейся перераспределением катионов между каркасными и внекаркасными позициями. Более жестко детерминированная структура лангбейнитовых цирконийфосфатов приводит к тому, что для них более явно, чем для коснаритовых аналогов, выражены связи величин K_d с кристаллохимическими параметрами, в частности, с разницей эффективных ионных радиусов катионов в обменных парах. Ряд понижения K_d для пар щелочных металлов: $K_{d_{Na/Cs}} \geq K_{d_{Na/K}} > K_{d_{K/Cs}} \geq 1$ и для пар Me/La: $K_{d_{Na/La}} > K_{d_{K/La}} \geq K_{d_{Cs/La}} > 1$, строго соответствует уменьшению этой разницы.

Как и предполагалось, исходя из размеров внекаркасных полостей, лангбейнитовые цирконийфосфаты имеют склонность к извлечению крупных катионов из водных растворов, в рассматриваемом случае – это катионы Cs^+ и La^{3+} . Это свойство может быть использовано для селективного извлечения этих нуклидов на фоне Na. Для характеристики степени извлечения обычно используют коэффициент разделения (α), который равен отношению коэффициентов распределения в двух однокомпонентных системах с катионами N и M:

$$\alpha^{N/M} = [N_{ss}]/[N_n] \times [M_n]/[M_{ss}].$$

Для двухкомпонентной системы с изовалентными катионами (щелочными металлами) это соотношение можно записать в виде:

$$\alpha^{Me2/Me1} = X_{ss}^{Me2}/X_n^{Me2} \times (1-X_n^{Me2})/(1-X_{ss}^{Me2}) = K_d.$$

Для гетеровалентного катионного обмена с замещением в парах Me/La оно преобразуется в следующее:

$$\alpha^{La/Me} = X_{ss}^{La}/X_n^{La} \times (1-X_n^{La})/(1-X_{ss}^{La}) = K_d \times (X_n^{La})^{2/3}.$$

В соответствии с этими определениями и полученными экспериментальными результатами лангбейнитовые цирконийфосфаты могут извлекать Cs из Na-Cs водных растворов в диапазоне составов $X_n^{Cs}=0.02-0.04$ в твердую фазу, имеющую $X_{ss}^{Cs}=0.4-0.6$ с коэффициентом разделения $\alpha^{Cs/Na}=40-32$, и La – из Na-La водных растворов в диапазоне составов $X_n^{La}=0.01-0.03$ в твердую фазу, имеющую $X_{ss}^{La}=0.4-0.6$ с коэффициентом разделения $\alpha^{La/Na}=52-41$. Такие коэффициенты разделения и содержания извлекаемых элементов в сорбентах недостаточны для эффективной химической технологии разделения, но вполне приемлемы для извлечения радионуклидов с целью их иммобилизации в кристаллические матричные материалы.

Таким образом, полученные результаты показали, что цирконийфосфаты лангбейнитового типа могут быть использованы для извлечения элементов РАО, особенно крупных катионов, из водных растворов, и их иммобилизации в форме изоморфных компонентов кристаллической матрицы.

Литература

- Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р. и др. 2014₁. Влияние замещения фосфора на кремний в коснарите на его кристаллохимические и катионообменные свойства. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 4. С. 460-465.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Martynov01_rus.pdf
- Орлова А.И., Орлова В.А., Бескровный А.И. и др. 2005. Синтез и структурное исследование фосфатов $K_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ со структурой минерала лангбейнита. *Кристаллография*. Т. 50. № 5. С. 820-826.
- Мартынов К.В., Лапицкая Т.С., Тананаев И.Г. 2014₂. Влияние гетеровалентных замещений на параметры и объем кристаллической ячейки синтетических аналогов коснарита.

- Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014.* Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. С. 111-113.
- Орлова А.И., Корытцева А.К., Логинова Е.Е. 2011. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов. *Радиохимия*. Т. 53. № 1. С. 48-57.
- Isasi J., Daidouh A. 2000. Synthesis, structure and conductivity study of new monovalent phosphates with the langbeinite structure. *Solid State Ionics*. Vol. 133. P. 303–313.

Synthesis and studying of La-containing langbeinite-type zirconium phosphates under hydrothermal conditions

K.V. Martynov¹, G.M. Akhmedjanova², A.N. Nekrasov², A.R. Kotelnikov²
¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow*
²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

Abstract. The zirconium phosphates of langbeinite structural type: $(^{XII}MI)(^{IX}M2)_3\{(^{VI}L1)(^{VI}L2)(^{IV}PO_4)_3\}$, cubic cell, space group $P2_13$, $Z=4$, containing alkaline metals ($Me=Na, K, Cs$) and La as charge-compensating cations, were synthesized under hydrothermal conditions at a temperature 200°C and autoclave pressure of 1.55 MPa. It was shown that La was distributed between frame (L) and extra frame (M) structural positions in the ratio 1:2/3. The distribution coefficients of the components between zirconium phosphate langbeinites and nitrate water solutions were defined. It was established that for couples of alkaline metals the distribution coefficients decrease among $Kd_{Na/Cs} \geq Kd_{Na/K} > Kd_{K/Cs} \geq 1$, and for Me/La couples – among $Kd_{Na/Cs} \geq Kd_{Na/K} > Kd_{K/Cs} \geq 1$. It corresponds to reduction of an effective ionic radii difference of the cationic couples.

Keywords: zirconium phosphates, langbeinite structural type, isomorphic replacements, hydrothermal synthesis, cationic exchange, distribution coefficient.

Сведения об авторах

Мартынов Константин Валентинович; канд. геол.-мин. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 335 20 30; mark0s@mail.ru

Ахмеджанова Галина Мамаджановна; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; akhm@iem.ac.ru

Некрасов Алексей Николаевич; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 54 45; alex@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович; док. геол.-мин. наук; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; kotelnik@iem.ac.ru

УДК 550.42.

Экспериментальное исследование твердых растворов ряда $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{AlF}_6$ при температуре 800°C и давлении $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар

Т.И.Щекина¹, Т.А.Куманина¹, Е.Н.Граменицкий¹, А.Р.Котельников²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. В модельной гранитной системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--F--H}_2\text{O}$ при 800°C , 1 кбар был получен весь ряд составов фаз от Na_3AlF_6 до K_3AlF_6 , равновесных с алюмосиликатным расплавом. В то же время в природе встречены только два минерала этого ряда – чисто натриевый криолит Na_3AlF_6 и калиево-натриевый эльпасолит K_2NaAlF_6 . Для изучения причин этого различия, а также свойств соединений серии $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{AlF}_6$ были проведены опыты по их синтезу в гидротермальных условиях при 800°C , 1 кбар. Полученные фазы представляют непрерывный ряд составов от криолита до эльпасолита. В интервале составов от эльпасолита до фазы K_3AlF_6 в ряду твердых растворов намечается разрыв смесимости.

Ключевые слова: криолит, эльпасолит, твердый раствор, криолитоподобные фазы, расплав.

При высоких концентрациях фтора в модельной гранитной системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--F--H}_2\text{O}$ происходит кристаллизация высокофтористых минералов, одним из которых является криолит [Граменицкий и др., 2005]. В условиях 800°C , $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар при различных соотношениях K/Na в системе был получен практически весь ряд составов криолитоподобных фаз от Na_3AlF_6 до K_3AlF_6 , равновесных с алюмосиликатным расплавом. В этом ряду наблюдалась четкая обратная корреляция содержания калия и натрия. Составы (отношение Na/K) этой фазы и сосуществующего расплава находятся в закономерном соответствии: натрий накапливается в твердом растворе криолита, а калий – в алюмосиликатном расплаве. Как правило, кристаллы криолитоподобных фаз, кристаллизовавшихся в расплаве, были представлены округлыми или овальными выделениями размером от 5 до 30 микрон, однородными по составу. Лишь в некоторых опытах в этих кристаллах наблюдались решетчатые структуры, которые трактовались как признаки распада твердого раствора K--Na -криолита. В редких случаях удавалось оценить состав ламелей, отличавшихся соотношением Na/K . В то же время в природе встречены только два минерала этого ряда – чисто натриевый криолит Na_3AlF_6 и калиево-натриевый эльпасолит K_2NaAlF_6 . Вероятно, одна из причин несоответствия экспериментальных и природных данных кроется в недостаточной изученности криолита в гранитах. На широко известных месторождениях Ивигтут, Питинга, Улуг-Танзек и других в пределах гранитных массивов криолит встречается в виде вкрапленного и жильного минерала, а также слагает крупные тела, имеющие промышленное значение. Экспериментальные результаты [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011], указывают на возможность образования этих тел в природных условиях из щелочноалюмофторидного солевого расплава, равновесного с гранитным. Подобные расплавы обнаружены при изучении расплавных включений в редкометальных гранитах и щелочных породах. Эльпасолит является значительно более редким минералом по сравнению с криолитом. Он встречен в пегматитах кислых и щелочных пород, а также в составе расплавных включений в кварце и топазе [Пеков и др., 2007]. Калиевый аналог криолита K_3AlF_6 в природе не встречается, но синтезирован в сухих условиях при температурах от 100 до 400°C [King et al., 2011]. Сведений о твердых растворах K--Na криолитов (или K--Na гексафторидов, алюмофторидов) в литературе не обнаружено.

Необходимость разобраться в свойствах твердых растворов ряда $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{AlF}_6$ и объяснить противоречие экспериментальных и природных данных привело авторов к постановке серии экспериментов по синтезу алюмофторидов $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{AlF}_6$ с участием водного флюида, но в отсутствие алюмосиликатного расплава. Материал, полученный в

опытах по синтезу, находится в стадии исследования методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. В опытах с расплавами изучить свойства этих фаз не удалось из-за невозможности отделить кристаллы алюмофторидных фаз от расплава.

Полная смесимость в этом ряду алюмофторидов при комнатной температуре мало вероятна, поскольку фазы Na_3AlF_6 , NaK_2AlF_6 и K_3AlF_6 имеют различные структуры: криолит моноклинную, эльпасолит K_2NaAlF_6 - кубическую [Пеков и др., 2007], а фаза K_3AlF_6 - тетрагональную [King и др., 2011]. Однако при повышении температуры криолит и его калиевый аналог претерпевают фазовые переходы и приобретают кубическую сингонию: фаза Na_3AlF_6 при 560° , а фаза K_3AlF_6 при 400° . Этот факт позволяет предположить, что при температурах выше 560° возможна полная смесимость в ряду Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 .

Авторами были проведены опыты при 800° , $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар длительностью 5-7 суток в гидротермальных условиях с исходными смесями соединений Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 , заданными через 10 мол.%. При этом использовался реактив Na_3AlF_6 и фаза K_3AlF_6 , которая была предварительно специально синтезирована в ИЭМ РАН из реактивов KF и AlF_3 . В качестве жидкой фазы использовался 10% раствор KF . Соотношение навеска - раствор составляло 11:1. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в ИЭМ РАН. Анализ фаз производился с помощью микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионной приставкой «INCA-Energy 350» на кафедре петрологии МГУ и с помощью прибора Camscan MV-2300 в ИЭМ РАН.

Материал опытов был представлен обычно агрегатами сросшихся кристаллов овальной или изометричной формы, иногда с элементами огранки размером в длинном сечении от 10 до 800 мкм (рис.1 а, б). При содержании в исходной смеси 10-20 (мол%) K_3AlF_6 кристаллы выглядят однородными, при увеличении мольной доли K_3AlF_6 до 30% в них проявляются участки (рис.2 а), сложенные тонкими (не более 10 мкм) симплектитовыми сростками фаз двух оттенков серого цвета (в BSE), что мы трактуем как признаки распада твердого раствора при быстрой закалке образцов.

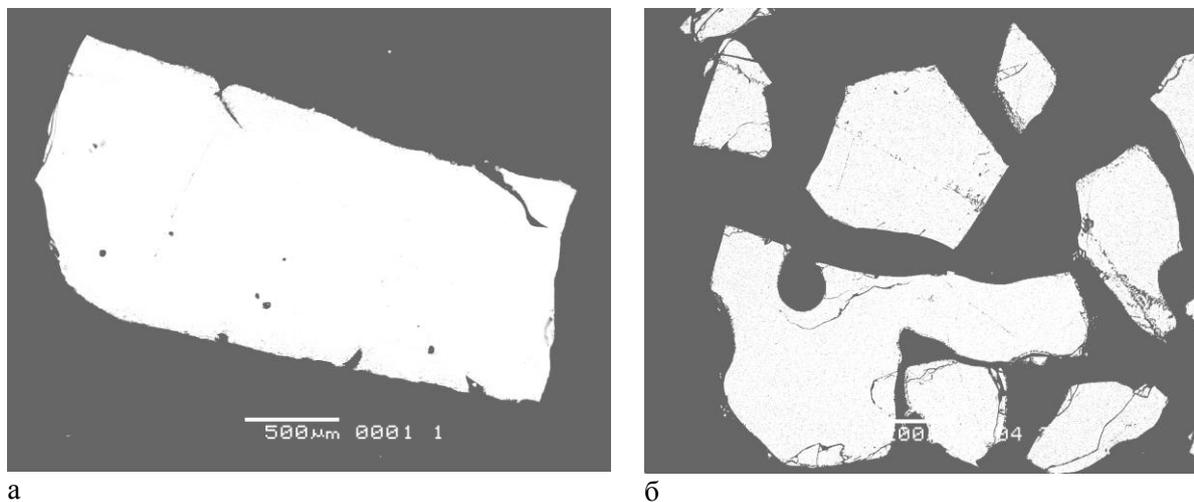


Рис. 1. Формы выделений криолитоподобных фаз в образцах твердого раствора Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 , содержащих: а – 10% K_3AlF_6 (обр.1) – общий вид агрегата сросшихся мелких кристаллов; б - 20% K_3AlF_6 (обр.2) – выделения с элементами огранки.

При содержании K_3AlF_6 около 70% в образце наблюдается образование отдельных кристаллов или их сростков, двух оттенков серого цвета (в BSE), но большего размера длиной до 100 мкм и шириной до 30 мкм. (рис.2 б).

В целом полученные фазы представляют широкий спектр составов между конечными членами ряда Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 . В них так же, как в экспериментах с алюмосиликатным расплавом, наблюдается непрерывное увеличение калиевого и уменьшение натриевого минала в синтезированных фазах, характеризующееся обратной корреляцией K и Na (рис.3).

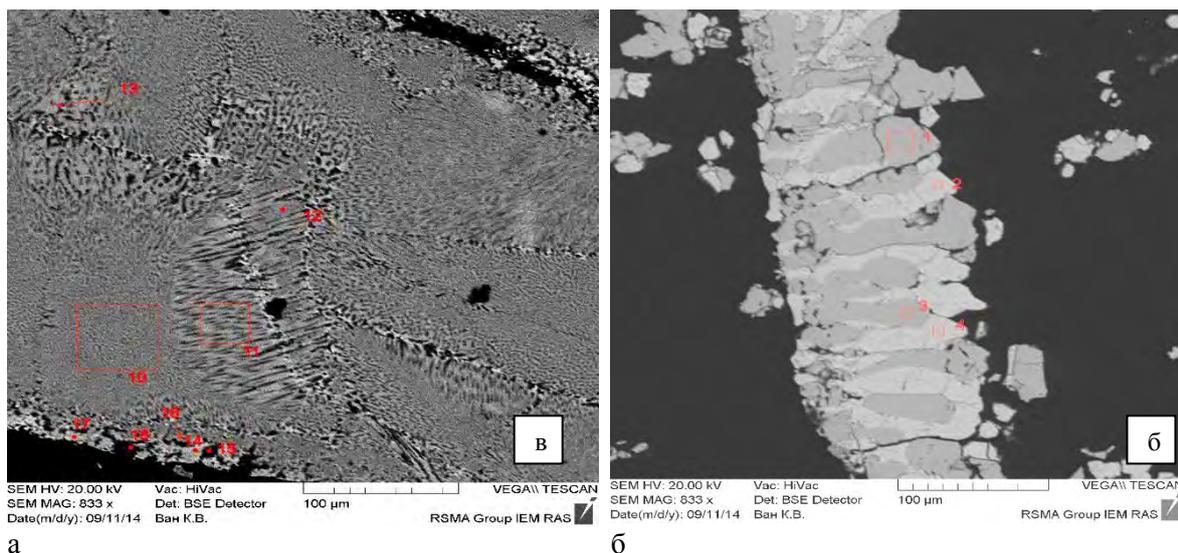


Рис. 2. Структуры распада твердого раствора $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$: а – закалочные структуры в области криолит–эльпасолит (обр.3); б - равновесный рост кристаллов с разным соотношением Na/K в области эльпасолит K_2NaAlF_6 – фаза K_3AlF_6 (обр.9).

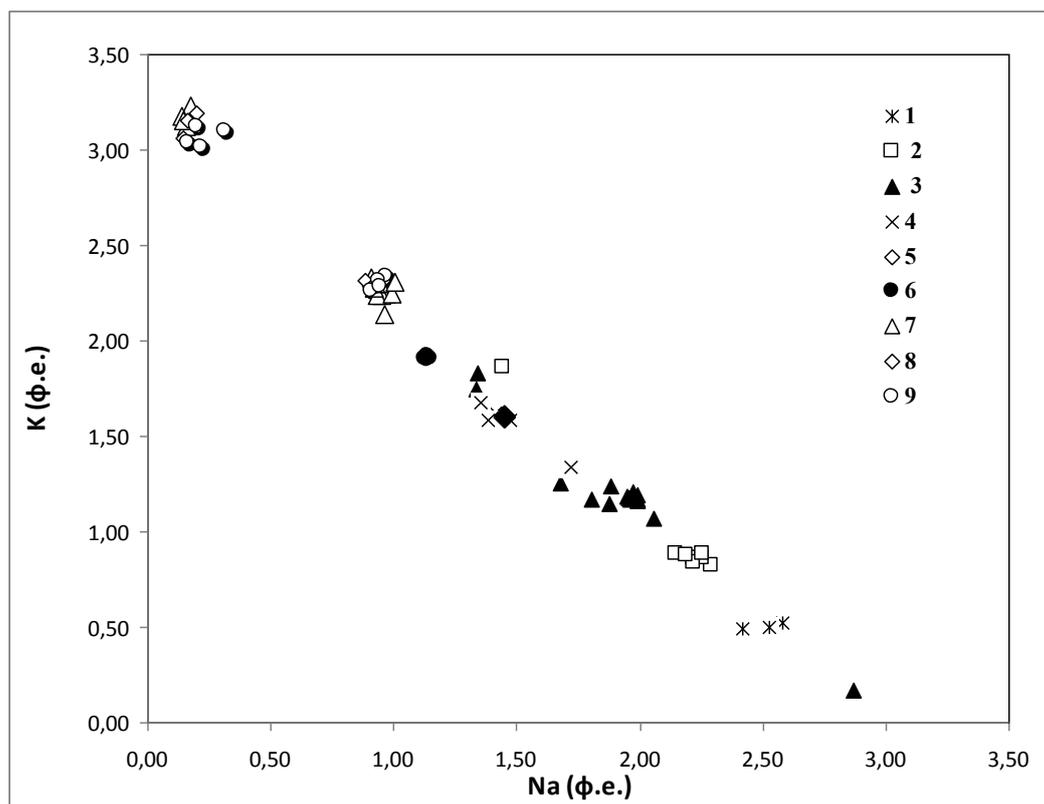


Рис. 3. Соотношение K и Na (в формульных единицах) в твердых растворах $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$ при 800° и $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар.

Такой характер твердого раствора можно считать проявлением полной смесимости. Однако в области содержаний калия от 2.14 ф.е. до 3 ф.е. наблюдается разрыв в составах фаз, устойчиво проявляющийся в трех опытах (7, 8, 9), что можно трактовать как разрыв смесимости твердого раствора. Конечные составы в предполагаемой области несмесимости близки к K_3AlF_6 и эльпасолиту K_2NaAlF_6 . Морфология фаз в опытах (рис.2 б) подтверждает это предположение. Фазы с большим и меньшим содержанием калиевого и натриевого минералов образуют достаточно крупные кристаллы, имеют постоянный состав и формировались,

вероятнее всего, в результате совместной кристаллизации в условиях опытов. Надо отметить, что в области более низких содержаний калиевого минала (обр. 2, 3, 4) среди кристаллов, составляющих большинство, были обнаружены единичные фазы с другим, большим или меньшим, отношением калия к натрию. В образце 3 были встречены мельчайшие вроски фаз такого рода, которые мы трактуем как следствие быстрой закалки опыта. Все эти сомнения авторы предполагают решить путем рентгенографических исследований и постановки контрольных опытов.

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. 2005. М.: ГЕОС. 186 с.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе. 2011. *Геохимия*. № 7. Сс. 713-728.
- Пеков И.В., Чуканов Н. В., Кононкова Н. Н., Зубкова Н.В., Рабаданов М.К., Пушаровский Д.Ю. Эльпасолит из ультраагпаитового пегматита в Хибинском массиве (Кольский полуостров). О симметрии эльпасолита. *Записки Российского минералогического общества*. 2007. Т.307. №6. Сс. 76-84.
- King, G., Abakumov, A.M., Woodward, P.M., Llobet, A., Tsirlin, A.A., Batuk, D., Antipov, E.V. The High-Temperature Polymorphs of K_3AlF_6 . 2011. *Inorganic Chemistry*. V. 50. No16. Pp. 7792-7801.

Experimental study of the solid solution series of Na_3AlF_6 – K_3AlF_6 at the temperature of 800° and pressure $P_{H_2O}=1$ kbar

T.I.Shchekina¹, T.A.Kumanina¹, E.N.Gramenitskiy¹, A.P.Kotelnikov²

¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow*

²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

Abstract. In model granite SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O - F - H_2O system at 800°, 1 kbar all number of phases compositions from Na_3AlF_6 to K_3AlF_6 were received. Its are in equilibrium with the aluminosilicate melts. At the same time only two minerals of this row – purely sodium cryolite Na_3AlF_6 and potassium-sodium elpasolite K_2NaAlF_6 , are found naturally. Experiments on their synthesis in hydrothermal conditions at 800°, 1 kbar were made for studying of this distinction reasons, and also of series compounds of Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 . properties. The phases received represent a continuous number of compositions from cryolite to elpasolite. The miscibility gap is evident in solid solutions in the range of compositions from the elpasolite to the phase K_3AlF_6 .

Keywords: cryolite, elpasolite, solid solution, cryolite similar phase, melt.

Сведения об авторах

Щекина Татьяна Игоревна; канд. геол.-мин. наук, ст. научн. сотр.; Геологический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, ГЗ; 8(495) 9392040; t-shchekina@mail.ru

Куманина Татьяна Алексеевна, магистрант, Геологический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, ГЗ; 8(495) 9392040; adrina@mail.ru

Граменицкий Евгений Николаевич; доктор геол.-мин. наук, профессор; Геологический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, ГЗ; 8(495) 9392040; engramen@geol.msu.ru

Котельников Алексей Рэдович, д.геол.-мин. наук; ст. научн. сотр.; Институт экспериментальной минералогии РАН. 142432, Московская область. Ногинский р-н, г.Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.4. kotelnik@iem.ac.ru

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

УДК 550.42

Некоторые особенности распределения треков VH-ядер галактических космических лучей в обычных хондритах

В.А. Алексеев, Г.В. Калинина, Т.А. Павлова

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

Аннотация. На основе систематики литературных и полученных в Лаборатории космохимии данных о распределении треков VH-ядер галактических космических лучей в обычных хондритах установлена тенденция уменьшения скорости образования треков с увеличением радиационного возраста метеоритов. Выделены две совокупности метеоритов, различающиеся скоростью образования треков, средним содержанием космогенного радионуклида ^{26}Al и представительностью хондритов разных химических групп. Найденные особенности распределения треков могут быть обусловлены различием средних размеров хондритов разных химических групп после их выделения из родительских тел.

Ключевые слова: треки, космические лучи, хондриты, радиационные возрасты.

ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками треков, наблюдаемых в метеоритах, являются ядра группы железа (VH-ядра, $23 < Z < 28$), распространенность которых в составе галактических (ГКЛ) и солнечных (СКЛ) космических лучей намного превышает распространенность более тяжелых элементов. При торможении этих ядер в метеоритных кристаллах образуются зоны радиационных микронарушений. С помощью соответствующего химического травления они могут быть увеличены до микронных размеров, т.е. до треков, видимых с помощью оптического микроскопа. Длина треков зависит от заряда и энергии тормозящихся ядер. В наиболее распространенных в каменных метеоритах силикатных минералах оливине и пироксене VH-ядра образуют треки, средняя длина которых составляет около 10 мкм [Fleischer et al., 1967].

Если вещество метеоритов не подвергалось воздействию высоких температур, при которых треки исчезают (отжигаются), то в его минералах можно обнаружить треки от облучения на разных стадиях радиационной истории метеоритов, например, на ранней реголитной стадии на поверхности родительских тел метеоритов [Caffee et al., 1987] и даже треки доаккреционного облучения [Кашкаров, 1988; Кашкаров, Устинова, 2000]. После выделения метеороида из родительского тела скорость образования треков сильно зависит от глубины залегания кристаллов, т.е. от их экранировки. Так, на глубине 40 см от поверхности метеороида скорость образования треков VH-ядер уменьшается на восемь порядков величины [Bhattacharya et al., 1973]. Это делает треки точнейшими индикаторами глубины залегания исследуемых образцов и позволяет оценивать доатмосферные размеры метеоритов и их абляцию при прохождении земной атмосферы [Bhandari et al., 1980; Алексеев, 2004]. Трековые данные, с привлечением результатов анализа содержания в метеоритах космогенных нуклидов и величины термолюминесценции, успешно используются при комплексных исследованиях свежесвыпавших метеоритов, позволяющих установить не только радиационную историю метеоритов, но и выполнить оценки распределения и вариаций космического излучения в гелиосфере (см., например, [Алексеев и др., 2001; 2008; 2012]).

Ранее, при анализе трековых данных около 160 метеоритов (по данным [Bhandari et al., 1980]), была найдена тенденция уменьшения средней скорости образования треков с увеличением радиационных возрастов метеоритов [Алексеев, 2001]. В данной работе выполнены аналогичные исследования с привлечением новых данных, как литературных, так и полученных в Лаборатории космохимии при проведении трековых исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика проводимых нами трековых исследований рассмотрена в работах [Алексеев и др., 2001; 2008; 2012]. Для измерения параметров треков использовались зерна оливина и пироксена (размерная фракция 50-200 мкм). Из 0.5-1 г. навески каждого из исследуемых образцов хондритов было выделено по несколько десятков зерен силикатов, пригодных для проведения трековых исследований. Отобранные вручную под бинокулой зерна оливина монтировались в эпоксидные таблетки, шлифовались и подвергались химическому травлению в многокомпонентном растворе WN при температуре 110⁰C [Krishnaswami et al., 1974], предназначенном для выявления треков, образованных VN-ядрами ГКЛ в оливине. Перед травлением исследуемые поверхности каждого кристалла просматривались под микроскопом, для того чтобы выявить и зафиксировать разного рода дислокации, дефекты и другие трекоподобные микронарушения структуры кристалла. Контроль и эффективность химического травления естественных треков в исследуемых зернах оливина осуществлялись путем регистрации искусственно наведенных треков от осколков деления источника ²⁵²Cf.

Мы проанализировали распределение средних значений скорости образования треков $D = \rho_{cp}/T$ в 45 обыкновенных хондритах в зависимости от их радиационного возраста T . Средние значения плотности треков (ρ_{cp}) определялись по формуле: $\rho_{cp} = N/S$, где N – полное число треков, сосчитанных на площади S всех исследованных зерен в данном метеорите. На рис. 1 в виде примера показано распределение по величине плотности треков микрокристаллов оливина из хондрита Tamdakht H5.

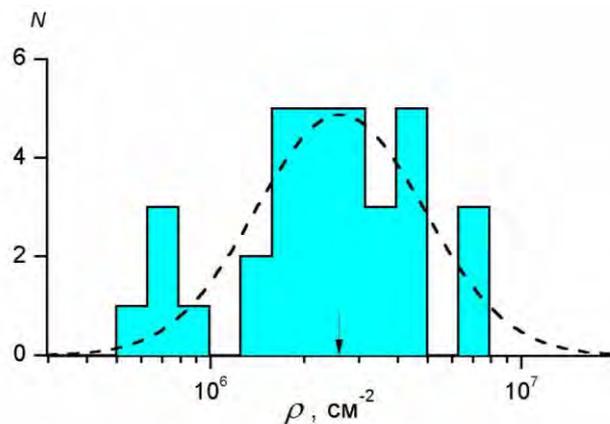


Рис. 1. Распределение по величине плотности треков (ρ) микрокристаллов оливина из хондрита Tamdakht H5. Данные аппроксимированы гауссовой кривой (пунктир). Стрелкой отмечено положение максимума.

В 34 кристаллах, выделенных из этого метеорита, на общей площади $6.56 \cdot 10^{-4}$ см² подсчитан 1771 трек, что соответствует средней плотности треков $\rho_{cp} = 2.7 \cdot 10^6$ см⁻². Данная величина, учитывая радиационный возраст этого метеорита 5.6 млн. лет, соответствует средней скорости образования треков $D = 4.8 \cdot 10^5$ см⁻² млн. лет⁻¹.

Распределение скорости образования треков для всех отобранных метеоритов показано на рис. 2. (Значение D , полученное для метеорита Tamdakht, отмечено здесь символом Tm.) Из результатов, опубликованных [Bhandari et al., 1980], мы использовали данные для метеоритов с числом исследованных зерен $n \geq 3$. В наших измерениях это условие соблюдалось для всех изученных метеоритов. Видно, что с увеличением радиационного возраста T уменьшается число метеоритов с высокими значениями D . Так, например, для метеоритов с $T < 27$ млн. лет (слева от вертикальной пунктирной линии на рисунке) 16 из 30 значений скорости образования треков лежат в области значений $D \geq 1.3 \cdot 10^5$ см⁻² млн. лет⁻¹, тогда как для 15 хондритов с $T > 27$ млн. лет (область справа от вертикального пунктира на рисунке) нет ни одного метеорита с $D \geq 1.3 \cdot 10^5$ см⁻² млн. лет⁻¹. Для наглядности подобное уменьшение на рис. 2 показано проведением "граничной" линии регрессии вида $y = a + bx$, для построения которой в полулогарифмическом масштабе были выбраны точки (группа I), отклоняющиеся по ординате от рассчитанной по

этим точкам линии регрессии не более чем на $\pm 5\%$ (треугольники на рисунке). Уравнение полученной таким образом линии (1) имеет вид: $\lg D = 6.30 - 0.033T$. В пределах погрешности определения параметры этого уравнения a и b совпали с таковыми, полученными ранее для меньшего числа метеоритов [Алексеев, 2001].

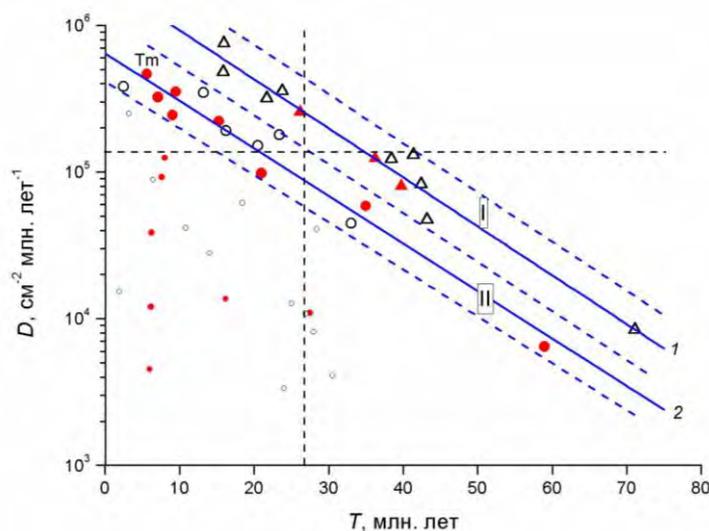


Рис. 2. Зависимость скорости образования треков (D) от радиационного возраста (T) метеоритов. 1 и 2 – линии регрессии, построенные по данным для групп метеоритов I (треугольники) и II (крупные кружки), соответственно. Мелкие кружки – данные вне групп I и II. Заполненные и пустые символы относятся к H- и L-, LL-хондритам, соответственно. Наклонные штриховые линии выделяют группы I и II. Вертикальная и горизонтальная штриховые линии относятся к значениям $T = 27$ млн. лет и $D = 1.3 \cdot 10^5$ см^2 млн. лет $^{-1}$, соответственно.

Более представительная совокупность данных, по сравнению с опубликованными в работе [Алексеев, 2001], позволила выделить вторую группу метеоритов (II), для которой рассмотренным выше способом тоже была рассчитана линия регрессии (2): $\lg D = 5.81 - 0.032T$. При этом коэффициент b в уравнении линии 2 (0.032) практически совпал с таковым для линии 1 (0.033), что характеризует единую для обеих групп тенденцию уменьшения скоростей образования треков в метеоритах с увеличением их радиационного возраста. Различие значений параметра a в уравнениях линий регрессии 1 и 2, составившее 0.49 ± 0.09 , соответствует различию скоростей образования треков в метеоритах I и II групп в среднем в 3.1 ± 0.7 раза, что может быть обусловлено в среднем более высокими доатмосферными размерами метеоритов группы II по сравнению с размерами метеоритов группы I.

При сопоставлении представительности метеоритов разных химических классов в группах I и II выяснилось, что группа I представлена, в основном, L- и LL-хондритами (9 из 12; незаполненные треугольники на рисунке), тогда как группа II состоит большей частью из H-хондритов (8 из 14; заполненные кружки на рис.). Учитывая найденное различие скоростей образования треков в метеоритах I и II групп, можно предположить, что L- и LL-хондриты, наиболее распространённые в группе I, характеризуются в целом меньшими доатмосферными размерами и, соответственно, более высокими скоростями образования треков по сравнению с H-хондритами, в большей степени представленными в группе II.

Для проверки этого вывода мы привлекли результаты измерений космогенного радионуклида ^{26}Al в метеоритах обеих групп. Среднее содержание ^{26}Al в метеоритах группы I было найдено равным 48.5 ± 2.1 , тогда как для метеоритов группы II определено значимо большее значение: 60.9 ± 3.9 . С учётом различия в скоростях образования в метеоритах треков [Bhattacharya et al., 1973] и ^{26}Al [Лаврухина, Устинова, 1990] в зависимости от доатмосферных размеров метеоритов и степени экранирования, полученные данные свидетельствуют о более высоких доатмосферных размерах (степени экранирования) в группе II по сравнению с группой I.

Отмеченные эффекты, вероятнее всего, связаны с наличием большей доли хондритов с малыми радиационными возрастaми среди метеоритов с малым экранированием (малых размеров). Данный факт, как это было рассмотрено в [Алексеев, 2001], может быть обусловлен более быстрой доставкой на орбиты, пересекающие орбиту Земли, метеоритов малых размеров, что, в свою очередь, связано с более эффективным переводом малых тел в пояс астероидов в районы резонансов, главным образом – под действием "суточной" компоненты эффекта Ярковского.

ВЫВОДЫ

На основе более представительного экспериментального материала продолжен анализ найденной ранее [Алексеев, 2001] зависимости – уменьшение скорости образования треков (D) в обычных хондритах с увеличением их радиационного возраста. Выделены две группы метеоритов с подобной зависимостью, различающиеся между собой значениями D в среднем примерно в 3 раза. Группа хондритов с более высокими скоростями образования треков и, соответственно, меньшими доатмосферными размерами (меньшим экранированием) состоит преимущественно из L- и LL-хондритов. Вторая группа хондритов, с меньшими значениями D и более высокими доатмосферными размерами, представлена в большей степени H-хондритами. Наличие высокой доли хондритов с малыми радиационными возрастaми среди метеоритов малых размеров (с малым экранированием) может быть обусловлено более быстрой доставкой на орбиты, пересекающие орбиту Земли, метеоритов малых размеров, что, в свою очередь, связано с более эффективным переводом малых тел в пояс астероидов в районы резонансов, главным образом – под действием "суточной" компоненты эффекта Ярковского.

Работа частично поддержана Программой № 9 фундаментальных исследований Президиума РАН и Программой № 4 ОНЗ РАН.

Литература

- Алексеев В.А. 2001. Обыкновенные хондриты: 1. Короткая жизнь малых метеоритов. *Астрономический вестник*. Т. 35. № 1. С. 83-88.
- Алексеев В.А. 2004. Абляция метеоритов по данным о плотности треков космических лучей. *Астрономический вестник*. Т. 38. № 3. С. 225-234.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Устинова Г.К. 2001. Комплексные исследования термлюминесценции, треков и радионуклидов в свежевыпавшем хондрите Куня-Ургенч. *Геохимия*. № 1. С. 1139-1151.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Устинова Г.К. 2008. Свежевыпавшие хондриты Бухара (CV3) и Kilabo (LL6): Параллельное изучение термлюминесценции, треков и космогенных радионуклидов. *Геохимия*. № 9. С. 915-933.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Отт У., Садиленко Д.А., Устинова Г.К. 2012. Комплексные исследования термлюминесценции, благородных газов, треков и радионуклидов в свежевыпавших хондритах Ash Creek (L6) и Tamdakht (H5). *Геохимия*. № 2. С. 115-136.
- Кашкаров Л.Л. 1988. Высокоэнергичные ядра VH-группы космических лучей в ранней Солнечной системе. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* Т. 52. № 12. С. 2321-2324.
- Кашкаров Л.Л., Устинова Г.К. 2000. Особенности радиационной обстановки в ранней Солнечной системе. *Доклады РАН*. Т. 372. № 5. С. 659-662.
- Лаврухина А.К., Устинова Г.К. 1990. Метеориты – зонды вариаций космических лучей. М.: Наука. С. 262.
- Bhandari N., Lal D., Rajan R.S., Arnold J.R., Marti K., Moore C.B. 1980. Atmospheric ablation in meteorites: a study based on cosmic ray tracks and neon isotopes. *Nucl. Tracks*. V. 4. No. 4. P. 213-262.
- Bhattacharya S.K., Goswami J.N., Lal D. 1973. Semiempirical rates of formation of cosmic ray tracks in spherical objects exposed in space: pre- and post-atmospheric depth profiles. *J. Geophys. Res.* V. 78. No. 34. P. 8356-8363.
- Caffee M.W., Hohenberg C.M., Swindle T.D., Goswami J.N. 1987. Evidence in meteorites for an active early sun. *Astrophys. J.* V. 313. No. 1. P. L31-L35.

- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., Maurette M. 1967. Origin of fossil charged-particle tracks in meteorites. *J. Geophys. Res.* V. 72. No. 1. P. 331-353.
- Krishnaswami S., Lal D., Prabhu N., Tamhane A.S. 1974. Olivines: revelation of tracks of charged particles. *Science.* V. 174. No. 4006. P. 287-291.

Some features of the distribution of VH-nuclei tracks of galactic cosmic rays in ordinary chondrites

V.A. Alexeev, G.V. Kalinina, T.A. Pavlova

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The tendency of decreasing of the rate formation of tracks with the increasing of cosmic ray exposure ages of meteorites has been found in result of systematization of the literature data and the experimental data obtained at the Laboratory of cosmochemistry. The investigations were carried out on the basis of study of the distribution of the tracks from VH-nuclei of the galactic cosmic rays in olivine of ordinary chondrites. There were identified two sets of the meteorites with the different rates of tracks formation, with different average contents of the cosmogenic ^{26}Al , and also with different representativeness of chondrites of the various chemical groups. Detected features of the track distributions may be stipulated by the different average sizes of the chondrites of various chemical groups after their separation from the parent bodies.

Keywords: tracks, cosmic rays, chondrites, cosmic-ray exposure ages.

Сведения об авторах

Алексеев Виктор Алексеевич; канд. физ.-мат. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19; 8(496) 522-19-88; AVA37@mail.ru

Калинина Галина Владимировна; младший научный сотрудник; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19; 8(496) 522-19-88; gakalin@mail.ru

Павлова Татьяна Александровна; инженер-технолог; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19; 8(496) 522-19-88; pavlova4tat@mail.ru

УДК 551.23: 525.235

Механизм образования астеносферы на планетах земной группы

А.А. Баренбаум

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

Аннотация. Образование на планетах земной группы (Земля, Марс и Венера) астеносферы – проблема, не получившая пока еще удовлетворительного решения. Обсуждается гипотеза, согласно которой астеносфера возникает вследствие нагрева пород литосферы ударными волнами от разрушающихся в газовой оболочке планет галактических комет. Изложен физический механизм такого нагрева и оценена энергетика данного процесса. Получен вывод, что астеносфера представляет собой нагретый до состояния частичного плавления слой пород мощностью до ~200-300 км в подошве литосферы, перемещающийся под поверхностью планет на участки с наиболее высокой плотностью падений галактических комет. Современное строение астеносфер Марса и Земли в значительной мере определяется последней бомбардировкой Солнечной системы галактическими кометами, имевшей место в период от 5 до 1 млн. лет назад.

Ключевые слова: астеносфера, галактические кометы, ударные волны, тектономагматические процессы, астеносферные линзы.

Введение. Данная статья продолжает ранее начатые исследования автора [Баренбаум, 2002, 2010] по обоснованию нового подхода к решению проблем сравнительной планетологии, основанного на учете последствий падений на планеты Солнечной системы высокоскоростных галактических комет. Физический механизм взаимодействия этих комет с Землей обоснован в [Баренбаум, 2012, 2013]. В работе [Баренбаум, 2014] на основе этого механизма показано, что падения галактических комет вызывают сходные тектономагматические явления на планетах земной группы, обладающих газовой оболочкой. В настоящей статье механизм привлекается для объяснения общности образования и строения астеносфер у Земли, Марса и Венеры. Упор при решении этой задачи делается на анализе фактических данных по Земле, изученной гораздо лучше, чем другие планеты.

Проблема происхождения астеносферы. Астеносферой называют высокопластичный слой пород, подстилающий более жесткую и холодную литосферу. Этот слой был выделен в 1914 г. после открытия явления изостазии. Первоначально астеносферу считали сплошной геосферной оболочкой, охватывающей планету в целом. Сегодня установлена прерывистость такой оболочки. Поэтому астеносферу нередко рассматривают как систему перекрывающихся астеносферных линз разного размера и мощности, выклинивающихся по простиранию.

Глубина залегания и мощность астеносферы сильно варьируют. Под срединно-океанскими хребтами кровля астеносферы находится на глубине 2-7 км от поверхности дна. Но с удалением от хребтов, на периферии океанов, она опускается до 80-100 км. Под континентами граница между литосферой и астеносферой еще ниже. Под древними платформами она располагается на глубинах 150-200 км, а в Южной Африке – даже 350 км. Вместе с тем в сводовых частях молодых горных сооружений кровля астеносферы поднимается до глубин 20-25 км. Нижняя граница астеносферы определяется менее уверенно. Предполагается, что она может достигать глубины 400 км.

По современным представлениям, астеносферу формируют сильно и неравномерно нагретые породы земной коры и верхней мантии, испытавшие плавление на уровне первых процентов. В результате плавления вещество астеносферы имеет вязкость в сотни – тысячи раз ниже, чем у выше- и нижележащих пород. Из-за различий в составе минералов коры и мантии, при плавлении первых – на малых глубинах – образуются базальтовые магмы, а вторых – на больших глубинах – ультраосновные. Перемещение пластичного вещества астеносферы, включая образование при остывании магм интрузивных и эффузивных пород, приводит к горизонтальным и вертикальным движениям вышележащей литосферы, что является причиной всех планетарных геодинамических и тектономагматических процессов на земной поверхности.

Происхождение астеносферы и особенности ее строения под континентами и океанами связывают с поступлением из недр Земли неравномерного потока тепла. Чем больше этот поток, тем мощнее астеносферный слой и ближе он располагается к земной поверхности.

Спорным в таком объяснении являются вопросы источника тепла и механизма нагрева пород в интервале глубин $\sim 10\div 200$ км [Хаин, 2003]. По одним представлениям, нагрев вызван конвекцией в мантии, при которой нагретое мантийное вещество поступает с больших глубин к поверхности, где перемещает вышележащие блоки холодной континентальной литосферы. По другим, нагрев создают горячие флюиды, которые в форме плюмов поднимаются к подошве литосферы, где плавят породы астеносферного слоя. Источником плюмов обычно считают процессы дифференциации вещества на границах фазовых переходов в мантии. Первоначально полагали, что флюиды рождаются на границе нижней мантии и земного ядра, а затем их образование перенесли в верхнюю мантию, приписав ей многослойную структуру.

Неудовлетворительность существующих представлений обнаруживается при попытках совместить мантийную конвекцию с явлением внутриплитного магматизма [Никишин, 2004], а также объяснить разными механизмами [Артюшков, 2004, 2012] феномен новейших поднятий континентов в плиоцен-четвертичное время. К этим трудностям добавим и тот факт, что одновременно с новейшими поднятиями на Земле происходило образование кратеров и подъем поверхности континентального полушария Марса [Баренбаум, 2004]. Крупные кратеры также возникали на Луне, причем в двух из них Циолковский и Эйткен сегодня наблюдаются процессы тектономагматизма [Баренбаум, Шпекин, 2011, 2013].

Новый подход к решению проблемы. Этот подход опирается на систему представлений [Баренбаум, 2010], в соответствии с которой при движении в Галактике Солнце время от времени пересекает ее струйные потоки и спиральные рукава. Всякий раз в такие эпохи длительностью $\sim 1\text{--}5$ млн. лет планеты Солнечной системы подвергаются бомбардировкам галактическими кометами. За время одной бомбардировки, в частности, на Землю могло падать $\sim 10^4\text{--}10^7$ галактических комет. Наиболее часто они падали в конце кембрия и ордовика, а также в триасе. Варьировал и интервал времени между бомбардировками. В фанерозое он менялся от 19 млн. лет в позднем кембрии, перми и неогене до 37 млн. лет в силуре и юре. Все без исключения эпохи кометных падений выступают рубежами стратонов шкалы фанерозоя.

Последняя бомбардировка имела место в период от 5 до 0.7 млн. лет назад на границе неогенового и четвертичного периодов. На Землю тогда выпало $\sim 10^5$ комет. Их вещество главным образом состояло из льда воды и других замерзших газов с плотностью ~ 1.0 г/см³. Кометы двигались относительно Солнца со скоростью 450 км/с, имели диаметр 0.1-3.5 км, массу $10^{12}\text{--}10^{17}$ г и кинетическую энергию $10^{20}\text{--}10^{25}$ Дж. Суммарная энергия выпавших на Землю комет составила $\sim 2.5 \times 10^{27}$ Дж [Баренбаум, 2012].

Данная величина превосходит в сотни раз энерговыделение Земли в фанерозое при горообразовании 7.25×10^{18} Дж/год [Turcotte, Shubert, 1982], вулканической активности 2.4×10^{18} Дж/год [Сорохтин, 1974] и сейсмических колебаниях 1.05×10^{18} Дж/год [Гутенберг, 1963]. Усредненная по фанерозою кинетическая энергия падавших на Землю галактических комет сопоставима с современным тепловым потоком из недр $\sim 10^{21}$ Дж/год [Жарков, 1979].

Расчеты [Баренбаум и Ясаманов, 2001, 2003, 2004а; Баренбаум, 2006, 2008, 2009, 2010а, 2011] показывают, что циклически выпадающие на Землю галактические кометы оказываются в состоянии колоть литосферные плиты, создавать подводные горы и горячие точки, а также формировать крупные астеносферные линзы, способные выплавить объем магмы, требуемый для объяснения наблюдаемых трапповых излияний.

В основе всех этих тектономагматических явлений лежит физический механизм нагрева пород галактическими кометами [Баренбаум, 2012, 2013]. В соответствии с этим механизмом в эпохи падений галактических комет в подошве литосферы образуется слой неравномерно нагретых частично расплавленных пород, который, собственно говоря, и представляет собой астеносферу. Образование этого слоя под материками приводит к значительному подъему их поверхности, а под дном океанов – к интенсивному излиянию лав, особенно в зонах срединных океанических хребтов.

Механизм нагрева пород кометами. Этот механизм на Земле (и других планетах с газовой оболочкой) носит трех стадийный характер. Сначала, на первом этапе, в земной

атмосфере комета превращается в специфическую струю из испытывающего абляцию кометного вещества и ударно-нагретого воздуха. Падая на поверхность Земли, на втором этапе, струя формирует сверхзвуковую узконаправленную ударную волну напряжений, которая глубоко проникает в литосферу, нагревая цилиндрический столб пород. Нагрев столь велик, что породы сверху столба испаряются, образуя кратер, а ниже под кратером плавятся с образованием протяженной магматической камеры. И, наконец, на третьем этапе, происходит конвективное и кондуктивное перераспределение тепла, как в нагретом столбе, так и в окружающей его среде. Время перераспределения тепла, в зависимости от размера кометы и термобарического состояния пород литосферы занимает $\sim 10^4$ - 10^6 лет [Баренбаум, 2013].

Расчеты показывают, что если мелкие галактические кометы нагревают литосферу под континентами до глубин ~ 10 - 20 км и плавят породы в интервале глубин ~ 1 - 3 км, то зона нагрева пород крупными кометами достигает глубин ~ 250 - 300 км, причем плавление пород происходит на глубинах ~ 6 - 40 км. При этом возникает канал, по которому магма из астеносферы способна длительное время изливаться на поверхность.

Важно отметить, что при данном механизме большая часть кинетической энергии комет переходит в тепло, которое участвует в плавлении и нагреве пород глубоких слоев литосферы. При этом в зависимости от строения литосферы плавлению подвергаются породы как корового, так и мантийного состава, что отражается на составе и дальнейшем поведении образующихся магм. Это вызывает мощные конвективные процессы в астеносферном слое пород, инициируя различные тектономагматические и геодинамические процессы на поверхности.

Тем самым в отличие от известных гипотез образования астеносферного слоя за счет нагрева пород «снизу» изложенный механизм предполагает нагрев пород «сверху» ударными волнами от разрушающихся в газовой оболочке планет высокоскоростных галактических комет. В работах [Баренбаум, 2013а, 2013б, 2013в] на основе этого механизма предложены решения ряда проблемных вопросов геологии, связанных с образованием вулканогенно-базальтового слоя океанов, кимберлитовых трубок, а также природой внутриплитного магматизма.

Теоретическая модель. Кометный механизм нагрева пород литосферы входит составной частью разработанной теоретической модели [Баренбаум, 2002], которая позволяет по-новому подойти к объяснению ряда важных геодинамических процессов на планетах земной группы.

На рис.1-а приведено вычисленное распределение плотности падений галактических комет по широтам земного шара для последних 700 млн. лет. В расчете учтены движение Солнца по галактической орбите, угол наклона эклиптики к галактической плоскости 62° , а также возможная прецессия плоскости эклиптики с периодом 2.7 ± 0.5 млрд. лет [Баренбаум, Ясаманов, 2004]. Кроме того для упрощения анализа результатов расчета принято, что кометы движутся строго в плоскости Галактики и их поток во времени не меняется.

Из расчетов следует, что частота падений комет достигает максимума на экваторе и полюсах Земли, причем в определенные периоды времени. Так, в конце рифея и раннем венде, в пермо-карбонное время, а также в кайнозое кометы преимущественно падали в южное полушарие, в то время как большая часть северного полушария вообще не подвергалась их бомбардировкам. В ордовике и в юре существовала обратная картина. В эти периоды Солнце находилось на перигалактическом участке орбиты и двигалось с более высокой скоростью, поэтому северная полюсная зона подвергалась меньшему числу кометных бомбардировок, чем южная. Следует отметить, что поток падавших на Землю комет сильно варьировал. Он зависел от положения Солнца на орбите и резко возрастал в зонах звездообразования галактических рукавов [Баренбаум, 2010]. Расчеты рис. 1-а этого не учитывают.

Суперконтинентальная цикличность. На рис.1-б показаны данные геологии, отражающие цикличность объединения материковых блоков в суперконтинеты на примере Пангеи и Паннотии [Божко, 2009]. Анализ этих данных с учетом процессов образования и закрытия океанских бассейнов позволил выявить [Хаин, 2000] времена повышенной орогенной активности нашей планеты в фанерозое, которые В.Е. Хаин отождествил с границами тектонических циклов Бертрана и Вилсона. Времена границ циклов Вилсона, отнесенные В.Е. Хаиным к началу распада очередного суперконтинента, также приведены на рис. 1-б.

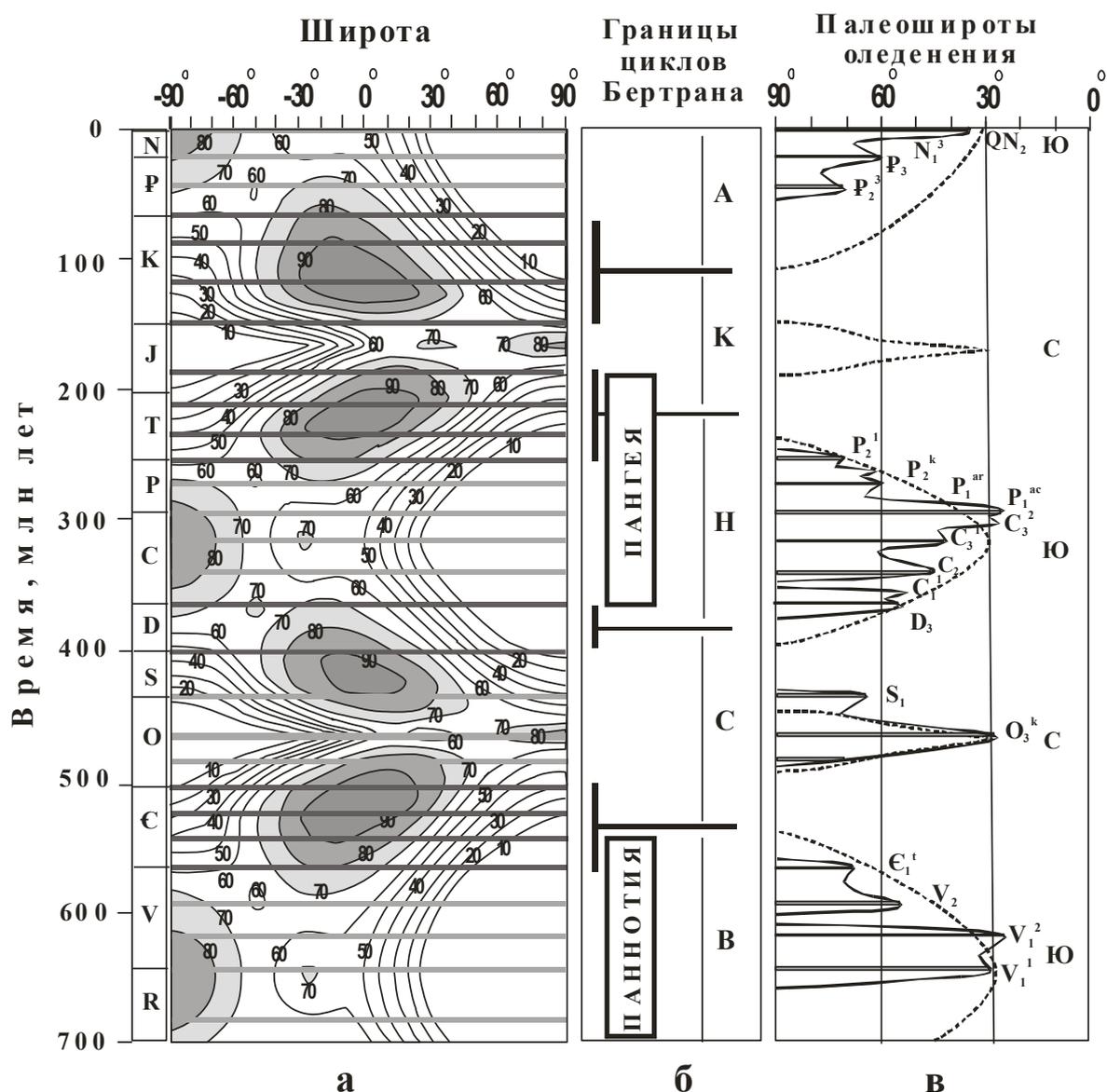


Рис. 1. Сопоставление результатов расчета с фактическими данными: а) расчетная плотность падений на Землю галактических комет. Цифры у изолиний – проценты от максимальной интенсивности. Области с наиболее высокой плотностью падений комет показаны темным цветом. Узкими горизонтальными полосами обозначены периоды кометных бомбардировок, длительность которых принята 5 млн. лет. В промежутках между полосами расчеты не применимы; б) периоды существования суперконтинентов Пангеи и Паннотии [Божко, 2009] и положения границ циклов Бертрана [Хаин, 2000]: В – байкальского, С – каледонского, Н – герцинского, К – киммерийского, А – альпийского; в) палеошироты распространения ледниковых покровов: сплошные линии – данные [Чумаков, 2001], пунктирные линии – расчет [Баренбаум, 2002]. Буквами С и Ю обозначены оледенения, вызванные бомбардировками северной и южной полярных зон

Суперконтиненты формируются в одном из полушарий планеты [Божко, 2009]. Вслед за распадом одного суперконтинента на противоположной стороне земного шара начинается формирование другого. В этом процесс континентальные массы как бы стягиваются [Condie, 1998] то в южном, то в северном полушарии. В течение жизни суперконтинентов происходят два крупных плюмовых события: одно – в период сборки суперконтинента, а второе – в конце его существования. Это событие сопровождается континентальным рифтингом, образованием даек, внедрением кольцевых ультраосновных щелочных плутонов и излиянием базальтов с

сопутствующими им дайками и силлами долеритов и габбро-диабазов, что и приводит к распаду суперконтинентов [Хаин, 2000]. Распад суперконтинентов в последние годы связывают [Пучков, 2009] с действием крупных (>0.1 млн. км²) магматических провинций – LIPs [Bryan, Ernst, 2008], которые существуют ~50 млн. лет, а свою активность проявляют импульсами длительностью 1-5 млн. лет, за время которых извергается объем магмы $\sim 10^5$ - 10^6 км³.

В нашей модели образование суперконтинентов в южном полушарии в рифее-венде и карбоне вызвано более низкой скоростью движения Солнца в Галактике на участке афелия его орбиты, в результате чего южная полусфера чаще и на более длительное время подвергается бомбардировкам кометами, чем северная. Чередующаяся активизация тектономагматических процессов в разных полушариях земного шара объясняется их поочередными бомбардировками кометами. При этом границы циклов Бертрана приходятся на времена наиболее интенсивных падений комет в поясе широт (-30° , $+30^\circ$), где плотность падений комет достигает максимума для двух – трех бомбардировок. Такая картина вполне хорошо отвечает непродолжительно существующим магматическим провинциям LIPs, проявляющим свою активность импульсами.

Покровные оледенения. На рис. 1-в приведены данные [Чумаков, 2001] по палеоширотам распространения ледников для последних ледниковых периодов: лапландского (нижний венд), на границе венда и кембрия, позднего ордовика – раннего силура, позднего девона – раннего карбона, среднего карбона – перми (гондванского) и в позднем кайнозое. Последнее оледенение, как известно, началось в палеоцене в Антарктиде и продолжилось в неогене в Арктике.

В пределах отдельных ледниковых периодов наблюдалось чередование ледниковых и межледниковых фаз. Для гондванского оледенения таких фаз было 7, для кайнозойского – как минимум 4, тогда как для ордовикско-силурийского и лапландского оледенения их было две. В нашей модели почти все ледниковые фазы приходятся на эпохи падений галактических комет.

Пунктиром на рис. 1-в показана граница широт, выше которой в ледниковые периоды Земля не подвергалась кометным бомбардировкам. Мы полагаем [Баренбаум, Ясаманов, 2004], что за время кометных бомбардировок на полюсах Земли, а также на возвышенных участках континентов возникают отложения льдов, не успевающие растаять между бомбардировками. Исключение необходимо сделать для межледниковых фаз V_1 - V_2 в венде и C_1 - C_2 в карбоне. Заметим, что в эти моменты, как и в позднем мелу, Солнце находилось на афелийном участке орбиты на удалении радиуса коротации от центра Галактики.

Модель легко объясняет тот факт, что граница продвижения ледовых покровов (рис. 1-в) не превышала широты 30° , а также позволяет понять причину того, почему бомбардировки южного полушария Земли вызывают более длительные покровные оледенения, чем северного. Объясняются и другие особенности оледенений. Так, позднее начало кайнозойского оледенения по сравнению с расчетом можно связать с отсутствием Антарктического континента в среднем и верхнем мелу в районе южного полюса. По геодинамическим реконструкциям Антарктида оказалась около этого полюса только в конце мела. В палеогене ее высота, вероятно, была недостаточна для развития глобального оледенения. Дальнейший быстрый подъем континента привел к тому, что в неогене оледенение охватило и северное полушарие. Аналогично, а также сравнительно низкой интенсивностью падений комет можно объяснить, почему в юре возникло келовейское похолодание [Чумаков, 2004], а не оледенение сходное ордовикско-силурийскому.

Совпадение палеоширот распространения покровных ледников с областью падений комет приводит нас к заключению [Баренбаум, 2012], что образование ледников связано с подъемом поверхности континентов, аналогичным явлению новейших поднятий земной коры [Артюшков, 1994], и которое по нашим данным было вызвано последней кометной бомбардировкой.

Явление новейших поднятий. Известно [Артюшков, 2012], что в плиоцен-четвертичное время на всех материках почти синхронно происходило поднятие поверхности амплитудами от 100-200 м до нескольких километров. В результате сформировалось большинство современных горных сооружений, плато и других положительных форм рельефа. Особенно крупные поднятия имели место в Центральной и Южной Азии, на западе Северной и Южной Америки, на востоке и юге Африки и в Восточной Антарктиде. Под многими горами происходил подъем астеносферы, который сопровождался современным интенсивным излиянием магмы.

Поднятие континентов Е.А. Артюшков в последней своей гипотезе [Артюшков, 2012] объясняет увеличением толщины астеносферы под континентами за счет разуплотнения ~100 км слоя мантийной части литосферы поступившим в нее флюидом. Состав и источник флюида, а также одновременное его поступление почти под все континенты остаются пока без ответа.

Другой проблемный вопрос связан с заключением [Summerfield, 2000], что аналогичные новейшим поднятиям тектонические явления на нашей планете в фанерозое происходили не часто. Считается, что в предыдущие ≥ 100 млн. лет высота рельефа поверхности континентов не превышала первых сотен метров, достигая ~0.5 км в их внутренних частях [Артюшков, 2012].

Наша модель позволяет разобраться в этом вопросе, если привлечь ее к анализу строения рельефа поверхности Марса с позиций сравнительной планетологии [Баренбаум, 2010].

Марс. Ось вращения Марса, как и у Земли, не сильно отклоняется от перпендикуляра к плоскости эклиптики, поэтому расчеты плотности падений комет (рис. 1-а) применимы и к Марсу. В нашей модели наиболее важное отличие обеих планет состоит в ~100 раз менее плотной атмосфере Марса, чем у Земли. Поэтому выпадающие на Марс галактические кометы значительную часть своей энергии расходуют также на образование крупных кратеров. Это обстоятельство отчетливо выражено в рельефе марсианской поверхности (рис. 2).



Рис. 2. Строение поверхности Марса [Shaded relief map of Mars, 1972].

Кривая линия – граница в виде глобального уступа, разделяющая «морское» и «континентальное» полушария планеты

Основные морские и континентальные формы рельефа поверхности Марса, как известно, располагаются по разные стороны своеобразной тектонической границы, которая получается как след сечения сферической поверхности Марса плоскостью, наклоненной к его экватору под углом ~35° [Шевченко, Родионова, 1993]. Граница приурочена к резкому перегибу рельефа с перепадом высот 2-6 км и делит планету как бы на две полушеры. Отличия одной полушеры от другой столь разительны, что позволяют говорить о существовании двух разновозрастных полушарий: «геологически пассивного» и «геологически активного» [Казимиров, 1977].

Рельеф пассивного континентального полушария характеризуется наличием большого числа кратеров диаметром ≥ 10 км и идентичен континентальным областям Луны. Плотность этих кратеров в полушарии достигает теоретического предела, который для Марса составляет ≈ 100 кратеров на площади 10^6 км². Кратеры распределены по экспоненциальному закону, который указывает на их образование падениями галактических комет [Баренбаум, 2002].

Ведущим типом рельефа морского – активного полушария являются гладкие равнины с плавными погружениями и поднятиями большой амплитуды [Казимиров, 1977]. Равнины покрыты сравнительно небольшими кратерами, плотность которых далека от насыщения. Подавляющее большинство кратеров имеет астероидное происхождение, а их распределение по диаметрам подчиняется обратно-квадратичной зависимости [Воронов и др., 1986]. В зоне экватора равнины пересекаются системой каньонов, здесь же располагаются четыре потухших вулкана высотой от 15 до 25 км, крупнейшие во всей Солнечной системе.

Характер рельефа поверхности Марса указывает на то, что образование континентального полушария, как и суперконтинентов Земли, формировавшихся в южном полушарии, вызвано падениями галактических комет. Их бомбардировки, прежде всего последняя, создали в этом

полушарии мощный слой астеносферы. Чтобы объяснить разность высот континентального и морского полушарий Марса, мощность этого слоя в зависимости от степени плавления пород должна быть $\sim 100\div 250$ км [Баренбаум, 2004]. При степени плавления пород $\sim 10\%$ возникшая магма вполне могла образовать на границе морского полушария систему крупных вулканов. Следует заметить, что наша оценка толщи марсианской астеносферы хорошо совпадает с мощностью астеносферы при новейших понятиях континентов на Земле [Артюшков, 2012].

Привлечение информации по Марсу позволяет уточнить и дополнить теоретическую модель (рис. 1-а). Принимая во внимание суточное вращение Марса, наклон плоскости границы между его полушариями в $\sim 35^\circ$ к экватору планеты дает основания предположить, что во время падений комет ось Марса прецессировала с периодом вращения самой планеты. Заметим, что этот период гораздо меньше, чем современный период прецессии оси Марса, составляющий по расчетам ~ 17.3 тыс. лет [Солнечная система, 2008]. Не исключено, что подобное происходило тогда и с осью вращения Земли, период прецессии которой сегодня равен ~ 26 тыс. лет.

Другой вывод состоит в том [Баренбаум, 2002], что при всех пертурбациях оси вращения Марса его северная полярная зона последние ~ 60 млн. лет не подвергалась бомбардировкам галактическими кометами. Все кратеры диаметром ≥ 10 км в поясе широт планеты $60^\circ\div 90^\circ$ созданы падениями астероидов и комет Солнечной системы. Распределение этих кратеров по диаметрам указывает на кайнозойский возраст морской поверхности Марса [Barenbaum, 2002].

Этот результат дает основания полагать, что в отличие от континентального полушария, испытавшего недавний подъем поверхности, в «геологически активном» по Д.А. Казиминову морском полушарии Марса идет процесс изостатического выравнивания, который нивелирует ранее возникшие кратеры. Мы допускаем, что слой астеносферы под морским полушарием Марса к настоящему времени «остыл» и, уменьшившись по толщине, вызвал также опускание морской поверхности. Если скорость этого процесса такая же, как на Земле, то времени между бомбардировками $\sim 20\text{--}37$ млн. лет вполне достаточно, чтобы превратить поверхность морского полушария Марса в низко расположенные гладкие равнины.

Поскольку при движении Солнца в Галактике бомбардировкам галактическими кометами поочередно подвергаются южное и северное полушария Марса, слой астеносферы закономерно мигрирует под поверхностью планеты. В результате через половину орбитального периода Солнца континентальное и морское полушария Марса меняются местами. Судя по данным суперконтинентальной цикличности (рис. 1-б), нечто похожее происходит и на Земле.

Следует сказать, что кометные бомбардировки являются главной причиной активизации на Земле горообразовательных процессов, получивших название орогенических фаз Штилле. Но из-за инерционности теплопереноса в астеносферном слое кульминации фаз Штилле обычно отстают от эпох падений комет на несколько первых млн. лет [Баренбаум и др., 2004].

Данные по Земле и Марсу свидетельствуют, что если в эпохи падений комет имеет место подъем континентальной поверхности планет, вследствие нагрева пород астеносферного слоя, то через десятки-сотни млн. лет происходит остывание этих пород, что приводит к опусканию поверхности и изостатической компенсации возникших горных сооружений. Поэтому мнение, что новейшие поднятия – это редко повторяющееся на Земле явление, которое отсутствовало в предыдущие более 100 млн. лет, не соответствует действительности.

В пользу нашего вывода о ранее возникавших на Земле высоких горных сооружениях, но позднее сравнительно быстро нивелировавшихся, говорят и данные по оледенениям (рис. 1-в).

Согласно исследованиям гляциологов [Котляков, 2001], покровные ледники на Земле могут образовываться на всех широтах, хотя и на разной высоте. В горных экваториальных районах сегодня они находятся на высоте более 4 км, которая по мере приближения к полюсам снижается до уровня океана. Этот вывод гляциологов носит общий характер, применимый и к прошлым ледниковым периодам. Поэтому если в период бомбардировки кометами полюсной зоны там окажется материк, его вздымание вполне может стать причиной оледенения.

Хорошее согласие расчета с фактическими данными дает основание полагать [Баренбаум, 2012], что необходимым условием развития на Земле ледниковых покровов является вздымание поверхности континентов, аналогичное новейшим. Если амплитуда поднятий континентов на полюсе, как при последней кометной бомбардировке, достигнет ~ 1 км и более, этого может оказаться вполне достаточно для возникновения в этой полярной зоне покровного оледенения, которое в дальнейшем распространится и на другие участки планеты.

Заключение

Представленные материалы позволяют констатировать:

1. Наличие астеносферы – это не сугубо земной феномен, а явление присущее всем планетам земной группы. Вызывается оно общей для планет космической причиной, которой являются периодические бомбардировки Солнечной системы кометами галактического происхождения.

2. Нагрев пород литосферы с образованием астеносферных линз, слагающих астеносферный слой, происходит под действием ударных волн, которые генерируют галактические кометы, разрушающиеся в газовой оболочке планет.

3. Вследствие орбитального движения Солнца в Галактике область максимального нагрева астеносферного слоя пород закономерно мигрирует между полюсами планет, активизируя тектонические и геодинамические процессы на соответствующих широтах.

4. Бомбардировки галактическими кометами сначала вызывают «вспучивание» поверхности континентов, которое затем сменяется ее опусканием и нивелированием возникших горных сооружений. Эти процессы происходят на фоне латерального перемещения материковых масс, образования новой океанической коры и обширных магматических излияний.

Литература

- Артюшков, Е.В. 1994. Новейшие поднятия земной коры на континентах как следствие подъема из мантии крупных масс горячего вещества, *Доклады АН*, Т.336, №5, С. 680-683.
- Артюшков, Е.В. 2012. Плиоцен-четвертичные поднятия земной коры на континентах как результат инфильтрации в литосферу из нижележащей мантии, *Доклады АН*, Т.445, №6, С. 656-662.
- Баренбаум, А.А. 2002. *Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция*. М.: ГЕОС, 353 с.
- Баренбаум, А.А. 2004. Об одной особенности астеносферы Марса, *Вестник ОНЗ РАН* №1(22)' 2004 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/planet-14.pdf.
- Баренбаум, А.А. 2006. Подводные горы как области современного магматизма. Причина и механизм их возникновения, *Материалы XXXIX Тектонического совещания: «Области активного тектоногенеза в современной и древней истории Земли»*, Т.1. М.: ГЕОС, С.33-37.
- Баренбаум, А.А. 2008. Процессы в земной коре и верхней мантии: проблемы горообразования и новейших поднятий земной коры, *Материалы XIV Международной конференции: «Связь поверхностных структур земной коры с глубинными»*, Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, Ч.1, С.43-47.
- Баренбаум, А.А. 2009. Тектономагматические процессы в океанах и на континентах как следствия падений галактических комет, *Материалы XVIII Международной конференции по морской геологии: «Геология морей и океанов»*, Т.V, М.: ГЕОС, С.205-209.
- Баренбаум, А.А. 2010. *Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии*. М.: ЛИБРОКОМ, 546 с.
- Баренбаум, А.А. 2010а. Трапповый магматизм как следствие нагрева астеносферы ударными волнами от разрушающихся в атмосфере галактических комет. *Материалы 11 международной конференции: «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле»*, ГЕОХИ-ИФЗ-ИГЕМ-ИЭМ РАН, Москва, 11-13, Борок 14 октября 2010 г, С.44-47.
- Баренбаум, А.А. 2010б. Возможный механизм образования дайковых комплексов галактическими кометами, *Материалы XLIII Тектонического совещания: «Тектоника и геодинамика складчатых поясов и платформ фанерозоя»*, Т.1, М.: ГЕОС, С.38-42.
- Баренбаум, А.А. 2011. Тектономагматические процессы в океанах и на континентах как индикаторы падений галактических комет, *Материалы Международной конференции, посвященной памяти В.Е. Хаина: «Современное состояние наук о Земле»*, М.: МГУ, С.166-171. <http://khain.2011.web.ru>.
- Баренбаум, А.А. 2012. О происхождении новейших поднятий земной коры. Новая постановка проблем глобальной геодинамики, *Уральский геологический журнал*, № 6(90), С.3-26.

- Баренбаум, А.А. 2013. Возможный механизм нагрева пород литосферы галактическими кометами, *Уральский геологический журнал*, № 1(91), С.21-39.
- Баренбаум, А.А. 2013а. Реакция литосферы на падения галактических комет (I): образование вулканогенно-базальтового слоя коры океанов, *Материалы XIV «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле»*, ГЕОХИ-ИФЗ-ИГЕМ-ИЭМ РАН, Москва-Борок 7-10.10.2013, М.: ИГЕМ РАН, С.31-34.
- Баренбаум, А.А. 2013б. Реакция литосферы на падения галактических комет (II): образование алмазоносных кимберлитовых трубок. *Там же*, С.35-38.
- Баренбаум, А.А. 2013в. Реакция литосферы на падения галактических комет (III): внутриплитный магматизм и его проявления. *Там же*, С.39-42.
- Баренбаум, А.А. 2014. Тектономагматические следствия падений галактических комет на планеты земной группы. *Экспериментальная геохимия. Т.2. №1*. С.20-26. <http://www.exp-geochem.ru/html/2014.html>.
- Баренбаум, А.А., Ю.Б. Гладенков, Н.А. Ясаманов 2002. Геохронологические шкалы и астрономическое время (современное состояние проблемы), *Стратиграфия. Геологическая корреляция, Т.10, №2*, С.3-14.
- Баренбаум, А.А., В.Е. Хаин, Н.А. Ясаманов. 2004. Крупномасштабные тектонические циклы: анализ с позиций галактической концепции, *Вестник МГУ. Сер.4. Геология*, №3, С.3-16.
- Баренбаум, А.А., М.И. Шпекин. 2011. О возрасте поверхности Луны, *Вестник ОНЗ РАН, Т.3, NZ6011*, doi:10.2205/2011NZ000141.
- Баренбаум, А.А., М.И. Шпекин. 2013. Падения галактических комет как источник воды на Луне. *Экспериментальная геохимия. Т.1. №1*. URL: http://exp-geochem.ru/html/01_Rus_list.html.
- Баренбаум, А.А., Н.А. Ясаманов (2001) Подводные горы, срединные океанические хребты и галактические кометы. *7-я Международная конференция по тектонике плит им. Л.П. Зоненшайна. 30-31 октября 2001 года. Тезисы докладов*, М.: Научный мир, С. 93.
- Баренбаум, А.А., Н.А. Ясаманов (2003) Галактические кометы как один из ведущих факторов тектонической эволюции планет земной группы, *Материалы XXXVI Тектонического совещания: «Тектоника и геодинамика континентальной литосферы»*, Т.1, М.: ГЕОС, С.24-26.
- Баренбаум, А.А., Н.А. Ясаманов. 2004. О возможной причине покровных оледенений. *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отд. Геологии, Т.79, Вып.6*, С.13-21.
- Баренбаум, А.А., Н.А. Ясаманов. 2004а. Тектонические циклы Вилсона, Бертрана и Штилле как следствие бомбардировок Земли галактическими кометами, *Материалы XXXVII Тектонического совещания: «Эволюция тектонических процессов в истории Земли»*, Т.1, Новосибирск: СО РАН. С.38-41.
- Божко, Н.А. 2009. Суперконтинентальная цикличность в истории Земли. *Вестник МГУ, Сер.4, Геология, №2*, С.13-28.
- Воронов, А., Р.Г. Стром, М. Гаркис. 1986. Интерпретация кратерной летописи: от Меркурия до Ганимеда и Каллисто, *Спутники Юпитера*, под ред. Д. Моррисона. М.: Мир, Т.2, С.5-48.
- Гутенберг, Б. 1963. Физика земных недр. М.: Изд-во Иностранной литературы.
- Жарков, В.Н. 1983. *Внутреннее строение Земли и планет*. М.: Наука. 416 с.
- Казимиров, Д.А. 1977. Дисимметрия планет земной группы и спутников и основные фазы их развития, *Вопросы планетарного тектоногенеза, Труды ГИН РАН, Вып.1, М.*, С.23-66.
- Котляков, В.М. 2001. *Избранные сочинения*. М.: Наука. Кн. 4. 368 с.
- Никишин, А.М. 2004. В кн.: *Современные проблемы геотектоники и геодинамики*. Авт.: Лобковский Л.И., Никишин А.М., Хаин В.Е., М.: Научный мир, С. 262-379.
- Пучков, В.Н. 2009. «Великая дискуссия» о плюмах: так кто же все-таки прав? *Геотектоника. №1*. С.3-22.
- Сорохтин, О.Г. 1974. *Глобальная эволюция Земли*, М.: Наука. 184 с.
- Солнечная система*. 2008. Ред.-сост. В.Г. Сурдин, М.: Физматлит, 397 с.
- Хаин, В.Е. 2000. Крупномасштабная цикличность в тектонической истории Земли и ее возможные причины, *Геотектоника, № 6*, С.3-14.
- Хаин, В.Е. 2003. *Основные проблемы современной геологии*, М.: Научный мир, 347 с.

- Чумаков, Н.М. 2001. Периодичность главных ледниковых событий и их корреляция с эндогенной активностью Земли, *Доклады АН*, Т.378, №5, С.656-659.
- Чумаков, Н.М. 2004. Закономерности глобальных климатических изменений по геологическим данным, *Стратиграфия. Геологическая корреляция*, Т.12, №2, С.7-32.
- Шевченко, В.В., Ж.Ф. Родионова. 1993. *Глобус Марса – еще одна «планета» у вас на столе*, М.: ГАИИШ. 28 с.
- Barenbaum A.A. 2002. Estimation of tectonic relaxation time of Mars surface using large asteroid craters distribution, *Microsymposium 36 Vernadsky Inst.-Brown Univ. Abstracts*. MS004.
- Bryan, S.E., R.E. Ernst. 2008. Revised definition of Large Igneous Provinces (LIPs), *Earth-Science Reviews*. V.86, №1-4, P. 175-202.
- Condie, K.C. 1998. Episodic continental growth and supercontinents: a mantle avalanche connection? *Earth and Planet. Sci. Lett.*, V.163, № 1-4, pp. 97-108.
- Shaded relief map of Mars 1972, scale 1:25000000.
- Summerfield, M.A. 2000. *Geomorphology and Global Tectonics*. N.Y.: Wiley, 386 p.
- Turcotte, D.L., G. Schubert. 1982. *Geodynamics*, N.Y. John Wiley and Sons, V.1-2, 436 p.

Mechanism of asthenosphere formation on the terrestrial planets

A.A. Barenbaum

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow

Abstract. Formation on terrestrial planets (Earth, Mars and Venus) asthenosphere is the problem which is not yet received a satisfactory solution. We present the hypothesis according to which the asthenosphere layer is created due to heating lithosphere rocks by shock waves from the galactic comets collapsing in gas shell planets. The paper presents the physical mechanism of the heating and assessment energy of this process. We concluded that asthenosphere is the layer of rocks in base of the lithosphere that is heated to a state of partial melting by capacity to about 200-300 km and moving under planet's surface into the areas with the highest density of fallings galactic comets. The current structure of the asthenosphere Mars and Earth is largely determined by the last bombardment of Solar system by galactic comets in the period from 5 to 1 million years ago.

Keywords: asthenosphere, galactic comets, shock waves, tectonic-magmatic processes, asthenospheric lens.

Сведения об авторе

Баренбаум Азарий Александрович; канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр.; Институт проблем нефти и газа РАН; 119917 Москва, ул. Губкина 3. 8(499)1357221; azary@mail.ru

УДК 541.11:536.777

Испарение оливина в условиях импульсного высокотемпературного нагрева

М.В. Герасимов¹, М.А. Зайцев¹, Ю.П. Диков², О.И. Яковлев³, К.М. Рязанцев^{1,3}

¹Институт Космических Исследований РАН, Москва;

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва;

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

Аннотация. Представлены новые экспериментальные данные по импульсному испарению оливина. Эффект высокотемпературного (~4000–5000 К) испарения достигался с помощью лазера с плотностью излучения 10^6 Вт/см² при длительности импульса 10^{-3} сек. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии продукта испарения показал: из расплава оливина преимущественно испаряются кремний и железо, тогда как магний преимущественно остаётся в расплаве; отношение (Mg+Fe)/Si в конденсате близко к единице, что позволяет предполагать присутствие в паре устойчивой молекулярной группировки пироксенового типа со стехиометрией близкой к энстатиту.

Ключевые слова: оливин, инконгруэнтное испарение, термовосстановление железа, нанозапы.

Оливин является главным минералом метеоритов и мантийных недр земных планет. Глобальная распространённость минерала объясняет постоянный интерес исследователей к его образованию на самых ранних этапах эволюции вещества Солнечной системы, а именно, к его образованию в процессах испарения и конденсации. Особый интерес представляет изучение возможных трендов дифференциации ультраосновного вещества и, в частности, оливина в условиях ударно-испарительного процесса на начальной (аккреционной) стадии эволюции Земли.

В настоящей статье мы представляем новые экспериментальные данные по импульсному испарению оливина. Для имитации высокотемпературного «ударного» испарения использовалось лазерное излучение ($\lambda = 1.06$ мкм) с длительностью импульса 10^{-3} сек, плотностью излучения 10^6 Вт/см² и диаметром фокусировки ~3 мм. Температура в зоне испарения достигала ~4000–5000 К. Лазерный импульс испарял несколько десятков мг оливина, что было достаточно для получения конденсатной плёнки толщиной ~5000 Å и послойного её анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС позволяет также определять валентное состояние элементов и энергии связи их электронов в соединениях. Составы конденсатов сравнивались с исходными составами оливинов – хризолита (Fo87) и форстерита (Fo91).

Результаты анализа показали, что составы конденсатов и, соответственно, испарённого вещества значительно отличаются от состава исходных минералов повышенным содержанием Si, Fe и пониженным – Mg. На рис. 1 показаны содержания Mg, Fe и Si в слоях конденсата и содержания этих элементов в оливинах (на рисунке они показаны пунктирной линией). Анализ конденсатов позволяет сделать однозначный вывод, что высокотемпературное импульсное испарение магнезиального оливина (форстерита и хризолита) инконгруэнтно. Этот вывод отличается от вывода некоторых зарубежных коллег, полагающих конгруэнтное испарение оливина [Hashimoto, 1983; Nagahara et al., 1988].

На рис.2 приведены данные валентного состояния железа в конденсате. Можно видеть, что от ~20 до ~60% железа находится в металлической форме (Fe⁰). Эти данные подтверждают наши прежние наблюдения по термовосстановлению железа в условиях высокотемпературного плавления и испарения железосодержащих силикатов [Яковлев и др. 2003].

Заслуживают особого внимания результаты определения отношений (Mg+Fe²⁺)/Si в конденсате, которые оказались близкими к единице (рис. 3). Эти данные позволяют предполагать, что при испарении оливина в условиях импульсного высокотемпературного нагрева в паре может присутствовать устойчивая атомная группировка пироксенового типа со стехиометрией близкой к энстатиту.

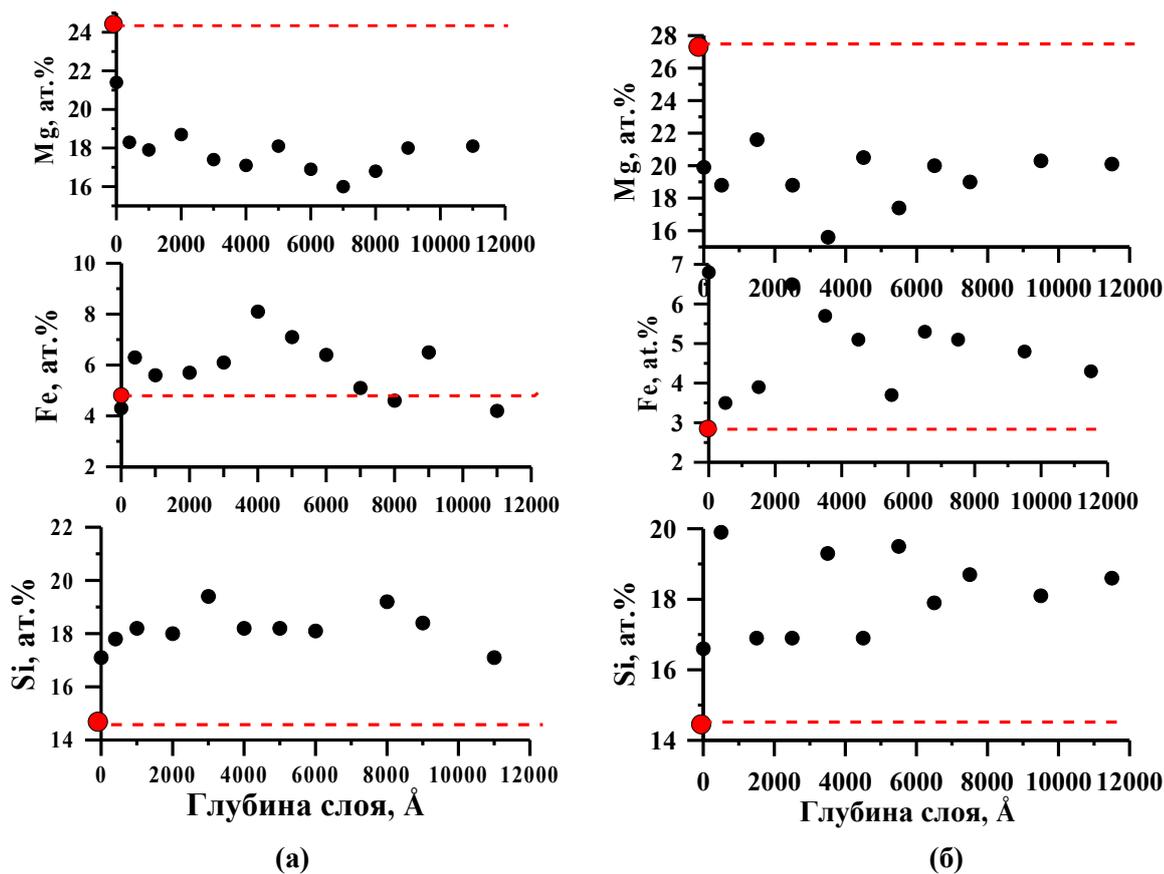


Рис. 1. Содержание Mg, Fe и Si в слоях конденсата по хризолиту (а) и форстериту (б). Пунктирной линией показано содержание в исходном оливине.

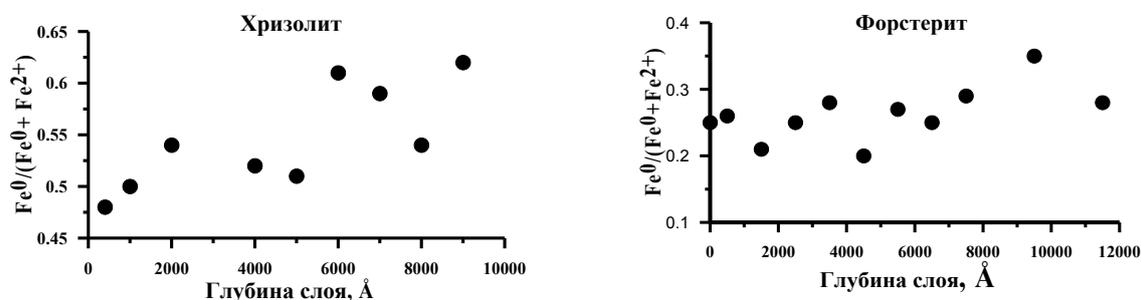


Рис. 2. Степень металлизации железа в слоях конденсата.

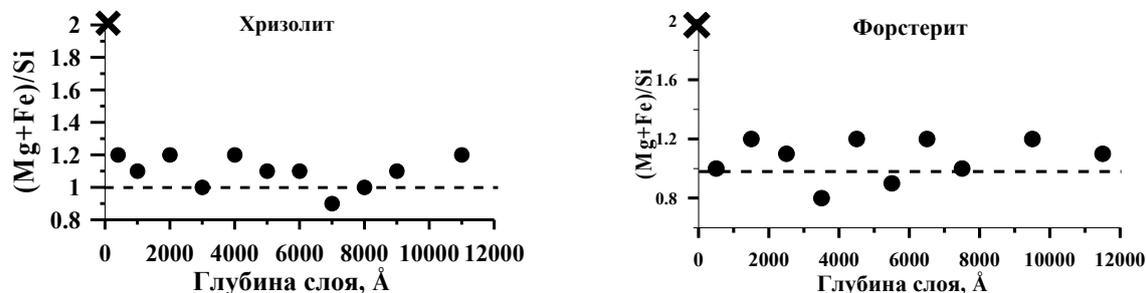


Рис. 3. Вариации отношения $(Mg+Fe^{+2})/Si$ в слоях конденсата. Крестиком показано отношение в исходном оливине.

С целью определения нанофазового состава конденсата методом РФЭС были измерены энергии связи внутренних (остовных) электронов кремния, магния и железа. Сопоставление измеренных энергий связи с данными соответствующих энергий, табулированных в базе

данных по адресу <http://srdata.nist.gov/xps/>, позволило идентифицировать в конденсате ряд наночастиц. В результате сопоставления энергий связи Si2p электронов кремния в конденсате с данными справочника удалось определить наночастицы кварца и энстатита (рис. 4). Для кварца пунктирными линиями обозначены максимальная и минимальные энергии связи, имеющиеся в базе данных. Из рисунка 4 следует, что наши измерения в большинстве слоёв конденсата попадают в допустимые пределы энергий связи Si2p электронов, характеризующие кварц. Для энстатита имеется единичное измерение энергии связи Si2p равно 102.3 ± 0.1 , которое совпадает с измеренными энергиями в слоях конденсата. Такое совпадение энергий связи позволяет нам говорить о наличии энстатитовой атомной группировке в конденсате. На рисунке для сравнения обозначена энергия связи Si2p электронов в исходных оливинах.

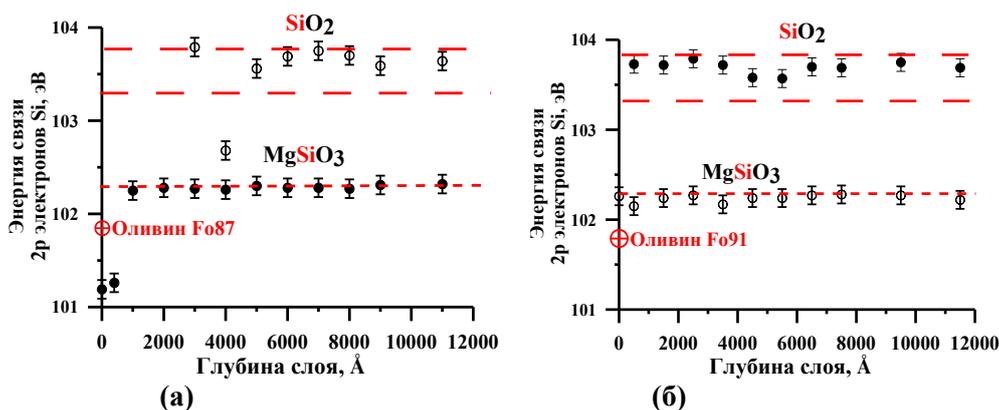


Рис. 4. Энергии связи 2p электронов кремния в слоях конденсата, полученного при испарении хризолита (а) и форстерита (б).

На рис. 5 представлены данные измерения энергий связи 2p электронов магния. Они показывают, что магний распределён в конденсате по двум наночастицам – периклазу (MgO) и, вероятнее всего, энстатиту (MgSiO₃), как это было показано по энергиям связи кремния. На рис. 5 показаны также уровни энергии связи Mg2p электронов в исходных оливинах.

На рис. 6 представлены данные измерения энергий связи 2p_{3/2} электронов железа. В конденсате по хризолиту установлены 2 наночастицы – метасиликат железа и металлическое железо, а в конденсате по форстериту – 3 наночастицы: метасиликат железа, металлическое железо и вюстит. Последняя фаза идентифицирована по энергиям связи Fe2p_{3/2} электронов «справочных» вюститов, и, как видно из рисунка, наши данные попадают в допустимый коридор энергий связи данной фазы. Таким образом, при испарении оливина в паре-конденсате были идентифицированы соединения со стехиометрией энстатита (MgSiO₃), метасиликата железа (FeSiO₃), оксидные формы MgO, FeO, SiO₂ и металлическое железо (Fe⁰). В количественном отношении в конденсате преобладала энстатитовая наночастица (>50%). Содержание остальных соединений варьировало от ~5 до ~15%.

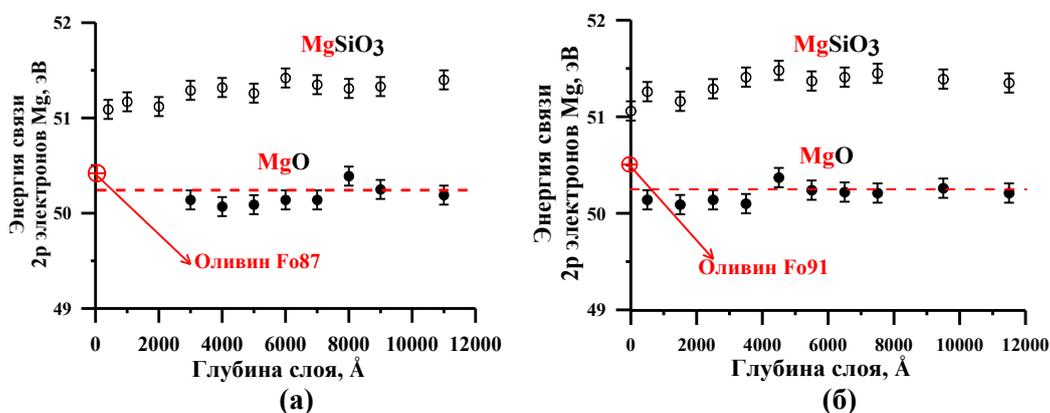


Рис. 5. Энергии связи 2p электронов магния в слоях конденсата, полученного при испарении хризолита (а) и форстерита (б).

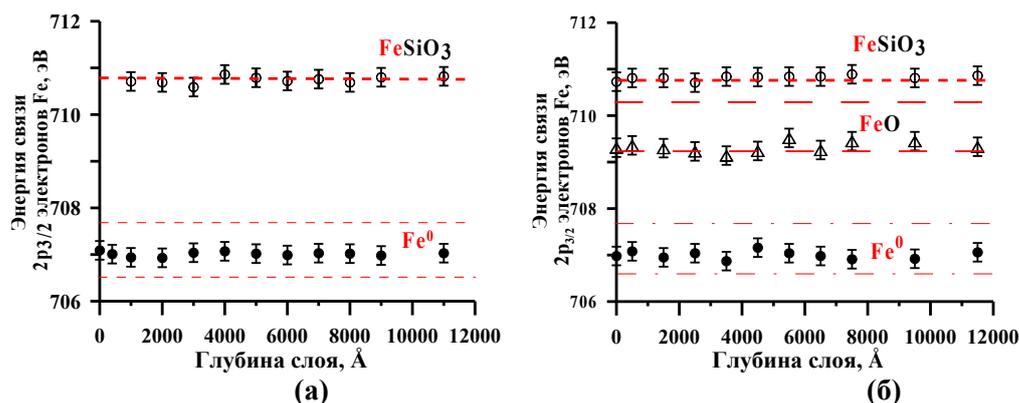


Рис. 6. Энергии связи $2p_{3/2}$ электронов железа в слоях конденсата, полученного при испарении хризолита (а) и форстерита (б).

Литература

- Hashimoto A. 1983. Evaporation metamorphism in the early solar nebula-evaporation experiments on the melt $\text{FeO-MgO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and chemical fractionations of primitive materials. *Geochemical Journal*, v. 17, p. 111-145.
- Nagahara H., Kushiro I., Mysen B.O., Mori H. 1988. Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. *Nature*. v. 331. No. 6156. p. 516-518.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В., Влотска Ф., Хут Й. 2003. Экспериментальное изучение факторов, определяющих состав стёкол лунного реголита. *Геохимия*. № 5. с. 467-481.

Olivine vaporization in conditions of high temperature impulse heating

M.V. Gerasimov¹, M.A. Zaitsev¹, Yu.P. Dikov², O.I. Yakovlev³, K.M. Ryazantsev^{3,1}

¹Institute of Space Research RAS, Moscow;

²Institute of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow;

³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. New experimental data are presented on laser vaporization of olivines. High temperature vaporization effect (~4000–5000K) was reached using laser with radiation density 10^6 W/cm^2 and impulse duration 10^{-3} sec . X-ray photo-electronic method permitted to obtain the Mg, Fe and Si contents in vapor-condensate phase and to show incongruent vaporization character of olivine melts. The (Mg+Fe)/Si ratio in vapor-condensate phase was near 1 that permitted to conclude the appearance a stable molecular group of enstatite type in the vapor.

Keywords: olivine, incongruent vaporization, iron thermoreduction, nanophase.

Сведения об авторах

Герасимов Михаил Владимирович; канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр.; Институт Космических Исследований РАН; Москва, Профсоюзная ул., 84/32; (495) 333 11 55; mgerasim@mx.iki.rssi.ru

Зайцев Максим Андреевич; научн. сотр.; Институт Космических Исследований РАН; Москва, Профсоюзная ул., 84/32; (495) 333 11 55; mzaitsev@mx.iki.rssi.ru

Диков Юрий Павлович; докт. геол.-мин. наук; вед. научн. сотр.; Москва, Старомонетный пер., 35. (499)230-82-95; dikov@igem.ru

Яковлев Олег Иванович; канд. геол.-мин. наук; ст. науч. сотр.; Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; (495) 939-70-03; yakovlev@geokhi.ru.

Рязанцев Константин Михайлович; мл. научн. сотр.; Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; (495) 939-70-03; ryazan-konst@rambler.ru

УДК 523

Космические миссии «Dawn» и «Rosetta»: предварительные итоги.

В.А. Дорофеева, А.Т. Базилевский

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

Аннотация. Представлены текущие результаты исследований астероида Главного астероидного пояса – Цереры космическим аппаратом (КА) «Dawn» и кометы семейства Юпитера 67P/Чурюмова-Герасименко (КА «Rosetta»). Полученные данные характеризуют особенности поверхности тел, отражающие их химический состав и геологическую историю. В случае 67P также изучается химический и изотопный состав пылевой и газовой компонент комы кометы. Получаемые результаты имеют важное значение для понимания особенностей формирования и эволюции каменно-ледяных тел Солнечной системы, а также роли кометного и метеоритного вещества в создании условий для возникновения жизни на Земле и возможно на других космических объектах.

Ключевые слова: астероиды, Церера, кометы, комета 67P/Чурюмова-Герасименко, летучие, компонентный и изотопный состав.

Результаты проводимых в настоящее время исследований крупнейшего астероида Главного астероидного пояса – Цереры космическим аппаратом (КА) НАСА Dawn и кометы Чурюмова-Герасименко КА Rosetta (ЕКА) имеют важное значение для понимания особенностей условий формирования и эволюции каменно-ледяных тел в Солнечной системе. Кроме того, получаемые с помощью этих космических экспериментов результаты помогут оценить возможный вклад летучих соединений астероидного и кометного происхождения в вещество планет земной группы, поскольку одна из основных целей обеих миссий состоит в изучении элементного и изотопного состава внеземных летучих и органического вещества как возможного источника жизни на Земле.

Изучение Цереры проводится с февраля 2015 г. Церера имеет диаметр ≈ 950 км, средний радиус орбиты = 2.983 а.е. и эксцентриситет орбиты $e \approx 0.08$, наклоненной к плоскости эклиптики на 10.6° . Церера содержит в своем составе до четверти льда воды, о чем, прежде всего, свидетельствует ее низкая плотность ($\rho \approx 2.1$ г/см³). Согласно данным наблюдений геометрических и динамических особенностей Цереры – это дифференцированное тело, которое обладает большим каменным ядром, окруженным ледяной мантией толщиной 30-80 км, покрытой сверху тонким слоем реголита [Thomas et al., 2005]. В модели [Castillo-Rogez, McCord, 2010] предполагается, что ядро Цереры двухслойное – внутренняя его часть состоит из безводных силикатов, а внешняя из водосодержащих силикатов. Поверхность Цереры – темная, ее альbedo ≈ 0.09 , ее состав близок составу вещества углистых хондритов типа CM. На ней было зафиксировано присутствие гидратированных минералов, карбонатов, обогащенных железом глин. И хотя эти минералы являются результатом процессов с участием воды, признаки присутствия свободной воды или льда на Церере были обнаружены лишь в январе 2014 г., когда ИК космический телескоп «Гершель» зафиксировал в двух участках поверхности Цереры истечение водяного пара мощностью ~ 3 кг/с [Küppers et al., 2014]. Таким образом, Церера стала 4-ым космическим телом, после Земли, Энцелада и Европы, на котором зафиксирована водная активность. Является ли источник воды эндогенным или экзогенным предстоит выяснить КА «Dawn».

Помимо водных плюмов с помощью космического телескопа «Хаббл» в 2003-2004 г. на поверхности Цереры была обнаружена яркая структура белого цвета – предположительно кратер, обнаживший ледяную мантию или криовулкан. Снимки, полученные КА «Dawn» в 2015 года подтвердили это наблюдение: на поверхности Цереры было обнаружено яркое двойное пятно размером ≈ 4 км (Рис. 1), спектральные характеристики которого соответствуют водяному льду. Более того, оказалось, что двойное пятно представляет собой целую систему пятен с высоким альbedo (Рис. 2). Позднее еще несколько таких белых пятен были обнаружены в северном полушарии астероида, в ряде случаев они сопряжены со свежими ударными

кратерами, обнажившими субповерхностный материал, согласно спектральным характеристикам, это водяной лед (Рис. 3). Однако измерения температуры обнаруженных пятен различны – в ряде случаев она совпадает с температурой окружающей поверхности, в других значительно ниже ее. Этот факт, возможно, свидетельствует о разной химической природе пятен: первые – могут быть отложениями солей, вторые – водяным льдом. Опубликованные к настоящему времени снимки свидетельствуют о том, что поверхность Цереры в целом, очень древняя – насыщена многочисленными ударными кратерами, -но местами сравнительно молодая. На ней также имеются тектонические структуры, свидетельствующие о долгом периоде ее внутренней активности, что является дополнительным доказательством дифференцированности этого космического тела. Об интенсивности внутренней активности Цереры говорит и большое разнообразие состава ее поверхности. Программа исследований рассчитана до конца 2016 г.

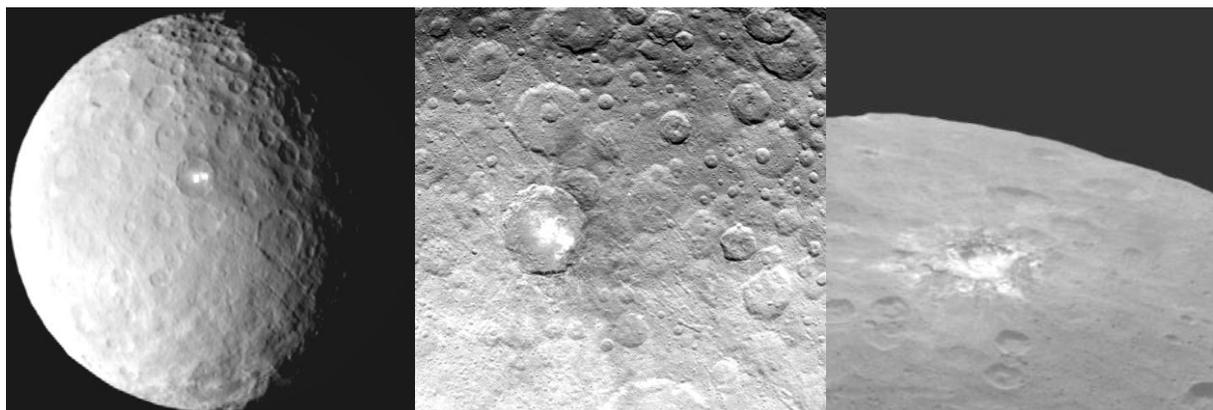


Рис. 1. Церера с расстояния 7.2 тыс. км.

Рис. 2. Двойное белое пятно при высоком разрешении снимка.

Рис. 3. Южный регион Цереры.

Images Credit: <http://dawn.jpl.nasa.gov/>

Вторым значимым космическим экспериментом, проводимым в настоящее время, является исследование кометы 67P/Чурюмова-Герасименко (67P/C-G) с помощью КА Rosetta ЕКА. Основная цель миссии - продвинуться в понимании происхождения и эволюции Солнечной системы. Считается, что состав комет отражает состав досолнечной небулы, а вещество комет могло быть значимым источником не только воды земных океанов, но и сложных органических веществ, предшественников жизни. Для достижения этой цели проводятся измерения компонентного состава льдов и пылевой компоненты кометы, изотопного состава воды, а также состава органических соединений. Строение ядра кометы изучается по снимкам нескольких ТВ камер, в том числе навигационной камеры NavCam, которые доступны на сайте <http://www.esa.int/spaceinimages/Missions/Rosetta/%28class%29/image>. На поверхность ядра опустился посадочный аппарат Philae, на котором были установлены телекамеры и несколько других приборов. Аппарат после достижения поверхности ядра несколько раз подпрыгнул и вскоре связь с ним была потеряна. Но 19 июля Филы снова вышел на связь с Розеттой.

Комета семейства Юпитера 67P/C-G имеет период обращения 6.5 лет, афелий орбиты 5.68 а.е., перигелий 1.24 а.е.. КА «Rosetta» вышел на ее орбиту в августе 2014 г., когда комета находилась на расстоянии от Солнца ~ 4 а.е., и ее активность поэтому была низкой, что позволило КА максимально близко подойти к комете (минимальное расстояние составляло в тот период ~ 7 км.) и сделать снимки ее поверхности с максимальным разрешением (Рис. 4). Активность кометы достигнет максимума в августе 2015 г. при прохождении кометой точки перигелия.

Ядро кометы Чурюмова-Герасименко представляет собой два тела разного размера, соединенных перешейком (рис. 4а). Размеры большего тела оцениваются как 4.1×3.3×1.8 км, меньшего - 2.6×2.1×1.8 км, масса ядра ~10¹³ кг, ускорение свободного падения в среднем ≈

0.0002 м/сек², при значительных (в несколько раз) вариациях от места к месту, скорость убегания ~ 0.9 м/с, плотность $\sim 0.47 \pm 0.05$ г/см³, что, соответствует пористости от 70 до 80%, геометрическое альbedo поверхности ядра на длине волны 0.55 микрон составляет 4.7-5.9% [Sierks et al., 2015; Groussin et al., 2015]. На снимках ядра кометы видны следы перемещения вещества вниз по склонам: частично разрушенное тело оползня в нижней части почти вертикального уступа Хатор, высота которого достигает 900 м, и ориентированные вниз по склону борозды [рис. 4а и б; Basilevsky et al., 2015; Thomas et al., 2015]. На фланге уступа Хатор видна типичная трещина растяжения извилистых очертаний (рис. 4в, черная стрелка). Эти наблюдения показывают, что уступ Хатор, сложен консолидированным материалом. В разных местах ядра кометы под крутыми сравнительно невысокими уступами видны осыпи блоков консолидированного материала поперечником от нескольких метров до 10-20 м [Thomas et al., 2015, их рис. 2, а также Groussin et al., 2015, их рис. 2 и 5] По-видимому, это блоки консолидированного материала ядра кометы, обнажающегося на уступе Хатор.

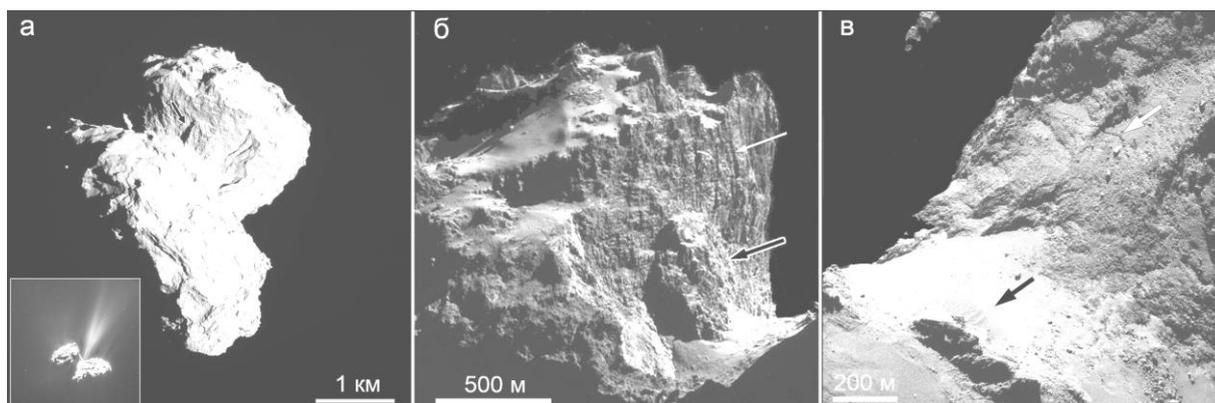


Рис. 4. а) Ядро кометы Чурюмова-Герасименко, стрелка указывает на блок оползня на крутом уступе Хатор, снимок NavCam (навигационной ТВ камеры Розетты), сделанный 22 августа 2014 г., на врезке – снимок, сделанный 6 февраля 2015 г., когда в связи с приближением к Солнцу активность кометы усилилась; б) блок оползня на уступе Хатор - черная стрелка, снимок NavCam, белая стрелка указывает на одну из вертикальных борозд, вероятных следов сползания материала склона; в) более светлый, вероятно, рыхлый материал поверхности «перешейка», черная стрелка указывает на дюноподобные образования, и трещина (белая стрелка) на фланге уступа Хатор.

Под уступом находится почти горизонтальная поверхность упомянутого выше перешейка, получившая название местности Хапи. Поверхность здесь немного светлее поверхности уступа Хатор и, по-видимому, материал поверхности здесь рыхлый. На рис. 4б и в видно, что относительно светлый материал поверхности Хапи на контакте с уступом Хатор как бы взбирается на подножие уступа. По-видимому, это указывает на то, что этот относительно светлый материал есть результат поверхностного разрушения консолидированного материала уступа Хатор за счет сублимации летучих компонентов и температурных напряжений при смене дня и ночи и осыпания продуктов этого разрушения вниз к подножию уступа.

На рис. 4в видны образования, напоминающие эоловые дюны. Они и образования, похожие на ветровые «хвосты» за крупными «камнями», упоминаются в работе [Thomas et al., 2015, их рис. S3, S4]. Если это действительно дюны, их образование может быть связано с действием горизонтальной газовой струи или струй, своеобразного ветра. В пределах местности Хапи также наблюдается альбедное образование поперечником несколько сотен метров, очертания которого, возможно, указывают на потоковидное движение относительно тонкозернистого материала типа пирокластических потоков, снежных лавин или мутьевых потоков [Basilevsky et al., 2015, их рис. 6]. Упомянутые наблюдения показывают, что в весьма специфической обстановке поверхности ядра кометы действуют обычные геологические процессы, которые типичны для поверхностей планет, их спутников и астероидов: движение вещества вниз по склонам и горизонтальное перемещение рыхлого относительно тонкозернистого вещества типа ветрового переноса (там, где есть атмосфера) и разного рода

потоков и лавин. Очень слабая сила тяжести на поверхности ядра кометы – на пять порядков величины слабее, чем на Земле, – как видно, не запрещает эти процессы.

В начальный период наблюдения за кометой, пока ее активность была низкой, в составе выбросов в основном фиксировались наиболее летучие компоненты кометных льдов CO и N₂. Среднее значение соотношения N₂/CO составило $(5.70 \pm 0.66) \times 10^{-3}$, максимальное 1.6×10^{-2} , а минимальное 1.7×10^{-3} [Rubin et al., 2015]. Эти значения более чем в 25 раз ниже, чем можно было ожидать, исходя из солнечных пропорций, но дефицит азота (N₂) характерен для всех комет, за которыми проводилось наблюдение.

Возможно ли, что земной азот был доставлен на Землю кометами? Оказалось, что количество молекулярного азота, найденного на комете Чурюмова-Герасименко, \approx в 15 раз меньше, чем азота в азотсодержащих молекулах. Это означает, что кометы, аналогичные комете 67P, никак не могут считаться источником земного азота. Этот вывод подкрепляется данными по изотопному составу водорода в молекуле воды в комете 67P. Оказалось, что $D/H_{H_2O} = (5.3 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ [Altwegg et al., 2014], что совпадает с D/H в молекуле H₂O комет облака Орта, причем с их максимальными значениями [Ceccarelli et al., 2014], но более чем втрое превышает земное значение. Поэтому на данный момент полученные результаты более поддерживают гипотезу астероидного происхождения летучих на Земле [Marty, 2012], нежели ее кометный вариант [Dauphas, 2003].

Полученная к настоящему времени информация по результатам систематических наблюдений кометы 67P КА «Rosetta» позволяет обсудить некоторые проблемы, относящиеся к интерпретации экспериментальных данных по составу кометных ком и реконструкции по ним состава кометных ядер.

1. Проблемы, обусловленные динамической историей кометы.

Очевидно, что чем больше в истории кометы было количество пролетов вблизи Солнца, тем большая масса летучих, входивших в состав ее комы, выгорело. Это, прежде всего, относится к короткопериодическим кометам семейства Юпитера. Однако летучие компоненты выгорают неравномерно – в большей степени комета обедняется наиболее летучими соединениями – N₂ и CO. Отсюда столь большой разброс данных, например, по соотношению CO/CO₂ для различных комет. В то же время долгопериодические кометы, выгорают в меньшей степени, поэтому они с большей вероятностью сохраняют запас даже высоколетучих компонентов ядра.

2. Проблемы, обусловленные особенностями ориентации кометы и ее расстоянием от Солнца.

Ось вращения ядра кометы 67P/C-G наклонена на 52° к плоскости ее орбиты, эксцентриситет которой $e = 0.641$. И хотя лето в ее северном полушарии длится ≈ 5.6 лет из-за того, что комета в этот период находится далеко от Солнца, она нагревается слабо. В южное полушарие лето приходит только на 10 месяцев, но в этот период комета проходит перигелий и температура ее поверхности становится достаточно высокой. Поэтому газовый состав комы в разный период наблюдения будет различным – он определяться тем, сколько и каких летучих было потеряно освещаемой областью за предыдущие обороты. Так, согласно расчетам, южное полушарие ядра кометы теряет за один оборот вокруг Солнца слой вещества толщиной до 20 м.

Таким образом, можно заключить, что наблюдаемое соотношение газов в коме кометы, помимо исходного состава, зависит от а) температуры сублимации летучих; б) освещенности отдельных участков поверхности; в) их физических свойств поверхности – пористости, проницаемости, теплопроводности и др., от которых зависит глубина, с которой могли быть потеряны те или иные летучие; г) динамической истории кометы, определяющей какую часть своих летучих она могла потерять. Частично эти выводы были изложены в [Luspay-Kuti et al., 2015]. Из сказанного выше следует, что полученные данные по составу кометной комы не позволяют решить одну из самых важных задач – определить исходное соотношение летучих в ядре кометы. Для этого необходимы прямые исследования состава вещества ядра кометы, причем образцы его должны быть взяты из областей, наименее освещенных хотя бы в фазе прохождения кометы вблизи Солнца. Возможно отчасти эту проблему удастся решить с помощью математических моделей, разработка которых только началась [Keller et al., in press; Русол, Дорофеева, ibid].

Работа частично поддержана Программой президиума РАН №9.

Литература

- Русол А.В., Дорофеева В.А. 2015. Моделирование процесса тепловой эволюции ядер комет на примере кометы 67P/Чурюмова-Герасименко. В этом томе.
- Altwegg K., H. Balsiger, A. Bar-Nun, J. J. Berthelier and 28 coauthors., 2014. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*, V. 347, Issue 6220
- Basilevsky A.T., Mall U., Keller H.U., Skorov Yu.V. 2015. NavCam observations of the Hathor cliff and Napi area on the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *PLPSC-46*, Abs. 1152.
- Castillo-Rogez, J.C. 2011. Ceres – Neither a porous nor salty ball. *Icarus*. V. 215, 599–602.
- Ceccarelli C., P. Caselli, D. Bockelee-Morvan, O. Mousis, S. Pizzarello, F. Robert, D. Semenov. 2014. Deuterium Fractionation: the Ariadne's Thread from the Pre-collapse Phase to Meteorites and Comets today. *Protostars and Planets VI*, in press (<http://arxiv.org/pdf/1403.7143v1.pdf>)
- Dauphas N. 2003. The dual origin of the terrestrial atmosphere. *Icarus* 165, 326–339
- Groussin O., Jorda L., Auger A.-T. and 48 coauthors. 2015. Gravitational slopes, geomorphology and material strengths of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from OSIRIS observations. *Astronomy & Astrophysics* (in press).
- Keller H. U., S. Mottola, B. Davidsson, S. E. Schröder and 40 coauthors. 2015. Insolation, Erosion, and Morphology of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. In press.
- Küppers M., O'Rourke L., Borklee-Morvan, Dominique and 11 coauthors. 2014. Localized sources of water vapour on the dwarf planet (1) Ceres. *Nature*, V. 505, Issue 7484, pp. 525-527
- Marty B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313. pp.56–66.
- Rubin M., Altwegg K., Balsiger H., and 29 coauthors. 2015. Molecular nitrogen in comet. 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature. *Science*. V.348. Is.6231. pp.232-235
- Sierks H., Barbieri C., Lamy P.L. and 63 coauthors. 2015. On the nucleus structure and activity of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science*. V. 347. Issue 6220. aaa1044-1-5
- Thomas N., Sierks H., Barbieri C. and 56 coauthors. 2015. The morphological diversity of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science*. V. 347. Issue 6220. aaa0440-1-6.
- Thomas P.C., Parker J. Wm., McFadden L. A., Russell C. T., Stern S. A., Sykes M. V., Young, E. F. 2005. Differentiation of the asteroid Ceres as revealed by its shape. *Nature*. V. 437. pp.224-226.

Space missions Dawn and Rosetta: Preliminary results

V.A. Dorofeeva, A.T. Basilevsky

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The current results of ongoing studies of the Main belt asteroid Ceres by spacecraft «Dawn» and the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko belonging to Jupiter family, by spacecraft «Rosetta» are presented. The data obtained characterize specifics of surface of these bodies providing information on their chemical composition and geological history. In the case of comet 67P under study are also chemical and isotopic composition of the dust and gas components of the comet coma. The data acquired by Dawn and Rosetta are important for understanding of specifics of formation and evolution of rock-and-ice bodies of the Solar system as well as of the role of cometary and meteoritic materials in generation of conditions for origin of life on Earth and possibly on other cosmic objects.

Keywords: Asteroids, Ceres, comets, comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, volatiles, component and isotopic composition.

Сведения об авторах

Дорофеева В.А., д.х.н., в.нс. ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 19, (8-495)-939-70-60, dorofeeva@geokhi.ru

Базилевский А.Т., д.г.-м.н., зав. лаб., ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 19, (8-499)-137-49-95, atbas@geokhi.ru

УДК 550.34.01

Влияние момента инерции и величины теплового потока на степень дифференциации вещества в Титане

А.Н. Дунаева, В.А. Кронрод, О.Л. Кусков

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

Аннотация. В работе детально рассмотрены модели частично дифференцированного Титана с каменно-ледяной мантией при безразмерном моменте инерции I/MR^2 равном 0.31–0.36. Показано, что при прогнозируемых тепловых потоках спутника 5–7 мВт/м² область существования каменно-ледяной мантии определяется в интервале значений $0.312 < I/MR^2 < 0.348$ –0.353. За рамками данных ограничений (по моменту инерции и тепловому потоку) спутник не может быть описан в терминах недифференцированной модели.

Ключевые слова: Титан, внутреннее строение, каменно-ледяная мантия.

Изучение и интерпретация данных космических экспериментов, проведенных КА «Кассини» при исследовании Титана, привели к новым результатам в оценке гравитационного поля спутника, наклона его оси вращения, особенностей топографии поверхности. В частности, был впервые измерен осевой момент инерции Титана, значение которого, отнормированное на массу и радиус (I/MR^2), оказалось равным 0.342 [Iess, 2010]. Это значение является промежуточным среди моментов инерции аналогичных космических объектов – ледяных спутников Юпитера Ганимеда ($I/MR^2 = 0.3105$) и Каллисто ($I/MR^2 = 0.3549$) [Anderson, 1996, 2001].

Величина момента инерции в общем случае позволяет судить о распределении плотности вещества по глубине спутника: чем большая масса сконцентрирована в центре рассматриваемого объекта, тем меньшим моментом инерции он обладает. Многочисленные модельные исследования внутреннего строения Ганимеда и Каллисто говорят о том, что эти спутники, хотя и принадлежат к одной планетной системе, имеют принципиально разное внутреннее строение. Ганимед прошел через стадию полной дифференциации вещества с выделением внешней водно-ледяной оболочки (ВЛО), силикатной мантии и центрального металлического Fe-FeS ядра [Kuskov, 2001; Schubert, 2004]. Каллисто, напротив, является дифференцированной лишь частично, и содержит в своем составе обширную каменно-ледяную область (мантию), заключенную между внешней ледяной оболочкой и внутренним железокремнистым ядром [Кронрод, 2003; Kuskov, 2005].

Момент инерции Титана не позволяет сделать однозначных выводов о его внутренней структуре на основании аналогии со строением Каллисто и Ганимеда. Кроме того, значение $I/MR^2=0.342$ было получено в предположении, что Титан находится в состоянии гидростатического равновесия. Между тем значения гармонических коэффициентов в уравнении гравитационного потенциала спутника [Iess, 2012], а также результаты длинноволновой топографии поверхности [Hemingway, 2013] свидетельствуют о том, что Титан отклоняется от гидростатически равновесного состояния, что, следовательно, снижает надежность полученных оценок I/MR^2 . Предположительно, погрешность в вычислении момента инерции, вызванная негидростатическими эффектами, составляет порядка 10% [Gao, 2013], что приводит к разбросу истинных значений I/MR^2 в интервале $0.32 < I/MR^2 < 0.355$ [Lefevre, 2014].

В данной работе рассмотрены модели внутреннего строения Титана при значениях I/MR^2 от 0.31 до 0.36. Это позволило не только учесть погрешности экспериментальных измерений, но и оценить влияние момента инерции на степень дифференциации вещества в спутнике. При расчетах в качестве базовой модели была выбрана модель частично дифференцированного Титана, содержащего в своем составе недифференцированную каменно-ледяную мантию. Такая структура аналогична строению частично дифференцированной Каллисто [Кронрод, 2003], что является логичным допущением, учитывая схожесть физических характеристик спутников

(размеров, массы, плотности), их сравнительно высокую удаленность от центральной планеты (возможно, приводящую к одинаковым приливным и вращательным воздействиям), а также величину момента инерции Титана, не исключая наличия в нем недифференцированных областей.

Модель Титана с каменно-ледяной мантией: основные параметры и ограничения.

Согласно выбранной модели Титан предполагается состоящим из трех основных структурных слоев: (1) внешней водно-ледяной оболочки (ледяная кора из льда- Ih \pm подстилающий водный слой (океан) + льды высокого давления III, V, VI); (2) промежуточной каменно-ледяной мантии, состоящей из гомогенной смеси льдов высокого давления и скального материала (силикатов и/или гидросиликатов + Fe-FeS сплав); (3) центрального железокремнистого (Fe-Si) ядра, не содержащего льда.

Моделирование проводилось в предположении глобальной конвекции вещества во всем мантийном резервуаре. При этом железокремнистая компонента мантии при всех расчетах считалась несжимаемой, ее плотность фиксировалась в диапазоне 3.15-3.62 г/см³, что соответствует плотности L/LL хондритов с учетом гидратации силикатов [Kuskov, 2005]. Плотность водных льдов изменялась с глубиной в соответствии с фазовыми переходами в водно-ледяной системе, а также в соответствии с уравнениями состояния индивидуальных кристаллических льдов H₂O.

С учетом принятых допущений распределение плотности каменно-ледяной смеси по всей протяженности мантийного слоя было рассчитано с использованием специально разработанной математической процедуры [Дунаева, 2014]. При проводимых расчетах центральное железосиликатное ядро Титана было также принято несжимаемым с заданной плотностью 3.62 г/см³. Основным критерием сходимости модели являлось равенство рассчитанных значений массы и момента инерции Титана с их геофизически измеренными значениями.

Влияние момента инерции на степень дифференциации Титана. Результаты модельных расчетов внутреннего строения Титана при различных значениях момента инерции от 0.31 до 0.36 представлены на рис. 1.

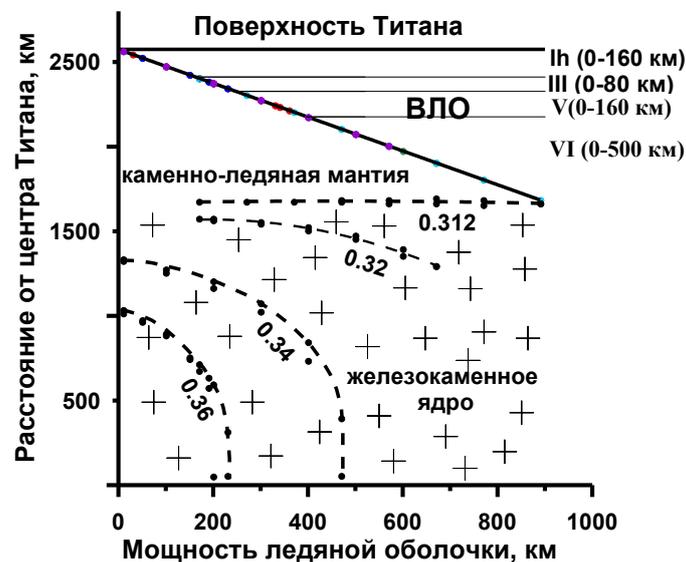


Рис. 1. Строение Титана с каменно-ледяной мантией без внутреннего океана.

Пунктирные линии – положение границы ядро-мантия (радиус ядра) для разных значений приведенного момента инерции I/MR^2 (показан цифрами).

Из рисунка следует, что каменно-ледяная мантия в Титане может существовать в широком диапазоне значений момента инерции спутника – от величин, близких к $I/MR^2=0.36$ (структура подобна частично дифференцированной Каллисто), до значений $I/MR^2=0.31$ (структура подобна дифференцированному Ганимеду без центрального железосиликатного ядра). При увеличении момента инерции в сторону предельных величин $I/MR^2 \sim 0.4$, соответствующих однородному телу, спутник целиком будет сложен из каменно-ледяной смеси

(внутреннее ядро и водно-ледяная оболочка практически отсутствуют). При уменьшении момента инерции (например, в результате структурной эволюции спутника) размеры внутреннего ядра и ВЛО увеличиваются, а мощность каменно-ледяной мантии постепенно уменьшается, полностью выклиниваясь при $I/MR^2=0.312$. В этом случае у Титана формируются максимально возможные для данной модели внешняя водно-ледяная оболочка $\sim 800-900$ км и внутреннее железосиликатное ядро ~ 1700 км. Значение $I/MR^2=0.312$ является минимальной величиной момента инерции, исключающей существование в спутнике каменно-ледяной мантии.

Другим важным следствием из проведенных расчетов являются ограничения на максимально допустимую мощность водно-ледяной оболочки Титана и размеры его внутреннего ядра, задаваемые величиной момента инерции спутника. Например, при моменте 0.36 в Титане не может образоваться ВЛО больше, чем 230 км, а разрешенный радиус ядра не может превышать 1030 км. При этом строение ВЛО и ее фазовый состав не связаны с моментом инерции Титана, а регулируется в основном Т-Р условиями в ледяной коре: глубиной и величиной теплового потока спутника.

Ограничения модели по величине теплового потока Титана. Многолетние наблюдения за Титаном с помощью КА «Кассини» приводят к гипотезе о возможном существовании глубинного океана в пределах водно-ледяной оболочки спутника [Nimmo, 2010; Iess, 2012; Hemingway, 2013].

Ранее было показано [Дунаева, 2014], что образование океана возможно при значении теплового потока через ледяную кору Титана, превышающем 3.3 мВт/м^2 . Важно отметить, что величина теплового потока (F) однозначно задает глубину внутреннего океана (H_w), а также мощность внешней Ih -коры (H_{Ih}) спутника. Так, при $F=5-7 \text{ мВт/м}^2$ [Lorenz, 2002; Mitri, 2008] ледяная кора Титана составляет 80-110 км, а глубина океана равна 200-300 км (Рис. 2).

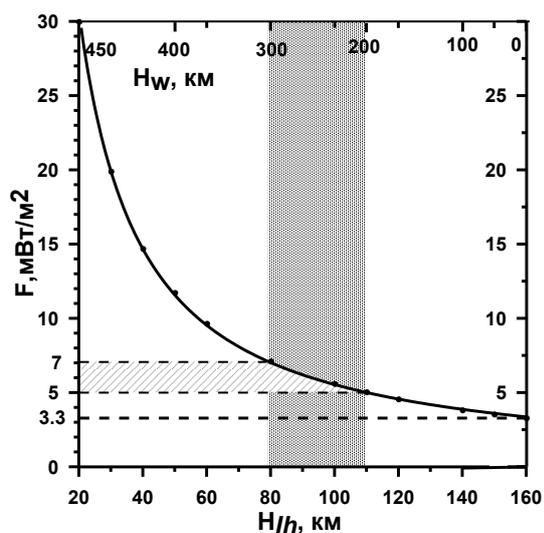


Рис. 2. Зависимость мощности ледяной коры Титана (H_{Ih}) и мощности его внутреннего океана (H_w) от величины тепловых потоков спутника.

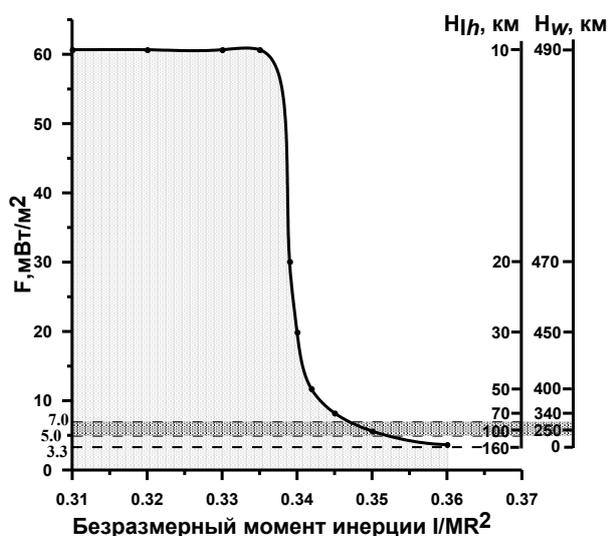


Рис. 3. Область существования каменно-ледяной мантии Титана в зависимости от теплового потока и момента инерции спутника.

Светло-серая область - границы применимости модели частично дифференцированного Титана. При $F > 60 \text{ мВт/м}^2$ мощность внешней ледяной коры изменяется в пределах 10 км (точность расчетов).

Общая мощность ледяной Ih -коры и внутреннего океана ($H_{Ih} + H_w$) является важным параметром для определения устойчивости каменно-ледяной мантии Титана. Величина ($H_{Ih} + H_w$) постоянна для каждого значения F и является независимым ограничением на минимально-допустимую (для данного потока) мощность водно-ледяной оболочки спутника. Объединяя это ограничение с предыдущим (на максимальную мощность ВЛО), полученным по моменту

инерции, можно сформулировать основное условие стабильности каменно-ледяной мантии в Титане: для каждого момента инерции спутника величина теплового потока должна быть такой, чтобы соответствующая ей минимальная мощность водно-ледяной оболочки ($H_{lh} + H_w$) не превышала мощность ВЛЮ, максимально разрешенную данным моментом инерции. В противном случае ледяная компонента мантии окажется расплавленной (в соответствии с фазовой диаграммой воды), что приведет к физически несостоятельным моделям.

Таким образом, в работе ставилась задача: для каждого момента инерции Титана из разрешенного диапазона $0.312 < I/MR^2 < 0.36$, соответствующего условиям частичной дифференциации, рассчитать предельное (максимальное) значение теплового потока, ниже которого в спутнике возможно существование каменно-ледяной мантии. Результаты расчетов представлены на рис.3, на котором построены значения максимально допустимых тепловых потоков, оконтуривающие область применимости модели Титана с каменно-ледяной мантией (выделена светло-серым цветом). Из рисунка видно, что при $I/MR^2 < 0.34$ данная модель существует при любых тепловых потоках, в принципе возможных на спутнике; при этом мощность внешней ль-коры может принимать все физически допустимые значения – от максимально возможных (160 км) до самых минимальных.

При более высоких значениях момента инерции $I/MR^2 > 0.345$ каменно-ледяная мантия в Титане существует только при невысоких значениях теплового потока ($F < \sim 8$ мВт/м²). Так, для тепловых потоков 5-7 мВт/м² область допустимых решений соответствует значениям момента инерции $I/MR^2 < 0.348-0.353$. При моментах инерции, больших 0.348-0.353, спутник не может быть описан в терминах недифференцированной модели.

Рассмотренные в работе варианты строения водно-ледяной оболочки Титана подразумевают чисто водный состав его внутреннего океана, без учета возможного присутствия растворимых солевых примесей. Добавление к водному океану растворенных солей и/или летучих компонентов приведет к увеличению глубины океана и, в общем случае, к увеличению минимально допустимой мощности ВЛЮ. Из этого следует, что наличие водно-солевого океана в Титане потребует большей дифференциации вещества в ядре спутника со смещением разрешенного диапазона моментов инерции в сторону полностью дифференцированной структуры. Более подробное исследование влияния растворимых солей на степень дифференциации Титана будет продолжено в дальнейшей работе.

Выводы.

- Исследована возможность существования частично дифференцированного Титана с каменно-ледяной мантией в широком диапазоне значений момента инерции спутника – от 0.36 до 0.31.
- Показано, что при современных оценках величины теплового потока Титана $F=5-7$ мВт/м² область устойчивости его каменно-ледяной мантии определяется при моментах инерции $0.312 < I/MR^2 < 0.348-0.353$. На данном интервале I/MR^2 максимальная мощность водно-ледяной оболочки спутника может достигать порядка 900 км, максимальные размеры ядра не превышают 1700 км.
- Для теплового потока Титана $F=5-7$ мВт/м² рассчитана мощность его внешней ледяной ль-коры и глубина внутреннего океана, которые составляют $H_{lh} = 80-110$ км и $H_w = 200-300$ км, соответственно.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-05-02572).

Литература

- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. Модели Титана с водно-ледяной оболочкой, каменно-ледяной мантией и ограничениями на состав железокремнистой компоненты. 2014. Доклады Академии Наук, Т. 454, № 3, С. 1–6.
- Кронрод В.А., Кусков О.Л. 2003. Химическая дифференциация галилеевых спутников Юпитера: 1. Строение водно-ледяной оболочки Каллисто. *Геохимия*. Т. 9. С. 968-983.
- Anderson J.D., Lau E.L., Sjogren W.L., Schubert G., Moore W.B. 1996. Gravitational constraints on the internal structure of Ganymede. *Nature*. V. 84. No. 6609. pp. 541-543.
- Anderson J.D., Jacobson R.A., McElrath T.P., Moore W.B., Schubert G., Thomas, P.C. 2001. Shape, mean radius, gravity field, and interior structure of Callisto. *Icarus*. V. 153. 1. pp. 157-161.

- Iess L., Rappaport N.J., Jacobson R.A., Racioppa P. et al. 2010. Gravity field, shape, and moment of inertia of Titan. *Science*. V. 327, No 5971. pp. 1367-1369.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. 2001. Core Sizes and Internal Structure of Earth's and Jupiter's Satellites. *Icarus*. V. 151. pp. 204-227.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. 2005. Internal structure of Europa and Callisto. *Icarus*. V. 177. pp. 550-569.
- Schubert G., Anderson J.D., Spohn T., McKinnon W.B. 2004. Interior composition, structure and dynamics of the Galilean satellites. *Jupiter: The planet, satellites and magnetosphere*, pp. 281-306.
- Gao P., Stevenson D.J. 2013. Nonhydrostatic effects and the determination of icy satellites' moment of inertia. *Icarus*. V. 226. No. 2. pp. 1185-1191.
- Lefevre A., Tobie G., Choblet G., Čadek O. 2014. Structure and dynamics of Titan's outer icy shell constrained from Cassini data. *Icarus*. V. 237. pp. 16-28.
- Nimmo F., Bills B.G. 2010. Shell thickness variations and the long wavelength topography of Titan. *Icarus*. V. 208. pp. 896-904.
- Lorenz R.D. 2002. Thermodynamics of geysers: Application to Titan. *Icarus*. V. 156. No. 1. pp. 176-183.
- Mitri G., Showman A. 2008. Thermal convection in ice-I shells of Titan and Enceladus. *Icarus*. V. 193. pp. 387-396.

The Titan's moment of inertia and the heat flux influence on the extent of satellite's differentiation

A.N. Dunaeva, V.A. Kronrod, O.L. Kuskov

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. This paper discusses in detail the model of partly differentiated Titan with rock-ice mantle at the moment of inertia factor I/MR^2 equal to 0.31-0.36. It is shown that at the predicted heat fluxes of the satellite 5-7 mW/m² its rock-ice mantle could exist in the range of the moment of inertia $0.312 < I/MR^2 < 0.348-0.353$. Beyond the scope of these constraints (for the moment of inertia and the heat flow) the satellite can't be described in terms of undifferentiated model.

Keywords: giant planets satellites, Titan, internal structure, rock-ice mantle.

Сведения об авторах

Дунаева Анна Николаевна; канд. хим. наук; науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; dunaeva.an@gmail.com.

Кронрод Виктор Александрович; докт. геол.-мин. наук; вед. науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; va_kronrod@mail.ru.

Кусков Олег Львович; докт. хим. наук; чл.-корр. РАН; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; 8(499) 137 86 14; kuskov@geokhi.ru.

УДК 550.4

Использование ИК и КР спектров для определения механизмов растворения азота, углерода и водорода в силикатных расплавах, равновесных со сплавом железа при высоких давлениях

А.А. Кадик¹, В.В. Колгашев², Е.Б. Крюкова², В.Г. Плотниченко², Т.И. Цехоня¹

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

²*Научный центр волоконной оптики РАН, Москва*

Аннотация. Измерены спектры ИК и КР образцов стекол – продуктов экспериментов в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃, равновесной с жидким сплавом железа и графитом при 4 ГПа, 1550 °С и значениях летучести кислорода ниже буфера железо-вюстит ($\Delta \log f_{O_2}(IW)$).

Спектры ИК и КР образцов разложены на составные гауссовы компоненты (полосы колебательного спектра) в диапазоне 2800–3800 см⁻¹. Колебательные полосы в спектрах образцов соотнесены с образовавшимися в результате эксперимента C–N–O–H молекулами и комплексами. Построены зависимости интенсивности полос соответствующих им соединений от летучести кислорода ($\Delta \log f_{O_2}$) в образцах.

Ключевые слова: ИК и КР спектроскопия, N–C–H–O летучие, ранняя мантия Земли, силикатные расплавы, высокое давление, низкая летучесть кислорода, механизмы растворения летучих.

Это исследование проведено в связи с изучением процессов эволюции вещества ранней Земли, образования современной атмосферы и, как следствие, в будущем иметь возможность оценить направленность естественной эволюции вещества Земли и атмосферы.

Для решения такой сложной и неоднозначной проблемы количественная оценка происходящих процессов имеет огромное значение. Возможности современных методов спектроскопии ИК и КР позволили выделить составные компоненты колебательных спектров полученных экспериментальных образцов, соотнести их с образовавшимися в результате эксперимента молекулами и комплексами и по интенсивности ИК и КР полос охарактеризовать поведение полученных структурных единиц в процессе изменяющейся летучести.

В настоящей работе представлены результаты изучения ИК и КР спектров стекол, полученных при проведении экспериментов в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃, равновесной с жидким сплавом железа и графитом, при 4 ГПа и 1550 °С при значениях летучести кислорода (ниже буфера железо–вюстит (*IW*)). Эксперименты были проведены с целью выяснения особенностей совместного растворения азота и углерода в силикатных жидкостях при низких значениях f_{O_2} , соответствующих условиям образования ранней мантии [например, Li, Agee, 1996; Righter, Drake, 2000; Wood et al., 2006; Frost et al., 2008].

Для оценки количественных соотношений C–N–O–H молекул и комплексов в силикатных расплавах, равновесных с жидким сплавом Fe в приповерхностных областях магматического океана были измерены, а затем разложены на составные компоненты (колебательные полосы спектра) ИК и КР спектров изучаемых экспериментальных образцов в диапазоне 2800–3800 см⁻¹ (рис. 1, 2). Колебательные полосы в спектрах образцов соотнесены с образовавшимися в результате эксперимента молекулами и комплексами (NH₃, N₂, CH₄, и др.).

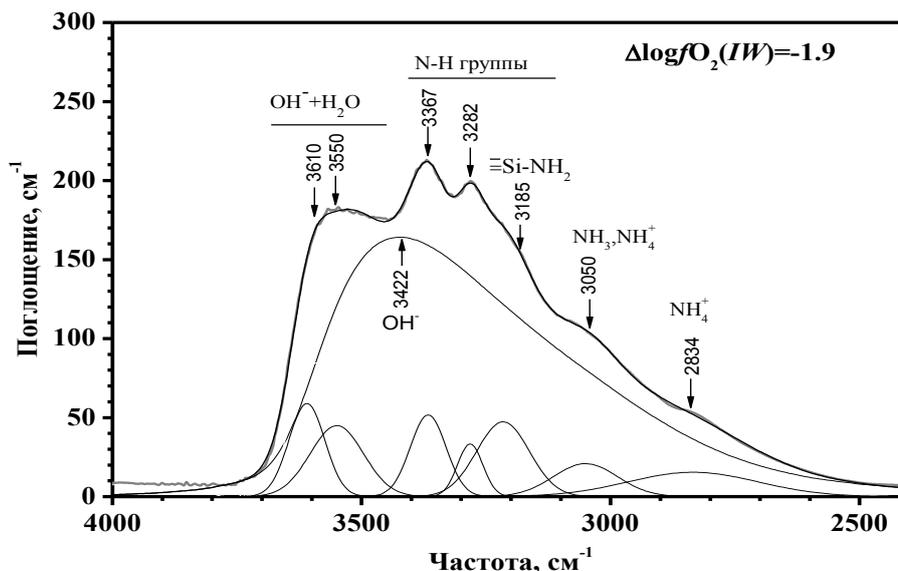


Рис. 1. ИК спектры стекол, содержащих N–C–O–H, при $\Delta\log fO_2(IW) = 1.9$ в области $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с разложением на составные полосы. Разложение исходного спектра на гауссовы компоненты проведено с учетом положения и полуширины компонент в спектрах.

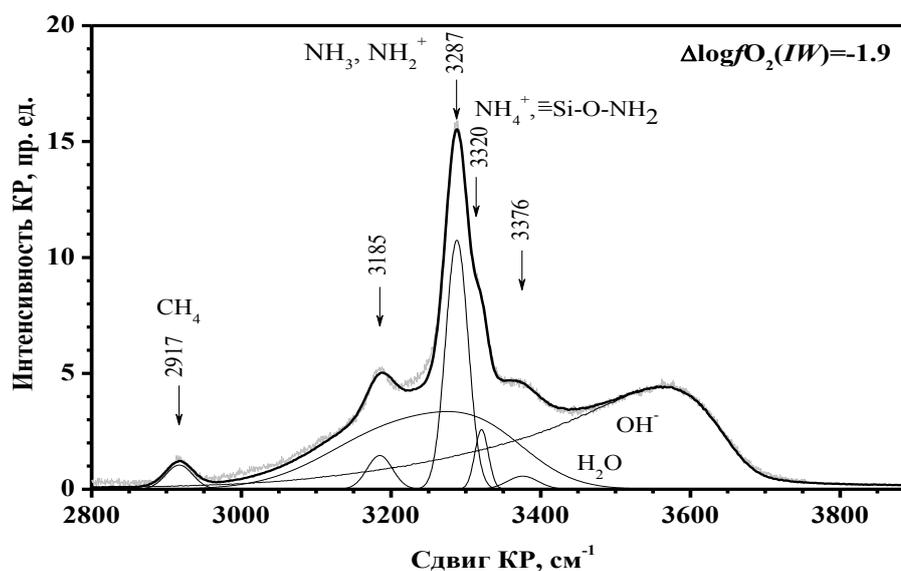


Рис. 2. КР спектры стекол, содержащих N–C–O–H, при $\Delta\log fO_2(IW) = 1.9$ в области $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с разложением на составные полосы. Разложение исходного спектра на гауссовы компонент проведено с учетом положения и полуширины компонент в спектрах. Приближенная нормировка спектров приводилась на полосу в районе 490 см^{-1} .

Проведенный анализ зависимостей интенсивностей этих компонент от летучести кислорода позволил разбить полосы на группы, что значительно облегчило задачу по их идентификации.

Рассчитанные для колебательных полос отдельных молекул или комплексов ИК спектров коэффициенты поглощения Abs/Abs_0 , нормированные относительно Abs_0 , соответствующего $\Delta\log fO_2(IW) = -1.4$, позволяют количественно судить об изменении содержания

рассматриваемого комплекса в расплаве. На рис. 3 приведен пример такого исследования для полос 1440, 2688, 3061, 3281 см^{-1} , соответствующих иону NH_4^+ . Видно, что при значениях $\Delta \log f\text{O}_2(IW)$ меньше -3, содержания этого иона в изучаемом расплаве резко падают.

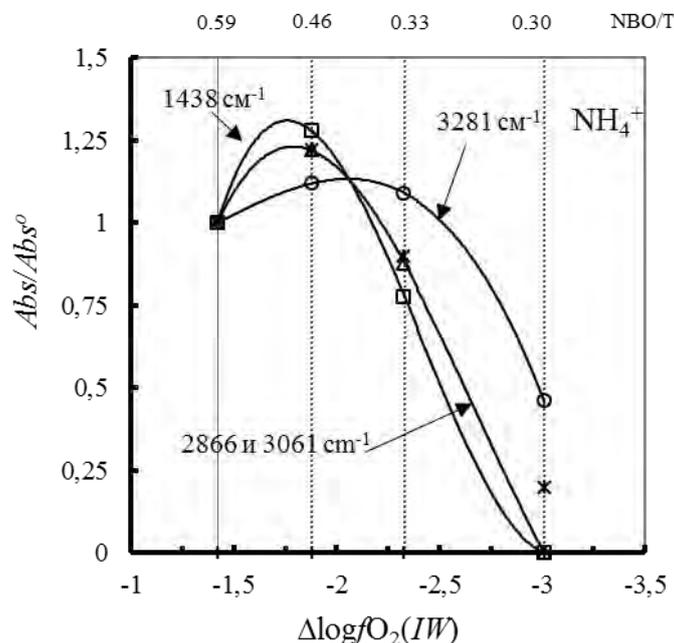


Рис. 3. Изменения значений коэффициентов поглощения полос NH_4^+ в ИК спектрах стекол в $\text{FeO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ расплавах при 4 ГПа и 1550°C при различных значениях $f\text{O}_2$. Они представлены в виде отношений Abs/Abs_0 , где Abs_0 – значения коэффициента поглощения полос в ИК спектре при $\Delta \log f\text{O}_2(IW) = -1.4$ для полос 1440, 2688, 3061, 3281 см^{-1} . На рис. 3 и 4 приведены величины NBO/T, характеризующие степень полимеризации силикатных расплавов.

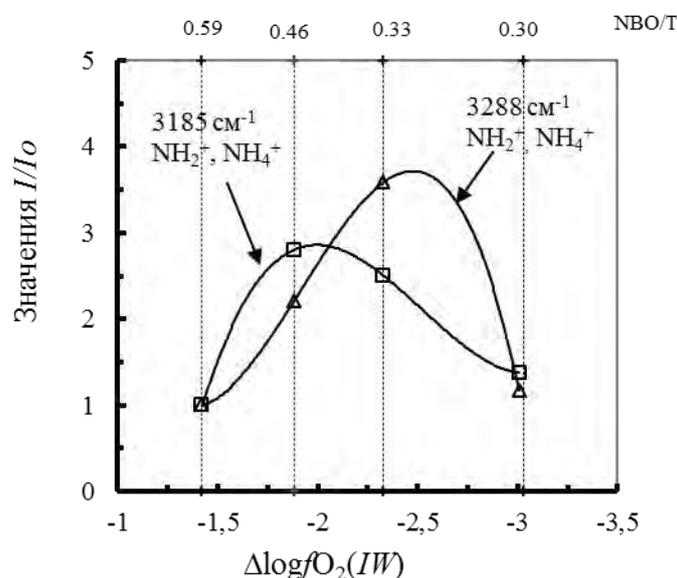


Рис. 4. Изменения значение интегральной интенсивности полос NH_2^+ (3184 см^{-1}) и NH_4^+ (3288 см^{-1}) в КР спектре.

Результаты изучения КР спектров подтверждают эту тенденцию поведения иона NH_4^+ , а также комплекса NH_2^+ ($\equiv\text{Si-NH}_2$). На рис. 4 приведены значения нормированных интегральных интенсивностей I/I^0 полос в КР спектрах, где I_0 соответствует $\Delta \log f\text{O}_2(IW)$

= -1.4. Рассчитанные интегральные интенсивности свидетельствуют о резком их уменьшении в области $\Delta \log f_{O_2}(IW) < -3$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00136.

Литература

- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C. 2008. The redox state of the mantle during and just after core formation. *Phil. Trans. Royal Soc., A* **366**, 4315–4337.
- Li J., Agee C.B. 1996. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* **381**, 686–689.
- Righter K. & Drake M.J. 2000. Metal/silicate equilibrium in the early Earth – New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3581–3597.
- Wood B. J., Walter M. J., Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.

Use of IR and Raman spectra for determination of N, C and H dissolution mechanisms in silicate melts equilibrated with Fe alloy at high pressures

A.A. Kadik¹, V.V. Koltashev², E.B. Kryukova², V.G. Plotnichenko², T.I. Tsekhonya¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

²Fiber Optics Research Center RAS, Moscow

Abstract. IR and Raman spectra of glass samples, i.e. products of the experiments, are measured for FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ system equilibrated with liquid Fe alloy and graphite at 4 GPa, 1550 °C and oxygen fugacity values below the iron-wustite buffer ($\Delta \log f_{O_2}(IW)$).

The IR and Raman spectra obtained are deconvoluted into separate Gaussian components (vibrational spectrum bands) in the range of 2800–3800 cm⁻¹. The vibrational bands in the spectra are assigned to C–N–O–H molecules and complexes formed as a result of the experiment. The dependences of band intensities of the corresponding species on oxygen fugacity ($\Delta \log f_{O_2}$) in the samples are plotted.

Keywords: IR and Raman spectroscopy, N-C-H-O volatiles, Earth's early mantle, silicate melts, high pressures, low oxygen fugacity, dissolution mechanisms of volatiles.

Сведения об авторах

Кадик Арнольд Арнольдович; канд. геол.- мин. наук; зав. лаб.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 44 72, kadik@geokhi.ru

Колташев Василий Васильевич; канд. физ.- мат. наук; ст. науч. сотр.; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 81 81; kvv@fo.gpi.ru

Крюкова Елена Борисовна; канд. физ.- мат. наук; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 78 76; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 81 81; allenka2007@yandex.ru, elena@fo.gpi.ru

Плотниченко Виктор Геннадьевич; док. физ.- мат. наук; зав. лаб.; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 135 80 93, victor@fo.gpi.ru

Цехоня Татьяна Ивановна; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 44 72; tsekhonya@geokhi.ru

УДК 550.4

Влияние летучести кислорода и давления на соотношение N–H–O и C–H–O летучих компонентов в расплаве FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂

А.А. Кадик, В.В. Колташев, Е.Б. Крюкова, В.Г. Плотниченко,
Т.И. Цехоня, Н.Н. Кононкова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
Научный центр волоконной оптики РАН, Москва*

Аннотация. В работе представлены возможности использования ИК и КР спектроскопий для изучения форм растворения N–C–H–O летучих компонентов и оценки их относительных содержаний в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃, равновесной с жидким сплавом железа и графитом при 4 ГПа, 1550 °С и низких значениях летучести кислорода (ниже буфера железо-вюстит *IW*).

Показано, что растворение летучих в полученных расплавах сопровождается образованием молекул NH₃, N₂, CH₄ и комплексов NH₂⁻, NH₂⁺, NH₃⁺, CH₃⁻, в весьма незначительных количествах присутствуют ионы CO₃²⁻. Кроме соединений с азотом и углеродом растворенный водород существует в расплаве в виде молекул H₂, H₂O и гидроксильной группы OH⁻. Выявлено, что состав и соотношение молекул и комплексов в значительной мере зависит от окислительно-восстановительных условий (значений *fO*₂). Показано влияние давления на поведение летучих компонентов.

Ключевые слова: N–C–H–O летучие, ранняя мантия Земли, давление, ИК и КР спектроскопия, летучесть кислорода.

Известно, что окислительно-восстановительные условия ранней Земли принципиально отличались от современных. Летучесть кислорода (*fO*₂) ранней мантии Земли, по современным представлениям [e.g., Li, Agee, 1996; Righter, Drake, 2000; Wood et al., 2006; Frost et al., 2008] должна была быть на 4-8 порядков ниже современной. Задачей проводимых исследований является выяснение особенностей поведения летучих компонентов N, C и H в условиях низких значений *fO*₂.

Для выяснения особенностей растворения N–C–H–O летучих в силикатных расплавах проведены эксперименты в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ при 4 ГПа 1550 °С и значениях *fO*₂ ниже буфера железо-вюстит (*IW*) на 1-4 порядка. Летучесть кислорода в экспериментальном образце контролировалась окислительно-восстановительной реакцией между водородом, буферизуемым извне, и компонентами Fe-содержащего расплава, который восстанавливается с выделением кислорода и металлической фазы Fe: FeO (расплав)=Fe (металлическая фаза)+½O₂.

Расчет летучести кислорода в опытах проводился относительно кислородного буферного равновесия *IW*: $\Delta \log fO_2(IW) = 2 \log(a_{FeO}/a_{Fe})$, где a_{FeO} – активность FeO в силикатном расплаве и a_{Fe} – активность Fe в жидком металлическом сплаве. Активности a_{FeO} и a_{Fe} оценивались из коэффициента активности γ и мольной доли x компонентов как $a = x \cdot \gamma$, отсюда $\Delta \log fO_2(IW) = 2 \log(x_{FeO}/x_{Fe}) + 2 \log(\gamma_{FeO}/\gamma_{Fe})$. Коэффициент активности Fe (γ_{Fe}) был принят равным единице, исходя из того, что при содержании Fe более ~ 80 мас.% его поведение в жидких сплавах подчиняется, главным образом, закону Рауля [Hultgren, R., 1973]. Так же, как и в работе [Kadik et al., 2014], значение γ_{FeO} принято равным 1.3.

Для выяснения механизмов растворения азота, углерода и водорода в FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ расплавах и влияния на них летучести кислорода полученные в результате экспериментов образцы силикатных стекол были изучены методами ИК и КР спектроскопии. Спектры ИК и КР экспериментальных стекол в области частот 1300-4500 см⁻¹ при $\Delta \log fO_2(IW)$ -1.4 и -3.0 приведены на рис. 1 и 2. Они свидетельствуют о присутствии в расплавах N–H–O и C–H–O молекул и комплексов. При этом видно, что при понижении *fO*₂ высота пиков в спектрах для восстановленных форм N–C–H–O летучих увеличивается.

При обработке полученных спектров был использован подход, описанный в работе Кадик с соавторами [Кадик, 2015]. Спектры ИК и КР образцов разложены на составные компоненты

(полосы колебательного спектра) в диапазоне $2800-3800\text{ см}^{-1}$. Колебательные полосы в спектрах образцов соотнесены с образовавшимися в результате эксперимента молекулами и комплексами: NH_3 , N_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , NH_2^+ , NH_2^- . Построены зависимости интенсивности полос и соответствующих им соединений от $f\text{O}_2$ в образцах.

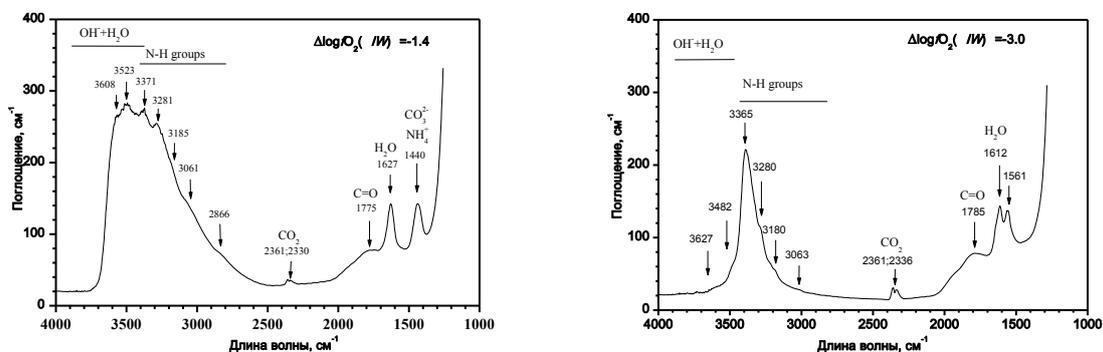


Рис. 1. ИК спектры стекол, содержащих N-C-O-H компоненты в области $5000-1000\text{ см}^{-1}$ при $\Delta\log f\text{O}_2(IW)$ -1.4 и -3.0.

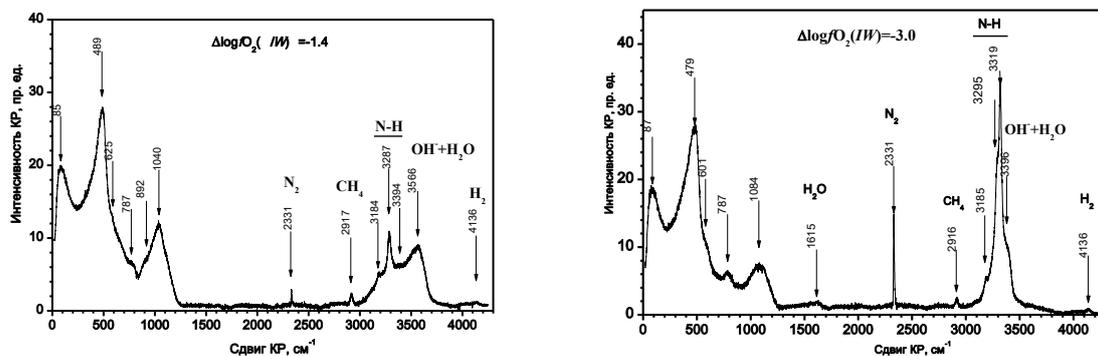
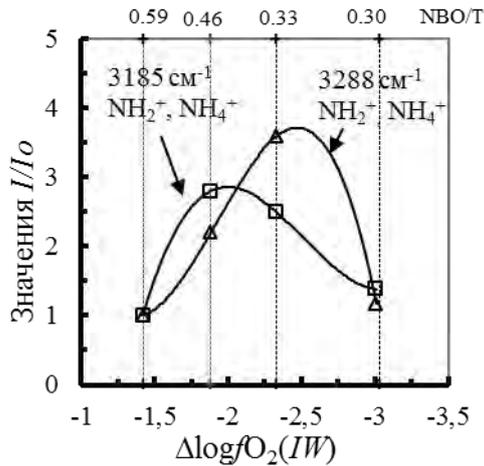


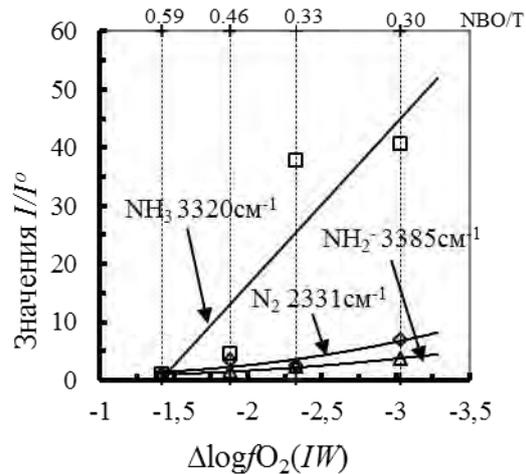
Рис. 2. КР спектры стекол, содержащих N-C-O-H компоненты в области $5000-1000\text{ см}^{-1}$ при $\Delta\log f\text{O}_2(IW)$ -1.4 и -3.0.

Спектральные характеристики стекол на рис. 3, 4 представлены в виде отношений Abs/Abs_0 и I/I_0 , где Abs_0 – значения коэффициентов поглощения полос в ИК спектрах и I_0 – интегральных интенсивностей полос КР спектров при $\Delta\log f\text{O}_2(IW) = -1.4$. Значения NBO/T на этих рисунках являются характеристикой степени полимеризации силикатных расплавов [Mysen, 2012], где NBO/T обозначает количество немостиковых кислорода, а T – количество катионов в тетраэдрической координации. Уменьшение значений NBO/T силикатных жидкостей соответствует увеличению степени их полимеризации.

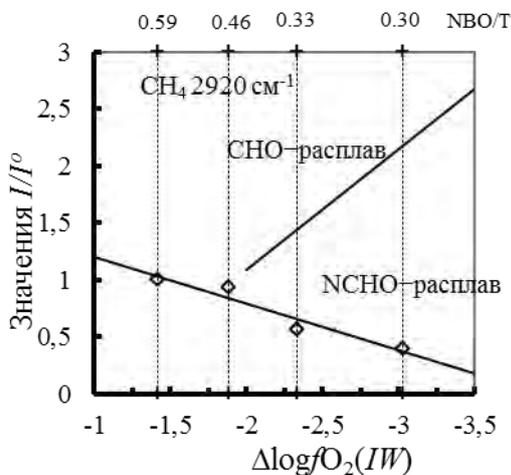
Увеличение отношений I/I_0 и Abs/Abs_0 для КР и ИК спектров стекол свидетельствуют о возрастании содержания восстановленных комплексов азота, $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{NH}_2$, NH_3 , при понижении $f\text{O}_2$ (рис. 3б и 4б). При этом, судя по отношению интегральных интенсивностей полос на 3320 см^{-1} и 3385 см^{-1} , содержание молекулярного NH_3 резко возрастает по отношению к комплексу $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$. При значениях $f\text{O}_2$ на 2-3 порядка ниже $f\text{O}_2(IW)$ восстановление азота сопровождается резким понижением содержания комплексов $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{NH}_2$ и ионов NH_4^+ (рис. 3а и 4а). Таким образом, можно предположить, что в области низких значений $f\text{O}_2$ молекулы NH_3 становятся доминирующим соединением азота в расплавах. Несмотря на весьма низкие значения $f\text{O}_2$, в расплаве присутствует молекулярный N_2 , количество которого возрастает с понижением $f\text{O}_2$ и NBO/T (рис. 3б). Однако, судя по интенсивности полосы КР на 2331 см^{-1} , общее содержание молекулярного азота в расплавах невелико.



(a)



(б)



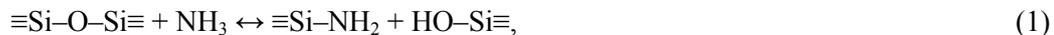
(в)

Рис. 3. Изменения в КР спектрах стекол, которые характеризуют влияние fO_2 на соотношение N–C–O–H молекул и комплексов в FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ расплавах при 4 ГПа и 1550 °С. Они представлены в виде отношений I/I_0 , где I_0 – значение интегральной интенсивности полос в КР спектре при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.4$.

Значения I/I_0 полос в КР спектрах для (а) NH_2^+ (3184 cm^{-1}) и NH_4^+ (3288 cm^{-1}); (б) NH_3 (3320 cm^{-1}), NH_2^- (3385 cm^{-1}), N_2 (2331 cm^{-1}); (в) CH_4 (2917 cm^{-1}) согласно данным экспериментам (NCHO–расплав) и [Kadik et al., 2014] (СНО–расплав), H_2 (4136 cm^{-1}).

Величины NBO/T расплавов представлены с учетом общего содержания H_2O в 14-и стеклах согласно данным ИК спектроскопии, которые равны 0.59 (0.18), 0.46 (0.14), 0.33 (0.06) и 0.30 (0.04) соответственно значениям fO_2 в опытах. В скобках указаны значения NBO/T без учета содержания H_2O в стеклах.

Согласно представлениям [e.g., Mysen, Fogel, 2010; Mysen, 2013] образование комплексов $\equiv Si-NH_2$ определяется химическим взаимодействием NH_3 с матрицей силикатных расплавов. Его результатом является формирование $Si-NH_2$ и $Si-OH$ связей согласно реакциям:



где $\equiv Si-O-Si \equiv$ обозначает мостиковый атом кислорода в матрице стекла, а $Si-NH_2$ и $Si-OH$ – образующиеся концевые комплексы. Взаимодействие NH_3 с матрицей силикатных жидкостей подобно растворению H_2O с формированием гидроксильных групп, OH [e.g., Mysen, Virgo, 1986; Kohn et al., 1991]:



Более значительные изменения интегральной интенсивности полосы КР на 3320 cm^{-1} (NH_3) по сравнению с полосой на 3385 cm^{-1} ($\equiv Si-NH_2$) свидетельствуют об увеличении соотношения $NH_3/\equiv Si-NH_2$ по мере понижения fO_2 и NBO/T (рис. 3б). Однако согласно реакции (1) понижение NBO/T расплавов, т.е. формирование силикатных расплавов с большей концентрацией мостикового кислорода, должно было бы приводить к уменьшению отношения NH_3/NH_2^- , что не наблюдается в наших экспериментах. Это дает основания для предположения о доминирующей роли fO_2 в формировании NH_3 и комплекса $\equiv Si-NH_2$ в расплаве при одновременном участии в окислительно-восстановительных реакциях азота, углерода, водорода и кислорода.

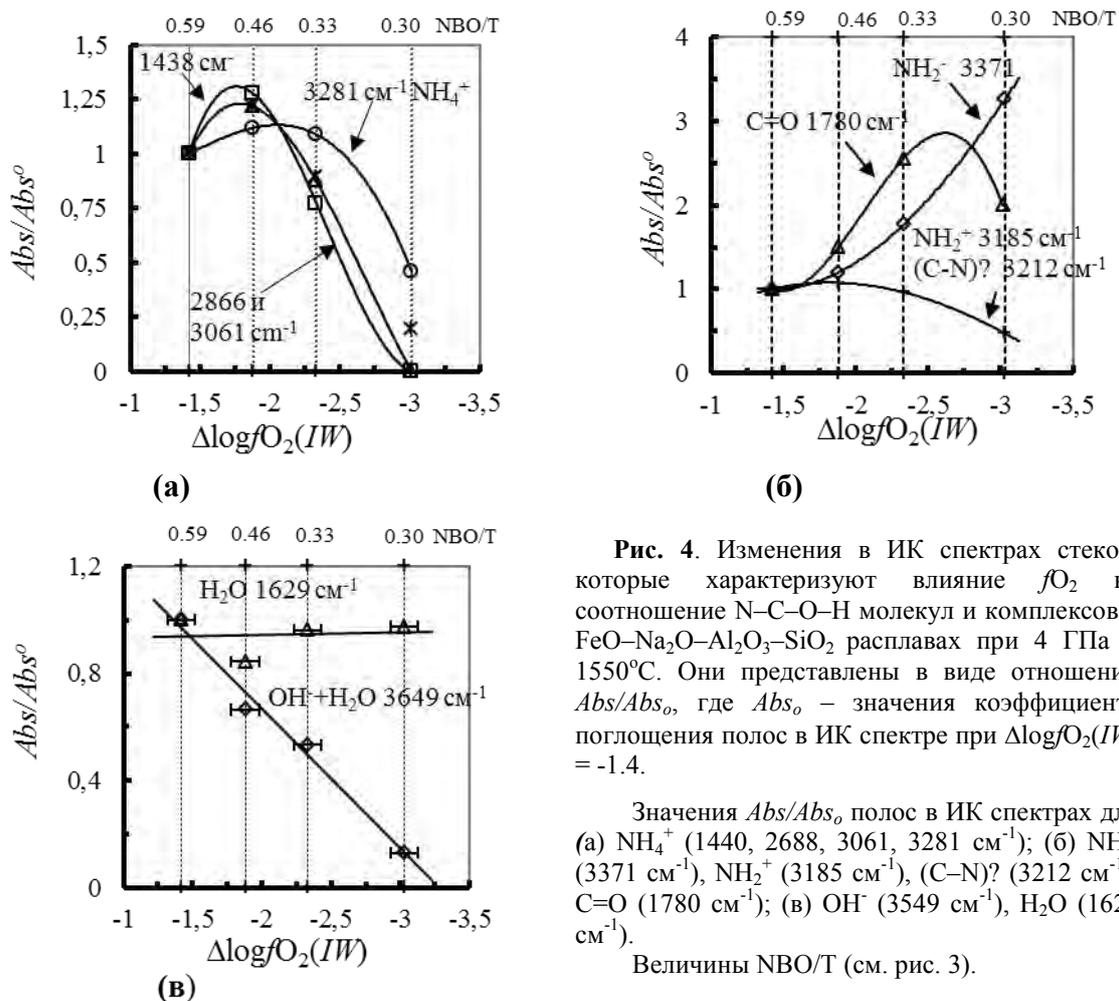


Рис. 4. Изменения в ИК спектрах стекол, которые характеризуют влияние fO_2 на соотношение N–C–O–H молекул и комплексов в FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ расплавах при 4 ГПа и 1550°C. Они представлены в виде отношений Abs/Abs_0 , где Abs_0 – значения коэффициента поглощения полос в ИК спектре при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.4$.

Значения Abs/Abs_0 полос в ИК спектрах для (а) NH_4^+ (1440, 2688, 3061, 3281 cm^{-1}); (б) NH_2^- (3371 cm^{-1}), NH_2^+ (3185 cm^{-1}), (C–N)? (3212 cm^{-1}); C=O (1780 cm^{-1}); (в) OH^- (3549 cm^{-1}), H_2O (1629 cm^{-1}).

Величины NBO/T (см. рис. 3).

Предполагается, что молекулы N_2 , NH_3 и CH_4 располагаются в структурных полостях силикатных жидкостей аналогично тому, как это характерно для растворения благородных газов [Carroll, Webster, 1994; Mysen, Richet, 2005, ch. 16]. Об этом свидетельствует возрастание растворимости N_2 , NH_3 и CH_4 в силикатных расплавах с повышением степени их полимеризации и, соответственно, с увеличением возможностей для размещения этих молекул в матрицах силикатных жидкостей [Mysen et al., 2011; Dasgupta et al., 2013]. В рамках этих представлений возрастание содержания N_2 и NH_3 в FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ расплавах с понижением fO_2 может найти объяснение в изменении структуры силикатной жидкости во время восстановления FeO, результатом которого является увеличение степени ее полимеризации. В то же время содержание CH_4 уменьшается с понижением NBO/T расплава. Как и в случае формирования N–H связей это может свидетельствовать о том, что изменение структуры расплава при их полимеризации не является единственным фактором растворения молекул CH_4 .

Значения Abs/Abs_0 , которые приписываются комплексам с двойной связью C=O, резко возрастают с понижением fO_2 и достигают максимума при значении $\Delta \log fO_2(IW)$ около -3 (рис. 4б). Дальнейшее понижение fO_2 сопровождается уменьшением величин Abs/Abs_0 . Наличие максимума на кривой зависимости содержания комплексов с двойной связью C=O от fO_2 свидетельствует о взаимодействии этих комплексов с другими молекулами и комплексами C–O–N в расплаве при значениях fO_2 в системе ниже $\Delta \log fO_2(IW) = -1.4$.

Значения Abs/Abs_0 свидетельствуют об окислительно-восстановительных реакциях, которые при понижении fO_2 сопровождаются существенным уменьшением содержания гидроксильных групп OH в расплаве при незначительных изменениях в содержании молекул H_2O (рис. 4в) с соответствующим уменьшением отношений OH к H_2O . Значения I/I_0 для H_2 при

понижении fO_2 проходят через резкий максимум с существенным уменьшением их величины ниже $\Delta \log fO_2 \approx -2.5$. Эта тенденция для H_2 требует дальнейших экспериментальных исследований. Молекулы водорода имеют высокую диффузионную подвижность в стеклах, что позволяет ожидать потерю части водорода стеклами после завершения экспериментов с расплавами при высоких температурах и давлениях. Однако, есть свидетельства того, что подобная диффузионная потеря водорода стеклами, если и происходит, то она незначительна. Свидетельством этого являются наблюдения за содержанием водорода в стеклах – продуктах закалки углерод- и водородсодержащих расплавов. [Hirschmann et al., 2012], при которых не было обнаружено изменений в концентрации водорода, несмотря на длительное хранение стекол после завершения опытов.

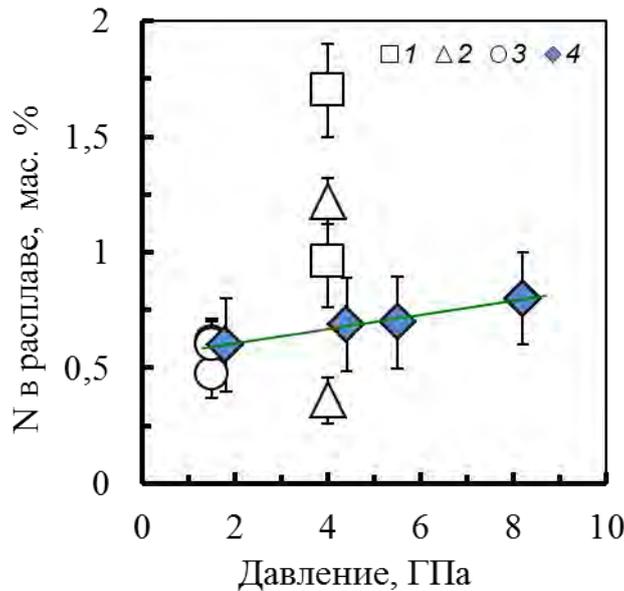


Рис. 5. Влияние давления на растворимость азота в расплавах при значениях fO_2 на 1.5-2.5 порядка ниже $fO_2(IW)$ 1 – 4 ГПа и 1550°C, расплав+(N–C–H–O летучие) [данные исследования]; 2 – 4 ГПа и 1550°C, расплав +(N–H–O летучие) [Kadik et al., 2013]; 3 – 1.5 ГПа и 1400°C, расплав+ (N–C–H–O летучие) [Kadik et al., 2011]; 4 – модельный хондритовый расплав + N_2 [Roskosz et al., 2013].

Влияние давления на содержание азота в $FeO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ расплавах и модельном хондритовом (C1) расплаве при значениях fO_2 на 1.5-2.5 порядка ниже $fO_2(IW)$ при растворении в них N_2 и N–C–H–O, N–H–O летучих соединений представлено на рис. 5.

Сравнение экспериментальных данных по растворимости азота, углерода и водорода в расплавах состава $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ при 4 ГПа, 1550°C и $fO_2 < fO_2(IW)$ с растворимостью азота и водорода в аналогичных силикатных жидкостях и аналогичных $T-P-fO_2$ условиях в отсутствие углерода [Kadik et al., 2014] свидетельствует о влиянии fO_2 на растворимость азота в расплавах (рис. 5). Оно выражается в более высоком общем содержании азота в расплавах в первом случае. С понижением fO_2 влияние углерода на растворимость азота становится более значительным. Как будет показано позднее, причиной этого скорее всего является образование в расплавах комплексов со связью C–N, доля которых возрастает с понижением fO_2 . Сравнение экспериментальных данных, полученных при 4 ГПа, с результатами определения растворимости азота и углерода в расплавах состава $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ при более низких давлениях, 1.5 ГПа и 1400°C, свидетельствует о влиянии давления на реакции в расплаве. В последнем случае при одних и тех же значениях fO_2 расплавы характеризуются более низким содержанием азота (рис. 5).

Экспериментальные исследования взаимодействия азота с расплавами хондритового состава в отсутствие водорода при давлениях от 1 до 18 ГПа и при значениях fO_2 на 1.5-2.0 порядка ниже $fO_2(IW)$ свидетельствуют об изначальном возрастании растворимости азота с ростом давления, но затем, начиная с ~ 4 ГПа ее уровень остается постоянным [Roskosz et al.,

2013]. Между 4 и 15 ГПа при постоянных значениях fO_2 растворимость азота в силикатных расплавах при 1.8 и 4.4 ГПа остается постоянной. Следует отметить, что при значениях fO_2 на 1.5–2 порядка ниже $fO_2(IW)$ растворимость азота в хондритовом расплаве близка к растворимости азота в $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ расплавах. Однако при более низких значениях fO_2 она в $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ расплавах более высокая, что, по-видимому, связано с существенными изменениями в составе N–C–H–O молекул и комплексов в силикатных жидкостях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00136.

Литература

- Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Цехоня Т.И. 2015. Использование ИК и КР спектров для определения механизмов растворения азота, углерода и водорода в силикатных расплавах, равновесных со сплавом железа при высоких давлениях. *Этот сборник*.
- Carroll M.R., Webster J.D. 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In *Volatiles in magmas, Reviews in mineralogy*. (Eds. Carroll M.R., Holloway J.R.) Min. Soc. Am., Washington D.C. **30**, 231–279.
- Dasgupta R., Chi H., Shimizu N., Buono A.S., Walker D. 2013. Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 191–212.
- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C. 2008. The redox state of the mantle during and just after core formation. *Phil. Trans. Royal Soc., A* **366**, 4315–4337.
- Hirschmann M.M., Withers A.C., Ardia P., Foley N.T. 2012. Solubility of molecular hydrogen in silicate melts and consequences for volatile evolution of terrestrial planets. *Earth Planet Sci. Lett.* **345–348**, 38–48.
- Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. 1973. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. (2014). Solution Behavior of C–O–H Volatiles in $FeO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Melts in Equilibrium with Liquid Iron Alloy and Graphite at 4 GPa and 1550°C. *Geochem. Inter.* **52** (9), 707–725.
- Kadik A.A., Kurovskaya N.A., Ignat'ev Yu.A., Kononkova N.N., V.V. Koltashev V.V., Plotnichenko, V.G. 2011. Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400°C. *Geochem. Inter.* **49** (5), 429–438.
- Kadik A.A., Litvin Yu.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. 2013. Solution behavior of reduced N–H–O volatiles in $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Inter.* **214**, 14–24.
- Kohn S.C., Brooker R.A., Dupree R. 1991. ^{13}C MAS NMR: a method for studying CO_2 speciation in glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3879–3884.
- Li J., Agee C.B. (1996). Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* **381**, 686–689.
- Mysen B.O. 2012. Silicate–COH melt and fluid structure, their physicochemical properties, and partitioning of nominally refractory oxides between melts and fluids. *Lithos* **148**, 228–246.
- Mysen B.O. 2013. Structure-property relationships of COHN-saturated silicate melt coexisting with COHN fluid: A review of in-situ, high-temperature, high-pressure experiments. *Chem. Geol.*, **346**, 113–124.
- Mysen B.O., Fogel M.L. 2010. Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95**, 987–999.
- Mysen B.O., Kumamoto K., Cody G.D., Fogel M.L. 2011. Solubility and solution mechanisms of C–O–H volatiles in silicate melt with variable redox conditions and melt composition at upper mantle temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 6183–6199.
- Mysen B.O., Richet P. 2005. Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. In *Developments in Geochemistry*, Elsevier **10**, 560 p., ch.16.

- Mysen B.O., Virgo D. 1986. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature: 2. Water in melts along the join $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ and a comparison of solubility mechanisms of water and fluorine. *Chem. Geol.* **57**, 333–358.
- Righter K. & Drake M.J. 2000. Metal/silicate equilibrium in the early Earth – New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3581–3597.
- Roskosz M., Bouhifd M.A., Jephcoat A.P., Marty B., Mysen B.O. 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28.
- Wood B. J., Walter M. J., Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.

Influence of oxygen fugacity and pressure on ratios of N–H–O and C–H–O volatiles in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts

A.A. Kadik, V.V. Koltashev, E.B. Kryukova, V.G. Plotnichenko, T.I. Tsekhonya, N.N. Kononkova
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
Fiber Optics Research Center RAS, Moscow

Abstract. Applicability of IR and Raman spectroscopies for studying the forms of dissolution of N-C-H-O volatile components and the estimation of their relative contents in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ system, equilibrated with liquid Fe alloy and graphite are presented at 4 GPa, 1550°C and low oxygen fugacity values (below the iron-wustite buffer *IW*).

It is shown that dissolution of volatiles in obtained melts is followed by a formation of NH₃, N₂, CH₄ molecules and NH₂⁻, NH₂⁺, NH₃⁺, CH₃⁻ complexes, whereas CO₃²⁻ ions are present at very insignificant quantities. Besides nitrogen and carbon species, the dissolved hydrogen exists in the melts in the form of H₂, H₂O molecules and hydroxyl groups OH⁻. It is revealed that the structure and ratio of molecules and complexes considerably depends on the redox conditions (*f*O₂ values).

Influence of pressure on the behavior of volatile components is shown.

Keywords: N-C-H-O volatiles, Earth's early mantle, high pressures, IR and Raman spectroscopy, low oxygen fugacity.

Сведения об авторах

Кадик Арнольд Арнольдович; канд. геол.- мин. наук; зав. лаб.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 44 72, kadik@geokhi.ru

Колташев Василий Васильевич; канд. физ.- мат. наук; ст. науч. сотр.; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 81 81; kvv@fo.gpi.ru

Крюкова Елена Борисовна; канд. физ.- мат. наук; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 78 76; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 81 81; allenska2007@yandex.ru, elena@fo.gpi.ru

Плотниченко Виктор Геннадьевич; док. физ.- мат. наук; зав. лаб.; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 135 80 93, victor@fo.gpi.ru

Цехоня Татьяна Ивановна; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 44 72; tsekhonya@geokhi.ru

Кононкова Наталья Николаевна; канд. физ.- мат. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 70 14; nnzond@geokhi.ru

УДК 550.4

Растворимость азота, углерода и водорода в железосодержащих силикатных расплавах при 4 ГПа, 1550 °С и низких значениях летучести кислорода

А.А. Кадик¹, Н.Н. Кононкова¹, Л.Д. Исакова², В.В. Колгашев¹,
Е.Б. Крюкова^{1,2}, Т.И. Цехоня¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

Аннотация. Для изучения особенностей совместного растворения азота, водорода и углерода в силикатных жидкостях проведены эксперименты в железосодержащих силикатных расплавах состава FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ при 4 ГПа, 1550 °С и низких значениях летучести кислорода fO_2 меньше $fO_2(IW)$.

Установлено, что концентрация азота в стеклах увеличивается с понижением fO_2 от 0.97 мас. % при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.4$ до 4.19 мас. % при $\Delta \log fO_2(IW) = -3.0$, в то время как концентрация Н в стекле мало зависит от fO_2 и лежит в пределах 0.40–0.47 мас. %.

Метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показал, что содержание углерода в стеклах находится на уровне 1–2 мас. % и имеет положительную зависимость от fO_2 .

Ключевые слова: растворимость N, C и H, методы определения летучих компонентов, ранняя мантия Земли, летучесть кислорода.

Изучение особенностей растворения азота, водорода и углерода в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой железа, важно для понимания их поведения при дифференциации Земли и тесным образом связано с путями и механизмами дегазации Земли, а также с составом и количеством летучих компонентов, которые сохранились в мантии после формирования металлического ядра Земли [e.g., Li, Agee, 1996; Righter, Drake, 2000; Wood et al., 2006; Frost et al., 2008].

Для выяснения особенностей растворения N–C–O–H летучих в силикатных расплавах проведены эксперименты в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ при 4 ГПа, 1550 °С и значениях летучести кислорода (fO_2) ниже fO_2 буфера железо–вюстит (*IW*). Полученные в результате экспериментов образцы силикатных стекол и обогащенных железом глобулей были проанализированы методом электронного микрозондового анализа в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе САМЕВАХ SX-100 фирмы САМЕСА с четырьмя вертикальными спектрометрами. На отполированные образцы наносилось углеродное покрытие. Измерение проводилось в 2 этапа. Сначала измерялись основные компоненты, а затем азот и углерод, требующие специальных методик с использованием кристалл-анализатора РС2 (2d = 97.46). При определении азота в качестве стандартных образцов использовались AlN и VN-керамика. Статистический предел обнаружения азота в этих условиях составлял 0.05 мас. %. При отработке методики анализа углерода использовано напыление как углеродом с введением тестового образца, заведомо не содержащего С, в одну обойму с исследуемым образцом, так и алюминием с последующим сравнением полученных результатов. В качестве стандартных образцов использовались чистый углерод, карбид вольфрама WC для определения углерода в металлической фазе и доломит CaMgCO₃ для определения углерода в силикатной части. С целью улучшения статистических параметров анализа углерода время накопления аналитической информации было увеличено до 30 с на пике. Предел обнаружения углерода составлял ~ 0.2 мас. %.

Содержание водорода в экспериментальных стеклах было определено методом вторичной ионной масс-спектрометрии с использованием ионного микрозонда САМЕСА JMS-4F в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН. В качестве как аналитического, так и эталонного сигналов были выбраны потоки вторичных ионов ¹H⁺ и ³⁰Si⁺. Для обеспечения нейтральности образца шлифы были покрыты пленкой золота толщиной 20

нм. Отношение Н/Si в стеклах оценивалось по кривой Соболева-Шоссидона [Sobolev, Chaussidon, 1996], которая калибровалась по отношению H_2O/SiO_2 (мас.%) в стеклах с содержанием H_2O 0.09-8.00 мас. %.

Проведенный таким образом анализ показал, что химический состав стекол (табл. 1) характеризуется значительным уменьшением концентрации FeO по мере понижения fO_2 в экспериментах, что является результатом восстановления FeO расплава с образованием Fe сплава. Увеличение содержания SiO_2 в расплаве по мере понижения fO_2 определяется как удалением восстановленного Fe, так и добавлением к расплаву некоторого количества SiO_2 при окислении Si_3N_4 исходной смеси. Химический состав стекол и оптические исследования свидетельствуют о полном окислении Si_3N_4 при экспериментах с образованием SiO_2 и свободного азота. При этом распределение компонентов стекла и металла относительно гомогенно, что свидетельствует о достижении химического равновесия во время опытов.

Таблица 1. Химический состав стекол и глобулей сплава железа, мас. %

Стекло							
Опыт	$\Delta \log fO_2(IW)$	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Na_2O	N	Сумма
854	-1.4	62.42(0.14)	12.73(0.05)	13.45(0.19)	9.94(0.18)	0.97(0.12)	99.50
855	-1.9	67.23(0.26)	13.27(0.20)	7.97(0.21)	9.93(0.19)	1.69(0.21)	99.20
856	-2.3	70.11(0.47)	13.53(0.20)	4.22(0.61)	9.23(0.80)	2.57(0.31)	99.48
857	-3.0	74.52(0.24)	13.60(0.06)	2.17(0.07)	7.56(0.10)	4.19(0.12)	102.05
Глобули сплава железа							
Опыт	$\Delta \log fO_2(IW)$	Fe	Si	C	N	W	Сумма
854	-1.4	92.46(0.68)	0.05(0.01)	3.83 (0.16)	2.52(0.07)	0.30(0.06)	99.16
855	-1.9	93.15(0.15)	0.12(0.05)	2.71(0.56)	2.7(0.08)	0.14(0.04)	98.82
856	-2.3	92.92(0.35)	0.05(0.02)	3.43(0.38)	2.19(0.19)	0.21(15)	98.80
857	-3.0	93.06(0.19)	0.038(0.01)	2.29(0.63)	3.63(0.16)	0.10(0.07)	99.12

Нами установлено, что концентрация азота в расплавах увеличивается с понижением fO_2 от 0.97 мас. % при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.4$ до 4.19 мас. % при $\Delta \log fO_2(IW) = -3.0$ (рис. 3а), в то время как концентрация N в стекле мало зависит от fO_2 и лежит в пределах 0.4-0.47 мас. % (рис. 3б).

Определения содержаний углерода в стеклах с использованием микрозонда характеризуются низким аналитическим пределом (около 0.2 мас. % [Kadik et al., 2014]). В целом данные эксперименты свидетельствуют, что содержание углерода уменьшается с понижением fO_2 и лежит в области 2.3-3.8 мас. %.

Одной из наиболее примечательных особенностей взаимодействия азота с силикатными расплавами является существенная зависимость его растворимости от fO_2 . При значениях fO_2 современной мантии, близких к значениям fO_2 буферного равновесия фаялит–магнетит–кварц, (FMQ), растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm [e.g., Libourel et al., 2003]. Однако при значениях летучести кислорода ниже значений $fO_2(IW)$ растворимость азота резко возрастает и при нормальном давлении общее содержание азота в расплавах может составлять несколько сотен ppm [Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004]. При высоких давлениях в присутствии водорода и $fO_2 < fO_2(IW)$ растворимость азота более существенна и его общее содержание в расплавах достигает нескольких массовых процентов. [Roskosz et al., 2006, 2013; Mysen et al., 2008; 2013; 2014; Mysen, Fogel, 2010; Kadik et al., 2011; 2013]. Значительное увеличение растворимости азота связано со сменой механизма его растворения в силикатных расплавах, определяемой его химическим взаимодействием с водородом и кремнекислородными ионами расплавов с формированием молекул и комплексов NH_3 , NH_2^- , NH_2^+ , NH_4^+ .

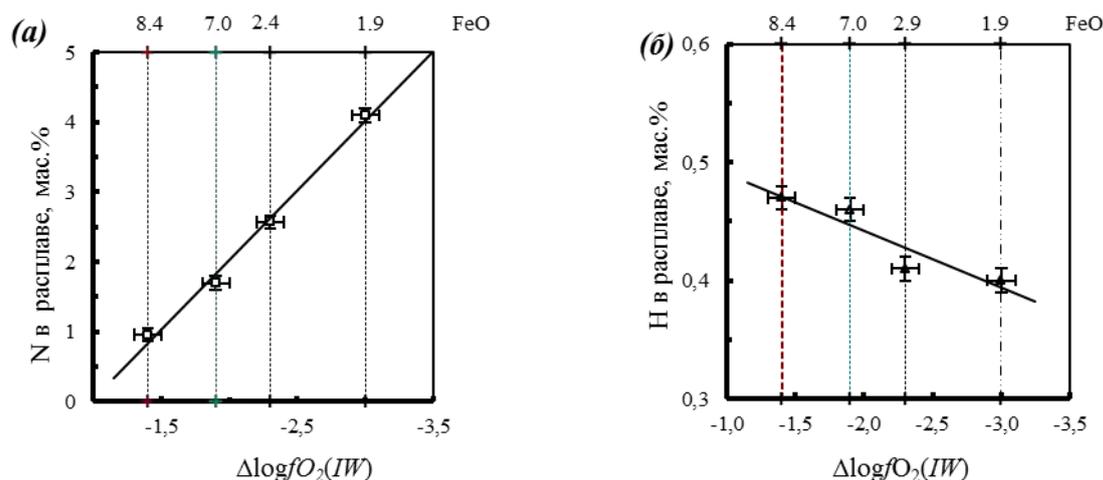


Рис. 1. Содержание N (а) и Н (б) в FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ расплавах как функция fO_2 при 4 ГПа и 1550°С.

Растворимость углерода в силикатных расплавах, так же как и растворимость азота, находится в зависимости от fO_2 . Однако в отличие от азота растворимость углерода в силикатных жидкостях при $fO_2 < fO_2(IW)$ менее значительна. Эксперименты [Mysen et al., 2009; 2011; Kadik et al., 2004; 2014] при схожих условиях опытов обнаруживают содержания углерода в модельных силикатных расплавах на уровне 0.1–0.5 мас.%. Возможно, это связано с присутствием в расплавах H₂O, которая, как ожидается, повышает растворимость CH₄ в силикатных жидкостях [Ardia et al., 2013; Kadik et al., 2014].

При исследовании образцов силикатных расплавов с включениями металлической фазы железа была поставлена задача провести аналогичные исследования, а именно, определить содержание углерода и азота в фазе железа и установить элементный состав некоторых силикатных расплавов, методом, используемым в Научном центре волоконной оптики РАН. Это метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (электронный микроскоп JSM-5910-LV с аналитической приставкой AZtecENERGY). В процессе экспериментов на образцы наносилось токопроводящее покрытие из платины.

Использование метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа при определении содержания элементов позволяет проводить анализ малых содержаний элемента в образцах (около 0.2 мас. %). Результаты такого элементного микроанализа силикатных расплавов представлены в таблице 2. Нами установлено, что в целом содержание углерода в исследуемых стеклах находится на уровне 1–2 мас. % и имеет положительную зависимость от fO_2 .

Таблица 2. Результаты элементного энергодисперсионного рентгеновского микроанализа образцов силикатных расплавов

Номер образца ($\Delta \log fO_2(IW)$)	Содержание, мас. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	FeO	N
854 (-1.4)	64.1	12.3	7.7	12.8	3.1
855 (-1.9)	67.8	12.5	7.0	8.5	4.2
856 (-2.3)	70.0	12.6	8.5	3.4	5.5
857 (-3.0)	72.0	12.3	8.0	2.2	5.5

Основными примесями в массе железа были углерод и азот. В некоторых точках фиксировалось наличие кремния (на уровне 0.2 мас. %) и кислорода. Несмотря на то, что количественное содержание углерода во включениях железа установить не удалось, можно сделать вывод о том, что углерод в фазе железа присутствует в несколько больших количествах, нежели в фазе стекла – от 5 мас. % С и выше.

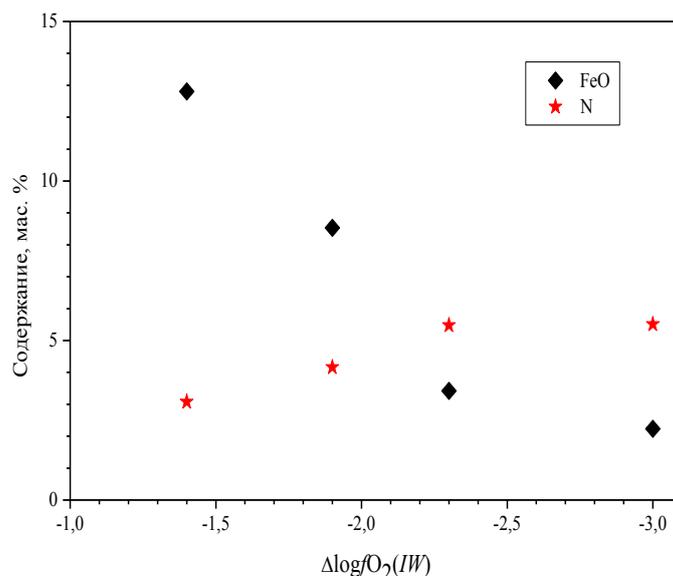


Рис. 2. Содержание FeO и N в FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ расплавах как функция f_{O_2} при 4 ГПа и 1550°C.

Экспериментальные исследования [Kadik et al., 2011; 2013] обнаружили, что при высоких давлениях и низких значениях летучести f_{O_2} растворимость азота в жидких сплавах железа на 2-3 порядка превышает его растворимость в металлах при нормальном давлении. Данные исследования, как и предыдущие [Kadik et al., 2011; 2013], свидетельствуют о высокой растворимости азота в сплавах железа при высоких давлениях и низкой летучести $f_{O_2} < f_{O_2}(IW)$. При этом общее содержание азота в сплавах Fe повышается с понижением f_{O_2} , тогда как содержание углерода уменьшается.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00136.

Литература

- Ardia P., Hirschmann M.M., Withers A.C., Stanley B.D. 2013. Solubility of CH₄ in a synthetic basaltic melt, with applications to atmosphere-magma ocean-core partitioning of volatiles and to the evolution of the Martian atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 52–71.
- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C. 2008. The redox state of the mantle during and just after core formation. *Phil. Trans. Royal Soc., A* **366**, 4315–4337.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. 2014. Solution Behavior of C–O–H Volatiles in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ Melts in Equilibrium with Liquid Iron Alloy and Graphite at 4 GPa and 1550°C. *Geochem. Inter.* **52** (9), 707–725.
- Kadik A.A., Kurovskaya N.A., Ignat'ev Yu.A., Kononkova N.N., V.V. Koltashev V.V., Plotnichenko, V.G. 2011. Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400°C. *Geochem. Inter.* **49** (5), 429–438.
- Kadik A.A., Litvin Yu.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. 2013. Solution behavior of reduced N–H–O volatiles in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Inter.* **214**, 14–24.
- Kadik A.A., Pineau F., Litvin Y.A., Jendzejewski N., Martinez I., Javoy M. 2004. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle. *J. Petrol.* **45** (7), 1297–1310.
- Li J., Agee C.B. 1996. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* **381**, 686–689.

- Libourel G., Marty B., Humbert F. 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4123–4135.
- Miyazaki A., Hiyagon H., Sugiura N., Hirose K., Takahashi E. 2004. Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: Implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 387–401.
- Mysen B.O. 2013. Structure-property relationships of COHN-saturated silicate melt coexisting with COHN fluid: A review of in-situ, high-temperature, high-pressure experiments. *Chem. Geol.*, **346**, 113-124.
- Mysen B.O., Fogel M.L. 2010. Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95**, 987–999.
- Mysen B.O., Tomita T., Ohtani Eiji, Susuki A. 2014. Speciation of and D/H partitioning between fluids and melts in silicate-D-O-H-C-N systems determined in-situ at upper mantle temperatures, pressures, and redox conditions. *Amer. Min.*, **99**, 578-588.
- Mysen B.O., Yamashita S., Cherikova N. 2008. Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature – amine groups and hydrogen fugacity. *Am. Mineral.* **93**, 1760–1770.
- Righter K. & Drake M.J. 2000. Metal/silicate equilibrium in the early Earth – New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3581–3597.
- Roskosz M., Bouhifd M.A., Jephcoat A.P., Marty B., Mysen B.O. 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28.
- Roskosz M., Mysen B.O., Cody G.D. 2006. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2902-2918.
- Sobolev A.V., Chaussidon M. 1996. H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-oceanic ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett* **137**, 45–55.
- Wood B. J., Walter M. J., Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.

Nitrogen, carbon and hydrogen solubility in Fe-silicate melts at 4 GPa, 1550°C and low oxygen fugacity

A.A. Kadik¹, N.N. Kononkova¹, L.D. Iskhakova², V.V. Koltashev², E.B. Kryukova^{1,2}, T.I. Tsekhonya¹

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

²*Fiber Optics Research Center RAS, Moscow*

Abstract. To study the features of joint nitrogen, hydrogen and carbon dissolution in silicate liquids the experiments are carried out in Fe-containing silicate melts FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ at 4 GPa, 1550°C and low values of oxygen fugacity fO_2 below $fO_2(IW)$.

It is found that nitrogen content in glasses increases with decreasing fO_2 from 0.97 wt. % N at $\Delta\log fO_2(IW) = -1.4$ to 4.19 wt. % N at $\Delta\log fO_2(IW) = -3.0$, whereas the hydrogen content in glass is insensitive to fO_2 and lies within 0.40-0.47 wt. % H.

The method of power dispersive X-ray microanalysis showed that the carbon content in glasses is at the level of 1-2 wt. % and has a positive dependence on fO_2 .

Keywords: solubilities of N-C-H-O volatiles, methods of volatiles detection, early Earth's mantle, oxygen fugacity.

Сведения об авторах

Кадик Арнольд Арнольдович; канд. геол.- мин. наук; зав. лаб.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 4472; kadik@geokhi.ru

Кононова Наталья Николаевна; канд. физ.- мат. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 7014; nnzond@geokhi.ru

Исхакова Людмила Дмитриевна; канд. хим. наук; зав.аналитическим центром; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 8181;

Колташев Василий Васильевич; канд. физ.- мат. наук; ст. науч. сотр.; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 8181; kvv@fo.gpi.ru

Крюкова Елена Борисовна; канд. физ.- мат. наук; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 78 76; Научный центр волоконной оптики РАН; 119333, Москва, ул. Вавилова, 38; 8 (499) 503 8181; allenka2007@yandex.ru, elena@fo.gpi.ru

Цехоня Татьяна Ивановна; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8 (499) 137 4472; tsekhonya@geokhi.ru

УДК 550.4

Растворимость N–H–C–O летучих в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидкими Fe–C сплавами при 1.5 ГПа и 1400°C

А.А. Кадик,¹ Н.А. Куровская¹, Ю.А. Игнатъев¹, Н.Н. Кононкова¹,
Е.Б. Крюкова¹, В.В. Колташев²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

Аннотация. Авторами исследовано влияние летучести кислорода на растворимость азота в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидким Fe–C сплавом, при 1.5 ГПа, 1400°C, в области значений fO_2 от 1.4 до 1.9 лог. ед. ниже значений fO_2 буферного равновесия Fe–FeO (IW). Эксперименты выполнены на установке типа цилиндр–поршень в запаянных Pt ампулах, футерованных W фольгой, с C(графитовым) диском толщиной 1мм на дне Pt ампулы. В качестве источника азота в системе использовался нитрид кремния Si_3N_4 в количествах 1, 3, 5 и 7 мас. %. Продукты опытов, представляющие собой стекла, содержащие глобулы Me фазы, анализировались методами электронного микронного анализа, КР и ИК спектроскопии. Установлено, что содержание азота в стеклах повышается от 0.13 до 0.44 мас. % при понижении $\Delta \log fO_2(IW)$ от –1.4 до –1.9 соответственно. Содержание углерода в стеклах находится в пределах 1.18–1.13 мас.%. Глобулы металлической фазы представляют собой Fe–C сплав с содержанием Fe 89–95, азота 0.13–0.48 и C 0.75–2.26 мас.%. Наблюдаются высокие содержания воды в стеклах, определенные методом ИК спектроскопии: 1.19÷5.74 мас.%(суммарная вода - $OH + H_2O$) при $\Delta \log fO_2(IW)$ –1.4 ÷ –1.9 соответственно. ИК и КР спектры стекол в области 1500–4150 cm^{-1} показывают, что плавление в t - P - fO_2 области устойчивости Fe–C металлической фазы приводит к формированию в ферробазальтовых расплавах молекул и комплексов со связями N–H (NH_3 , NH_2^- , NH_4^+), H–O (H_2O , OH^-), C–H (CH_4), а также молекул N_2 и H_2 . В ИК спектрах обнаружены также комплексы со связями C=O и молекула CO_2 .

Ключевые слова: эксперимент, растворимость летучих, Fe-содержащий силикатный расплав, Fe-C сплав, летучесть кислорода и водорода.

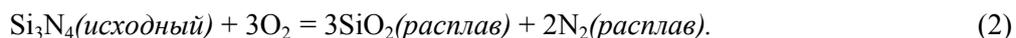
Экспериментальное исследование проведено с целью выяснения особенностей совместного растворения азота, углерода и водорода в Fe-содержащих силикатных расплавах и равновесных с ними жидких сплавах железа при значениях fO_2 на 2 и более порядков ниже значений $fO_2(IW)$, которые могли соответствовать условиям ранней химической дифференциации Земли при ее плавлении и сегрегации металлической фазы [e.g., Wood et al., 2006; Javoy et al., 2010; Frost et al., 2008]. В данной работе исследовано влияние летучести кислорода на растворимость азота в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидким Fe–C сплавом, при 1.5ГПа, 1400°C, значениях $\Delta \log fO_2(IW)$, равных –1.4 (опыт 33S, 1% Si_3N_4), –1.7 (опыт 30S, 3% Si_3N_4), –1.8 (опыт 31S, 5% Si_3N_4) и –1.9 (опыт 34S, 7% Si_3N_4).

Эксперименты выполнены на установке типа цилиндр–поршень [Слуцкий, 1962] в запаянных Pt ампулах диаметром 5мм, высотой 10–15мм, футерованных W фольгой для исключения взаимодействия Fe–содержащего расплава со стенками Pt ампулы. На дно Pt ампул помещался графитовый диск толщиной 1мм, который создавал условия для насыщения исследуемой системы свободным углеродом. Исходный материал представлял собой тонкодисперсную смесь ферробазальтового стекла, полученного путем плавления природного ферробазальта, и нитрида кремния Si_3N_4 в количествах 1, 3, 5 и 7 мас.%, как источника азота в системе. Длительность опытов составляла 60 мин.

Внутри Pt ампулы значения fO_2 контролировались равновесием между графитовым диском, H_2 , буферизуемым извне, и компонентами железосодержащего силикатного расплава. Последний восстанавливается с высвобождением O_2 и образованием металлической фазы железа согласно уравнения реакции



Нитрид азота Si_3N_4 неустойчив в условиях эксперимента и полностью расходуется в соответствии с уравнением реакции



Равновесия (1) и (2) определяют значения fO_2 в системе во время экспериментов. В результате взаимодействия нитрида кремния с силикатным расплавом и O_2 , образующимся согласно реакции (1), значения fO_2 внутри Pt ампулы оказываются ниже значений fO_2 буферного равновесия Fe–FeO (IW).

Экспериментальные значения $fO_2^{\text{эксп}}$ были представлены относительно fO_2 буферного равновесия Fe–FeO(IW) как $\Delta \lg fO_2(\text{IW}) = \lg fO_2(\text{IW}) - \lg fO_2^{\text{эксп}}$, где $fO_2(\text{IW})$ и $fO_2^{\text{эксп}}$ – летучесть кислорода буферного равновесия IW и летучесть кислорода в эксперименте соответственно. Значения $\Delta \lg fO_2(\text{IW})$ вычислены из соотношения согласно [e.g. Drake et al., 1989]

$$\Delta \lg fO_2(\text{IW}) = 2 \log(a_{FeO}/a_{Fe}), \quad (3)$$

где a_{FeO} и a_{Fe} – активность FeO в силикатной жидкости и Fe в металлической фазе соответственно. Детально оценка значений $\Delta \lg fO_2(\text{IW})$ представлена в [e.g. Kadik et al., 2013].

Продукты опытов, представляющие собой стекла с включением глобулей сплава Fe размером от ~1–2 до 100 мкм (рис. 1), анализировались методами электронного микронного анализа, КР и ИК спектроскопии.

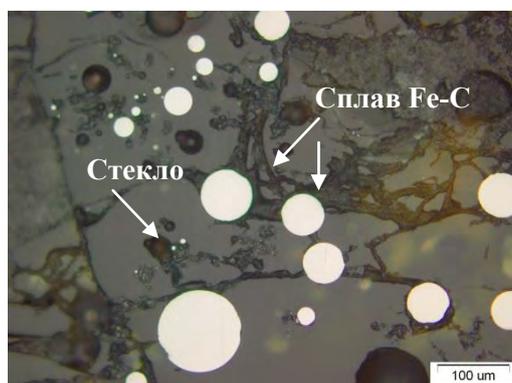


Рис. 1. Микрофотография продуктов закалки опыта 31S ($P=1.5$ ГПа, $t=1400^\circ\text{C}$, $\Delta \log fO_2(\text{IW})=-1.8$): стекло с глобулями Fe-C сплава.

Анализ результатов показывает, что химический состав стекол характеризуется значительным уменьшением концентрации FeO по мере понижения fO_2 в экспериментах: от ~18 мас.% в исходной смеси до 8.8 мас.% при наиболее низком значении $\Delta \log fO_2(\text{IW})$, равном – 1.9. Это свидетельствует о восстановлении FeO в расплаве с образованием жидкой фазы Fe в соответствии с реакцией (1). Одновременно, по мере понижения fO_2 , наблюдается увеличение содержания SiO_2 в стеклах в результате участия реакции (2) в формировании состава силикатной жидкости (от 49 мас.% в исходной смеси до 57 мас.% при $\Delta \log fO_2(\text{IW})=-1.9$).

Содержание азота в силикатных расплавах увеличивается с понижением fO_2 от 0.13 при $\Delta \log fO_2(\text{IW})=-1.4$ до 0.44 мас.% при $\Delta \log fO_2(\text{IW})=-1.9$ (рис. 2). Содержание углерода не зависит от fO_2 и лежит в пределах 1.18–1.13 мас.%.

Глобули металлической фазы представляют собой Fe–C сплав с содержанием Fe 89–95, азота 0.13–0.48 и C 0.75–2.26 мас.%.

Общее содержание воды в стеклах ($OH+H_2O$), определенное методом ИК спектроскопии, составляет 1.19–5.74 мас.% при изменении $\Delta \log fO_2(\text{IW})$ от -1.4 до -1.9. Высокие содержания H_2O являются результатом особенностей окислительно-восстановительных реакций в исследуемых нами системах. Они определяются восстановлением FeO расплавов согласно реакции (1) с выделением кислорода, который участвует в формировании окисленных форм углерода и водорода ($C=O$, OH , H_2O) при заданной величине fH_2 . Эксперименты свидетельствуют о том, что гидроксильные группы OH и молекулярная H_2O могут быть

устойчивыми в силикатных жидкостях при определенных значениях fO_2 , которые находятся ниже $fO_2(IW)$.

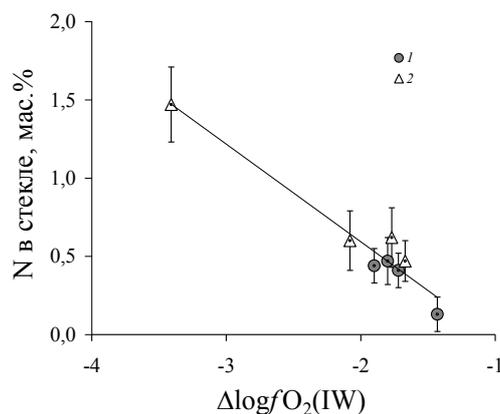


Рис. 2. Содержание азота в Fe-содержащих силикатных расплавах как функция летучести кислорода: 1- расплав ферробазальта (настоящее исследование); 2 – расплав состава FeO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Кадик и др., 2011]

ИК и КР спектры стекол в области 1500–4150 см⁻¹ показывают, что растворение N–C–O–H летучих в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидким сплавом Fe и графитом при 1.5 ГПа, 1400°C и значениях $fO_2 \sim$ на 2 порядка ниже значений $fO_2(IW)$, приводит к образованию в расплавах молекул и комплексов со связями N–H (NH₃, NH₂⁻, NH₄⁺), H–O (H₂O, OH⁻), C–H (CH₄), а также молекул N₂ и H₂. В ИК спектрах обнаружены также комплексы со связями C=O и молекула CO₂ (рис. 3 а,б).

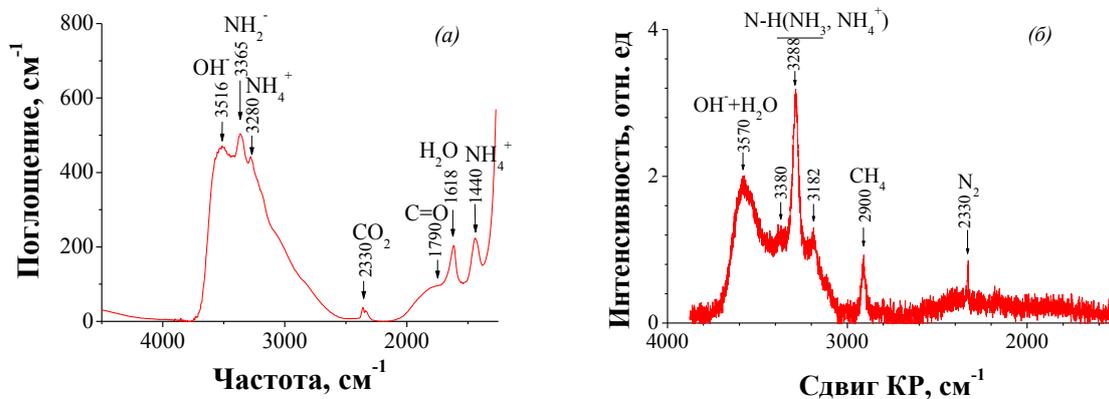


Рис. 3. ИК (а) и КР (б) спектры N–C–O–H содержащих стекол после экспериментов: опыт 31S, $\Delta\log fO_2(IW) = -1.8$.

Молекулы и комплексы N–C–O–H летучих в изученных ферробазальтовых расплавах в целом аналогичны тем, которые были обнаружены при растворении азота и углерода в расплавах состава FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ [Кадик и др., 2011].

Сравнение полученных экспериментальных данных по растворимости азота в ферробазальтовых расплавах и расплавах состава FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ [Кадик и др., 2011] при тех же условиях (t – P , концентрация Si₃N₄) показывает, что растворимости близки по величине при соответствующих fO_2 (рис. 2).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00926.

Литература

- Wood B.J., M.J. Walter, J. Wade 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, v.441, pp. 825–833.
- Frost D.J., U. Mann, Y. Asahara, D.C. Rubie (2008). The redox state of the mantle during and just after core formation. *Phil. Trans. Royal Soc., v. A 366*, pp. 4315–4337.
- Javoy M., E. Kaminski, F. Guyot, D. Andraut, C. Sanloup, M. Moreiraa, S. Labrosse, A. Jambon, P. Agrinier, A. Davaille, C. Jaupart C. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 293, pp. 259–268.
- Слущкий А.Б. 1962. Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. *Сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов*, М.: Изд-во Академии наук СССР, сс. 212–215.
- Drake, M.J., H.E. Newsom & C.J. Capobianco 1989. V, Cr and Mn in the Earth, Moon, EPB, and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, pp. 2101-2111.
- Kadik A.A., Yu.A. Litvin, V.V.Koltashev, E.B. Kryukova, V.G. Plotnichenko, T.I. Tsekhonya, N.N. Kononkova. 2013. Solution behavior of reduced N-H-O volatiles in FeO–Na₂O– SiO₂–Al₂O₃ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, v. 214, pp. 14-24.
- Кадик А.А., Н.А. Куровская, Ю.А. Игнатьев, Н.Н. Кононкова, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко. 2011. Влияние летучести кислорода на растворимость азота, углерода и водорода в расплавах FeO–Na₂O– SiO₂–Al₂O₃, равновесных с металлической фазой железа при 1.5 ГПа и 1400°C. *Геохимия*, № 10, сс. 451–461.

Solubility of N–H–C–O volatiles in ferrobaltic melts in equilibrium with liquid Fe–C alloys at 1.5 GPa and 1400°C

A.A. Kadik¹, N.A. Kurovskaya¹, Yu.A. Ignatjev¹, N.N. Kononkova¹, V.V. Koltashev², E.B. Kryukova^{1,2}

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

²*Fiber Optics Research Center RAS, Moscow*

Keywords: experiment, solubility of volatiles, Fe-rich silicate melt, Fe- C alloy, oxygen and hydrogen fugacity.

Abstract. It is studied the interaction between N-H-C-O volatiles and ferrobaltic melts equilibrated with liquid Fe–C alloys at 1.5 GPa, 1400°C and $\Delta\log f_{O_2}(IW)=-1.4\div-1.9$. Experiments were performed in a piston-cylinder apparatus [Slutskiy, 1962]. A sample was loaded into a Pt capsule 5 mm in diameter and 10–15 mm high. A 1 mm thick graphite disk was placed on the bottom capsule. The sample was isolated from Pt capsule walls with 0.05 mm thick tungsten foil for the elimination of interaction between iron-bearing melt and Pt. Starting material was a powdered mixture of ferrobaltic glass (FeO 18.01, SiO₂ 49.18 mas.%) and silicon nitride Si₃N₄ in amounts 1, 3, 5 and 7 mas.% as a source of nitrogen in the investigated systems and to provide a low f_{O_2} values in experiments. The experimental duration was 60 min. Experimental products are glasses containing Fe-rich globules from ~1-2 to 100 μ m in size. They were investigated by electron microprobe analysis, IR and Raman spectroscopies.

Nitrogen content in glasses measured by using electron microprobe analysis increases in a range 0.13÷0.44 mas.% with decrease $\Delta\log f_{O_2}(IW)$ in a range -1.4÷-1.9. Contents C in glasses equal 1.18-1.13 mas.%. Metallic phase globules are Fe-C alloys with Fe contents 89–95, nitrogen 0.13–0.48 and C 0.75–2.26 mas.%. A total water content in glasses (OH⁻+H₂O) determined by IR spectroscopy is 1.19–5.74 mas.% at a change of $\Delta\log f_{O_2}(IW)$ in a range -1.4÷-1.9. Experiments testify that OH⁻ groups and molecular H₂O may be stable in silicate liquids at certain f_{O_2} significances, that below of $f_{O_2}(IW)$.

It is established that melting at 1.5 GPa and 1400°C in the stability field of a metallic Fe–C phase leads to formation in silicate liquids complexes and molecules with N–H (NH₃, NH₂⁻, NH₄⁺), H–O (H₂O, OH⁻), C–H (CH₄) bonds and also molecular N₂ and H₂. In IR spectrums are revealed complexes with C=O bonds and a CO₂ molecule.

Сведения об авторах

Кадик Арнольд Арнольдович, дг.-м.н, профессор, зав. лаб., ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 19, (8) 499-137-72-00, kadik@geokhi.

Куровская Нина Александровна, кхн, снс, ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, 19, (8) 495-939-78-67, Kurum@geokhi.ru

Игнатъев Юрий Александрович, нс, ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, 19, (8) 499-333-19-05

Кононкова Наталья Николаевна, кф.-м.н, снс, ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, 19, (8) 495- 939-70-14, nnzond@geokhi.ru

Колташев Василий Васильевич, кф.-м.н, снс, ИЦВО РАН, Москва, ул. Вавилова, 38, (8) 499-503-81-81, kvv@fo.gpy.ru

Крюкова Елена Борисовна, кф.-м.н, ГЕОХИ, ИЦВО РАН Москва, ул. Вавилова, 38, (8) 499-135-80-93, victor@fo.gpy.ru

УДК 550.41 + 539.172.12 + 539.172.13 + 551.16

Экспериментальные доказательства ядерных реакций в ядре Земли

В.А. Киркинский

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Возможность ядерных реакций в Земном ядре обоснована теоретическими расчетами и экспериментами на модельных системах. Опыты в системе Ni–H при 1260⁰- 1400⁰ С показали, что соотношение изотопов Ni в продуктах опыта в десятки раз отличается от исходного (Росси, 2014, Levi et al., 2014). При параметрах Земного ядра реакции, наблюдаемые в эксперименте, должны происходить ещё более интенсивно. Присутствие водорода в ядре Земли доказано серией работ по его распределению между силикатами и расплавом железа, содержащим никель. Таким образом, полностью подтвердилось сделанное в нашей группе заключение, что в ядрах Земли и других планет происходят ядерные реакции водорода с образованием ряда элементов и изотопов.

Ключевые слова: ядро Земли, низкоэнергетические ядерные реакции, трансмутации элементов.

Возможность ядерных реакций в Земном ядре обоснована нами на основе теоретических расчетов и экспериментов на модельных системах.

Теоретический анализ проблемы был проведен ранее в серии статей и монографии [Киркинский, Новиков, 1997, Kirkinskii, Novikov, 1999, 2002, 2003, 2004, 2007, Киркинский, 2013]. Разработаны оригинальные теоретические модели и впервые проведено компьютерное моделирование ядерных реакций изотопов в металлах: Pd, α -Fe, γ -Fe, Ti и La методами молекулярной динамики. Рассчитанная скорость реакций ядерного синтеза для дейтеридов палладия согласуется с экспериментальными данными.

Проведены исследования в системах Pd – D и Pd - H на сканирующем калориметре SETARAM DSK-III с помощью специально разработанной методики, которая позволяла исключить ошибки, возможные при калориметрических измерениях в электрохимических ячейках. Результаты 8 серий экспериментов показали, что при сорбции-десорбции дейтерия в тонкокристаллическом порошке палладия при температуре до 500⁰ К и давлении $\sim 5 \cdot 10^6$ Па выделяется избыточная энергия ~ 1 Вт на г PdD_{0,6}, в то время как в аналогичных экспериментах с легким изотопом водорода аномальных эффектов не наблюдалось [Kirkinskii, Drebuschak, Khmelnikov, 2002].

На основе проведенных экспериментов сконструирована и изготовлена установка для исследования баланса энергии в системах металл – газообразные изотопы водорода под давлением газообразного дейтерия до 1 ГПа и при температуре до 500⁰С [Kirkinskii, Khmelnikov, 2007], схема которой приведена на рис.1.

Испытания установки с тонкокристаллическим порошком палладия под давлением газа дейтерия показали выход энергии, до 30% превышающий затраченную. Получены патенты на способы и устройства для получения энергии – дейтериевый теплогенератор [Киркинский 1996, Киркинский, Хмельников, 2002, Kirkinskii and Khmelnikov, 2002].

На рис. 2 приведены результаты измерения γ -излучения, а на рис. 3 – нейтронного потока в процессах нагрева и охлаждения тонкокристаллического порошка палладия под давлением газообразного дейтерия до 0,2 ГПа. Возрастание интенсивности излучения при увеличении температуры и уменьшение её при снижении доказывают, что в реакторе происходят ядерные реакции.

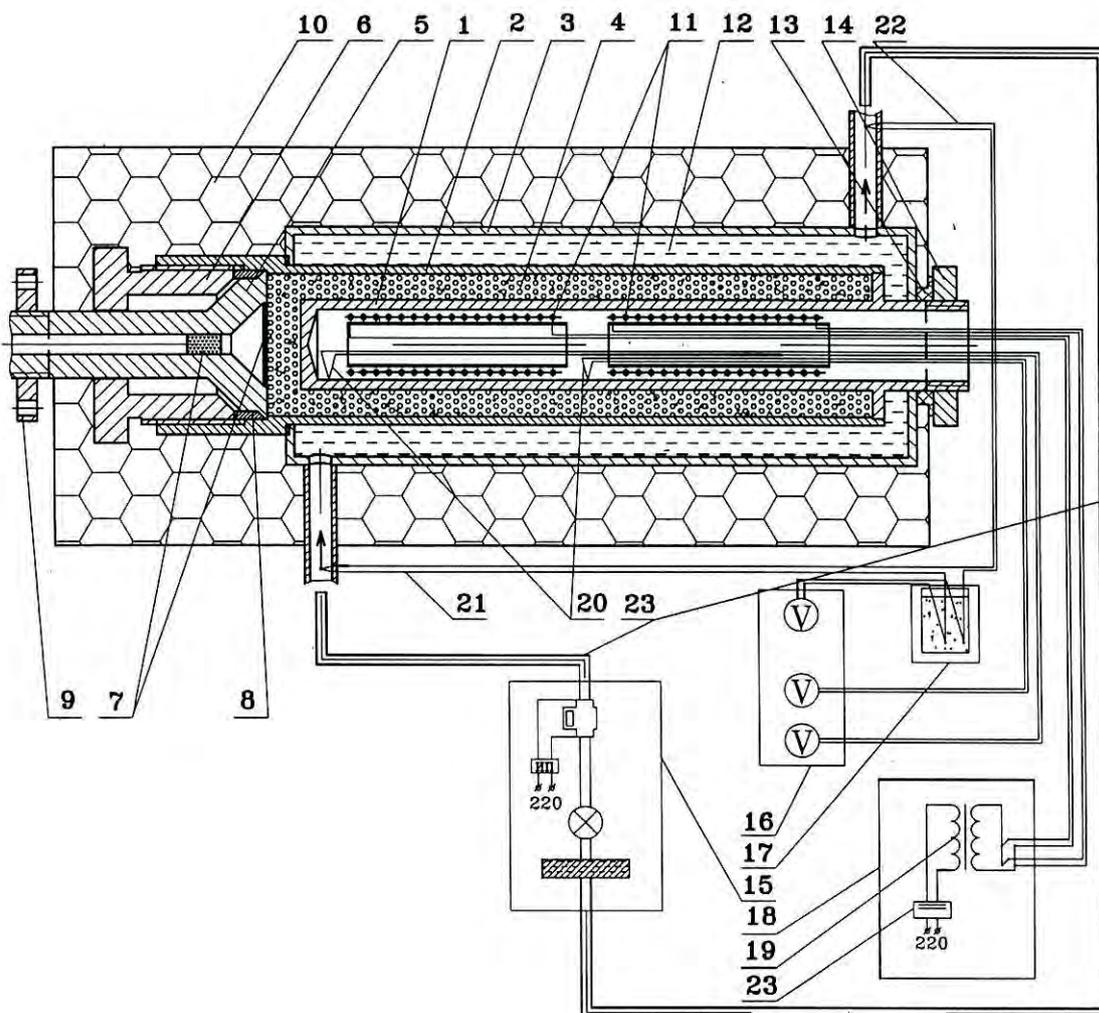


Рис.1. Схема дейтериевого теплогенератора с системой измерения баланса энергии.

Обозначения: 1-внутренний цилиндр реактора, 2-внешний цилиндр реактора, 3-кожух охлаждения, 4-рабочий объем с рабочим веществом, 5-обтюратор, 6-нажимная гайка, 7-фильтры противопылевые, 8-блок уплотнений запорный, 9-фланец сочленения с вакуумной системой и запорным вентилем, 10-теплоизоляция, 11-нагревательные элементы, 12-охлаждающая жидкость, 13-уплотнения, 14-гайка нажимная охлаждающего кожуха, 15-система подачи и контроля расхода охлаждающей жидкости, 16-блок измерительный термопарный, 17-термостат комбинированной термопары, 18-источник питания, 19-трансформатор, 20-термопары, 21-термопарный датчик температуры жидкости, поступающей в теплообменник, 22- термопарный датчик температуры жидкости, выходящей из теплообменника, 23-электросчетчик Ватт-часов активной энергии.

27.02.2009. Измерение γ -излучения при нагреве (кружки) и охлаждении (ромбы) с экраном (парафин 2 см + бор аморф. 0,5 см). Детектор на расстоянии 12 см от реактора. Интервал отсчетов 100 сек. γ -фон 25,0 \pm 3 мкЗв/час.

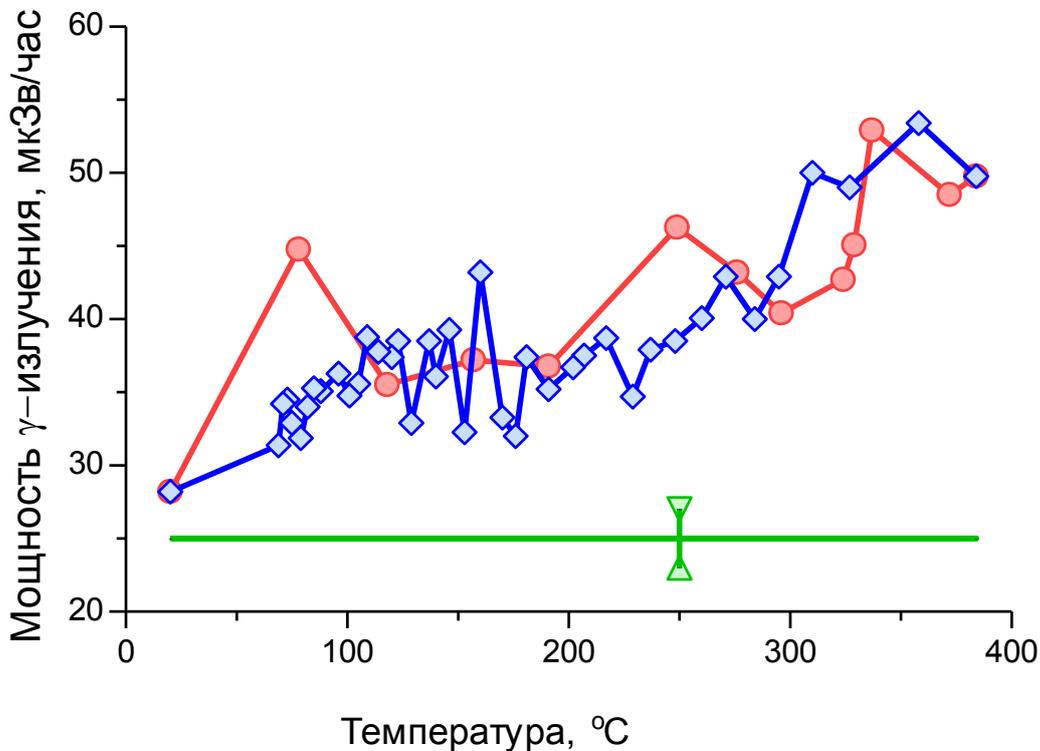


Рис. 2. Изменение интенсивности γ -излучения в системе палладий – газообразный дейтерий при нагреве и охлаждении.

Другое доказательство ядерного взаимодействия получено при сравнении исходного палладия и конечных продуктов после работы дейтериевого теплогенератора. Оказалось, что содержание Ag в палладии после нескольких десятков циклических нагревов до $\sim 500^{\circ}\text{C}$ возросло более чем в 100 раз! Это связано с трансмутацией атомов Pd при взаимодействии с дейтерием с увеличением атомного номера на единицу.

Было исследовано также поведение 42 элементов-примесей в палладии под давлением газообразного дейтерия $(1\div 3)\cdot 10^5$ Па (1-3 атм) в многократных циклах нагрева – охлаждения в реакторе теплогенератора. 32 г Pd марки “Ч” в виде порошка с размером частиц от 20 до 100 нм, подвергались нагреву до $\sim 500^{\circ}\text{C}$ в течение ~ 30 мин. и последующему охлаждению до 25°C в течение 40-50 мин. На протяжении 15 месяцев проведено 50 циклов. Анализ образцов до и после всей серии циклов проводился атомно-эмиссионными методами с плазменным и электродуговым возбуждением с измерением 5 проб по 2-3 спектральным линиям. Содержание 15 элементов: В, Al, Si, К, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Rh, Ag в пробах после опытов изменилось более, чем в 2 – 3 раза. Во всех случаях изменения описываются обобщенной ядерной реакцией: ${}^A_z\text{Me} + {}^2_1\text{H} = {}^{A+2}_{z+1}\text{Me} + w$

Выделяемая энергия w рассчитывалась по увеличению дефекта массы. Для 27 элементов, в которых подобная реакция приводила бы к уменьшению дефекта массы: Ca, Ge, As, Se, Y, Zr, Mo, Tc, Ru, Cd, Sn, Sb, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, изменения состава элементов в пределах погрешности анализов $< \pm 30\%$ не происходило.

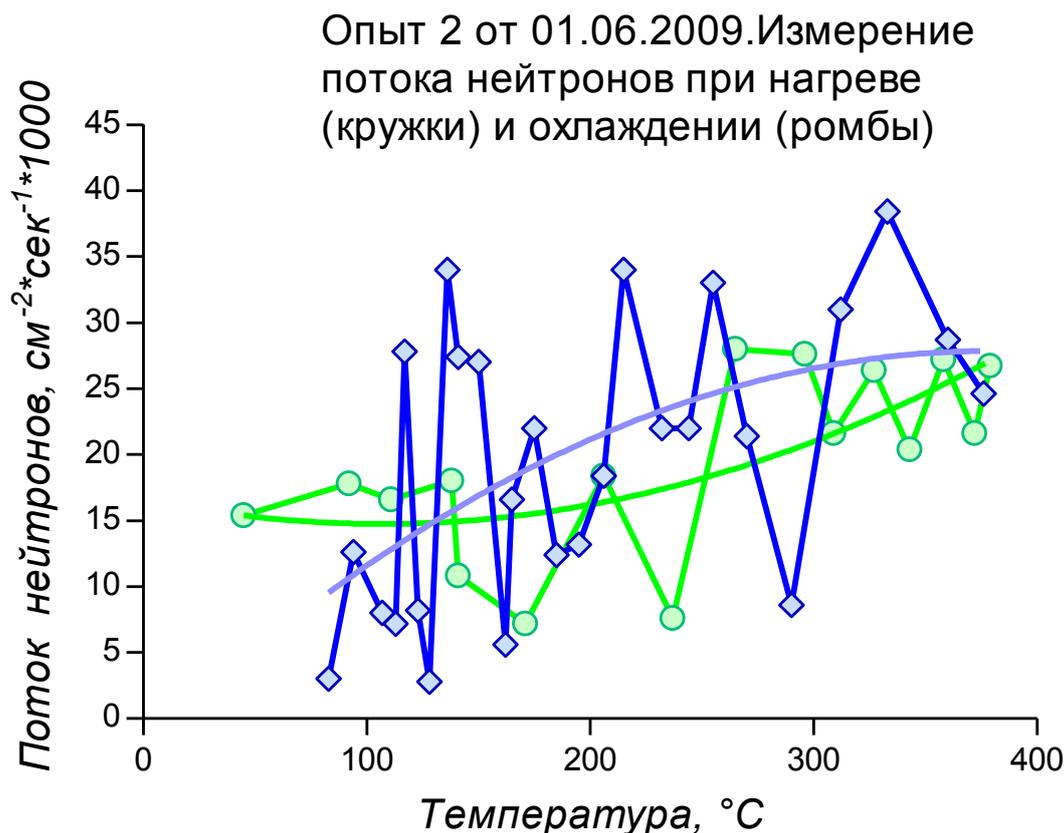


Рис. 3. Изменение интенсивности нейтронного излучения в системе палладий – газообразный дейтерий при нагреве и охлаждении.

Для этой же модельной системы в работах [Arata, Zhang, 1996, 1997, 1999a, 1999b], был определен выход избыточной энергии 20-30 МДж/г Pd в дейтерированной палладиевой черни, помещенной в закрытую палладиевую ампулу, служившую катодом во время электрохимических экспериментов продолжительностью до 5000 часов. Особо следует отметить, что отношение $^3\text{He} / ^4\text{He}$ в продуктах опытов было на 4-5 порядков выше, чем в атмосфере, что исключало их попадание из воздуха. Эти результаты были повторены в [McKubre et al., 2000].

Недавно опубликованы результаты длительных экспериментов в системе Ni-H по способу Росси [Levi et al., 2014] при температурах 1260⁰- 1400⁰ C, в которых был доказан выход энергии, в 3.2-3.6 раза, превышающий потребляемую. Соотношение изотопов Ni в продуктах опыта в десятки раз отличалось от исходного в сторону обогащения тяжелыми изотопами никеля. Эти результаты (см. табл. 1) были получены двумя различными методами в двух разных лабораториях.

Способ Росси (2014) по существу не отличается от запатентованных нами ранее способов и устройств, в которых ядерные реакции также осуществляются под воздействием смеси газообразных изотопов водорода на металлы, в том числе содержащие никель. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные группой международных экспертов, являются неоспоримым доказательством протекания ядерных реакций при взаимодействии водорода с металлами, которое было обосновано нами теоретически и экспериментально на модельных системах.

Таблица 1. Изотопный состав никеля и лития в исходном образце и продукте опыта (%) в сравнении с природными соотношениями изотопов

Метод	Исходный образец		Продукты опыта		Природный состав
	TOF-SIMS	ICP-MS	TOF-SIM	ICP-MS	
⁵⁸ Ni	67	65.8	0.8	0.3	68.1
⁶⁰ Ni	26.3	27.6	0.5	0.3	26.2
⁶¹ Ni	1.9	1.3	0	0	1.1
⁶² Ni	3.9	4.2	98.7	99.3	3.6
⁶⁴ Ni	1.0	0	0	0	0.9
⁶ Li	8.6	5.9	92.1	57.5	7.5
⁷ Li	91.4	94.1	7.9	42.5	92.5

Выход избыточной энергии был подтвержден в аналогичном, но более кратковременном опыте [А.Г.Пархомова, 2014] с измерением выделяемой энергии по массе выпаренной воды.

Присутствие водорода в ядре Земли доказано экспериментальными исследованиями ряда авторов по его распределению между силикатами и расплавом железа, содержащим никель в процессе гравитационной дифференциации, и сопоставлением с плотностью ядра по геофизическим данным. Ссылки на работы приведены в статье В. Киркинскогo “Ядерные реакции водорода как источник энергии ядра Земли” в этом же номере данного журнала.

По данным экспериментов повышение температуры повышает скорость ядерных реакций. Возрастание давления ядра теоретически также способствует ядерному взаимодействию. Таким образом, при параметрах Земного ядра ядерные реакции, наблюдаемые в эксперименте, должны происходить ещё более интенсивно.

Отсюда следуют два принципиально важных для геохимии и космохимии выводы:

1. В ядрах Земли и других планет происходит синтез и трансмутации некоторых элементов и изотопов.

2. Изотопный состав ряда элементов, таких как He, Ni, Fe, S и др. в породах и минералах глубинных плюмов и их дериватах может служить индикатором их образования на границе ядра и мантии.

Автор благодарит доктора технических наук С.Б.Заякину и С.Ф.Нечепоренко за выполненные количественные спектральные анализы.

Литература

- Киркинский В. А., 2013. Теоретическое и экспериментальное моделирование ядерных реакций водорода в ядре Земли. *Вестник ОНЗ*, №5.
- Киркинский В.А., Новиков Ю. А., 1997. Проблема нуклеосинтеза в геологических процессах. В кн. “Науки о Земле на пороге XXI века: новые идеи подходы, решения”. Москва, Научный мир, с. 85.
- Киркинский В. А., 1996. Патент РФ № 2056656 “Способ получения свободных нейтронов”. *Бюллетень “Изобретения, товарные знаки”*, №8, часть 2, с.267-268.
- Киркинский В. А., Хмельников А. И., 2002. Устройство для получения энергии. Патент РФ № 2195717. *Бюллетень “Изобретения, товарные знаки”*, №26.
- Пархомов А. Г., 2014. Исследование аналога высокотемпературного генератора России. Доклад на семинаре “Холодный ядерный синтез и шаровая молния” в РУДН 25 декабря 2014 г., <https://yadi.sk/i/sZBuzGRWdeE4c>
- Arata Y., Zhang Y. Ch., 1996. Deuterium Nuclear Reaction Process within Solid. *Proc. Japan Acad.*, 1996, v. 72, ser. B, N. 9. Pp. 179 - 184.
- Arata Y., Zhang Y. Ch., 1997. Helium (⁴He, ³He) within deuterated Pd-black. *Proc. Japan Acad.*, v. 73, ser. B, N. 1. Pp. 1 - 6.
- Arata Y., Zhang Y. Ch., 1999a. Anomalous production of gaseous ⁴He at the inside of “DS-cathode” during D₂O-electrolysis, *Proc. Japan Acad.* V. 75, Ser. B, P.p. 281-287.
- Arata Y., Zhang Y. Ch., 1999b. Observation of Anomalous Heat Release and Helium-4 Production from Highly Deuterated Palladium Fine Particles. *Jpn. J. Appl. Phys.*, V. 38, P.p. L774-L776.

- Kirkinskii, V. A., Drebuschak V. A., Khmelnikov A. I., 2002. Excess heat release during deuterium sorption-desorption by finely powdered palladium deuteride. *Europhysics Letters*, V. 58, № 3, P.p. 462-467.
- Kirkinskii, V.A., Khmelnikov A. I., 2002. Energieerzeugungseinrichtung, European Patent Nr. 02 751 927. INV G21 B 1/00, Einmeldetag 17.07.2002, Prioritet RU/23.08.2001/RUa2001 12346.
- Kirkinskii, V.A., Khmelnikov A. I., 2007. Setup for measuring of energy balance at interaction of metals and isotope gas at high temperatures and pressures *In the book: Proceedings of the 13th Conf. on condensed matter nuclear science (ICCF-13)*, Dagomys, pp 43-46.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 1999.. A new approach to theoretical modeling of nuclear fusion in palladium deuteride. *Europhysics Letters*. Vol.. 4, No 4, pp. 448 - 453.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 2002. Theoretical modeling of cold fusion. Novosibirsk State University, 105 p.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 2003. Fusion reaction probability in iron hydride and the problem of nucleosynthesis in the Earth's interior. *In the book: Proc. of the 9th Conf. on cold fusion (ICCF-9), Condensed matter nuclear science*, Beijing, China, pp.166-169.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 2004. Modelling of dynamic screening effects in solid state. *Europhysics Letters*. V. 67, N 3. Pp 362 - 367.
- Kirkinskii V. A, Novikov Yu. A., 2007. Estimation of geofusion probability. *In the book: Proceedings of the 13th Conference on condensed matter nuclear science (ICCF-13)*, Dagomys Pp 683 - 689.
- Levi G., Foschi E., Hoistad B., Pettersson R., Tegner L. and Essen H., 2014. Observation of abundant heat production from a reactor device and of isotopic changes in the fuel. <http://www.sifferkoll/wp-content/uploads/2014/10/LuganoReportSubmit.pdf>-Opera .
- McKubre M., Tanzella, Tripodi and Hagelstein P., 2000. The Emergence of a Coherent Explanation for anomalies Observed n Pd/D and H/Pd systems: Evidence for ⁴He and ³He production. In *Proceedings of the *th International Conference on Cold Fusion*. Edited by F. Scaramuzzi. Lericci Italy. P.p. 3 – 10.
- Rossi A. 2014. Devices and methods for heat generation. US Patent 2014/0326711 A1

Experimental evidence of nuclear reactions in the Earth`s core

V.A. Kirkinskii

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. The possibility of nuclear reactions in the Earth's core is justified on the basis of earlier theoretical calculations and experiments on model systems. Experiments in the Ni - H system at 1260⁰ - 1400⁰ C showed that the ratio of Ni isotopes in the experiment products dozens of times different from the original ratio (Rossi, 2014, Levi et al., 2014). At the parameters of the Earth's core reactions observed in the experiment should be even more intense. The presence of hydrogen in the core of the Earth is proved by a series of works on its distribution between silicate and molten iron containing nickel. Thus, fully confirmed our conclusion that in the nuclei of the Earth and other planets hydrogen nuclear reactions occur forming a number of elements and isotopes.

Keywords: Earth`s core, low energy nuclear reactions, transmutations of elements.

Сведения об авторе

Кирикинский Виталий Алексеевич, доктор геол-мин наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект академика Коптюга 3, kirkinsk@igm.nsc.ru Тел. 89059383477.

УДК 550.36 +551.16 +539.17.01

Ядерные реакции водорода как источник энергии ядра Земли

В.А. Киркинский

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Причины высокого теплового потока от ядра Земли - предмет многолетней дискуссии. На основе теоретических расчетов и экспериментов на модельных системах нами была обоснована возможность ядерных реакций синтеза и трансмутаций элементов в Земном ядре. Прямое экспериментальное подтверждение этого вывода получил при исследовании взаимодействия никеля с водородом при давлении $\sim 10^5$ Па при 1260-1400^oC, где был доказан выход энергии, в 3.2-3.6 раз превышающий потребляемую (Rossi, 2014, Levi et al., 2014). Соотношение изотопов Ni в продуктах 32-дневного опыта в десятки раз отличалось от исходного, что однозначно свидетельствует о ядерных реакциях как причине избыточной энергии. Вероятность таких реакций возрастает при более высоких температурах и давлениях в Земном ядре. При содержании H₂ в ядре Земли, составляющем по данным разных авторов от 0,5 до 1 масс %, ядерные реакции водорода с Ni и Fe являются главным источником теплового потока из ядра и тектоно-магматической активности Земли.

Ключевые слова: ядро Земли, низкоэнергетические ядерные реакции, трансмутации элементов, энергетика Земли

Причины высокого теплового потока от ядра Земли 10-15 ТВт, составляющие около 1/3 от общего теплопотока через поверхность Земли, являются предметом длительной дискуссии. В качестве источника энергии обсуждались: гравитационная дифференциация, остывание после аккреции и формирования основной массы ядра Земли, скрытая теплота кристаллизации внутреннего ядра, распад радиоактивных элементов: ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th и ⁴⁰K в ядре, приливное действие Луны, тепловыделение при внутреннем трении слоёв разной вязкости при вращении Земли и при конвекции в жидком внешнем ядре. Проведенные расчёты показали, что ни один из этих источников и даже их сумма недостаточны для обеспечения такого высокого теплопотока [Buffett, 2002, Labrosse et al, 2001, 2003, 2007].

На основе теоретических расчетов и экспериментов на модельных системах нами была обоснована возможность ядерных реакций синтеза и трансмутаций элементов в Земном ядре. Активное экспериментальное исследование низкоэнергетических ядерных реакций (НЭЯР) началось после опубликования работы [Fleischman and Pons, 1989], в которой был зарегистрирован выход нейтронов на палладиевом электроде, повышенное количество трития в растворе и выделение избыточной энергии при электролизе тяжелой воды с добавками электролитов. Превышающий фоновый поток нейтронов при электролизе на Pd и Ti электродах был обнаружен в почти одновременно вышедшей работе другой группы ученых из того же университета штата Юта, США [Jones S.E. et al., 1989]. Ввиду того, что эти данные невозможно было объяснить на основе существующей физической теории, они вызвали недоверие и даже агрессивную реакцию физиков. В лабораториях многих стран мира проводились эксперименты с целью повторить эти результаты и исследовать природу наблюдаемого явления. Результаты вначале были противоречивы и плохо воспроизводимы. Несмотря на то, что результаты первых опытов признаны недостаточно доказанными, во многих последующих экспериментах были получены убедительные свидетельства ядерных реакций в различных физико-химических процессах при низких энергиях.

Обзоры многочисленных работ по этой теме приведены в [Kirkinskii, 2002, Киркинский, 2015, Ратис, 2009]. Вклад нашей группы в экспериментальное исследование таких реакций кратко отражен в другой статье данного сборника “Экспериментальные доказательства ядерных реакций в ядре Земли” [Киркинский, 2015].

Важнейшей задачей является построение теории низкоэнергетических ядерных реакций. С 1989 года опубликовано более двухсот работ, в которых высказывались самые разнообразные гипотезы и предлагались теоретические модели для объяснения экспериментальных данных. Степень проработки моделей различна: от идей, высказанных в самой общей форме, до

попыток сделать количественные оценки, обзор теоретических работ сделан в [Kirkinskii, Novikov, 2002].

Предлагавшиеся модели объяснения ядерных реакций при низких энергиях можно разделить на 8 основных групп:

- ускорительные модели;
- уменьшение кулоновского барьера вследствие электронного экранирования;
- специфические квантовые эффекты;
- взаимодействие дейтронов с фононами;
- экзотическая химия: гипотезы о существовании атомов водорода с электронами, более близко расположенными к их ядрам и молекул с аномально малыми межатомными расстояниями;
- катализ тяжелыми частицами;
- специфические ядерные эффекты;
- другие ядерные реакции, в том числе полядерные.

Для описания поведения протонов и дейтронов при их диффузии в кристаллической решетке, нами были разработаны две модели. Общим для них является новый подход к оценке электронного экранирования, основанный на динамическом учете деформации внешних электронных оболочек металла во время движения изотопов водорода в кристаллической структуре дейтеридов (гидридов). Мы основывались на Борновском понимании волновых функций как характеристики, определяющей плотность вероятности нахождения электронов в той или иной области пространства в окрестности ядра, однако подходы к оценке деформации электронных оболочек металла в поле движущихся дейтронов в этих моделях различны.

В первой из моделей деформация исходной электронной плотности, рассчитанной обычными квантово-механическими методами для 4d- и 5s-оболочек палладия, находилась на основе аналогии изменения распределения электронов под действием сближающихся атомов или ионов изотопов водорода с поведением частиц с определенной средней кинетической энергией, движущихся в потенциальном поле. Изменяющееся потенциальное поле в данном случае возникает вследствие движения дейтронов (протонов) при их колебательных движениях и диффузии в кристаллической структуре дейтерида металла.

Во второй модели принималось, что плотность вероятности электронов в атомах является результатом движения электронов по изменяющимся, но связным траекториям с выполнением фундаментальных законов сохранения энергии и момента импульса для системы в целом. Задавая наиболее вероятные невозмущенные начальные орбиты внешних 4d-электронов палладия, мы численно исследовали их деформацию и воздействие на сближающиеся дейтроны. При различных случайных начальных положениях и энергиях проведено несколько сот тысяч численных экспериментов, показавших насколько ионы изотопов водорода сближаются друг с другом. Оказалось, что, хотя среднее расстояние сближения протонов или дейтронов примерно такое же, как в молекулах $H_2 = 0.74 \text{ \AA}$, несколько процентов пар при благоприятных начальных условиях сближаются на расстояние менее 0.1 \AA , вплоть до 0.01 \AA . На таких расстояниях существует достаточно высокая вероятность ядерного синтеза за счет туннельного эффекта, что рассчитывается по общепринятым в квантовой механике формулам. Рассчитанная для всех сближений дейтронов интегральная скорость ядерной реакции оказалась для обеих моделей по порядку величины, соответствующей экспериментальным наблюдениям. [Киркинский, Новиков, 1997, Kirkinskii, Novikov, 1999, 2002, 2004].

Принципиально новые результаты были получены нами при компьютерном моделировании поведения атомов водорода (дейтерия) в потоке свободных электронов в кристаллической структуре металла, энергии которых подчиняются распределению Ферми [Goncharov and Kirkinskii, 2007]. Моделирование показало, что в таком потоке есть достаточно высокая вероятность образования комплексов протонов (дейтронов) с вращающимся вокруг них по нестационарным, близким к эллиптическим орбитам электронов с апогеем на расстоянии менее 10^{-11} см и перигеем $\sim 10^{-12}$ см. Такие непрерывно изменяющиеся по размеру и форме нейтральные комплексы подобны миниатомам водорода. Такие миниатомы нестабильны, они могут существовать в потоке или среде свободных электронов короткое время, по нашим оценкам не менее 10^{-15} секунд. За время своей непродолжительной жизни они могут свободно перемещаться в кристаллических структурах металлов и приближаться к ядрам

изотопов водорода или других элементов на расстояние, при котором благодаря туннельному эффекту возможны ядерные реакции синтеза или трансмутаций элементов. Таким образом, проведенные численные эксперименты на основе методов молекулярной динамики с учетом релятивизма привели к открытию миниатомов изотопов водорода, что имеет ключевое значение для теоретического объяснения и расчета низкоэнергетических ядерных реакций. Во-первых, решается очень трудная проблема преодоления кулоновского барьера для осуществления реакций слияния ядер, так как нейтральные миниатомы, подобно нейтронам, не испытывают отталкивания от положительно заряженных ядер. Во-вторых, из-за отсутствия отталкивания явления захвата миниатомов многозарядными ядрами, приводящие к их трансмутациям становятся вполне реальными. В-третьих, из-за сравнительно невысоких скоростей миниатомов процесс синтеза новых ядер растягивается во времени. В результате выделяемая при этом процессе энергия сопровождается менее жесткими излучениями вплоть до рентгеновского диапазона, что неоднократно доказано экспериментально

Замечательным подтверждением разработанной теории явились результаты исследования системы Ni – H в аппарате и по способу итальянского инженера Росси (2014) группой экспертов Швеции и Италии [Levi et al., 2014]. В экспериментах, длившихся 32 дня при температурах 1260–1400⁰С был измерен выход энергии, в 3.2-3.6 раза превышающий потребляемую. Соотношение изотопов Ni в десятки раз отличалось от исходного в сторону обогащения тяжелыми изотопами никеля, что было доказано в двух разных лабораториях несколькими методами [Levi et al., 2014]. Результаты проведенных анализов приведены в статье Киркинскогo и Хмельникова (2015) “Экспериментальные доказательства ядерных реакций в ядре Земли” в этом же номере данного журнала. Выход избыточной энергии были подтверждены [А. Г. Пархомовым, 2014] в менее продолжительных экспериментах, но с более простым и надежным методом измерения выделяемой энергии.

Присутствие водорода в ядре Земли доказано экспериментальными исследованиями ряда авторов по его распределению между силикатами и расплавом железа, содержащим никель, в процессе гравитационной дифференциации, и сопоставлением с плотностью ядра по геофизическим данным [Antonov et al., 1980, 1982; Fukai., 1982; Badding et al., 1991; Hirao et al., 2007; Bazhanova et al., 2012; Fukai., 1984; Suzuki et al., 1984; Fukai and Suzuki, 1986; Fukai, 1992; Okuchi, 1997; Ohtani et al., 1997, 2005; Shibazaki et al., 2009; Terasaki et al., 2012; Hirao et al., 2004; Narygina et al, 2011; Shibazaki et al., 2012; Bazhanova et al., 2012].

Более высокие давления в Земном ядре по сравнению с условиями экспериментов также благоприятствуют ядерным реакциям синтеза, сопровождающимся значительным отрицательным объёмным эффектом. Увеличение выхода избыточной энергии за счёт ядерных реакций при росте температуры было непосредственно установлено в опытах [Rossi, 2014; Levi et al., 2014 и Пархомов, 2014]. Таким образом, получены прямые экспериментальные подтверждения ядерных реакций водорода в условиях Земного ядра. Содержание водорода в ядре по данным разных авторов различается, но во всех оценках оно в несколько раз превышает его массу во всей гидросфере Земли. При огромной массе ядра, составляющей около 1/3 массы Земли, и содержании водорода, по данным разных авторов составляющих от 0.5 до 1 масс. %, ядерные реакции водорода с Ni и Fe обеспечивают рассчитанный тепловой поток из ядра на протяжении всей геологической истории.

Таким образом, как расчеты по теоретическим моделям, так и непосредственные эксперименты показывают, что в ядре Земли происходят ядерные реакции водорода с образованием изотопов гелия и более тяжелых элементов и их изотопов. Эти реакции сопровождаются выделением огромной энергии ядерного синтеза – источника энергии звезд и, в том числе, Солнца. Несмотря на то, что в условиях земного ядра такие реакции происходят менее интенсивно, чем в звездах, их вклад в энергетику планеты намного превышает вклады всех других физических и химических процессов, включая распад тяжелых радиоактивных элементов.

Мощный источник энергии за счет реакций трансмутаций и синтеза элементов в ядре Земли создаёт сверхадиабатический градиент температуры в мантии и условия для формирования глубинных плюмов и конвекции в мантии, то есть ответственен за глобальные тектоно-магматические процессы в нашей планете. Тектоника плит является порождением этого источника энергии. В отличие от этого радиоактивные элементы ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th и ⁴⁰K,

как известно, сосредоточены в основном в коре и верхней мантии Земли, что должно приводить к уменьшению температурного градиента и ослаблению конвекции – движущего механизма тектоники плит.

Уменьшение вклада радиоактивных элементов в энергетику планеты со временем вследствие их распада и остывание Земли после аккреции должны были бы приводить к постепенному уменьшению размера. Однако, многочисленные данные свидетельствуют о том, что на протяжении сотен миллионов лет происходит замедление скорости вращения, возрастание момента и увеличение радиуса планеты, только частично объясняемое приливным трением [Киркинский, 1987]. Рассмотренный автором ранее физико-химический механизм образования глубинных плюмов на границе ядра и мантии [Киркинский, 2015], сопровождаемый низкоэнергетическими ядерными реакциями, приводит к увеличению объема планеты, что позволяет решить этот парадокс.

Рассмотренный выше новый подход к проблеме источника энергии земного ядра является решающим аргументом в пользу развитого автором ранее механизма глобального тектогенеза, как первопричины тектоники плит [Киркинский, 1987].

Независимым подтверждением протекания ядерных реакций синтеза в ядре Земли являются геохимические данные о высоких отношениях $^3\text{He} / ^4\text{He}$ в магматических породах вулканических островов, которые по геологическим и геофизическим данным являются производными глубинных плюмов, что неоднократно отмечалось в наших работах [Киркинский, Новиков, 1997, Kirkinskii, Novikov, 2002 a,b, 2003, 2007, Киркинский, 2013].

Литература

- Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ширяев В. И., 1980. Получение гидрида железа при высоком давлении. *Докл. АН СССР*, 1980, т. 252, С. с. 1384 – 1387.
- Бажанова З. Г., Оганов А. Р., Джанола О. 2012. Системы Fe-C и Fe – H при давлениях внутреннего ядра Земли, *Успехи Физ. Наук*, т. 182, №5, С.с. 521 -530.
- Киркинский В. А., 1987. Механизм и цикличность глобального тектогенеза. Изд. “Наука” Сибирское отделение. 71 с.
- Киркинский В. А., 1996. Патент РФ № 2056656 “Способ получения свободных нейтронов”. *Бюллетень “Изобретения, товарные знаки”*, №8, часть 2, С. с.267-268.
- Киркинский В. А., 2013 Теоретическое и экспериментальное моделирование ядерных реакций водорода в ядре Земли. *Вестник ОНЗ*, №5.
- Киркинский В. А., 2014. Физико-химический механизм происхождения глубинных плюмов. *Экспериментальная геохимия*, Т.2, №2. Сс 227-230. <http://exp-geochem.ru/Pdf/2015/rus/pdf>
- Киркинский В. А. 2015. Экспериментальные доказательства ядерных реакций в ядре Земли. *Экспериментальная геохимия. Труды ВЕСЭМПГ-2015.* (в печати).№1. <http://exp-geochem.ru/Pdf/2015/rus/pdf>
- Киркинский В. А., Новиков Ю. А., 1997. Проблема нуклеосинтеза в геологических процессах. *В кн. “Науки о Земле на пороге XXI века: новые идеи подходы, решения”*. Москва, Научный мир, с. 85.
- Киркинский В. А., Хмельников А. И., 2002. Устройство для получения энергии. Патент РФ № 2195717. *Бюллетень “Изобретения, товарные знаки”*, №26.
- Ратис Ю. Л., 2009. Управляемый “термояд” или холодный синтез? Драма идей. Самара. Изд. Самарского отд. РАН, 93 с.
- Antonov, V. E., Belash, I. T.: Ponyatovsky, E. G., 1982. P – T phase diagram of the Fe – H system at temperature 450° C and pressure 6,7 GPa. *Scripta Metall.* V. 16, P.p. 203 - 208.
- Badding, J. F., Hemley, R. J., Mao, H. K., 1991. High pressure chemistry of hydrogen in metals: in situ study of iron hydride. *Science.* V.253, P.p. 421 – 424.
- Buffet, B. A., 2002. Estimates of heat flow in the deep mantle based on the power requirements for the dynamo. *Geophys. Res. Lett.*, No. 12, 10.1029/2001GL014649.
- Fleishman, M. and Pons, S., 1989. Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium. *J. Electroanal. Chem.* V. 261. P.p. 26 1- 267.
- Fukai, Y., 1984. The iron – water reaction and the evolution of the Earth. *Nature* V.308, P.p. 174 - 175.

- Fukai, Y., 1992. Some properties of the Fe-H system at high pressures and temperatures, and their implications for the Earth's core. In: Syono, Y., Manghani, M. H. (Eds), *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. TERRAPUB, Washington, DC, pp. 373 – 385.
- Fukai, Y., Fukizawa, A., Watanabe, K., Amano, M., 1982. Hydrogen in iron, its enhanced dissolution under pressure and stabilization of the γ phase. *J. Appl. Phys.* 21, L318 – L329.
- Fukai, Y., Suzuki T., 1986. Iron – water reaction under high pressure and its implication in the evolution of the Earth. *J. Geophys. Res.* 91, 9222 - 9230.
- Goncharov A. I., Kirkinskii V. A. 2007. Theoretical modeling of electron flow action on nuclear fusion of deuterons. In the book: "Progress in condensed nuclear science", Word scientific. Proceedings of the 12th Conference on condensed nuclear science (ICCF-12) Yokogama, Japan. P.p. 582 -586.
- Hirao, N., Kondo, T., Ohtani, E., Takemura, K. and Kikegawa, T., 2004. Compression of iron hydride to 80 GPa and hydrogen in the Earth's inner core. *Geophys. Res. Lett.*, V.31, L06616, doi:10.1029/2003GL019380.
- Jones S, E. et al. 1989. Observation of cold nuclear fusion in condensed matter. *Nature*. V.338. Pp. 737 – 740.
- Kirkinskii, V. A., Drebuschak V. A. , Khmelnikov A. I., 2002. Excess heat release during deuterium sorption-desorption by finely powdered palladium deuteride. *Europhysics Letters*, Vol. 58, № 3, pp. 462-467.
- Kirkinskii, V.A., Khmelnikov A. I., 2002. Energieerzeugungseinrichtung, European Patent Nr. 02 751 927. INV G21 B 1/00, Einmeldetag 17.07.2002, Prioritet RU/23.08.2001/RUa2001 12346.
- Kirkinskii, V.A., . Khmelnikov A. I., 2007. Setup for measuring of energy balance at interaction of metals and isotope gas at high temperatures and pressures In the book: *Proceedings of the 13th Conference on condensed matter nuclear science (ICCF-13)*, Dagomys, pp 43-46.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 1999. A new approach to theoretical modeling of nuclear fusion in palladium deuteride. *Europhysics Letters*. Vol.. 4, No 4, pp. 448 - 453.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A, 2002a. Theoretical modeling of cold fusion. Novosibirsk State University, 105 p.
- Kirkinskii V. A., Novikov Yu. A., 2002b. Hydrogen isotopes interaction in crystal substances on results of numerical computation in connection with the problem of natural nucleosynthesis, *Experiment in Geosciences*. Vol.. 10, No 1, P.p.. 51-53.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 2003. Fusion reaction probability in iron hydride and the problem of nucleosynthesis in the Earth's interior. In the book: *Proceedings of the 9 th Conference on cold fusion (ICCF-9)*, *Condensed matter nuclear science*, Beijing, China, P.p.166-169.
- Kirkinskii, V. A., Novikov Yu. A., 2004. Modelling of dynamic screening effects in solid state. *Europhysics Letters*. Vol. 67, N 3, P.p. 362-367.
- Kirkinskii V. A., Novikov, Yu. A., 2007. Estimation of geofusion probability. In the book: *Proceedings of the 13th Conference on condensed matter nuclear science (ICCF-13)*, Dagomys, pp 683-689.
- Labrosse, S., 2003. Thermal and magnetic evolution of the Earth's core. *Phys. Earth Planet. Int.* V. 140, P.p. 127-143.
- Labrosse, S., Poirier, J.-P., Le Mouél, J. L. 1997. On cooling of the Earth's core. *Phys. Earth Planet. Int.* V.99, P.p. 1-17.
- Labrosse, S., Poirier, J.-P., Le Mouél, J. L., 2001. The age of the inner core. *Earth Planet. Sci. Lett.* V.190, P.p. 111-123.
- Ohtani, E., Yurimoto, H., Seto, S. S., 1997. Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implication for core formation of the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 100, P.p. 97-114.
- Ohtani, E., Hirao, N., Kondo, T., Ito M., Kikegawa T., 2005. Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core. *Phys. Chem. Minerals* V.32, P.p. 77-82.
- Okuchi, T., 1997. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implication for Earth's core. *Science* V. 278, P.p. 1781 – 1784.

- Suzuki, T., Akimoto, S., Fukai, Y., 1984. The system iron – enstatite – water at high pressures and temperatures: Formation of iron hydride and some geophysical implications. *Phys. Earth Planet. Int.* V.36, P.p. 135-144.
- Terasaki, H., Ohtani, H., Sakai, T., Kamada, S., Asanuma, H., Shibasaki, Y., Hirao, N., Sata, N., Ohishi, Y., Sakamaki, T., Suzuki, A., Funakoshi K. 2012. Stability of Fe-Ni alloy after the reaction between Fe-Ni alloy and hydrous phase (δ -ALOOH) up to 1.2 Mbar: Possibility of H contribution to the core deficit. *Phys. Earth and Planet. Inter.* V 194-195, P/p/18-24.

Nuclear reactions of hydrogen as a source of energy in the Earth`s core

V.A. Kirkinskii

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. Causes of high heat flow from the Earth's core - the subject of years of debate. On the basis of theoretical calculations and experiments on model systems we had demonstrated the possibility of nuclear fusion reactions and transmutations of elements in the Earth's core. Experimental confirmation of this conclusion was the study of the interaction of nickel with hydrogen at a pressure of about 10^5 Pa at 1260^0 - 1400^0 C, which was proved by the output power of 3.2 - 3.6 times higher than consumption [Rossi, 2014, Levi et al., 2014]. The ratio of Ni isotopes in the products of the 32-day experiment is ten times different from the original, which clearly indicates the nuclear reactions as a cause of excess energy. The probability of such reactions increases at higher temperatures and pressures in the Earth's core. When the content of H₂ in the Earth's core is made according to different authors from 0.5 to 1 wt%, the nuclear reaction of hydrogen with Ni and Fe are the main source of heat flow from the core and the tectonic and magmatic activity of the Earth.

Keywords: Earth`s core, low energy nuclear reactions, transmutations of elements, energy of the Earth.

Сведения об авторе

Киркинский Виталий Алексеевич, доктор геол-мин наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект академика Коптюга 3, kirkinsk@igm.nsc.ru Тел. 89059383477.

УДК 550.34.01

Захват вещества протоспутниковыми дисками Юпитера и Сатурна в результате взаимодействия падавших планетезималей с газовой средой дисков

В.А. Кронрод¹, А.Б. Макалкин²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

²*Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва*

Аннотация. Рассматривается задача прохождения планетезималей через аккреционные диски Юпитера и Сатурна и захвата их вещества в диск с учетом процессов торможения, фрагментации и абляции тел в газовой среде диска. Определены ограничения на размеры планетезимали, при которых она остается в протоспутниковом диске. Проведены оценки массы вещества, захваченного диском, для случая степенного распределения планетезималей по массам (и размерам). Более узкий спектр размеров захватываемых тел, а также большая длительность образования спутника могли обеспечить низкую дифференциацию Каллисто по сравнению с Ганимедом. В диске Сатурна в области формирования Титана захватывались тела с радиусами менее 12 м, что способствовало существенному удлинению процесса формирования Титана.

Ключевые слова: Юпитер, Сатурн, протоспутниковый диск, планетезимали, торможение, абляция, фрагментация

Исследовательские миссии, успешно проведенные орбитальными космическими станциями «Галилео» и «Кассини-Гюйгенс» позволили существенно уточнить данные по морфологии ледяной поверхности спутников, их физические характеристики, сведения о гравитационных, магнитных и тепловых полях. На основе этой фактической, аналитической и расчетной информации были построены современные модели внутреннего строения Ганимеда, Каллисто и Титана [Кусков и др., 2009]. Можно считать установленным, что Ганимед прошел процесс полной дифференциации на металлическое Fe-FeS-ядро, силикатную мантию и мощную водно-ледяную оболочку [Kuskov, Kronrod, 2001]. Соседняя с Ганимедом Каллисто имеет похожий размер и плотность. Однако значения моментов инерции, основанные на определениях гравитационного поля, показывают, что спутник состоит из ледяной оболочки, недифференцированной каменно-ледяной мантии и силикатного ядра [Kuskov, Kronrod, 2005]. Титан, как показано в [Dunaeva et al., 2014], также может иметь недифференцированную каменно-ледяную мантию. Есть основания полагать, что степень дифференциации ледяных спутников зависит от процессов аккреции спутника – времени аккреции, массы планетезималей, выпадающих на растущий спутник в единицу времени, распределения этих тел по размерам и составу. В модели аккреционного протоспутникового диска малой массы в любой момент времени содержится лишь $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} от суммарной массы регулярных спутников в пылевых частицах и мелких телах [Макалкин и др., 1999; Canup, Ward, 2002]. Необходимая для образования спутников масса аккумулируется ими постепенно, по мере захвата твердых частиц, поступающих в протоспутниковый диск вместе с газом из окружающей области протопланетного диска. Поэтому условия существования мало массивного аккреционного диска подразумевают существование постоянного притока массы в диск в виде пылевых частиц и планетезималей, захваченных гравитационным полем центральной планеты. В настоящей работе обсуждается задача расчета взаимодействия с диском планетезималей, падающих на поверхность аккреционного диска из зоны гравитационного влияния центральной планеты. Предполагается, что решение этой проблемы позволит оценить по массе и составу тела, падавшие на растущие ледяные спутники, и объяснить различия в средней плотности и внутреннем строении ледяных спутников в системах планет-гигантов Юпитера и Сатурна. Многопараметрическая задача торможения, разрушения и абляции планетезималей в газовой среде аккреционного диска решается методами численного моделирования с помощью модифицированных подходов метеорной физики. Уравнения

движения и уноса массы в результате абляции записывались в виде [Gritsevich, Koschny, 2011]. Задача разрушения планетезимали при прохождении диска от аэродинамических нагрузок решается в рамках известных моделей разрушения метеорита при вхождении в атмосферу.

1. Параметры протоспутниковых дисков Юпитера и Сатурна. Зависимость поверхностной плотности диска Σ_g от радиальной координаты в диске r определяется моделями строения аккреционных протоспутниковых дисков Юпитера и Сатурна [Макалкин и др., 1999; Canup, Ward, 2002]. Для моделей, согласующихся с наблюдательными и теоретическими данными [Макалкин, Дорофеева, 2014], зависимость $\Sigma_g(r)$ можно аппроксимировать степенной функцией

$$\Sigma_g = \Sigma_{20} \left(r / 20R_p \right)^{-3/4}, \quad (1)$$

где R_p – средний радиус центральной планеты, Σ_{20} – поверхностная плотность диска на расстоянии 20 радиусов планеты. Приближенная зависимость плотности газа в средней плоскости диска ρ_{g0} от радиальной координаты:

$$\rho_g = \rho_{20} \left(r / 20R_p \right)^{-7/4}, \quad (2)$$

где $\rho_{20} = 6 \times 10^{-9}$ г/см³ и 2×10^{-9} г/см³ – значения плотности газа в средней плоскости дисков Юпитера и Сатурна соответственно на расстоянии 20 радиусов от той и другой планеты соответственно.

2. Условия захвата планетезималей диском. Тело не будет захвачено диском при условии $V_2 \geq V_e$, где V_2 скорость планетезимали на выходе из диска после его пересечения, V_e – скорость убегания из сферы Хилла планеты (вторая космическая скорость) на расстоянии r от центра планеты, $V_e = \sqrt{2GM_p/r}$, где M_p – масса центральной планеты. Минимальное отношение скоростей V_2/V_1 , при котором тело покидает диск, равно $v_{\min} = V_e/V_1$.

3. Уравнения движения планетезималей в диске. Тело, падающее на протоспутниковый диск, движется внутри диска согласно уравнению

$$m \frac{dv}{dy} = \alpha \rho_{gn} s v \quad (3)$$

Здесь $m = M/M_1$, $v = V/V_1$; $s = S/S_1$; $\rho_{gn} = \rho_g / \rho_{g0}$; $y = z/h$; $\alpha = \frac{c_d c_h \Sigma_g S_1}{4M_1 \sin \gamma}$,

M , V – масса и модуль скорости движущегося тела в планетоцентрической инерциальной системе координат, ρ_g – плотность газа, S – площадь миделя сечения, c_d , c_h – коэффициенты сопротивления и теплообмена, $\square_{gn} = \square_g / \square_{g0}$, γ – угол между касательной к траектории и средней плоскостью диска. Индекс «1» присвоен параметрам на входе в диск, \square – угол входа тела в аккреционный диск, z_a – высота однородной атмосферы, \square_{g0} – плотность газа в экваториальной плоскости диска. Уравнение (3) для расчета движения тела в диске не учитывает учитывающего силу гравитационного притяжения тела к планете. Можно показать, что (3) в зависимости от направления падения тел относительно средней плоскости диска справедливо при следующих ограничениях на радиус $R < R_{\lim}$ падающего на диск тела: в диске Юпитера (для планетезималей с плотностью вещества 0.5 г/см³) R_{\lim} достигает на расстояниях Ганимеда и Каллисто значений 250 м и 160 м, а в области образования Титана – 60 м.

4. Потеря массы планетезимали в результате абляции. В безразмерном виде уравнения потери массы можно записать в следующем виде:

$$\frac{dm}{dy} = -2\alpha \beta \rho_{gn} v^2 s \quad (4)$$

где $\beta = c_h V_1^2 / 2c_d H^*$, H^* – эффективная теплота разрушения. Параметр β определяется через коэффициент абляции δ_{abl} и скорость падения на диск V_1 : $\beta = \delta_{abl} V_1^2 / 2$; В предположении

сферической формы тела с начальным радиусом R_1 имеем $\alpha \approx 0.4 \frac{\Sigma_g}{\rho_m R_1}$. С учетом абляции для параметра α получаем соотношение

$$\alpha = \frac{1}{2} \int_{v_{\min}}^1 \frac{dv}{v \exp[(\beta/3)(1-v^2)]} \quad (5)$$

По рассчитанному согласно (5) параметру α получаем значение максимального радиуса захватываемого тела: $R_{1\max} \approx 0.4 \frac{\Sigma_g}{\rho_m \alpha}$. В отсутствии абляции (т.е. при $\beta = 0$), как следует из (5), параметр α оказывается максимальным: $\alpha_{\max} = -0.5 \ln v_{\min} = 0.5 \ln (V_1/V_e)$.

5. Разрушение планетезимали по статистической модели. Согласно статистической теории прочности, крупные дефекты структуры, приводящие к разрушению тела, встречаются гораздо реже более мелких дефектов. Поэтому вероятность нахождения крупного дефекта возрастает с увеличением объема тела. В работе [Цветков, Скрыпник, 1991] авторы рассмотрели величины реальных нагрузок, испытываемых метеоритными телами при движении в атмосфере и сравнили их с прочностью метеоритного материала. По этим оценкам аэродинамические нагрузки нигде не достигают предела прочности. Разница между нагрузками и прочностью столь велика, что невозможно отнести этот эффект к простой флуктуации прочности. Поэтому авторы оценивают условия разрушения метеоритов с точки зрения статистической теории прочности, учитывающей масштабные факторы. Зависимость прочности тела от объема выражается следующей зависимостью: $\sigma_{\text{пр}} = \sigma^* (m^*/M)^\lambda$, где σ^* и m^* - предел прочности и масса образца, для которого произведены испытания, $\sigma_{\text{пр}}$ - предел прочности тела из того же материала, но массы M . [Turcotte D.L., 1986] для ледяных тел считает $\lambda = 0.12$. Условие разрушения планетезимали: динамическое давление (скоростной напор) больше напряжения разрушения $\rho_g V_{\text{rel}}^2 \geq \sigma_t$, где V_{rel} - скорость движения тела относительно газа. Отсюда для $V_{\text{rel}}^2 \approx 1.45 V_1^2$ определяется минимальная масса разрушаемого тела M_f :

$$M_f = m^* \left(\frac{\sigma^*}{\rho_g V_{\text{rel}}^2} \right)^{1/\lambda}, \quad (6)$$

6. Разрушение планетезимали по модели Иванова и Рыжанского. Другой подход к оценке масштабных факторов предлагается в работе [Иванов, Рыжанский, 2004]. Согласно модели, при накоплении необходимого количества упругой энергии планетезималь распадается на две равные части. Условие разрушения для МКТ шаровой формы состоит в равенстве упругой энергии в теле за счет сил аэродинамического давления ($\rho_g^2 V^4/2E$) $4/3\pi R^3$ работе разрушения тела на две части $2\Upsilon^* \pi R^2$: $\rho_g^2 V^4 \geq 3\Upsilon^* E/R$, где $2\Upsilon^*$ - удельная (на единицу поверхности) энергия разрушения, E - модуль Юнга, R - радиус родительского тела, ρ_g - плотность газовой среды, V - скорость тела. Для упрощения расчетов принимается, что фрагменты разрушенного родительского тела имеют сферическую форму и в свою очередь могут разрушаться, пока выполняется условие разрушения. Оценки минимального радиуса разрушения планетезимали:

$$R_{f,2} = \frac{3\gamma E}{2\rho_g^2 V_{\text{rel}}^4}. \quad (7)$$

7. Оценки массы вещества, захваченного диском. Распределение тел по массам описывается степенным законом [Сафронов, 1969]: $n(M)dM = cM^{-q}dM$, где $n(M)dM$ число тел в единице объема с массами в интервале $(M, M+dM)$. Для показателя степени p в соответствующем распределении тел по радиусам получается $p = 3q - 2$. Теоретические

результаты и распределение кратеров по размерам дают значения $q \approx 11/6 \approx 1.8$ и $p \approx 3.5$. Тогда отношение массы вещества, испарившегося при абляции (M_a) и поэтому захваченного в диске, к суммарной массе тел (M_f) с радиусами $R_{1,\max} < R < R_o$, которые после пересечения диска покинули его со скоростью V_2 , большей, чем V_c , записывается:

$$M_a / M_f = \frac{(4-p)}{\left(R_o^{4-p} - R_{1,\max}^{4-p}\right)} \int_{R_{1,\max}}^{R_o} \left\{1 - \exp[\beta(v_2^2 - 1)]\right\} R_1^{3-p} dR_1, \quad (8)$$

где $v_2 = V_2 / V_1$. Величина R_o в наших расчетах задается. Наконец, оценим отношение всей захваченной массы (состоящей из массы малых тел, захваченных в диск (M_c), плюс массы вещества, испаренного при абляции (M_a), и таким образом захваченного в диск) ко всей массе упавшего на диск вещества M_t , содержащегося в планетезиমাлях со степенным распределением размеров от мельчайших до тел с радиусом R_o :

$$\frac{M_c + M_a}{M_t} = \frac{R_{1,\max}^{4-p}}{R_o^{4-p}} + \frac{(4-p)}{R_o^{4-p}} \int_{R_{1,\max}}^{R_o} \left\{1 - \exp[\beta(v_2^2 - 1)]\right\} R_1^{3-p} dR_1. \quad (9)$$

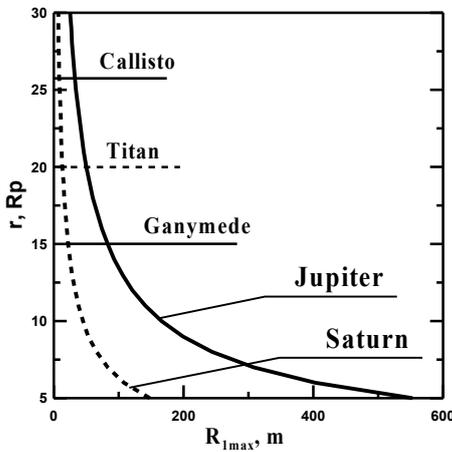


Рис. 1. Зависимость максимального радиуса ($R_{1, \max}$) планетезимали, захваченной диском при первом пересечении, от расстояния до центральной планеты r .

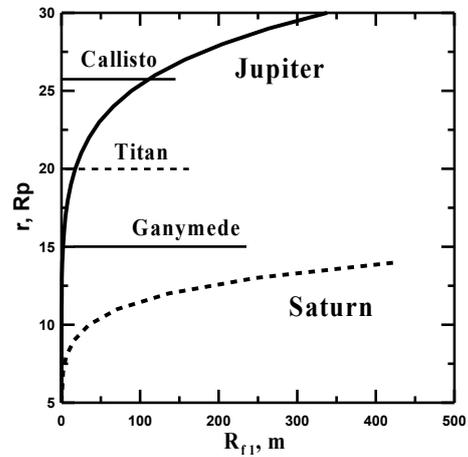


Рис. 2. Зависимость минимального радиуса ($R_{1, \min}$) планетезимали, фрагментированной в диске, от расстояния до центральной планеты r . Модель фрагментации (Цветков, Скрыпник, 1991)

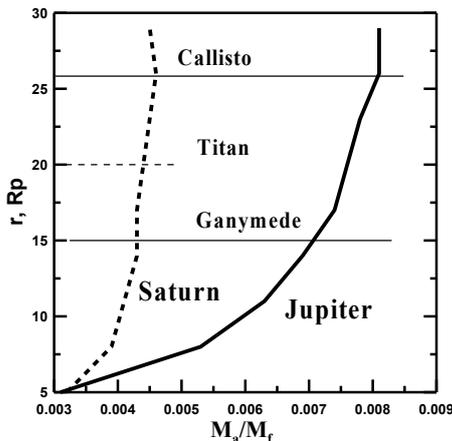


Рис. 3. Отношение массы вещества, испарившегося при абляции (M_a) и поэтому захваченного в диске, к суммарной массе тел (M_f) с радиусами $R_{1,\max} < R < R_o$ как функция расстояния от центральной планеты r . $R_o=1000$ м, $\sigma_{abl}=10^{-13}$ с²см⁻².

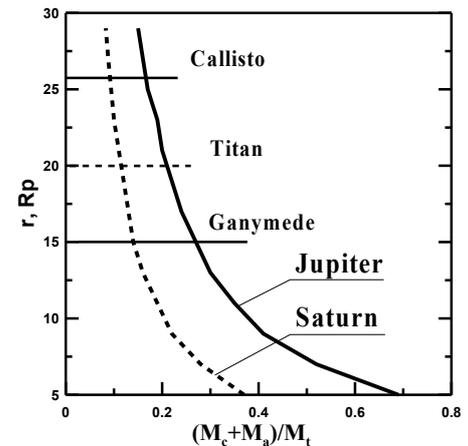


Рис. 4. Отношение всей захваченной массы (состоящей из массы малых тел, захваченных в диск (M_c), плюс массы вещества, испаренного при абляции (M_a), к суммарной массе тел (M_t), содержащегося в планетезиমাлях со степенным распределением размеров от мельчайших до тел с радиусом R_o как функция расстояния от центральной планеты r . $R_o=1000$ м, $\sigma_{abl}=10^{-13}$ с²см⁻².

7. Результаты оценок для дисков Юпитера и Сатурна. По вышеприведенным методикам были проведено моделирование совместных процессов торможения, абляции и фрагментации планетезималей (вещество кометы) в газовой среде аккреционных дисков Юпитера и Сатурна. Определены ограничения на скорости планетезималей, при которых они остаются в аккреционном диске планеты в результате ее торможения газом диска. Коэффициент абляции взят по [Ceplecha, Revelle, 2005]. Определен максимальный радиус планетезималей, захваченных в диски в результате торможения на различных расстояниях от центральной планеты, рис. 1.

Без учета фрагментации на расстояниях Каллисто остаются в диске тела с радиусами $R < 30$ м, на расстояниях Ганимеда – $R < 100$ м. Если учитывать фрагментацию (см. рис. 2), то в области Каллисто фрагментируются тела с размерами больше 100 м, на расстояниях Ганимеда разрушаются все тела с радиусами больше 30 см., рис. 2. Если допустить разрушение планетезимали на множество мелких частей, то в области Каллисто остаются тела с радиусами $R < 30$ м и $R > 100$ м. В области Ганимеда согласно принятой модели диск захватывает все планетезимали. В диске Сатурна на расстояниях Титана тормозятся и фрагментируются планетезимали с радиусами порядка 12 м и 6 км, соответственно. В наших оценках не учитывались эффекты возможного увеличения эффективного предела прочности планетезималей с размерами более 30-50 км.

Были определены отношения $M_a^o = M_a / M_f$ (рис. 3) и $M_{ca}^o = (M_c + M_a) / M_t$ (рис. 4). Первое из них показывает массовую долю вещества, захваченного в диск при частичном испарении планетезималей, пересекших диск. Второе отношение характеризует массовую долю вещества, захваченного в диск, из общей массы проходящих через диск планетезималей с радиусами $R < R_o$. Для принятого в модели коэффициента абляции, $\sigma_{abl} = 10^{-13} \text{ с}^2 \text{ см}^{-2}$ величина M_a^o в дисках Юпитера и Сатурна пренебрежимо мала (рис. 3). Вместе с тем, параметр M_{ca}^o принимает значения 27% на расстояниях Ганимеда и 17% в области Каллисто. Для Титана величина $M_{ca}^o = 11\%$ (рис. 4). Таким образом, наблюдается существенная разница в количестве вещества, захваченного диском в области питания регулярных ледяных спутников Ганимеда, Каллисто и Титана. Подчеркнем, что при расчетах величин M_a^o и M_{ca}^o не учитывалась возможная фрагментация планетезималей.

Проведенные исследования дают основания сделать выводы, что более узкий спектр размеров захватываемых тел, а также бóльшая длительность образования спутника, обусловленная его более удаленным расположением, могли обеспечить низкую дифференциацию Каллисто по сравнению с Ганимедом. В диске Сатурна в области формирования Титана захватывались тела с $R < 12$ м, и фрагментация, по-видимому, в захвате тел роли не играла. Это могло способствовать существенному удлинению процесса аккреции Титана и формированию недифференцированной каменно-ледяной мантии.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты, 15-05-02572, 15-05-01161).

Литература

- Дунаева А. Н., Кронрод В. А., Кусков О. Л. 2014. Модели Титана с водно-ледяной оболочкой, каменно-ледяной мантией и ограничениями на состав железокремнистой компоненты. *Доклады Академии Наук*. Т. 454. № 3. Сс. 1–6.
- Иванов А.Г., Рыжанский В.А. 2004. Модель рассеяния фрагментов малого космического тела в атмосфере планет. *Доклады Академии Наук*. Т. 398. № 6. Сс. 759-763.
- Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. 2009. Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: Изд-во ЛК, 576 с.
- Макалкин А.Б., Дорофеева В.А., Рускол Е.Л. 1999. Моделирование аккреционного протоспутникового диска Юпитера: оценка основных параметров. *Астрономический вестник*. Т. 33. № 6. Сс. 518-526.
- Макалкин А.Б., Дорофеева В.А. 2014. Аккреционные диски вокруг Юпитера и Сатурна на стадии образования регулярных спутников. *Астрономический вестник*. Т. 48. № 1. Сс. 64–80.

- Сафронов В.С. 1969. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. *М.: Наука*, 244 с.
- Цветков В.И., Скрипник А.Я. 1991. Атмосферное дробление метеоритов с точки зрения их механической прочности. *Астрономический вестник*. Т. 25. №3. Сс. 364-370.
- Canup R.M., Ward W.R. 2002. Formation of the Galilean satellites: Condition of accretion. *Astron. J.* V. 124. Pp. 3404–3423.
- Cepilecha A. Z. , Revelle D. O., 2005. Fragmentation model of meteoroid motion, mass loss, and radiation in the atmosphere. *Meteoritics & Planetary Science* 40. № 1. Pp. 35–54.
- Gritsevich M., Koschny D. 2011. Constraining the luminous efficiency of meteors. *Icarus*. V. 212. Pp. 877–884.
- Kuskov, O.L., Kronrod V.A. 2001. Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites. *Icarus*. V. 151. Pp. 204–227.
- Kuskov, O.L., Kronrod V.A., 2005. Internal structure of Europa and Callisto. *Icarus*. V. 177. Pp. 550–569.

Capture of material by the protosatellite disks of Jupiter and Saturn due to interaction of the infalling planetesimals with the gaseous medium of the disks

V.A. Kronrod¹, A.B. Makalkin²

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

²*O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow*

Abstract. The problem of passing planetesimals through the accretion disks of Jupiter and Saturn and capture of their material into the disks is considered taking into account processes of aerodynamic braking, fragmentation, and ablation of the bodies in the disk's gas medium. We have obtained limitations on planetesimal sizes at which the body remains in the protosatellite disk. Estimates are made for the mass of material captured into the disk for the case of power-law mass (and size) distribution of planetesimals. The narrower size range for the captured bodies and longer duration of satellite formation could yield the low differentiation of Callisto as compared with Ganymede. Only minor planetesimals with radii less than 12 m could be captured into the disk of Saturn in the formation region of Titan. This feature promoted significant lengthening of the process of Titan formation.

Keywords: Jupiter, Saturn, protosatellite disk, planetesimals, aerobraking, ablation, fragmentation.

Сведения об авторах

Кронрод Виктор Александрович, дхн, ГЕОХИ РАН, внс, 89153064249, va_kronrod@mail.ru

Макалкин Андрей Борисович, кфмн, ИФЗ, внс, 79168686419, makalkin@ifz.ru

УДК 550.34.01

Распределения температуры и концентрация урана в лунной коре

Е.В. Кронрод, О.Л. Кусков, В.А. Кронрод

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

Аннотация. Для модели магматического океана определены распределения температуры, мощности тепловых источников (концентрации урана) в коре и мантии Луны, удовлетворяющие геофизическим и геохимическим ограничениям. Полученные профили температуры согласованы с сейсмическими данными и одномерной теплофизической моделью. Валовые содержания урана в Луне для мощности коры 34 км и средней пористости ~12% составляют 19-23 ppb, что близко к оценкам для мантии Земли (около 19 ppb). Концентрации урана в коре превышает 160 ppb, величины поверхностных тепловых потоков составляют 6-9 мВт/м².

Ключевые слова: Луна, кора, теплопроводность, концентрация урана, температура, состав.

Энергетический баланс Луны складывается из генерации радиогенной энергии, и теплопотерь через поверхность. В квазистационарной постановке теплопотери через поверхность равны сумме всех источников энергии в недрах. Измерения тепловых потоков дают прямые количественные данные о тепловой энергии, поступающей из недр, и дают основания для восстановления распределений температуры в планетном теле. Состав и температурный режим в значительной степени определяют внутреннее строение Луны. Несмотря на значительный прогресс в изучении состава и сейсмической структуры мантии, количественные расчеты распределения температуры остаются ключевой проблемой лунной петрологии и геофизики. Анализ результатов, полученных в ходе экспедиций «Apollo», не дает однозначной трактовки сейсмической структуры лунных недр [Khan et al., 2007; Gagnepain-Beuñeix et al., 2006]. В недавних работах [Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011] на основании анализа отраженных от ядра фаз сейсмических волн приведены результаты, свидетельствующие о существовании внешнего жидкого и твердого внутреннего ядра Луны. Несмотря на ограниченное количество сейсмической информации и ее недостаточную точность в нижних областях Луны, имеется возможность оценивать состав и температуру Луны на основании сейсмических Р- и S- профилей, а также моменту инерции и массе [Kuskov and Kronrod, 2009; Khan et al., 2007; Gagnepain-Beuñeix et al., 2006]. Распределения температуры в мантии для вероятных составов недр Луны подробно рассмотрены в работе [Kuskov and Kronrod, 2009], где температура определялась инверсией сейсмических скоростей с использованием данных по мантийному составу. Авторы получили вероятный профиль температуры в верхней мантии с погрешностью $\pm 100-150^\circ\text{C}$. Однако большая неопределенность в исходной сейсмической информации [Gagnepain-Beuñeix et al., 2006], особенно на глубинах, превышающих 500 км, и неопределенность химического состава не позволяют построить достоверный профиль температуры во всей мантии. Температура в мантии Луны, определяемая с помощью термодинамики по сейсмическим данным, на глубине 1000 км различными авторами оценивается в диапазоне $1000-1350^\circ\text{C}$ [Khan et al., 2007; Kuskov and Kronrod, 2009]. С глубиной до границы с ядром ожидается незначительное усиление температуры на величину порядка $150^\circ-200^\circ\text{C}$. На границе кора-мантия температура оценивается в $420^\circ\text{C}\pm 150^\circ\text{C}$, градиент температуры – 1.17 град/км [Кронрод и др. 2014]. Однако погрешности в исходной сейсмической информации на глубинах ниже 500 км [Kuskov and Kronrod, 2009] затрудняют восстановление профиля температуры во всей мантии.

Тепловой поток через поверхность Луны (J_0) можно представить как сумму мантийного потока (J_M) и вклада радиогенной энергии, выделенной в коре. Измерения теплового потока в двух местах посадок «Аполлона-15 и -17» дали значения 21 ± 3 и 16 ± 2 мВт/м² [Кронрод и др. 2014]. Сведения о тепловом режиме Луны необходимы в первую очередь для оценки концентраций долгоживущих радиоактивных элементов (U^{238} , U^{235} , Th^{232} и K^{40}). Концентрация урана в коре оценивается в интервале 80 -240 ppb [Демидова и др., 2007]. Валовое содержание урана в Луне по различным моделям варьируется от 14- 23 ppb до 30 ppb [Кронрод и др. 2014].

В настоящей работе представлены результаты по восстановлению температуры и содержания урана в коре и мантии, а также мантийных и поверхностных тепловых потоков. В верхней мантии до глубин 500 км принят оливин-пироксенитовый (Ol-Px) состав, фазовый состав нижней мантии представлен ассоциацией оливин + клинопироксен + гранат (Ol-Crx-Gar) [Kuskov et al. 2014].

Модель Луны. Луна состоит из коры, верхней мантии с мощностью источников q_{upper} с нижней границей на глубине 750 км (H_b) и нижней мантии с мощностью источников q_{lower} от границы с верхней мантией до ядра с фиксированным радиусом $R_{core} = 350$ км. В верхней области коры выделен слой реголита мощностью 15 м с заданным перепадом температуры в 15°C [Ziethe et al., 2009]. В каждой области трехслойной коры физические свойства постоянны. Средние параметры для коры (мощность, пористость, плотность) задаются в соответствии с [Wieczorek et al., 2013]. Теплопроводность считается степенной функцией от пористости, табл. 1. Параметры коры и мантии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры коры для мощности $H_{cr} = 34$ км

Область	Плотность, кг/м ³	H , км	Коэффициент Теплопроводности k , Вт/м град	Пористость (φ)
Реголит	1450*	0.015*	0.015. Задается температурный перепад*	----
Верхний слой коры	$\rho_3 = (1 - \varphi_3) \rho_{cr}$	0.015-1	$k = k_{cr}(1 - \varphi^{0.1})$ 0.22.	0.4**
Средний слой коры	$\rho_3 = (1 - \varphi_3) \rho_{cr}$	1-11	$k = k_{cr}(1 - \varphi^{1/7})$ 0.51	0.2**
Нижний слой коры	$\rho_3 = (1 - \varphi_3) \rho_{cr}$	11 - 34	$k = k_{cr}(1 - \varphi^{2/3})$ ** 2.06	расчет
Порода коры с нулевой пористостью	$\rho_{cr} = 2915$ **	0 - 34	2.5***	0
Кора (средние параметры)	≈ 2650 **	0 - 34**	----	0.12**
Мантия	3300**	> 34	4.0***	0

Примечания:

* – [Ziethe et al., 2009]; ** – [Wieczorek et al., 2013]; *** – [Siegler et al., 2014]

Пористость φ ($\varphi = 1 - \rho_p / \rho_0$, где ρ_p – плотность пористого матер, ρ_0 – плотность зерна) в верхней и средней областях задавалась в соответствии с [Wieczorek et al., 2012]

Теплофизическая модель. От поверхности Луны до границы с ядром теплоперенос в квазистационарной постановке описывается стационарным одномерным уравнением теплопроводности. Вся область кондуктивного теплопереноса (кора+мантия) разделена на шесть расчетных областей: верхняя, средняя и нижняя области коры, верхняя и нижняя мантия. Во всех зонах ($i=1-6$) мощность источников q_i предполагается постоянной в каждой области. Процесс теплопереноса в коре описывается стационарным уравнением теплопроводности:

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = -\frac{q(z)}{k} \quad (1)$$

Здесь z – расстояние от верхней границы каждой расчетной области. Коэффициенты теплопроводности k приняты постоянными в каждой зоне ($k = k_i$ ($i=1-6$)). Все пять расчетных зон связаны условиями равенства температур и потоков на общих границах. На верхней границе задаются температура T_0 и тепловой поток J_0 . В каждой расчетной зоне коры ($I = 1-3$) распределение температуры описывается уравнением:

$$T_I = -\frac{q_I}{k_I} z^2 + C_{I1}z + C_{I2}, \quad (2)$$

где константы C_{I1} , C_{I2} находятся из граничных условий на поверхности и между расчетными зонами.

В мантии в рамках модели сферической симметрии стационарный теплоперенос описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dr} \left(R^2 k_i \frac{dT}{dR} \right) + q_i(r) = 0, \quad (3)$$

где R – текущий радиус. Мантия разделена на две зоны с мощностью источников q_{upper} в верхней мантии и q_{lower} в нижней. Из закона Фурье, модели магматического океана и условий симметрии тепловой поток в верхней мантии (J_{up}) и нижней (J_{low}) можно записать:

$$\begin{aligned} J_{upper} &= 1/3(R q_{upper} + R_b^3/R^2 (q_{lower} - q_{upper}) - R_{core}^3/R^2 q_{lower}) \\ J_{lower} &= 1/3(R - R_{core}^3/R^2)q_{lower} \end{aligned} \quad (4)$$

/Система (4) имеет единственное решение при задании валовой для Луны (q_{bulk}) и средней массовой концентрации урана в коре (q_{crust}). Концентрация урана в нижней мантии находится из балансовых соотношений, следующих из модели магматического океана:

$$U_{lower} = (\rho_{crust} V_{crust} U_{crust} + \rho_{upper} V_{upper} U_{upper}) / (\rho_{crust} V_{crust} + \rho_{upper} V_{upper}), \quad (5)$$

где ρ , V , U – плотность, объем и концентрация урана в коре (с индексом *crust*) и верхней мантии (с индексом *upper*), соответственно. Пересчет в эквивалентные величины мощности тепловых источников производился в предположении $Th/U=3.7$, $K/U=2000$ [Hagermann, Tanaka, 2006].

Ограничения на распределения температуры.

1. Температура на границе кора – мантия, полученная в результате инверсии сейсмических скоростей в температуру [Kuskov, Kronrod, 2009]: $T_{crust-mantle}=400-450^\circ\text{C}$. Учитывая погрешности в определении температуры по сейсмическим данным, задается следующий интервал значений $T_{crust-mantle} = 250-550^\circ\text{C}$.

2. Градиент температуры в верхней мантии оценивается в $dT/dH \approx 1.17$ град/км [Кронрод и др., 2014]

3. Максимальная температура на глубине 1250 км задается из условия близости к температуре солидуса: $T_{1250} \approx 1600^\circ\text{C}$ [Kuskov, Kronrod, 2009, Кронрод и др., 2014].

Результаты. В интервале значений концентраций урана в коре $U_{crust}=80-240$ ppb для мощности лунной коры 34 км и мощности верхней мантии 750 км, приближенно соответствующей в сейсмических моделях резкому повышению сейсмических скоростей [Gagnepain-Beuneix et al., 2006], были проведены расчеты и определены распределения температуры в мантии и коре (рис1), возможные температуры на границе кора-мантия (рис.2), градиенты температуры в мантии на границе с корой (рис 3), тепловые потоки с поверхности спутника (J_{Moon}). Ограничения на минимальную температуру (250°C) на границе кора – мантия приводят к условиям $Q_{cr} > 160$ ppb, рис.2.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определены распределения температуры, мощности тепловых источников (концентрации урана) в коре и мантии Луны, удовлетворяющие геофизическим и геохимическим ограничениям.

2. Валовые содержания урана в Луне для мощности коры 34 км и средней пористости $\sim 12\%$ составляют 19-23 ppb, что близко к оценкам для мантии Земли (около 19 ppb).

3. Концентрации урана в коре превышают 160 ppb.

4. Величины поверхностных тепловых потоков составляют 6-9 мВт/м²

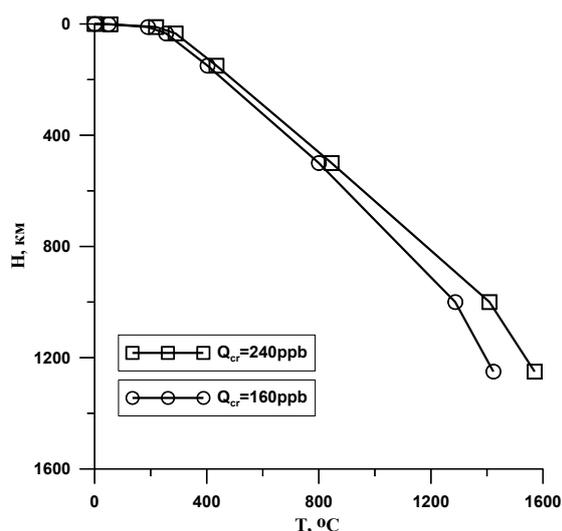


Рис. 1. Распределение температуры в Луне от поверхности до глубины $H=1250$ км.

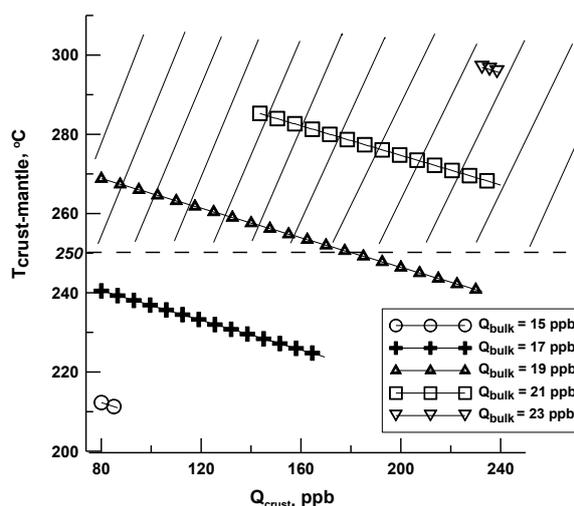


Рис. 2. Температура на границе кора-мантия в зависимости от концентраций урана в коре. Показана область существования решения для $T_{cr-mantle} > 250^\circ\text{C}$.

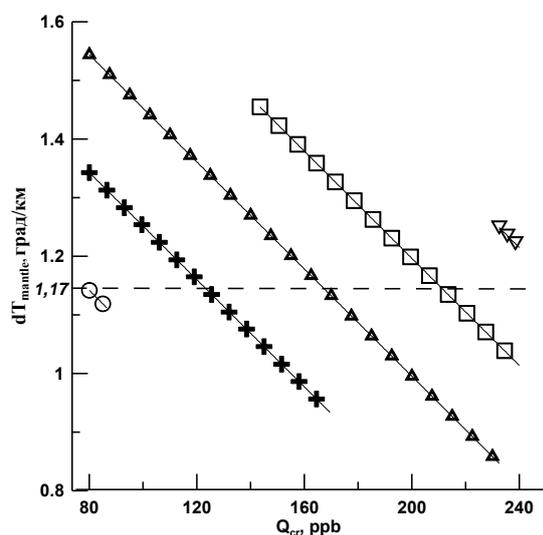


Рис. 3. Градиент температуры в мантии (dT/dH) на границе с корой в зависимости от концентраций урана в коре. Градиент $dT/dH=1.17$ град/км получен из сейсмических данных [Кронрод и др., 2014]. Условные обозначения аналогичны рис.2

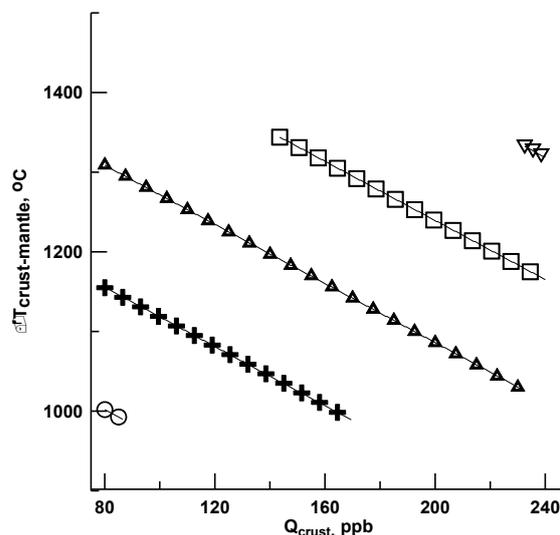


Рис. 4. Перепад температуры в мантии от границы кора-мантия до глубины 1250 км. Условные обозначения аналогичны рис.2

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты, 15-05-02572, 15-05-01161).

Литература

- 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.
- Кронрод В.А, Кусков О.Л., Кронрод Е.В., Гудкова Т.В. 2014. Ограничения на состав Луны по сейсмическим данным и числам Лява. *Экспериментальная геохимия*. Т.2 стр. 75-80.
- Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. 2006. A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy. *Phys. Earth and Planet Int.* V. 159, P. 140-166.
- Garcia R.F., Gagnepain-Beyneix J., Chevrot S., Lognonné P. 2011. Very preliminary reference Moon model. *Phys. Earth Planet. Inter.*, V. 188. P. 96-113.

- Hagermann A., Tanaka S. 2006. Ejecta deposit thickness, heat flow, and a critical ambiguity on the Moon. *Geophys. Res. Lett.* 33. L19203. doi:10.029/2006GL027030.
- Khan A., Connolly J.A.D., Maclennan J., Mosegaard K. 2007. Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state. *Geophys. J.*, V. 168. P. 243–258.
- 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.
- Kuskov O.L., V.A. Kronrod, Kronrod E.V. 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>
- Kuskov, O. L., Kronrod, V. A. 2009. Geochemical constraints on the model of the composition and thermal conditions of the Moon according to seismic data. *Izv. Phys. Solid Earth*, V.45, P.753–768.
- Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. 2011. Seismic detection of the lunar core. *Science*. V. 331. P. 309-312.
- Wieczorek M.A., Neumann G.A., Nimmo F. et al. 2013. The crust of the Moon as seen by GRAIL. *Science*, V. 339 (6120). P. 671–675.
- Zieth R., Seiferlin K., Hiesinger H. 2009. Duration and extent of lunar volcanism: Comparison of 3D convection models to mare basalt ages. *Planet. Space Sci.* V. 57. P. 784–796.

The temperature distribution and the radioactive source intensity in the lunar mantle

E.V. Kronrod, O.L.Kuskov, V.A.Kronrod

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The temperature distribution and heat sources intensity (concentrations of uranium) in the crust and in the mantle of the Moon, which meet the geochemical and geophysical conditions have been calculated. The temperature profiles obtained are in a good agreement with the seismic data and the one-dimensional thermal model. As a result in case of the depth of the crust 34 km and the mean porosity ~12% bulk uranium concentration calculated in this study is within 19-23 ppb which is close to Earth's mantle estimations (~19 ppb). Uranium content in the crust exceeds 160 ppb, the surface heat flow is 6-9 mW/m².

Keywords: Moon, crust, thermal conductivity, uranium content, temperature, composition.

Сведения об авторах

Кронрод Екатерина Викторовна; мл. науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; 8 499 1378614; kendr_ka@bk.ru.

Кусков Олег Львович; член-корр. РАН, проф., доктор хим. наук; зав. лаб.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; 8 499 1378614; kuskov@geokhi.ru

Кронрод Виктор Александрович; доктор хим. наук; вед. науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19; 8 499 1378614; va_kronrod@mail.ru.

УДК 550.42

Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом

Н.С. Куюнко, **А.И. Ивлиев**, В.А. Алексеев

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

Аннотация. Для отработки методики определения петрологического подтипа неравновесных обыкновенных хондритов измерена термолюминесценция (ТЛ), наведенная рентгеновским излучением в лабораторных условиях. Кривая свечения аппроксимировалась гауссовой кривой, и определялась интенсивность ТЛ как суммарная, так и в разных интервалах температур. Определены корреляционные зависимости между этими величинами, и путем нормировки к данным [Sears, 1988] определялась величина подтипа хондрита. Найденные значения в интервале 3.0-3.9 согласуются с данными, полученными другими исследователями и другими методами для хондритов, не претерпевших сильного ударного воздействия (ударный класс S1-S3).

Ключевые слова: термолюминесценция, метеорит, метаморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

В формировании космических тел в межпланетном пространстве определяющая роль принадлежит процессам столкновений. Сопутствующий столкновениям метаморфизм является одним из основных процессов эволюции первичного вещества, поэтому важность поиска количественных критериев оценки его эффектов очевидна. Термолюминесцентный метод используется как один из наиболее простых и надежных методов регистрации степени структурных изменений вещества. Как показали исследования [Sears, 1988], чувствительность к запасанию термолюминесценции неравновесных обыкновенных хондритов увеличивается более чем на три порядка при увеличении степени метаморфизма. Основным индикатором ТЛ в этих метеоритах является полевой шпат, который присутствует во всех H-, L- и LL-хондритах приблизительно в одинаковых пропорциях и имеет подобный состав ($Ab_{74}An_{20}Or_6$) [Додд, 1986]. Выполненные нами ранее [Ивлиев и др., 1995; 1996; 2002] модельные эксперименты по исследованию ТЛ в образцах олигоклаза, кварца и кальцита, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке сферически сходящимися волнами, показали высокую чувствительность характеристик ТЛ к облучению от внешнего источника. Был сделан вывод, что вариации индуцированной ТЛ обусловлены изменениями кристаллической структуры полевого шпата.

В данной работе с целью определения петрологического подтипа неравновесных обыкновенных хондритов мы измерили ТЛ, наведенную рентгеновским излучением в лабораторных условиях более чем в 50 метеоритах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования валовые пробы хондритов 0.7-1.0 г, дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После высыхания на воздухе в течение суток отделяли магнитную фракцию ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого хондрита методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Каждую пробу помещали в чашку из бериллиевой фольги диаметром 6 мм и равномерно распределяли по дну с помощью капли ацетона под бинокуляром. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток.

Термолюминесценцию регистрировали на модифицированной лабораторной установке. Изготовленный на основе платы L154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя (ФЭУ-93) и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1°C. Соединение установки с компьютером увеличило чувствительность измерений и воспроизводимость кривых свечения. Выполненные измерения ТЛ показали, что температура пика на кривой свечения воспроизводится с ошибкой не более 1°C. Для расчетов параметров ТЛ использовали среднюю величину трех измерений. Интенсивность ТЛ определялась относительно таковой для хондрита Dhajala H3.8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования ТЛ, выполненные Sears [1988], показали, что неравновесные обыкновенные хондриты составляют метаморфическую последовательность и по интенсивности свечения в спектре ТЛ можно выделить 10 подтипов (3.0-3.9), отражающих степень и характер метаморфизма вещества хондритов в родительских телах. На рис. 1 представлена зависимость чувствительности к запасанию ТЛ от петрологического типа по данным [Sears, 1988]. Видно, что в неравновесном (третьем) типе величина чувствительности ТЛ изменяется на три порядка, а в равновесных типах (4-6) – на один порядок. В данной работе в качестве индикаторов степени метаморфизма были рассмотрены высота пика, площадь под кривой ТЛ в температурном интервале 50-350 °С. Кроме того, кривая свечения аппроксимировалась гауссовой кривой и определялась интенсивность ТЛ как суммарная, так и в разных температурных интервалах: 50 – T_{max} и T_{max} – 350 °С, где T_{max} – температура максимума гауссовой кривой. На рис. 2 в качестве примера показана кривая свечения наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции в хондрите Денгли НЗ.8 и ее аппроксимация гауссовой кривой. Выполненные нами расчеты показали согласованность результатов определения петрологического подтипа обыкновенных неравновесных хондритов как с использованием высоты пика и площади в разных температурных интервалах аппроксимированной гауссовой кривой ТЛ, так и с использованием исходного спектра ТЛ. На рис. 3 показаны соотношения между средними значениями ТЛ-чувствительности и значениями, определенными по величине площади под кривой ТЛ. Все полученные величины ложатся на прямую линию с углом наклона близким к единице. В табл. 1 и на рис. 4 сопоставлены рассчитанные нами значения петрологических подтипов с литературными данными.

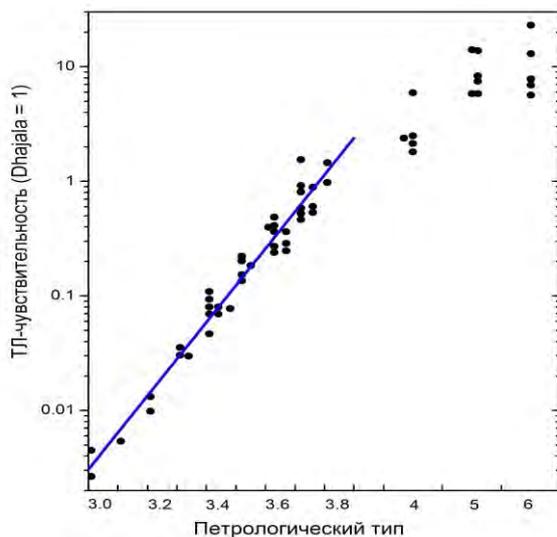


Рис. 1. Зависимость чувствительности к запасанию ТЛ от петрологического типа хондритов (относительно метеорита Dhajala НЗ.8). Прямая – линия регрессии для интервала $X = 3.0 - 3.9$:

$$\ln Y = -28 + 7.4X.$$

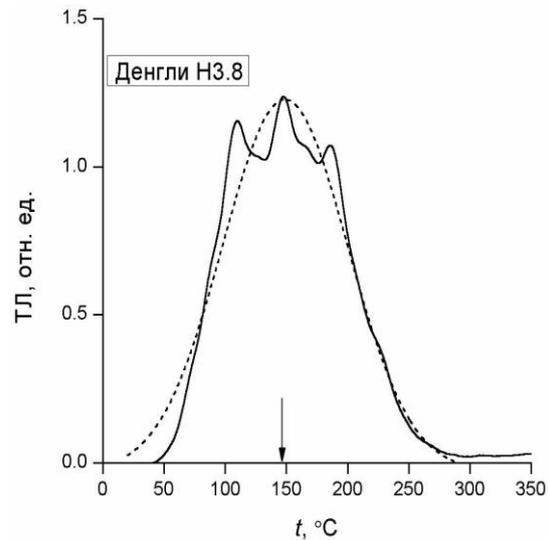


Рис. 2. Кривая свечения наведённой ТЛ в хондрите Денгли НЗ.8. Пунктир – аппроксимация гауссовой кривой; стрелкой отмечено положение максимума.

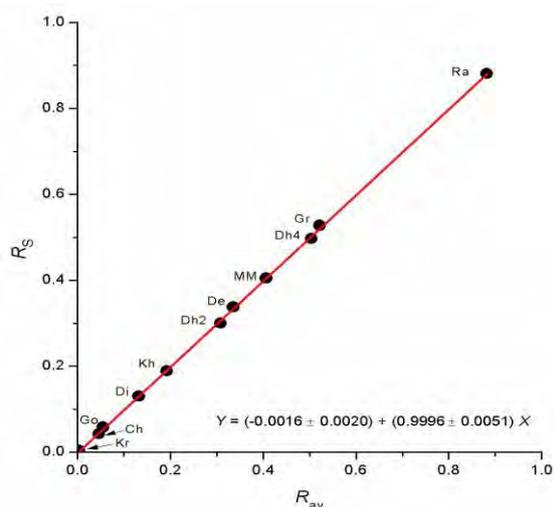


Рис. 3. Соотношения между средними значениями ТЛ-чувствительности (R_{av}) и значениями, определёнными по величине площади под кривой свечения ТЛ (R_s). Все значения нормированы к соответствующим величинам для хондрита Dhajala H3.8. Символы метеоритов соответствуют таковым в таблице 1.

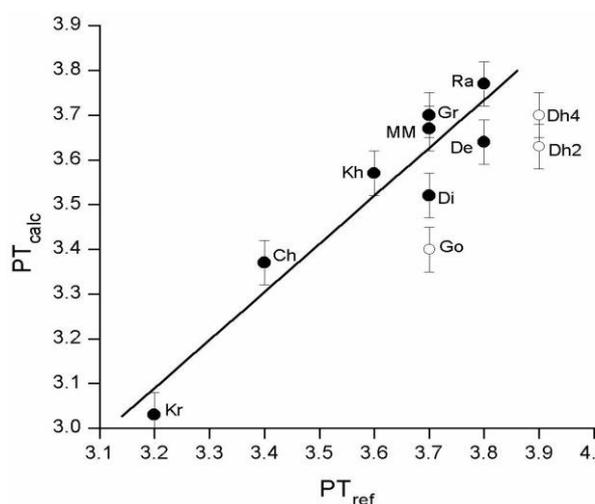


Рис. 4. Сопоставление литературных значений петрологических подтипов (PT_{ref}) и рассчитанных по результатам наших измерений наведённой ТЛ неравновесных обыкновенных хондритов (PT_{calc}). Символы метеоритов соответствуют таковым в таблице 1.

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных значений петрологических подтипов неравновесных обыкновенных хондритов (PT_{calc}) с литературными данными (PT)

Метеорит	Символ	Sh	R_{av}	PT	PT_{calc}
Крымка LL	Kr	S3	0.0037	3.2	3.0
Chainpur LL	Ch	S1	0.0457	3.4	3.4
Khohar L	Kh	S4	0.1926	3.6	3.6
Горловка H	Go	S5	0.0549	3.7	3.4
Dimmitt H	Di	S3	0.1322	3.7	3.5
Mezo-Madaras L	MM	b	0.4069	3.7	3.7
Grady1937 H	Gr	-	0.5222	3.7	3.7
Денгли H	De	-	0.3358	3.8	3.6
Рагули H	Ra	S2	0.8828	3.8	3.8
Dhofar 022 H	Dh2	S2	0.3086	3.9	3.6
Dhofar 024 H	Dh4	S3	0.5038	3.9	3.7

Примечания: Sh – интенсивность ударного воздействия: S1-S5 – ударные классы согласно [Stoffler et al., 1991]; b – ударная фация согласно [Dodd, Jarosewich, 1979]. R_{av} – среднее значение чувствительности к запасанию ТЛ, нормировка к хондриту Dhajala H3.8. Символы приведены для идентификации метеоритов на рисунках.

ВЫВОДЫ

Найденные значения петрологического подтипа в интервале 3.0-3.9 согласуются с данными, полученными другими исследователями и другими методами. Сравнительное исследование термолюминесценции, индуцированной рентгеновским излучением в хондритах с петрологически идентифицированным подтипом и в хондритах с неизвестным подтипом, позволяет использовать термолюминесцентный метод для классификации образцов метеоритов-находок.

Работа частично поддержана Программой № 4 ОНЗ РАН.

Литература

- Додд Р.Т. 1986. Метеориты. Петрология и геохимия. М.: Мир, 384 с. (Dodd R.T. Meteorites. A petrologic-chemical synthesis. Cambridge. Cambridge University Press, 1981. 368 p.)
- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. 1995. Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. I: Олигоклаз. *Геохимия*. № 9. С. 1368-1377.
- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. 1996. Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. II: Кварц. *Геохимия*. № 10. С. 1011-1018.
- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Куюнко Н.С., Козлов Е.А. 2002. Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. III: Кальцит. *Геохимия*. № 8. С. 820-833.
- Dodd R.T., Jarosewich E. 1979. Incipient melting in and shock classification of L group chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 44. No. 2. P. 335-340.
- Ivliev A.I., Kuyunko N.S. 2008. The study of ordinary chondrites by the thermoluminescence method. *Lunar Planet. Sci. XXXIX*. Houston. CD-ROM. #1053.pdf.
- Sears D.W.G. 1988. Thermoluminescence of meteorites: Shedding light on the cosmos. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* V. 14. No. 1/2. P. 5-17.
- Stöffler D., Keil K., Scott E.R.D. 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 55. No. 12. P. 3845-3867.

Determination of the degree of metamorphism of unequilibrated ordinary chondrites by thermoluminescence method

N.S. Kuyunko, A.I. Ivliev, V.A. Alexeev

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Thermoluminescence (TL) induced by X-rays in the laboratory was measured for testing methods for determining the petrological subtype of non-equilibrium ordinary chondrites. Glow curve was approximated by a Gaussian curve, and the intensity of the TL was determined (as a total and in different temperature ranges). Correlations between these values were found, and the value of chondrite subtype was determined by normalizing to the data of Sears [1988]. The values found in the range of 3.0-3.9 are consistent with those obtained by other researchers and by other methods for chondrites, which not undergone a strong impact (shock class S1-S3).

Key words: thermoluminescence, meteorite, metamorphism.

Сведения об авторах

Куюнко Нина Сергеевна; канд. хим. наук; науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19; 8(496) 522-19-88; AVA137@mail.ru

Ивлиев Александр Иванович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19.

Алексеев Виктор Алексеевич; канд. физ.-мат. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19; 8(496) 522-19-88; AVA137@mail.ru

УДК 552.63

Изучение микроэлементного состава размерных фракций из энстатитового хондрита Atlanta EL6

З.А. Лаврентьева, А.Ю. Люль

Институт геохимии и аналитической химии РАН им. Вернадского, Москва

Аннотация. В настоящей статье представлены результаты распространенностей микроэлементов в магнитных и немагнитных размерных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6. Предполагается, что некоторые особенности распределения элементов были приобретены в результате кристаллизации импактных расплавов. Происхождение таких расплавов могло быть в результате ударного плавления *in situ* или ударных выбросов расплава.

Ключевые слова: энстатитовые хондриты, магнитная и немагнитная фракции, распространенность элементов.

Введение. Энстатитовые хондриты - наиболее восстановленное вещество в Солнечной системе. Они резко отличаются от других хондритовых метеоритов по содержанию сильно восстановительных минеральных компонентов, по соответствию изотопного состава кислорода с таковыми для Земли и Луны и по картине распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) [Arnold et al., 1979]. В химическом отношении энстатитовые хондриты характеризуются высокой степенью восстановления – это проявляется в распространенности металлического железа, в почти безжелезистом составе их силикатов и присутствии необычных сульфидов. Они содержат необычную ассоциацию минералов из-за того, что элементы, являющиеся типично литофильными в углистых и обыкновенных хондритах, обнаруживают сидерофильные и халькофильные свойства в энстатитовых метеоритах. Например, наибольшая часть Са присутствует в энстатитовых хондритах в виде ольдгамита (CaS), а никелистое железо содержит повышенное количество кремния. Необычное поведение типично литофильных элементов обусловлено очень низким давлением кислорода $f(O_2)$ во время образования этих хондритов в Солнечной туманности [Larimer and Bartholomay, 1979] и в период их дальнейшей эволюции в их родительских телах [El Goresy, 1985; El Goresy et al., 1986]. Подобно другим классам хондритов энстатитовые хондриты претерпели сложную историю аккреции, так что металл и силикаты были смешаны в различных отношениях с материалом, образовавшимся при неполном равновесии, при том же самом давлении, но при более низкой температуре [Rubin, 1983]. Baedecker и Wasson (1975) и Sears (1980) предложили разделить энстатитовые хондриты на две изохимические серии: высокожелезистую EH и низкожелезистую EL группы [Baedecker and Wasson, 1975; Sears, 1980]. Химический класс отражает доаккреционные процессы, а петрологический тип - процессы в родительском теле.

Настоящая работа посвящена изучению и сопоставлению результатов анализов распределения микроэлементов в размерных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6 с целью установления основных закономерностей их распределения и изучения процессов формирования родительского тела.

Образцы и метод. Метеорит Atlanta найден в 1938 г. в Луизиане (США) в виде обломка весом 5.5 кг. Большая часть (1.97 кг) хранится в Лондоне, BMNH. Комитет по метеоритам АН СССР получил образец весом 49.26 г (№ 2611) [Кваша и Скрипник, 1978]. Энстатитовый хондрит Atlanta является брекчией, содержит богатые троилитом сантиметровые класты, заключенные в перекристаллизованной хондритовой матрице. Класты и матрица сложены одними и теми же минералами, отличаются лишь по содержанию троилита (11 и 6 вес %, соответственно) и камасита (0.2 и 20 вес %, соответственно). Отсутствие кластов обыкновенных и углистых хондритов в любой из брекчий энстатитовых хондритов и отсутствие кластов энстатитовых хондритов, материалов, образованных в условиях высоких отношений p_{H_2}/p_{O_2} в брекчиях обыкновенных и углистых хондритов подтверждают модель, что энстатитовые хондриты были образованы в местах, отдаленных таковых хондритов других

групп [Rubin, 1983]. Метеорит Atlanta классифицирован как EL6. Метеориты группы EL группы (сод. Fe = 20.71 ÷ 28.95 и S = 0.48 ÷ 4.44 масс %), хорошо раскристаллизованы и практически не содержат хондр, а относятся к хондритам из-за сходства химического и минералогического составов. Однако в отличие от метеоритов группы EH они сложены менее железистым пироксеном, представленным ортоэнстатитом ($Fs_{0.04-0.44}$), содержит меньше Si в камасите (0.92 - 1.7 масс %), но больше Ca в плагиоклазе ($An_{13.1-16.8}$). В них нет найнинджерита, джерфишерита, ольдгамита, оливина и диопсида, но содержатся ферроалабандин, добреелит, сфалерит, осборнит и графит [Петаев и Скрипник, 1983]. Одной из составных частей хондрита Atlanta является магнитная фракция. Она представляет собой дисперсное вещество, компонентами которого являются камаситовые и шрейбритовые зерна от микронных до миллиметровых размеров. Камасит образует в основном крупнозернистую фракцию, а шрейбрит – мелкозернистую фракцию.

В данной работе представлены результаты распространенностей микроэлементов в размерных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6. Фракции были получены с помощью сортировки образцов по крупности зерен гранулометрическим методом. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Для повышения точности определения содержания микроэлементов в веществе метеорита использована методика вычитания фона интенсивных фотопиков с жестким гамма-излучением [Шубина и др. 2004].

Результаты и их обсуждение

«Тонкозернистая» немагнитная фракция ($1 < d < 45$ мкм), (Рис.1.)

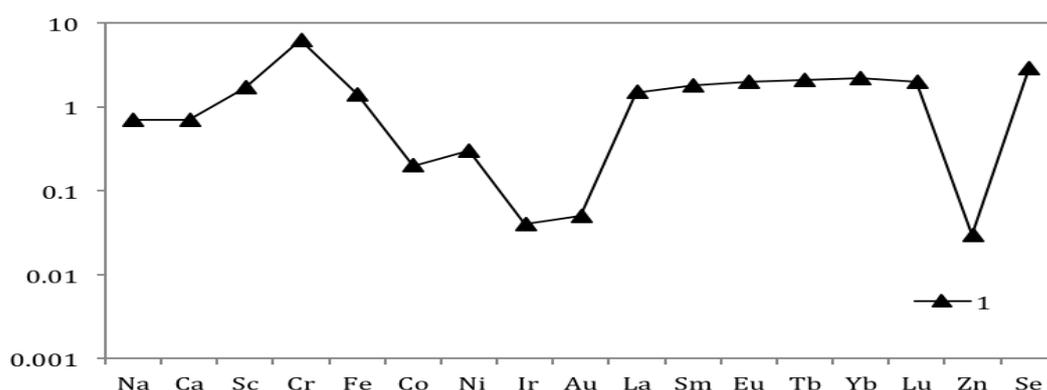


Рис. 1. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «тонкозернистой» немагнитной фракции ($1 < d < 45$ мкм) из энстатитового хондрита Atlanta.

Тонкозернистая немагнитная фракция обогащена литофильными Sc (1.7 x CI); Cr (6.3 x CI); La (1.5 x CI); Sm (1.8 x CI); Eu (2.0 x CI); Tb (2.1 x CI); Yb (2.2 x CI); Lu (2.0 x CI) и обеднена сидерофильными Ni (0.3 x CI); Co (0.2 x CI); Au (0.05 x CI), Ir (0.04 x CI) элементами. Характерной особенностью распределения микроэлементов в этой фракции являются повышенные содержания как легких (1.5 x CI), так и тяжелых (2.0 x CI) редкоземельных элементов с положительной Eu - аномалией. Обогащение тонкозернистой фракции редкоземельными элементами возможно связано с тем, что она содержит акцессорный минерал - плагиоклаз, который является концентратором многих редких элементов. Только в тонкозернистой фракции наблюдается сильное фракционирование между сидерофильными элементами - распространенность Au и Ir на порядок ниже таковой для Ni и Co. В этой фракции наблюдается типичная магматическая модель распределения сидерофильных элементов с Ir более обедненным, чем Ni, Co и Au. Такое распределение сидерофильных элементов можно объяснить только испарением и переконденсацией тонкозернистых частиц металла в веществе матрицы. Эта фракция отличается от других размерных фракций повышенными содержаниями РЗЭ, что может быть также обусловлено процессами испарения и переконденсации тонкозернистых силикатных частиц в веществе матрицы в результате ударных процессов.

Летучий элемент Se ($2.9 \times CI$) показывает отчетливую тенденцию концентрироваться в тонкозернистой фракции, что свидетельствует о взаимодействии этой фракции с газовой фазой при относительно низкой температуре.

«Среднезернистые» немагнитные фракции ($45 < d < 71$ мкм; $71 < d < 100$ мкм; $100 < d < 160$ мкм), (Рис.2).

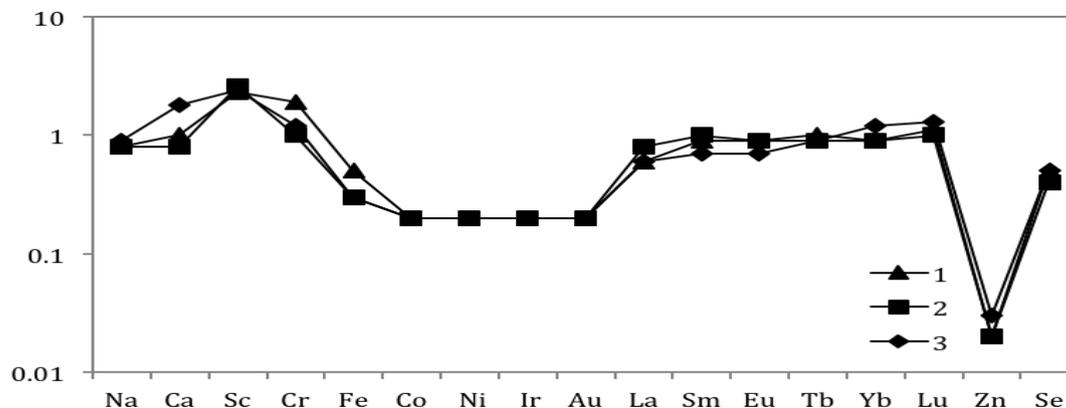


Рис. 2. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «среднезернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – ($45 < d < 71$ мкм); 2 – ($71 < d < 100$ мкм); 3 – ($100 < d < 160$ мкм).

Среднезернистые (Рис. 2) и грубозернистые фракции (Рис. 3) обеднены легкими La ($0.6 - 0.8 \times CI$) и обогащены тяжелыми Lu ($1.0 - 1.5 \times CI$) редкоземельными элементами и имеют положительные Eu – аномалии: $(Eu/Sm)_{\text{фракции}} / (Eu/Sm)_{CI} = 1.0 - 1.5$. При этом Eu – аномалии, также как обеднение легкими РЗЭ не могут быть объяснены небулярной конденсацией. Возможно, что положительные Eu – аномалии в гранулометрических фракциях ассоциируют с плагиоклазом, так как ольдгамит в метеорите отсутствует.

Одинаковые распространенности ($0.2 \times CI$) для «нормальных» сидерофильных элементов Ni, Co, Au и тугоплавкого Ir наблюдаются во всех среднезернистых фракциях, свидетельствующие об отсутствии фракционирования между сидерофильными элементами, что характерно для частиц, не претерпевших фракционную кристаллизацию. Такая распространенность сидерофильных элементов позволяет сделать предположение о первичности состава металла, включенного в силикаты этих фракций. Во всех среднезернистых фракциях наблюдается обеднение летучим элементом Se ($0.4 - 0.5 \times CI$), что указывает на незначительное взаимодействие этих фракций с газовой фазой.

«Грубозернистые» немагнитные фракции ($160 < d < 260$ мкм; $260 < d < 360$ мкм), (Рис.3)

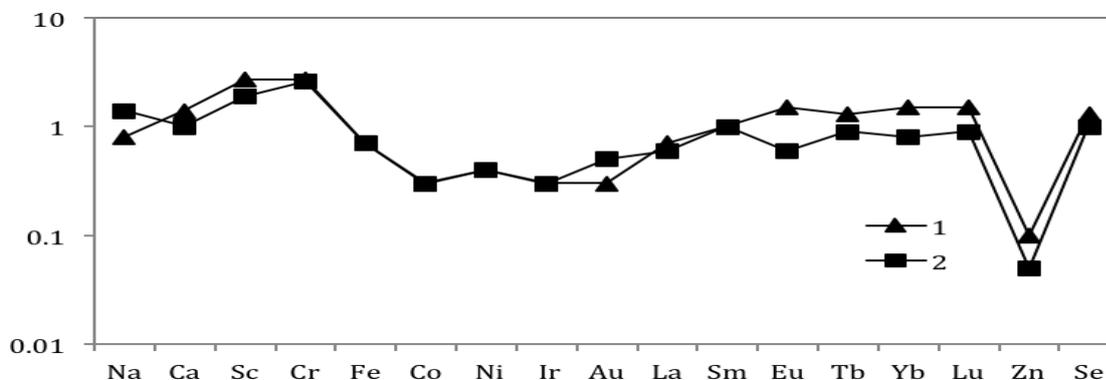


Рис. 3. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «грубозернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – ($160 < d < 260$ мкм); 2 – ($260 < d < 360$ мкм).

В отличие от других фракций, в грубозернистых немагнитных фракциях (Рис.3), при фракционировании РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами наблюдаются как положительные, так и отрицательные Eu – аномалии. В немагнитных грубозернистых фракциях распространенности Ni относительно Co, Au, Ir и СI хондритов выше космического, а в магнитных грубозернистых (Рис.6) - ниже космического. Такое распределение сидерофильных элементов в этих фракциях вероятно связано с сульфуризацией металла. Грубозернистые фракции обогащены Se (1.0 – 1.3 x CI), но в значительно меньшей степени, чем тонкозернистая фракция (2.9 x CI).

Фракционирование РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами проявляется во всех немагнитных фракциях хондрита Atlanta - $(Lu/La)_{Atlanta}/(Lu/La)_{CI} = 1.2 - 2.2$, это, очевидно, связано с тем, что в метеорите преобладает энстатит, в котором наблюдается подобный спектр распределения РЗЭ. За исключением самой крупной фракции, во всех других размерных фракциях метеорита спектры распределения РЗЭ имеют положительные Eu – аномалии - $(Eu/Sm)_{Atlanta}/(Eu/Sm)_{CI} = 1.0 - 1.5$.

Во всех магнитных фракциях хондрита Atlanta (Рис. 4, 5, 6), также как и в немагнитных фракциях, наблюдается фракционирование РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами. Однако, соотношения $(Lu/La)_{Atlanta}/(Lu/La)_{CI} = 1.5 - 4.0$, приблизительно в 2 раза выше, чем в немагнитной фракции, что, очевидно, связано с присутствием в металле силикатных включений в виде одного энстатита без акцессорного плагиоклаза.

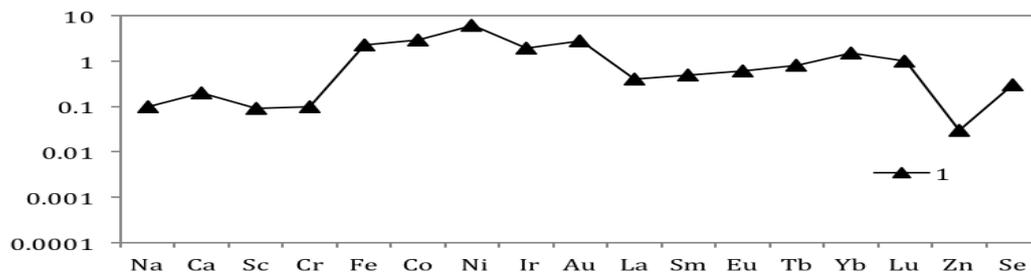


Рис 4. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «тонкозернистой» магнитной фракции ($1 < d < 45$ мкм) из энстатитового хондрита Atlanta.

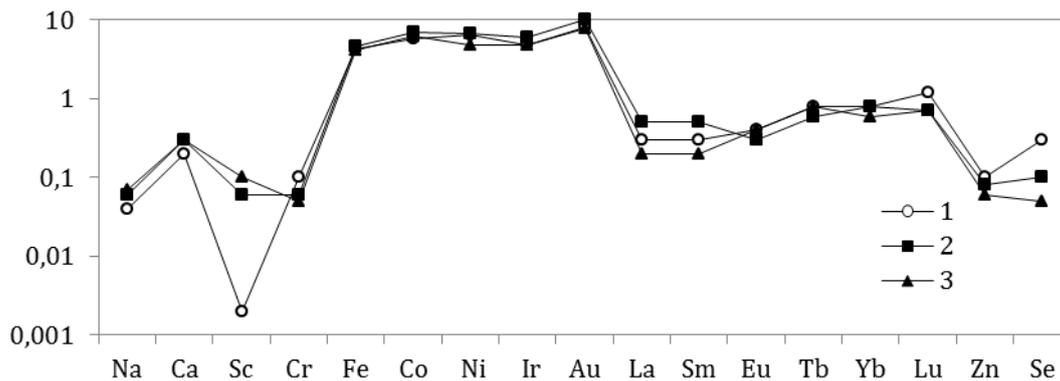


Рис. 5. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «среднезернистых» магнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – ($45 < d < 71$ мкм); 2 – ($1 < d < 100$ мкм); 3 – ($100 < d < 160$ мкм).

Вариации отношений $(Ni/Co)_{Atlanta}/(Ni/Co)_{CI} = 1.0 - 1.5$; $(Ni/Au)_{Atlanta}/(Ni/Au)_{CI} = 0.8 - 6.0$; $(Ni/Ir)_{Atlanta}/(Ni/Ir)_{CI} = 1.0 - 7.5$ в немагнитных фракциях возможно связаны с присутствием в них металлических частиц, не претерпевших фракционной кристаллизации и частиц с сильным фракционированием сидерофильных элементов. В магнитных фракциях (Рис.4,5,6) вариации соотношений $(Ni/Co)_{Atlanta}/(Ni/Co)_{CI} = 0.6 - 2.10$; $(Ni/Au)_{Atlanta}/(Ni/Au)_{CI} = 0.2 - 2.2$; $(Ni/Ir)_{Atlanta}/(Ni/Ir)_{CI} = 1.0 - 7.5$ показывают, что состав металла отличается от такового в немагнитных

фракциях по содержаниям Co и Au. Такое распределение сидерофильных элементов в размерных фракциях позволяет предположить, что вещество метеорита Atlanta подвергалось частичному переплавлению за счет ударных процессов

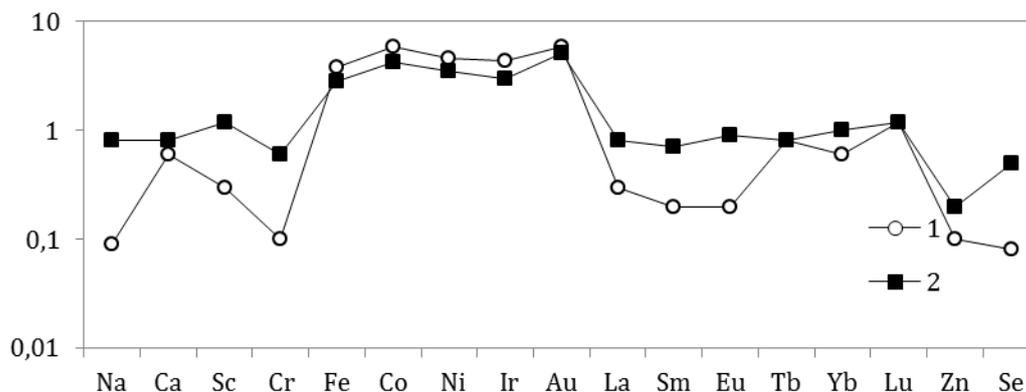


Рис. 6. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «грубозернистых» магнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – (160<d<260 мкм); 2 – (260<d<360 мкм).

В средnezернистых немагнитных фракциях распространенности тугоплавкого элеIr относительно среднелетучего Au и CI хондритов равны космической, а в мелкозернистой и грубозернистых варьируют в пределах (0.6 – 1.0 x CI). Такое распределение Ir позволяет предположить о наличии в силикатах металлических частиц, не претерпевших фракционной кристаллизации. Во всех магнитных фракциях соотношения Ir к Au ниже космических - $(Ir/Au)_{Atlanta} / (Ir/Au)_{CI} = 0.58 - 0.76$, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в последних фракциях, возможно в результате переплавления металла за счет ударных процессов. Существование в хондрите Atlanta фракций с различными вариациями элементов согласуется с моделью ударного разрушения первичного родительского тела энстатитовых метеоритов [Okada et al., 1988].

Заключение. На основании особенностей распределения сидерофильных и редкоземельных элементов в размерных фракциях энстатитового хондрита Atlanta EL6 сделано предположение, что вещество метеорита подвергалось частичному переплавлению за счет ударных процессов, явившихся также причиной брекчирования. Предполагается, что эти особенности распределения элементов были приобретены в результате кристаллизации импактных расплавов. Происхождение таких расплавов могло быть в результате ударного плавления in situ или ударных выбросов расплава.

Литература

- Кваша Л.Г., Скрипник А.Я. 1978. Каталог метеоритов коллекции АН СССР на 1 января 1977г. *Метеоритика*. Вып. 37. С.с. 17- 86.
- Петаев М.И., Скрипник А.Я. 1983. О минеральном составе энстатитовых метеоритов. *Метеоритика*. Вып. 42. С.с.86–92.
- Шубина Н.А., Люль А.Ю., Лаврентьева З.А., Колесов Г.М. 2004. Применение компьютерного моделирования в нейтронно-активационном анализе метеоритного вещества. *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*, №1 (22), 2004 М: ОИФЗ РАН 2004 <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/hdgggms/1-2004/informbul-1-2004/planet-13pdf>.
- Arnold J.R., Herndon M.J., Lal D., Lugmeir G.W. 1979. Progress in the Abee consortium. *Meteoritics*. V. 14. №4. P. 337-338.
- Baedecker P.A., Wasson J.T. 1975. Elemental fractionations among enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 38. P. 735 - 765.
- El Goresy A. 1985. The Qingzhen reaction: fingerprints of the EH planet. *Meteoritics*. V. 20. P. 63-67.
- El Goresy A., Woolum D.S., Ehlers K., Ivanov A.W. 1986. Planetary metamorphic events in unequilibrated EH chondrites. *Lunar Planet. Sci. Conf. XVII*. P. 202 - 203.

- Larimer J.W. and Bartholomay M. 1979. The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V.43. P. 1456 – 1466.
- Okada A., Keil K., Taylor G.T., Newsom H. 1988. Igneous history of the aubrite parent asteroid: evidence from Norton County enstatite achondrite. *Meteoritics.* V.23. P. 59 – 74.
- Rubin A. 1983. The Atlanta enstatite chondrite breccia. *Meteoritics.* V.18. № 2. P.113.
- Sears D.W. 1980. Formation of E chondrites and aubrites - thermodynamic model. *Jcarus.* V.43. P. 184-202.

The trace element studies of grain-sized fractions from Atlanta EL6 enstatite chondrite

Z.A. Lavrentjeva, A.Yu. Lyul

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Abstract. In the present paper the results of elemental abundances in separated grain-sized magnetic and nonmagnetic fractions from Atlanta EL6 enstatite chondrite are reported. From observed features of compositions of magnetic and nonmagnetic fractions it follows that our trace element data accord with this idea that Atlanta EL6 reflect main process – crystallization from impact melts. The origin of such melts is probably to either in situ shock melting or incorporation of impact melt ejecta.

Keywords: enstatite chondrites, magnetic and nonmagnetic fractions, element abundances.

Сведения об авторах

Лаврентьева Зоя Александровна; науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8-496-52-21988; lavza@mail.ru

Люль Аквилина Юльяновна; науч. сотр.; Институт геохимии и Аналитической Химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19; 8-496-52-21988; ajull@mail.ru

УДК 550.42

О фракционировании сидерофильных элементов в металле углеродсодержащих метеоритов

А.Ю. Люль

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

Аннотация. С целью уточнения имеющихся гипотез о природе первичного вещества родительского тела уреилитов рассмотрены тренды фракционирования сидерофильных элементов в металле уреилитов, обыкновенных и энстатитовых хондритов, индивидуальных частицах металла уреилита Новый Урей и углистого хондрита Ефремовка CV3. Показано, что типичное для Fe,Ni-фазы уреилитов обогащение труднолетучими сидерофильными элементами наблюдается только в частицах металле хондрита Ефремовка CV3. Следовательно, первичное вещество уреилитов могло иметь состав, подобный составу углистых хондритов типа CV3.

Ключевые слова: уреилиты, углистые хондриты, металл, фракционирование микроэлементов.

Вступление. Углеродсодержащие метеориты представлены двумя класами, имеющими ряд близких свойств: углистыми хондритами и дифференцированными ахондритами – уреилитами. Гипотезы о генетической связи между этими метеоритами базируются на высоком содержании в них труднолетучих сидерофильных элементов с обеднением Mo и W, наличием в них планетарных инертных газов и близости изотопного состава O₂ и отношений ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os. Эти особенности свойств метеоритов предполагают генетическую связь уреилитов с углистыми хондритами, особенно с группой CV3 [Warren et al., 2006; Goodrich et al., 2013; Clayton & Mayeda, 1996; Rankenburg et al., 2007]. В модельных расчетах эволюции родительского тела уреилитов в качестве исходного вещества, как правило, используется валовый состав CV хондритов [e.g Wilson et al., 2008]. Однако с этой гипотезой не согласуются данные по распространенности стабильных изотопов ⁶²Ni, ⁵⁰Ti и ⁵⁴Cr в ахондритах и хондритах различных групп [Warren P., 2011]. Согласно результатам данной работы, уреилиты образовались в области формирования родительских тел обыкновенных и (или) энстатитовых хондритов. С целью уточнения имеющихся гипотез о подобии первичного вещества родительского тела уреилитов углистым или другим типам хондритов рассмотрены тренды фракционирования сидерофильных элементов в металле уреилитов, обыкновенных и энстатитовых хондритов, индивидуальных частицах металла уреилита Новый Урей и углистого хондрита Ефремовка CV3.

Результаты и их обсуждение. Для оценки степени гомогенности состава Fe,Ni-фазы уреилитов методом ИНАА определен элементный состав частиц металла массой 0.5-3.2 мг уреилита Новый Урей. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица. Содержание элементов в частицах металла уреилита Новый Урей (микроэлементы в мкг/г).

№ частиц	Ni, %	Co, %	Re	Os	Ir	Au	As	Cu	Ga
1	4.9	0.36	1.3	15.2	16.4	1.06	8.1	85	34
2	4.7	0.44	<0.8	14.5	12.5	1.1	10.3	65	41
3	4.4	0.30	1.1	11.7	13.6	0.9	6.1	102	23
4	2.1	0.17	<0.8	8.6	7.3	0.52	5.6	93	18
5	4.3	0.32	1.0	12.7	14.9	0.93	6.8	74	25

Погрешность определения элементов составляла 4–5% для Ni, Co, Cu, Au; 7–10% - As, Ga, Ir, Os и Re.

Как следует из приведенных в таблице данных, частицы металла уреилита Новый Урей достаточно гомогенны по составу, за исключением частицы № 4, имеющей также высокое содержание хрома (0.55%), свидетельствующее о присутствии в ней включений троилита или хромита. Особенностью состава металла уреилита является не типичное для Fe,Ni-фазы каменных метеоритов высокое содержание труднолетучих Re, Os, и Ir. Величина отношения Ni/Co (10-15) в металле метеорита значительно ниже космического (21).

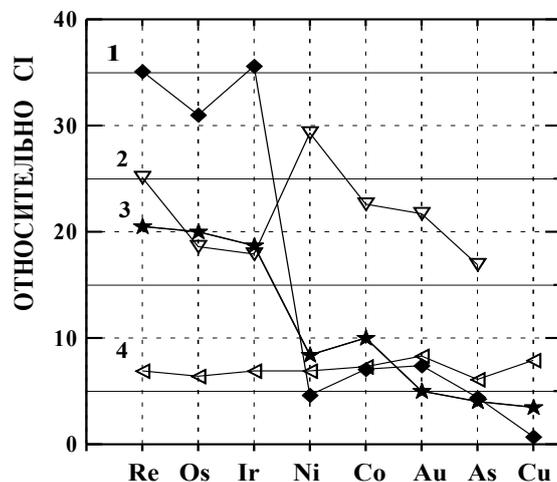


Рис. 1. Распространенность элементов в металле метеоритов различных классов с высоким содержанием труднолетучих элементов. 1—частица металла № 1 уреилита Новый Урей (данные табл. 1); 2—хондрит Dhursmala LL5 [Rambaldi, 1977]; 3—частица металла № 5 хондрита Ефремовка CV3 [Фисенко и др., 1989]; 4—металл хондрита ALH85119 EL3 [Kong et al., 1997].

Так как химический состав металла, особенно содержание в нем микроэлементов, является индикатором процессов, протекавших на ранней стадии образования метеоритов, то для оценки возможной взаимосвязи уреилитов с хондритами проведено сопоставление распространенности элементов в металле метеоритов различных классов. Из данных, приведенных на рис. 1 следует, что характерное для металла уреилита Новый Урей обогащение труднолетучими элементами наблюдается только в частице металла хондрита Ефремовка CV3. Этот тип фракционирования элементов не является следствием структурных различий Fe,Ni-фазы метеоритов этих классов. Металл уреилитов сложен камаситом, тогда как в хондритах — смесью камасита и тэнита. Так как труднолетучий иридий и умеренно летучее золото в хондритах концентрируются в тэните, то фракционирование между этими элементами в металле уреилитов является первичным, протекавшим на ранней стадии формирования их родительского тела. В отличие от этих метеоритов, в металле энстатитового хондрита ALH85119 EL3 и обыкновенного хондрита Dhursmala LL5 отсутствует четко выраженное фракционирование между трудно- и умеренно летучими элементами. Так как тренды фракционирования сидерофильных элементов в металле энстатитовых и обыкновенных хондритов не подтверждают гипотезу [Wagren, 2011] об образовании уреилитов из вещества, подобного по составу этим группам хондритов, то более подробно будут рассмотрены только особенности состава металла углеродсодержащих метеоритов.

Фракционирование элементов в металле уреилитов и углистых хондритов. Для оценки степени влияния процессов, протекавших в протопланетном облаке и в родительских телах, на химический состав метеоритов рассмотрены межэлементные соотношения в металле уреилитов и хондрита Ефремовка CV3. Взаимосвязь между содержанием элементов умеренной летучести, но различающихся по степени их сидерофильности, представлена на рис. 2. Как следует из приведенных данных, в металле уреилитов наблюдается положительная корреляция между содержанием Ni и Co. Тенденция к увеличению содержания Co с возрастанием содержания Ni прослеживается и для частиц металла метеорита Новый Урей. Наблюдаемый отрицательный наклон тренда фракционирования

между этими элементами в частицах металла хондрита Ефремовка возможно является следствием разного соотношения в них камасита и тэнита.

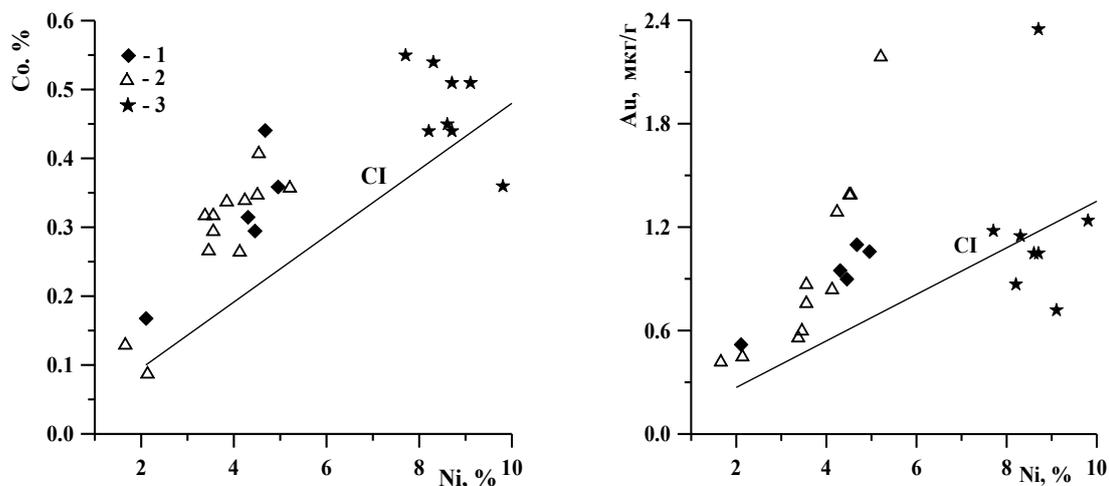


Рис. 2. Взаимосвязь между элементами умеренной летучести в металле метеоритов: 1- частицы металла Новый Урей (табл.1); 2- металл уреилитов [Goodrich et al., 2013], 3- частицы металла хондрита Ефремовка CV3 [Фисенко и др., 1989].

Данные для элементов умеренной летучести Au и Ni, сильно различающихся по степени их сидерофильности, группируются вдоль линии, соответствующей CI-хондритам. Однако, отношение Au/Ni в металле уреилитов выше космического, тогда как в хондрите преобладают частицы, обогащенные Ni. Отсутствие отрицательной корреляции между содержанием Au и Ni в металле исследованных метеоритов является признаком слабого перераспределения этих элементов между металлом и силикатом.

Индикаторами магматических процессов, протекавших в родительских телах метеоритов, являются отрицательные корреляции между элементами, имеющими разные коэффициенты распределения элементов системе твердый/жидкий металл.

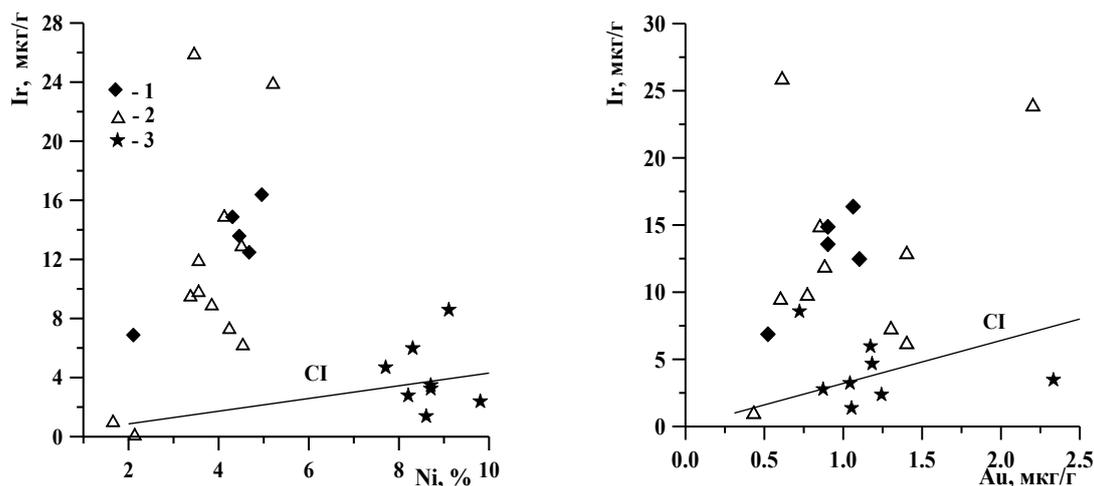


Рис. 3. Взаимосвязь между труднолетучими и умеренно летучими элементами в металле метеоритов. 1- частицы металла Новый Урей (табл.1); 2- металл уреилитов [Goodrich et al., 2013], 3- частицы металла хондрита Ефремовка CV3 [Фисенко и др., 1989].

Отсутствие в металле уреилитов отрицательных корреляций Ir-Ni и Ir-Au (рис. 3) свидетельствует, что вещество этого класса метеоритов не претерпело интенсивного магматического плавления в родительском теле. Следовательно, металл уреилитов сохранил особенности своего первичного состава – обогащение труднолетучими сидерофильными

элементами. Источником этих элементов возможно были Са,АI-включения, содержание которых в родительском теле уреилитов превышало таковые для родительского тела CV3 хондритов [Goodrich et al., (2013)].

Выводы. Анализ имеющихся данных по составу металла уреилитов показал отсутствие признаков интенсивной магматической переработки данной фазы метеорита. Наличие ряда общих закономерностей в составе металла уреилитов и хондрита Ефремовка CV3 свидетельствует, что первичное вещество уреилитов могло иметь состав, подобный составу углистых хондритов типа CV.

Литература

- Warren P.H., Ulff-Moller, Huber H., Kallemeyn W. 2006. Siderophile geochemistry of ureilites: A record of early stages of planetesimal core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 70. P. 2104–2126.
- Goodrich C.A., Ash R.D., Van Orman J.A., Domanik K., McDonough W.F. 2013. Metallic phases and siderophile elements in main group of ureilites: Implications for ureilite petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 112. P. 340–373.
- Clayton R. N. Mayeda, T. K. 1996. Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 60. P. 1999–2017.
- Rankenburg K., Brandon A.D., Humayun M. 2007. Osmium isotope systematics of ureilites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 71. P. 2402–2413.
- Wilson L., Goodrich A.C., Van Orman J.A. 2008. Thermal evolution and physics of melt extraction on the ureilite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 72. P. 6154–6176.
- Warren P. H. 2011. Stable isotopes and the noncarbonaceous derivation of ureilites, in common with nearly all differentiated planetary materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 75. P. 6912–6926.
- Фисенко А.В., Люль А.Ю. Семенова Л.Ф., Гужова А.В., Лаврухина А.К. 1989. Исследование индивидуальных металлических частиц хондрита Ефремовка. Метеоритика. Вып. 48. С. 63–69.
- Rambaldi E.R. 1977. Trace element content of metals from H and LL-group chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* V.36. P. 347–354.
- Kong P., Mori T., Ebihara M. 1997. Compositional continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 61. P. 4895–4914.

On siderophile element fractionations in the metal of carbon-contained meteorites

A. Yu. Lyul

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. To test the hypotheses on carbonaceous or noncarbonaceous derivation of ureilites the siderophile element fractionation trends in the metal of ureilites, carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites were considered. It was found that typical for ureilitic metal enrichment in refractory siderophile elements is just observed for the Efremovka CV3 chondrite metal. The lacking of the negative correlation between refractory and moderately volatile siderophile elements in the ureilite metal suggests that this Fe,Ni-phase retained its primary composition. Based on the observed trends of siderophile element fractionations in the metal of ureilites it was concluded that the ureilite parent body composition was similar rather to carbonaceous than to noncarbonaceous chondrites.

Keywords: ureilites, carbonaceous chondrites, metal, trace elements, fractionation

Сведения об авторе

Люль Аквиллина Юльяновна, научн. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 1199916 ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина 19; 8(496) 522 19 88; ajull@mail.ru

УДК 523-52

Образование допланетных пылевых сгущений: влияние радиального дрейфа пылевого вещества и его сублимации на фронте испарения водяного льда в пылевом слое протопланетного диска

А.Б. Макалкин, М.Е. Артюшкова, И.Н. Зиглина
Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва

Аннотация. Рассматривается эволюция пылевого слоя в средней плоскости газопылевого протопланетного диска, изучается накопление пылевого вещества на различных расстояниях от Солнца, необходимое для образования самогравитирующих допланетных пылевых сгущений. Проведено численное моделирование радиального сжатия слоя с учетом потери массы твердого вещества на фронте испарения водяного льда. Показано, что в широкой кольцевой зоне, прилегающей с внутренней стороны к этому фронту и расположенной между зоной образования планет земной группы и зоной образования Юпитера, плотность вещества оказывается слишком малой для образования пылевых сгущений. Этот результат дает новые аргументы для объяснения отсутствия планеты между Марсом и Юпитером.

Ключевые слова: протопланетный диск, пылевые сгущения, планетезимали, образование планет, планетная космогония, Марс, Юпитер.

Введение. Образование планетезималей, самогравитирующих тел с размерами более или порядка 1 км, является одной из ключевых проблем планетной космогонии. По ней ведется активная работа, но исследователи все еще далеки от ее решения. Ранее обсуждались результаты экспериментальных и теоретических исследований роста мелких пылевых частиц под действием поверхностных сил при взаимных столкновениях в условиях газопылевого околосолнечного протопланетного диска [Маров и др. 2008, Кусков и др., 2009]. Было показано, что вероятность слипания частиц понижается, когда образовавшиеся агрегаты становятся больше 0.1–1 см, а при увеличении размеров до $d \gg 10$ см она стремится к нулю. Были также приведены и иные аргументы против образования планетезималей путем прямого роста при парных столкновениях частиц, в частности, быстрый дрейф к Солнцу тел метрового размера в результате потери ими углового момента при их торможении газом. Расчеты показали, что тела с размерами ~ 1 м, начиная с радиального расстояния Земли, достигают Солнца за время ~ 100 лет. Поэтому актуальной остается модель образования планетезималей путем эволюции пылевого слоя, который формируется в средней плоскости протопланетного диска в результате оседания крупных агрегатов ($d > 1-10$ см) пылевых частиц. Разработка этой модели является развитием известной теории эволюции допланетного облака (Сафронов, 1969). При увеличении плотности в слое до критической величины, необходимой для его гравитационной неустойчивости, в слое образуются кольцевые уплотнения, которые при дальнейшем сжатии до плотности, на порядок больше критической, распадаются на самогравитирующие пылевые сгущения (Сафронов, 1969). Критическая плотность для гравитационной неустойчивости составляет $\sim 1\rho^*$, где $\rho^* = 3M_s / 4\pi r^3$, т.е. равна «размазанной» до радиального расстояния r плотности Солнца, имеющего массу M_s . Изучение образования допланетных пылевых сгущений важно потому, что в результате их эволюции (уплотнения при поглощении пыли, объединения при взаимных столкновениях) образуются первичные планетезимали (Сафронов, 1969; Макалкин, Зиглина, 2014).

Эволюция пылевого слоя. Уплотнению пылевого слоя, необходимому для образования пылевых сгущений, препятствует турбулентность, которая противодействует оседанию пылевых агрегатов к средней плоскости слоя и диска. Несмотря на то, что глобальная турбулентность в протопланетном диске на стадии возникновения пылевого слоя могла стать слабой, само существование слоя приводит с необходимостью к возникновению сдвиговой турбулентности из-за различия скоростей вращения пылевого слоя и окружающего газа протопланетного диска.

В пылевом слое (который на самом деле является пылегазовым) массовое содержание пыли намного (на один–два порядка) больше содержания газа, в результате чего этот слой вращается вокруг Солнца практически с кеплеровской скоростью. При этом газ протопланетного диска, внутри которого находится пылевой слой, вращается с меньшей скоростью из-за частичной компенсации солнечной гравитации за счет радиальной составляющей градиента давления. В результате неустойчивости Кельвина–Гельмгольца возникают турбулентные движения газа в слое, толщина которого в зонах образования планет земной группы и Юпитера превышает толщину пылевого допланетного слоя. Эта турбулентность препятствует оседанию пыли, уплотнению пылевого слоя и образованию пылевых сгущений [Weidenschilling, 1980].

Один из существующих путей преодоления этого препятствия в образовании сгущений – сжатие пылевого слоя в радиальном направлении в результате дрейфа твердых частиц и газа внутри пылевого слоя в сторону Солнца. Такой дрейф происходит под действием турбулентного трения (турбулентных касательных напряжений) между пылевым слоем и окружающим его газом протопланетного диска [Makalkin, 1994; Youdin, Chiang, 2004; Макалкин, Зиглина, 2004; Маров и др., 2008].

Модель. При численном моделировании эволюции протопланетного пылевого слоя и образовании пылевых сгущений используется подход, в котором изменение плотности дисперсной твердой фазы, образующей протопланетные планеты, рассчитывается на основе уравнений гидродинамики двухфазной газопылевой среды с учетом взаимодействия твердой и газовой фаз [Маров и др., 2008]. Учитывается влияние турбулентных движений газа на движение частиц пылевого слоя, а также влияние температурных условий на фракционное испарение твердых допланетных частиц.

Численно решается система уравнений, описывающих баланс массы и углового момента твердого допланетного вещества в пылевом слое. В результате получается поверхностная плотность пылевой компоненты в пылевом слое σ_d как функция радиальной координаты (расстояния от Солнца). Поверхностная плотность – это масса, приходящаяся на единичную площадь поверхности слоя. Обычная объемная плотность пылевого вещества (распределенная плотность) ρ_d получается при делении поверхностной плотности σ_d на толщину турбулентного пылевого слоя [Маров и др., 2008].

Новая модель, представленная в настоящей работе, в отличие от предыдущих моделей, самосогласованно учитывает сублимацию льда на фронте испарения–конденсации водяного льда в протопланетном диске. (При низких давлениях в диске отсутствует жидкая фаза.) При заданном распределении температур этот фронт находится на расстоянии 4 а. е. от Солнца. Под действием трения о газ твердые частицы внутри пылевого слоя медленно дрейфуют внутрь по радиусу диска в сторону Солнца. При пересечении фронта испарения водяного льда половина массы твердого вещества, приходящаяся на лед H_2O , переходит в газовую фазу, в результате чего радиальный поток массы твердого вещества F уменьшается в 2 раза. При этом характерная радиальная зависимость турбулентных касательных напряжений между пылевым слоем и окружающим газом протопланетного диска приводит к тому, что средняя радиальная скорость пылевых частиц и их агрегатов V_r после прохождения ими фронта испарения льда возрастает в 5–10 раз. В результате, чтобы обеспечить сохранение полного потока массы, поверхностная плотность пылевой компоненты σ_d падает в 10–20 раз. Это следует из вида зависимости полного радиального потока массы через цилиндрическую поверхность протопланетного диска на расстоянии r от центра Солнца: $F = 2\pi r V_r \sigma_d$.

Расчеты выполнены при следующих значениях параметров протопланетного диска: поверхностная плотность газа Σ_g и температура T убывают с расстоянием r по обратному степенному закону: $\Sigma_g \sim r^{-0.5}$; $T \sim r^{-0.5}$. Значения Σ_g и T на расстоянии $r = 1$ а. е. равны 2500 г/см^2 и 300 К соответственно. При указанном распределении температуры фронт испарения льда воды, имеющего при давлениях протопланетного диска температуру конденсации $T_w \approx 150 \text{ К}$, находится на расстоянии $r = 4$ а. е. Начальный радиус пылевого слоя составляет 30 а. е., а начальная поверхностная плотность пыли в пылевом слое убывает с расстоянием как $\sigma_d \sim r^{-1}$.

Результаты и выводы. Как показали результаты численного моделирования эволюции субдиска, пониженное значение поверхностной плотности твердого (пылевого) вещества сохраняется на протяжении приблизительно 3 а. е. в широкой зоне радиальных гелиоцентрических расстояний r от 1 а. е. до 4 а. е. в течение всего времени эволюции пылевого слоя. При этом во внутренней зоне $r \leq 1$ а. е. плотность σ_d со временем растет и за период порядка нескольких десятков тысяч лет увеличивается до критической плотности для начала гравитационной неустойчивости ρ^* . Ниже проиллюстрированы результаты расчета при одном из наборов входных параметров.

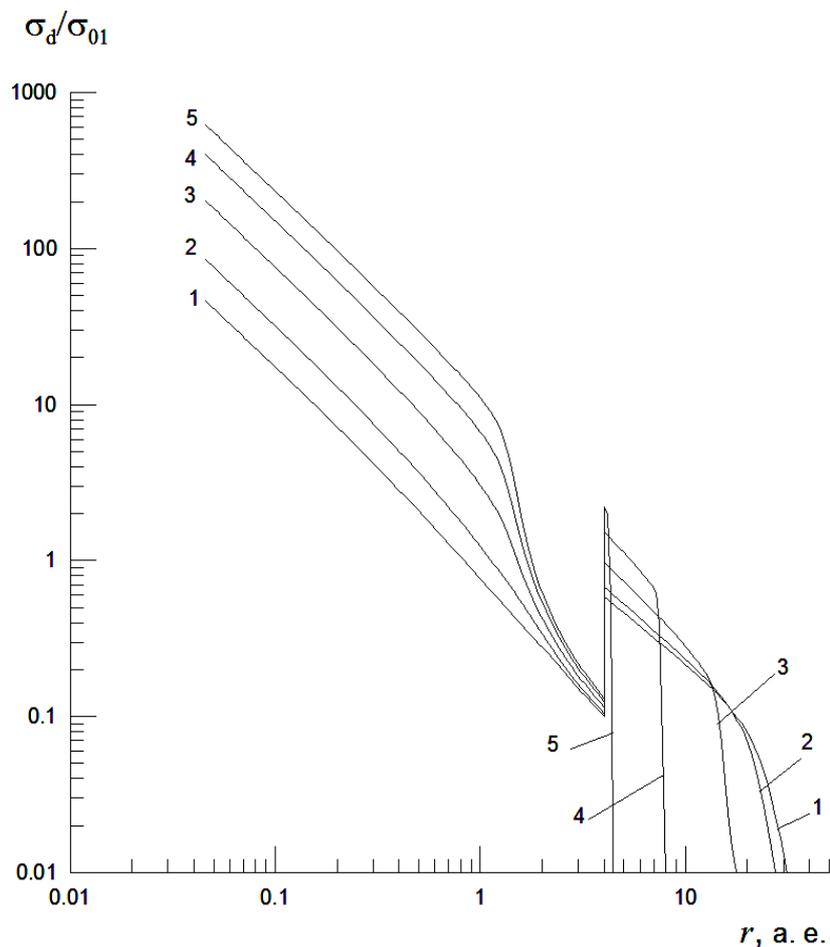


Рис. 1. Эволюция поверхностной плотности твердого вещества σ_d в пылевом слое протопланетного диска. Поверхностная плотность нормирована на ее начальное значение на расстоянии $r = 1$ а. е. Кривые 1 – 5 соответствуют следующим моментам времени от начала эволюции пылевого слоя (в тыс. лет): 1, 2, 5, 10, 16.

На рис. 1 представлена радиальная зависимость поверхностной плотности пылевого вещества σ_d для нескольких последовательных этапов эволюции. Соответствующие кривые, обозначены цифрами от 1 (начальное распределение) до 5. Последняя кривая соответствует конечному моменту времени 1.6×10^4 лет. Поверхностная плотность (по вертикальной оси) представлена в относительных единицах, равных ее начальному значению при $r = 1$ а. е. Расстояния от Солнца по горизонтальной оси показаны в астрономических единицах (а. е.). На рисунке хорошо видно, что в промежуточной области между расстояниями 1 а. е. и 4 а. е. плотность очень мало изменяется со временем, в отличие от внешней ($r > 4$ а. е.) и внутренней ($r < 1$ а. е.) области протопланетного диска.

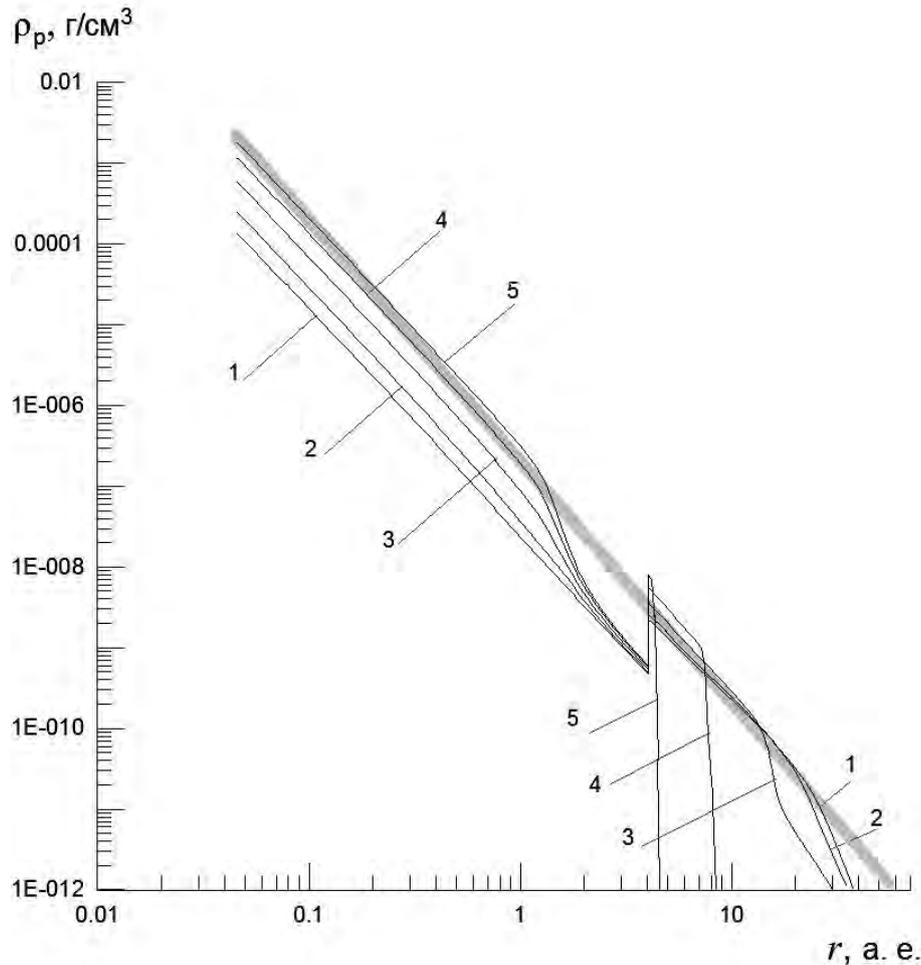


Рис. 2. Эволюция объемной (распределенной) плотности твердого вещества в средней плоскости пылевого слоя. Номера кривых соответствуют тем же моментам времени, что и на рис. 1. Серая диагональная полоса соответствует наиболее вероятному интервалу значений критической плотности для начала гравитационной неустойчивости слоя: (1–2) ρ^* .

На рис. 2 показана эволюция обычной (объемной) плотности пылевого вещества в слое. Как следует из расчетов, в широкой зоне от 1.5 а. е. до 4 а. е. между областями формирования планет земной группы и Юпитера не достигалась критическая плотность ρ^* , а в зоне от 2 до 4 а. е. плотность не поднималась выше $\rho^*/3$. Расчеты показали, что эволюция слоя зависит от распределения параметров протопланетного диска и начальных параметров пылевого слоя. Так, время эволюции вырастает до 70 тыс. лет при начальном радиусе слоя 100 а. е. Ширина зоны пониженной плотности изменяется при варьировании радиального распределения поверхностной плотности и температуры протопланетного диска и начального распределения поверхностной плотности пылевого слоя. Она может быть как больше, так и меньше 2.5 а. е., полученных в представленном варианте расчета, однако при различных наборах параметров сохраняется зона пониженной плотности, в которой пылевые сгущения не могли образоваться.

Полученный результат предлагает новый вариант объяснения, почему нет планеты между Марсом и Юпитером: в этой зоне не достигалась критическая величина плотности пылевого компонента допланетного вещества, необходимая для формирования пылевых сгущений и первичных планетезималей. Тела Главного астероидного пояса могли попасть в эту область на более поздней стадии, в основном, благодаря гравитационному воздействию молодого Юпитера на поздней стадии его аккреции или после ее завершения.

Работа частично поддержана Программой 22 Президиума РАН и грантом РФФИ № 14-02-00319.

Литература

- Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. 2009. Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: Изд-во ЛК, 576 с.
- Макалкин, А.Б., Зиглина И.Н. 2004. Образование планетезималей в транснептуновой области протопланетного диска. *Астрон. вестн.* Т. 38. № 4. Сс.330-343.
- Макалкин А.Б., Зиглина И.Н. 2014. Характерные времена образования и массы первичных пылевых сгущений и планетезималей в областях формирования Земли, Юпитера и Сатурна. *Экспериментальная геохимия.* Т. 2. №1. Сс. 94–98.
- Маров М.Я., Колесниченко А.В., Макалкин А.Б., Дорофеева В.А., Зиглина И.Н., Чернов А.В. 2008. От протосолнечного облака к планетной системе: Модель эволюции газопылевого диска. В сб. *Проблемы зарождения и эволюции биосферы* под ред. Э.М. Галимова. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ»/URSS. С.223-274.
- Сафронов В.С. 1969. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука, 244 с.
- Canup R.M., Ward W.R. 2002. Formation of the Galilean satellites: Condition of accretion. *Astron. J.* V. 124. Pp. 3404–3423.
- Makalkin A.B. 1994. Radial compaction of the dust subdisk in a protoplanetary disk as a possible way to gravitational instability. *Lunar Planet. Sci.* V. 25. Pp. 827-828.
- Weidenschilling S.J. 1980. Dust to planetesimals: Settling and coagulation in the solar nebula. *Icarus.* V. 44. Pp. 172-189.
- Youdin A.N., Chiang E.I. 2004. Particle pileups and planetesimal formation. *Astrophys. J.* V. 601. Pp. 1109-1119.

Formation of the preplanetary dust condensations: effect of the radial drift of dust material and its sublimation on the water ice evaporation front in the dust layer of the protoplanetary disk

A.B. Makalkin, M.E. Artyushkova, I.N. Ziglina
O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow

Abstract. Evolution of the dust layer in the midplane of the gas-dust protoplanetary disk is considered. The accumulation of the dust material at different distances from the Sun, necessary for formation of the self-gravitating protoplanetary dust condensations is estimated. The numerical simulation of the radial compaction of the layer was performed with account of the mass loss of solid matter on evaporation front of water ice. It is shown that there existed the wide annular zone where the density of the dust matter was too low for the formation of the pre-planetary dust condensations. This zone was adjacent to the evaporation front from inside and located between the formation zone of Jupiter and the zone of the terrestrial planets. This result provides new arguments to explain the absence of planet between Mars and Jupiter.

Keywords: origin, Solar System, protoplanetary disk, solar nebula, dust condensations, planetesimals, planetary formation

Сведения об авторах

Макалкин Андрей Борисович, кфмн, ИФЗ РАН, внс, +7(916)8686419, makalkin@ifz.ru

Артюшкова Марина Евгеньевна, кфмн, ИФЗ РАН, снс, wox906@yandex.ru

Зиглина Ирина Николаевна, кфмн, ИФЗ РАН, снс, ziglina@ifz.ru

УДК 523.5

Деформация и разрушение образцов метеорита Царев при объемном сжатии

С.М. Никитин¹, А.Я. Скрипник², Ф.Ф. Горбацевич³, В.А. Асанов⁴, И.Л. Паньков⁴,
Н.Л. Бельтюков⁴, А.С. Якушов⁵

¹Лаборатория петромеханики ООО «ЛС-КАМ», Москва

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

³Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты

⁴Горный институт Уральского научного центра РАН, Пермь

⁵Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Москва

Аннотация. При одноосном нагружении образцов в допредельном и запредельном деформированном состоянии изучены физико-механические свойства хондрита Царев L5 (S2, W1). Получены данные по прочности, упругости и механике разрушения при сжатии образцов правильной формы, размером 25x25x50мм на испытательных машинах ZWICK Z250 и MTS-815 (Rock Mechanic Test System). В условиях неравнокомпонентного нагружения по схеме Кармана, $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$, при боковых нагрузках в диапазоне 0, 5, 15, 25 и 35 МПа впервые определен полный паспорт прочности и деформируемости обыкновенного хондрита.

Ключевые слова: метеориты, прочность, упругость, внутреннее трение, сцепление, трещины, разрушение, хондрит, фрагментация.

Характерной особенностью базы данных по физико-механическим свойствам внеземного вещества, является недостаточность набора параметров, ограничивающая практическое использование математических моделей ударных событий разных стадий формирования и эволюции космических тел с позиции теории прочности. Поэтому из-за немногочисленности и отрывочности сведений и результатов экспериментальных определений прочностных параметров, полученных на основе исследования метеоритов, в известных моделях разрушения практически используется только единственный показатель – обобщенный показатель прочности при одноосном сжатии, $\sigma^* \approx 10^4 - 10^7$ дин/см² [Григорян и др., 2013].

Данные по определению прочности необходимо дополнить параметрами, позволяющими описывать поведение внеземного вещества в разных критических состояниях аналогичных условиям разрушения и дробления ударного космического тела.

Увлечение реконструкцией эволюции космических тел на основе ударных процессов несколько ослабило внимание к статическим условиям структурообразования, сопровождающего движение малых космических тел при их движении в свободном пространстве. Такие эффекты, как процессы трещинообразования, вынос материала в виде продуктов разрушения и последующее дробление обломков при движении по орбите астероидов и ядер комет можно рассматривать в качестве последствий реализации остаточного напряженно-деформированного состояния и остаточной прочности фрагментов-продуктов дробления родительского тела. Количественная оценка подобных остаточных явлений невозможна без знания характера поведения уже разрушенного материала в условиях всестороннего сжатия или растяжения.

Анализ процессов деформирования и разрушения астероидов и ядер комет на основе теорий прочности, среди которых теория Кулона-Мора занимает лидирующее положение, также требует использования данных по прочности метеоритов при их испытании в разных режимах нагрузки: при сжатии, растяжении и сдвиге. При этом вся совокупность предельных состояний представляется в виде обобщенной функции, т.е. паспорта прочности в координатах $\tau = f(p, \sigma, \sigma^*)$, численное выражение которого становится также возможным благодаря экспериментам по определению прочности образцов при объемном сжатии.

Объектом исследования явился материал метеорита Царев (хондрит L5, S2, W1, падения 1922 г. вблизи с. Царев Волгоградской области в России). В экспериментах использован

фрагмент С-15383.5, кубические образцы которого, размером от 10 до 50 мм, были изучены ранее [Зоткин и др., 1987] в части оценки прочности при сжатии и растяжении с контролем проявления масштабного эффекта по стандарту ГОСТ 21153-2.75. При этом учитывались данные полученные при испытании других фрагментов метеорита Царев, представленные статистически достаточной выборкой, показавшей наличие в метеорите преимущественных направлений при сжатии, т.е. прочностную анизотропию [Sluyta et al., 2008, Никитин, 2013, Скрипник, 2011]. Статистический анализ изменчивости данных в объеме фрагмента позволил также отметить дискретность распределения прочности, очевидно связанную с разными шокowymi событиями, нашедшими выражение в структурной организации метеорита в целом. Было установлено наличие трех уровней неоднородности, отличающихся изменчивостью направлений осей анизотропии [Якушов, 2013].

Для проведения испытаний были использованы образцы правильной формы, размером 25x25x50мм, вырезанные в двух перпендикулярных направлениях из кубического образца 50x50x50 мм, физико-механические свойства которого, предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж} = 380$ МПа и $\sigma_p = 43$ МПа, были известны благодаря ранее выполненным работам [Зоткин и др. 1987]. Контроль качества образцов, т.е. их неоднородности и анизотропии, выполнялся ультразвуковым методом (дефектоскоп УД2Н-П, частота 312,5 кГц). Данные ультразвуковых измерений скоростей продольных и поперечных волн в сравнении с уже известными позволили установить, что по значениям Модуля Юнга, коэффициента Пуассона и плотности свойства изготовленных образцов 25x25x50мм аналогичны свойствам образца исходного размера 50x50x50 мм, что позволяет утверждать об их идентичности, табл.1.

Собственно эксперименты в объемном сжатии с использованием испытательных машин ZWICK Z250 и MTS-815 (Rock Mechanic Test System) были выполнены впервые и включали две стадии. Предварительное нагружение образцов до предела упругости, оценку которого получали при испытании с контролем поперечных деформаций до разрушения аналогичных образцов земного габбро (Головинское м-ние), позволяло определить статический модуль Юнга и коэффициент Пуассона без бокового сжатия. Затем выполнялась герметизация образцов и испытания при боковом сжатии в диапазоне бокового нагружения 5, 15, 25 и 35 МПа.

Таблица 1. Физические свойства образцов из фрагментов метеорита Царев.

№ пп	Номер фрагмента	Размеры образца, мм	Плотность, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	Скорость упругих волн, м/с	
						V _p	V _s
1	15380a	*	3.52	15.8	0.19	6990	4300
2	15384a	*	3.55	16.1	0.19	7000	4350
3	15384б	*	3.43	19	0.29	6970	3770
4	15391	*	3.24	10.1	0.28	6240	3430
5	15383.5	50x50x50	3.43	19	0.29	6296	4331
6	15383.5-1	25x25x50	3.465	16.69	0.283	6940	3811
7	15383.5-2	25x25x50	3.466	16.81	0.276	6963	3864
8	15383.5-3	25x25x50	3.53	16.71	0.283	6879	3781
9	15383.5-4	25x25x50	3.465	16.64	0.285	6930	3798

*среднее по фрагменту, по работе [Медведев и др.1985]

Испытания образцов выполнялись в режиме жесткого нагружения вплоть до предела прочности с контролем деформирования запредельной области. В пределах упругости выполнялась частичная разгрузка, позволяющая определить модуль упругости Юнга, затем испытание продолжалось вплоть до набора образцом остаточной прочности и начала катакластического течения. При этом также выполнялась частичная разгрузка и определялся модуль деформации образца.

Обработка данных сводилась к аппроксимации участков полученных диаграмм линейными функциями, позволяющими определить критические значения пределов упругости, прочности и численные значения прочностных и деформационных свойств, табл.2.

Таблица 2. Результаты определения прочности и деформируемости образцов метеорита Царев при объемном сжатии

Показатели	Величина объемного сжатия, МПа				
	0	5	15	25	35
Предел прочности, МПа	174	433	560	736	772
Предел упругости, МПа		416	470	586	599
Предел остаточной прочности, МПа	32	113	164	278	256
Модуль Юнга при нагружении, Ен, ГПа	30	40.88	42.06	44.9	47.51
Модуль деформации при нагружении, D, ГПа	8.8	20.68	36.49	43.68	45.66
Модуль спада, М, ГПа	-10	-6.52	-8.58	-8.94	-5.59
Модуль упругости при остаточной прочности, Еост, ГПа		22.8	32.29	33.16	34.12
Максимальная продольная деформация на пределе прочности, ϵ_1	0.007	0.0183	0.0205	0.0266	0.0278
Продольная деформация на пределе упругости ϵ_0	0.005	0.0175	0.017	0.0223	0.0232
Коэффициент Пуассона	0.26				

Полная деформационная характеристика представляется совокупностью значений функций нагружения при установленном боковом давлении и позволяет определить характер изменения пределов прочности вещества метеорита Царев при объемном сжатии. Последующее построение паспорта прочности, приведенное на рис.1, позволяет связать прочностные параметры с механизмами разрушения, в частности по теории Кулона-Мора с механизмами трещинного трения и сцепления.

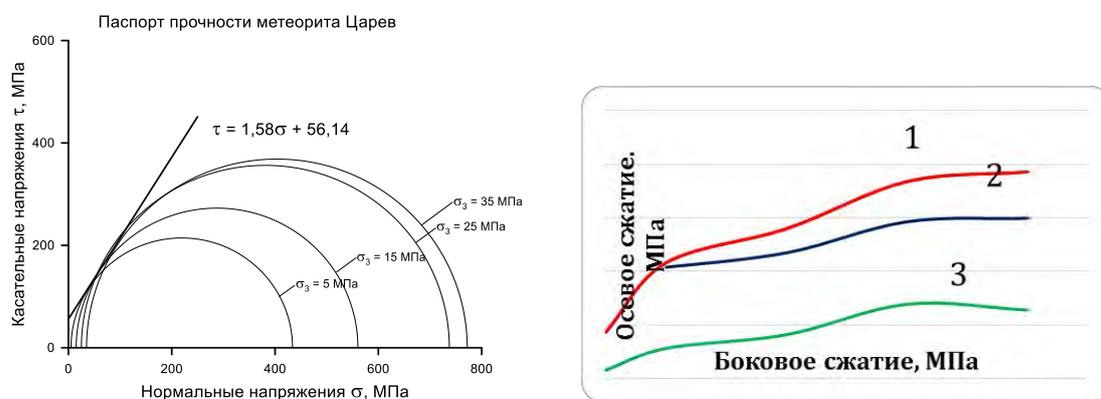


Рис. 1. Паспорт прочности хондрита L5 Царев. Шифр кривых: 1 – предел прочности; 2 – предел упругости; 3 – предел остаточной прочности.

Отличительной чертой полученных данных является существенное увеличение прочности при возрастании бокового давления. Так почти в четыре раза увеличивается пиковая прочность, достигающая почти 800 МПа, остаточная прочность растет в восемь раз, приближаясь к прочности вещества хондритов в исходном состоянии. При допредельном деформировании предел упругости сохраняя тенденцию, подобную пиковой и остаточной прочности, изменяется более полого, что говорит о возрастании пластичности хондрита по мере упрочнения. Упрочнение проявляется наиболее ярко с ростом модуля Юнга. На фоне незначительного изменения упругости можно отметить, что переменный характер квазилинейного увеличения прочности и упругости образцов контролируется величиной модуля спада М. Характер изменения модуля спада при росте боковой нагрузки можно отнести к влиянию процессов изменения внутренних - латентных напряжений, возникающих в образце в связи с трансформацией его структуры. Очевидно, что по мере роста внутренней энергии при

всестороннем сжатии вещества остаточное напряженное состояние определяется взаимоотношением кристаллического вещества и концентрацией несплошностей или дефектов, трещин и т.п.

Полученные данные позволяют в целом сделать некоторые количественные оценки характера взаимоотношений между фрагментами – частями движущегося исходного метеорного тела.

Выполненное комплексное исследование физико-механических свойств взеземного вещества, направлено на получение новых научных данных о космосе и предлагается для использования в технических решениях при обосновании инженерных проектов создания средств освоения взеземных минерально-сырьевых ресурсов, в том числе роботизированными средствами.

Литература

- Григорян С.С., Ибодов Ф.С., Ибадов С.И. 2013. Челябинский суперболид: к физике взрыва. *Астрономический вестник*. Т. 47. № 4. С. 292-298.
- Зоткин И.Т., Медведев Р.В., Горбацевич Ф.Ф. 1987. Прочностные характеристики метеорита Царев. *Метеоритика*. Вып. 46. С. 86 – 93.
- Медведев Р.В., Горбацевич Ф.Ф., Зоткин И.Т. 1985. Определение физических свойств каменных метеоритов применительно к изучению процессов их разрушения. *Метеоритика*. Вып.44. С.105-110.
- Никитин С.М., Якушов А.С. 2013. Оценка неоднородности каменных метеоритов на основе распределения прочности образцов. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» материалы 14 конференции. М. С. 198-201.
- Скрипник А.Я. 2011. О ряде факторов, влияющих на прочностные свойства метеоритов. Материалы 12 международной конференции "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле". Москва. С.286-288.
- Слюта Е.Н. 2013. Физико-механические свойства и гравитационная деформация металлических астероидов. *Астрон. Вестн.* Т. 47, № 2. С. 122-140.
- Consolmagno G., Opeil C., and Britt D.T. 2011. Uniaxial stress/strain of meteorites. EPSC, abs.V. 6, EPSC-DPS2011-574-1, 2011. EPSC-DPS Joint Meeting.
- Kimberley J. and Ramesh K.T. 2011. The dynamic strength of ordinary chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*. V. 46. No. 11. P. 1653-1669. Doi:10.1111/j.1945-5100.2011.01254.x
- Slyuta E.N., Nikitin S.M., Korochantsev A.V. and Lorents C.A. 2008. Physical and mechanical properties of Sayh al Uhaymir 001 and Ghubara meteorites. LPSC XXXIX, abs. #1056.

Deformation and destruction of the Tsarev meteorite samples at the volume compression

S.M. Nikitin¹, A.Ya. Skripnik², F.F. Gorbatsevich³, V.A. Asanov⁴, I.L. Panykov⁴, N.L. Belyukov⁴, A.S. Yakushov⁵

¹*Laboratory of mechanics of rocks and ores. Company "LS-KAM", Moscow*

²*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

³*Geological Institute of the Kola Science Centre RAS, Apatity*

⁴*Mining institute UrB RAS, Perm*

⁵*Bauman Moscow state Technical University, Moscow*

Abstract. Physical and mechanical properties of the Tsarev chondrite L5 (S2, W1) were investigated under quasi-static uniaxial loading at a sample condition deformed below and above ultimate strength. We obtained the data on strength, elasticity and destruction mechanics under compression of regular form samples, sized 25x25x50 mm, using test machines ZWICK Z250 and MTS-815 (Rock Mechanic Test System). First it was determined a full passport of ordinary chondrite strength and deformability under conditions of unequal component load according to the Karman scheme, $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$, at lateral loads in range 0, 5, 15, 25 and 35 MPa.

Keywords: meteorites, strength, elasticity, internal friction, coupling, cracks, destruction, chondrite, fragmentation.

Сведения об авторах

Никитин Сергей Максимович, горный инженер-геофизик, Лаборатория петромеханики, ООО «ЛС КАМ», Заведующий лабораторией, 127560 Москва, Плещеева ул. 16 – 242, Тел. 8(916) 438 8939 , 8(495) 350 2807, archont@mail.ru

Скрипник Анна Яковлевна, научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 119991 Москва ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19. Тел. 8-495-939-02-05, skripnik@geokhi.ru

Горбацевич Феликс Феликсович, доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, Геологический институт Кольского научного центра РАН.184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14. Тел.: +7 8155579626 раб., +78155524475 дом., факс: +78155576481, gorich@geoksc.apatity.ru

Асанов Владимир Андреевич, доктор техн. наук, профессор, Горный институт Уральского научного центра РАН, Заведующий лабораторией, Пермь, ул. Сибирская, 78А, т. +7 (342) 216-75-02, arc@mi-perm.ru

Паньков Иван Леонидович, кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, Горный институт Уральского научного центра РАН, Пермь, ул. Сибирская, 78А, т. +7 (342) 216-75-02, arc@mi-perm.ru

Бельтюков Николай Леонидович, младший научный сотрудник, Горный институт Уральского научного центра РАН. Пермь, ул. Сибирская, 78А, т. +7 (342) 216-75-02, arc@mi-perm.ru

Якушов Антон Сергеевич, студент, Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, 105005.Москва, 2-я Бауманская ул. д.5, стр.1, т. 8 (919) 774 4353, toge-net@yandex.ru

УДК 523

Моделирование процесса тепловой эволюции ядер комет на примере кометы 67P Чурюмова-Герасименко

А.В. Русол, В.А. Дорофеева

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

Аннотация. В работе представлена тепловая 1D модель сферически симметричного пористого каменно-ледяного тела, с помощью которой изучалось изменение температур в теле кометы при ее многократном прохождении по орбите вокруг Солнца. Значения параметров модели взяты из данных по комете 67P Чурюмова-Герасименко. Показано, что для короткопериодических комет типа 67P после 10-ти и более оборотов происходит накопление тепловой энергии, чем можно объяснить наблюдаемое усиление газовой выделению комет уже после прохождения ими точки перигелия.

Ключевые слова: кометные ядра, тепловая эволюция, численное моделирование, 67P Чурюмова-Герасименко.

Кометы - малые тела Солнечной системы, несущие в себе вещество протопланетного диска в наиболее сохранившемся виде. Однако при неоднократном прохождении комет вблизи Солнца происходит их постепенное выгорание. Моделирование процессов тепловой эволюции ядер комет позволит оценить степень их дегазации в том числе и по отдельным летучим компонентам (CO, N₂, CO₂, H₂O и др.) в процессе динамической истории комет. В будущем это позволит более адекватно интерпретировать экспериментальные данные по составу кометной комы.

Для исследования процессов тепловой эволюции кометных ядер важной является разработка и верификация моделей, описывающих изменение температурных полей на поверхности и во внутренних областях. Задача исследования тепловых процессов, происходящих в ядре кометы при его циклическом разогреве и охлаждении на разных участках орбиты, может быть разделена на несколько отдельных этапов:

- оценка температурных параметров поверхности ядра;
- построение зависимостей, аппроксимирующих изменение температуры поверхности в течение одного периода обращения;
- построение зависимостей, описывающих теплофизические свойства вещества ядра кометы;
- построение численной модели тепловой эволюции внутренних областей ядра;
- проведение численного моделирования.

Рассмотрим каждый из этих этапов.

Оценка температурных параметров поверхности ядра

Для построения оценок температуры поверхности необходимо принять некоторые упрощающие положения. Так как на данном этапе задача решается в сферически симметричной постановке, то полагаем условие равномерной засветки всей поверхности ядра. При построении зависимости температуры поверхности от расстояния от Солнца будем считать, что Солнце излучает во всем диапазоне частот как черное тело с температурой поверхности $T_s = 5800\text{K}$.

На некотором расстоянии r от Солнца излученная энергия падает на внутреннюю поверхность сферы соответствующего радиуса, т.е. мощность, приходящаяся на единицу поверхности $S_r = 4\pi \cdot r^{-2}$ может быть получена из соотношения

$$W_r = \frac{4\pi \cdot R_s^2 \cdot \sigma \cdot T_s^4}{4\pi \cdot r^2} = \frac{R_s^2 \cdot \sigma \cdot T_s^4}{r^2} \quad (1)$$

Для проверки вычислим солнечную постоянную для 1 а.е. $W_{\text{а.е.}} = 1388.83 \text{ Вт} / \text{м}^2$, полученное значение хорошо согласуется с общепринятым [Lodders et al, 1998].

Перейдем к построению оценок температуры поверхности ядра кометы в зависимости от расстояния от Солнца. Следуя стандартной процедуре оценки поглощаемой энергии, положим, $S_r = \pi R_{cor}^2$ где S_r - подсвеченная поверхность, а R_{cor} - радиус кометного ядра. Таким образом можно записать соотношение, характеризующее зависимость мощности получаемой ядром энергии солнечного излучения от расстояния от Солнца

$$E_r(r) = 2\pi \cdot R_{cor}^2 \cdot W_r(r) \quad (2)$$

Часть получаемой ядром мощности энергии солнечного излучения, перешедшая в нагрев поверхности, зависит от альbedo поверхности кометного ядра и может быть представлена зависимостью

$$E_{ab}(r) = (1 - alb) \cdot E_r(r) \quad (3)$$

где $alb < 1$ - альbedo поверхности кометного ядра.

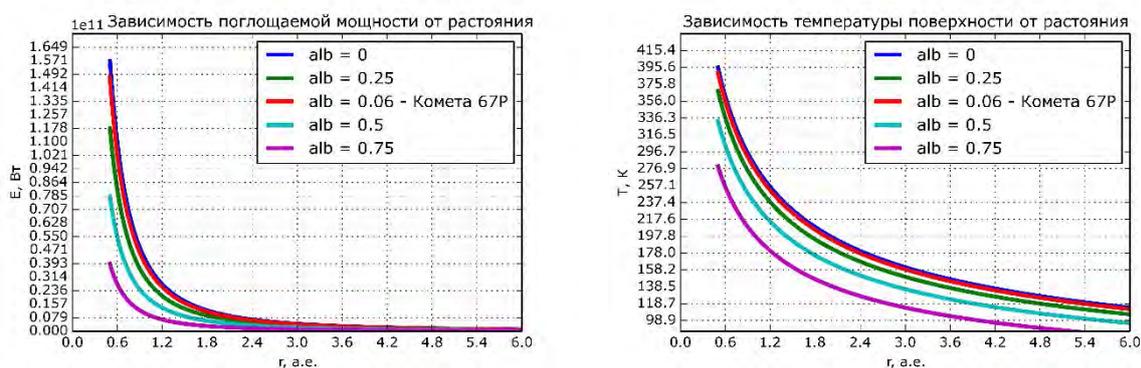
Учитывая закон Стефана-Больцмана можно записать соотношение

$$\sigma \cdot T^4 \cdot S_r = (1 - alb) \cdot E_r(r) \quad (4)$$

Выражая из которого T получим соотношение для определения температуры поверхности кометного ядра в зависимости от альbedo и расстояния от Солнца

$$T = \left(\frac{(1 - alb) \cdot E_r(r)}{\sigma \cdot S_r} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5)$$

На рисунке 1 представлена зависимости поглощаемой мощности (а) и температуры поверхности (б) от расстояния для нескольких значений альbedo.



а) Мощность поглощаемая кометным ядром

б) температура поверхности

Рис. 1. Зависимости поглощаемой энергии и температуры поверхности от расстояния.

Построение зависимостей аппроксимирующих изменение температуры поверхности в течение одного периода обращения

Комета 67P Чурюмова-Герасименко имеет следующие параметры орбиты: эксцентриситет - 0.6315; большая полуось - 3.5073 а.е.; перигелий - 1.2923 а.е.; афелий - 5.722 а.е.; период обращения - 6.568 лет; период вращения - 12 час 24 мин; альbedo - 0.06. Построение зависимости температуры поверхности ядра кометы 67P Ч-Г от времени в течение одного периода требует определения положения кометного ядра на орбите в различные моменты времени.

Следуя традиционной для небесной механики процедуре [Дубошин Г.Н., 1968] введем в рассмотрение эксцентрическую аномалию E , которая совместно с известными параметрами орбиты позволит вычислить координаты x и y положения кометного ядра

$$\begin{aligned} x &= a \cdot (\cos(E) - e) \\ y &= a \cdot \sqrt{1 - e^2} \cdot \sin(E) \end{aligned} \quad (6)$$

Для определения положения кометного ядра на орбите в момент времени t , необходимо решить (например, методом Ньютона) уравнение

$$E(t) - \frac{180^\circ}{\pi} \cdot e \cdot \sin(E(t)) - M(t) = 0, \quad (7)$$

где $M(t) = 360^\circ \cdot \frac{t - t_0}{T}$.

Затем вычислить координаты x и y .

На рисунке 2 представлены расчетные расстояния от Солнца (а) и температуры поверхности (б) ядра кометы 67P за один период обращения, при условии, что в начальный момент времени комета находится в афелии.

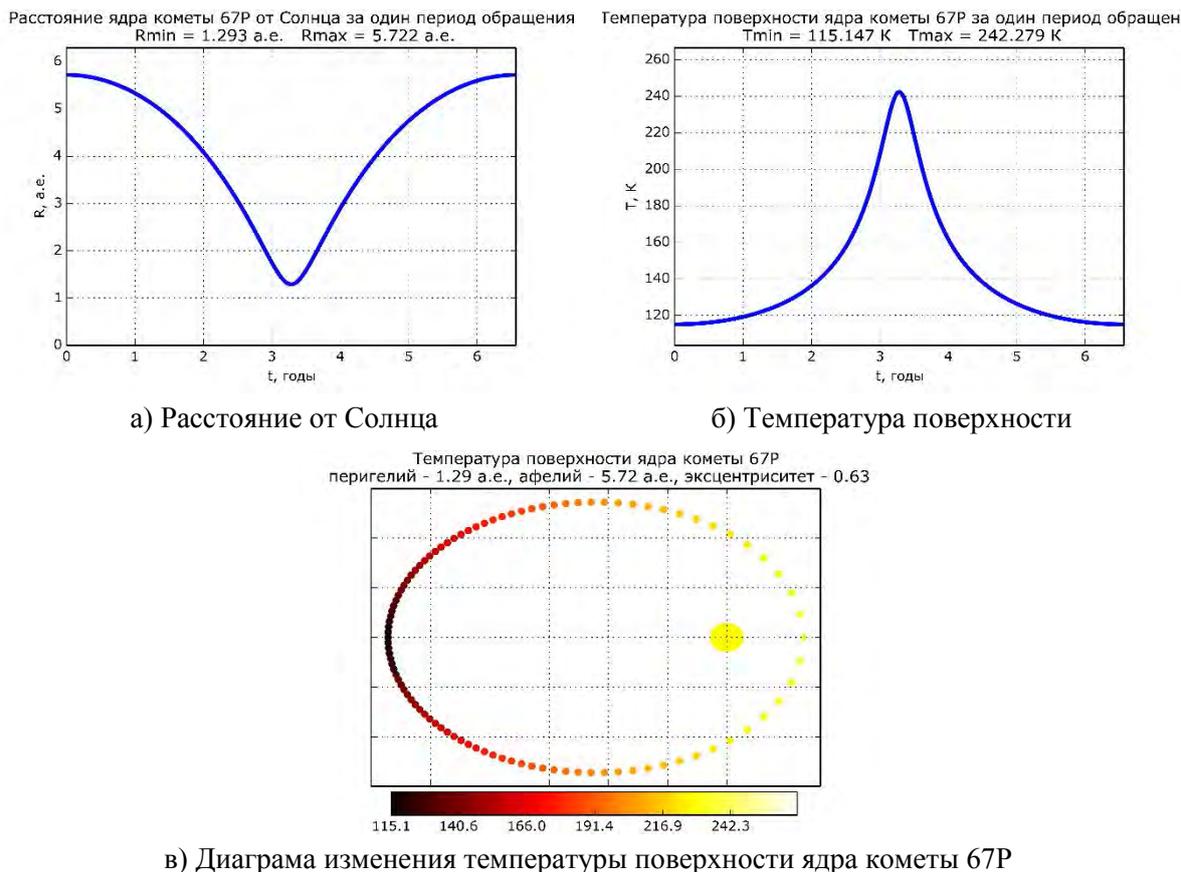


Рис. 2. Зависимости расстояния и температуры поверхности от положения на орбите.

Зависимости, описывающие теплофизические свойства вещества ядра кометы

Для проведения дальнейших исследований необходимо сделать некоторые предположения о составе и структуре вещества кометы 67P. Считается установленным фактом, что плотность вещества кометы составляет $0.47 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Это означает высокую пористость вещества ядра, состоящего из силикатной пыли и льда, т.к. оценочный объем ядра $\sim 25 \cdot 10^9 \text{ м}^3$. Плотность твердотельной составляющей вещества ядра кометы может быть определена из соотношения

$$\rho_{sol} = \left(\frac{\Delta_{dust}}{\rho_{dust}} + \frac{(1 - \Delta_{dust})}{\rho_{ice}} \right)^{-1} \text{ кг/м}^3, \quad (8)$$

Для описания свойств такой композиции традиционными методами введем в рассмотрение параметр пористости P_{sol} . Существуют различные способы получения значений этого параметра, например, через оценку отношения объемов пор и твердого вещества и через

отношение разности плотностей твердого вещества и композиции к плотности твердого вещества

$$P_V = \frac{V_{por}}{V_{sol}}, \quad P_\rho = \frac{\rho_{sol} - \rho_{sol+por}}{\rho_{sol}}.$$

Зная оценки плотности и объема ядра кометы 67P и плотность твердотельной композиции, может быть получена оценка объемной доли пор. Так, например, для плотности каменно-ледяной композиции $\rho_{sol} = 1.6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ объемная доля пор $P_V = 0.706$.

При таком подходе механические и теплофизические характеристики пористой композиции твердого вещества могут быть рассчитаны по следующим соотношениям [Черемской П.Г. и др., 1990]

$$\begin{aligned} \text{плотность} \quad \rho_{sol+por} &= \rho_{sol} \cdot (1 - P_V), \\ \text{теплопроводность} \quad \lambda_{sol+por} &= \lambda_{sol} \cdot (1 - P_V), \\ \text{теплоемкость} \quad c_{p_{sol+por}} &= c_{p_{sol}} \cdot \frac{1}{(1 - P_V)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Построение численной модели тепловой эволюции внутренних областей ядра

В первом приближении, при моделировании тепловой эволюции вещества ядра кометы 67P, можно использовать одномерную постановку. Характер изменения температуры поверхности говорит о том, что в приповерхностных слоях ядра происходят процессы плавления и последующего промерзания. Задачи теплопроводности с учетом фазового перехода (задачи Стефана) требуют учета процессов происходящих на границе раздела фаз.

С учетом сферической симметрии модели может быть предложена следующая постановка задачи

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q(t, r, T) \quad (8)$$

начальные и граничные условия

$$t = 0: T = T_0 \quad \text{при} \quad 0 < r < R; \quad (9)$$

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad t > 0; \quad (10)$$

$$r = R: T = T_{surf} \quad \text{при} \quad t > 0; \quad (11)$$

условия на подвижной границе раздела фаз $\xi = \xi(t)$

$$r = \xi(t): \begin{cases} T_{liq} = T_{sol} = T_f \\ \lambda_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial r} - \lambda_{sol} \frac{\partial T_{sol}}{\partial r} = \rho Q_f \frac{d\xi(t)}{dt} \end{cases} \quad \text{при} \quad t > 0; \quad (12)$$

где r - радиальная координата тела; $Q(t, r, T)$ - теплота, выделяемая внутренними источниками (в случае отсутствия источников $Q(t, r, T) \equiv 0$); Q_f - теплота фазового перехода; величины с индексом «*liq*» характеризуют жидкую фазу, а с индексом «*sol*» - твердую.



Рис. 3. Схема области фазового перехода.

На рисунке 3 представлена схема области фазового перехода. Область фазового перехода, при движении кометы к перигелию, может быть разбита на две части:

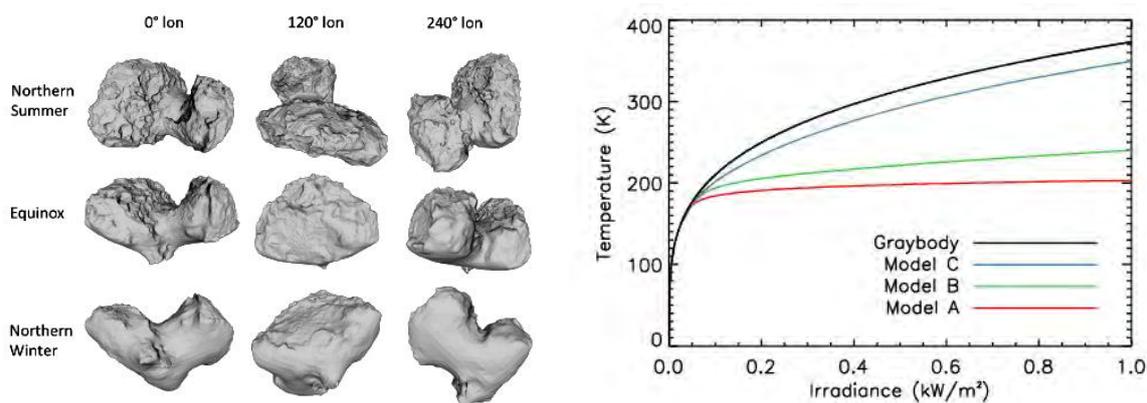
- I в которой температура выше температуры фазового перехода;
- II в которой температура ниже температуры фазового перехода.

При движении к перигелию происходит постепенный прогрев вещества ядра кометы. Фронт фазового перехода, имеющий постоянную температуру, движется вглубь ядра. При движении от перигелия происходит постепенное остывание вещества приповерхностных слоев. Образуется еще один фронт, движущийся внутрь, и происходит постепенное выравнивание температур ранее прогретой области.

Исследованию процессов, протекающих в области I посвящена обстоятельная статья [Keller et al, 2015]. В этой работе реализована одномерная модель фазовых переходов в приповерхностных слоях ядра кометы 67P. Для оценки температуры участков поверхности авторы рассмотрели особенности освещенности поверхности, с учетом сложной формы ядра кометы 67P (Рис. 4 а). В работе [Keller et al, 2015] рассматривались три модели поверхностных слоев:

- Модель А -- грязный лед на поверхности;
- Модель В -- лед прикрытый тонким слоем пылевых агломератов: радиус частиц 5 мкм, толщина пылевого слоя 50 мкм;
- Модель С -- лед прикрытый тонким слоем пылевых агломератов: радиус частиц 50 мкм, толщина пылевого слоя 1 мм.

Для рассматриваемых моделей были получены распределения температур, представленные на рисунке 4(б).



а) Форма поверхности ядра кометы 67P б) Температуры поверхности ядра кометы 67P

Рис. 4. Форма поверхности и распределения температур [Keller et al., 2015].

Результаты моделирования сублимации льда и соответствующей эрозии поверхности представлены на рисунке 5.

	Dirty ice (A)	Dust layer (B)	Dust layer (C)
Total* production of H ₂ O over orbit	6.5 10 ¹⁰ [kg]	4.9 10 ¹⁰ [kg]	1.5 10 ¹⁰ [kg]
Average production (for 4.82 10 ⁷ m ²)	1.3 10 ⁴ [kg/m ²]	1.0 10 ⁴ [kg/m ²]	3.1 10 ³ [kg/m ²]
Average erosion** (for ρ = 470 kg/m ³)	2.9 [m]	2.2 [m]	0.67 [m]
Maximum erosion for water only	4.8 [m]	4.0 [m]	1.1 [m]
Erosion for a dust/ice ratio of 4 (Rotundi et al. 2015) is 5 times higher			
Production during southern summer***	4.7 10 ¹⁰ [kg]	3.9 10 ¹⁰ [kg]	1.1 10 ¹⁰ [kg]
	or 73 %	or 79 %	or 73 %

Рис. 5. Результаты моделирования сублимации льда [Keller et al., 2015].

С физической точки зрения, исследуемый процесс имеет следующие особенности:

- глубина области, в которой происходит фазовое превращение, асимптотически мала по сравнению с характерным размером ядра кометы;
- граница фазового перехода всегда имеет температуру фазового перехода.

Учитывая эти особенности, а также предполагая отсутствие внутренних источников тепла, задачу о тепловой эволюции внутренних областей ядра кометы 67P можно поставить в следующем виде

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (13)$$

Начальные и граничные условия

$$t = 0: T = T_0 \quad \text{при} \quad 0 < r < R; \quad (14)$$

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad t > 0; \quad (15)$$

$$r = R: T = T_{fr} \quad \text{при} \quad t > 0; \quad (16)$$

Исключая таким образом рассмотрение подвижной границы и решение задачи Стефана.

Для решения этой задачи необходимо построить зависимость температуры поверхности ядра кометы 67P, учитывая тот факт, что на "горячих" участках орбиты мы принимаем ограничение температуры до $140^\circ K$ (рис. 6).

Температура поверхности ядра кометы 67P за один период обращения
Tmin = 115.147 K Tmax = 160.0 K

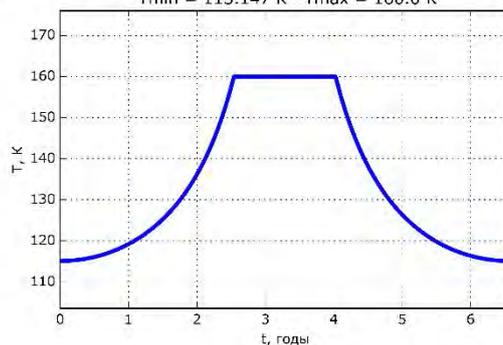


Рис. 6. Изменение температуры поверхности ядра кометы 67P, с ограничением максимальных температур.

Для завершения формулировки задачи, необходимо сделать предположение о начальном распределении температур во внутренних областях ядра кометы. Учитывая тот факт, что ядро в достаточной степени насыщено летучими можно предположить, что внутренние области ядра не прогревались выше $20^\circ K$. Решение поставленной задачи было получено численно методом конечных разностей. На рисунке 7 представлены результаты моделирования тепловой эволюции внутренних областей после некоторого количества оборотов по существующей орбите.

Для завершения формулировки задачи, необходимо сделать предположение о начальном распределении температур во внутренних областях ядра кометы. Учитывая тот факт, что ядро в достаточной степени насыщено летучими можно предположить, что внутренние области ядра не прогревались выше $20^\circ K$. Решение поставленной задачи было получено численно методом конечных разностей. На рисунке 7 представлены результаты моделирования тепловой эволюции внутренних областей после некоторого количества оборотов по существующей орбите.

Анализ полученных результатов показывает, что, по мере увеличения числа пройденных вокруг Солнца оборотов, во внутренних областях ядра кометы происходит накопление

тепловой энергии. Из графиков (рис. 7) видно, что при нахождении ядра кометы 67P в афелии температура внутренних областей ядра превосходит температуру поверхности. После 20-го витка превышение составляет 4.28 К или 3.72 % от температуры поверхности.

Полученные результаты позволяют объяснить наблюдаемое увеличение потери летучих компонентов кометами уже после прохождения ими точки перигелия, а также в дальнейшем оценить интенсивность этих потерь в течении всего периода движения кометы по своей орбите.

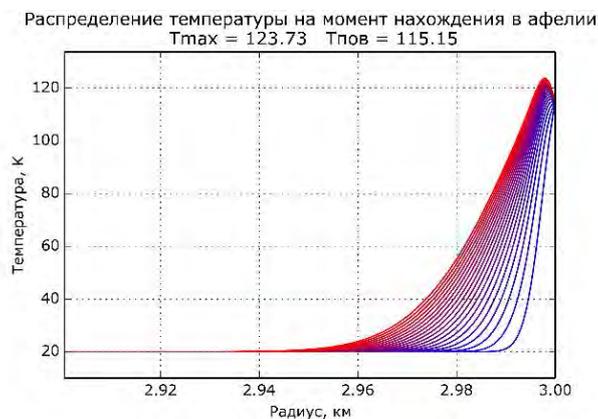


Рис. 7. Изменение температуры внутренних областей ядра кометы 67P при начальном распределении 20 °K .

Работа частично поддержана грантом РФФИ 14-02-00319.

Литература

- Дубошин Г.Н. 1968. Небесная механика. Основные задачи и методы. - М.: Наука
Черемской П.Г. и др. 1990. Поры в твердом теле. - М.: Энергоатомиздат
Keller H.U. et al 2015. Insolation, Erosion, and Morphology of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. In press
Lodders K., Fegley Br. 1998. The Planetary Scientist's Companion. - N.Y.: Oxford University Press.

Numerical simulation thermal evolution of comet nuclei the example of comet 67P Churyumov-Gerasimenko

A.V. Rusol, V.A. Dorofeeva

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The paper presents a 1D thermal model of a spherically symmetric porous the ice-rock body. This model was used to study changes in temperature in the comet core during it multiple passes in orbit around the sun. The values of model parameters are taken from data on the comet 67P Churyumov-Gerasimenko. It is shown that for the type of short-period comets after 10 more rotations the comet receives thermal energy, which is enough to explain the observed increased gassing of comets after they pass the point of perihelion.

Keywords: cometary nucleus, thermal evolution, numerical simulation, 67P Churyumov-Gerasimenko.

Сведения об авторах

Дорофеева ВерамАлексеевна, дхн, внс. ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 19, (8-495)-939-70-60, dorofeeva@geokhi.ru

Русол Андрей Владимирович, к.т.н., ГЕОХИ РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 19, (8-499)-137-49-95, fermata@inbox.ru

УДК 552.63

О химическом составе троилита в углистом хондрите Ефремовка CV3

А.Я. Скрипник, А.Ю. Люль, В.Г. Сенин

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

Аннотация. Хондрит Ефремовка CV3 относится к наиболее восстановленной группе углистых хондритов Vigarano, которые представляют самое сложное вещество среди метеоритов, как по набору компонентов, так и по условиям их образования. Любые дополнительные исследования состава минералов этой группы представляют интерес для понимания происхождения метеоритов. Сульфиды в этой группе метеоритов представлены весьма разнообразными формами проявления и могли бы охарактеризовать как первичные процессы в веществе метеоритов, так и процессы, происходившие на родительских телах (Donnelly, Brearley, 2007). В настоящей работе по данным микрозондового анализа приводится химический состав троилита, представленного в отдельных частицах металла метеорита Ефремовка CV3. Обсуждаются небольшие концентрации примесных элементов, обнаруженные в составе троилита этого метеорита.

Ключевые слова: троилит, химический состав, метеорит, хондрит Ефремовка CV3.

Введение. Среди углистых хондритов группы Vigarano выделены две подгруппы, которые характеризуются разными ассоциациями Fe-содержащих минералов. В восстановленной CVred подгруппе присутствуют никелистое железо, троилит и пирротин, в окисленной CVox - магнетит, троилит, пирротин и пентландит [Di Valentin et al., 1999; Wetteland et al., 2002; Donnelly et al., 2007]. Углистые хондриты групп CM и CI также содержат окисленную ассоциацию минералов [Haggies et al., 2013].

Метеорит Ефремовка CV3.2red, как наиболее восстановленный из CV хондритов, содержит много металла, частицы которого довольно разнообразны по размеру, строению и составу [Фисенко и др., 1989, Скрипник и др., 2013а, 2013б, 2014]. Исследованные нами крупные частицы железа (размером 0.85x 0.7 и 1.2x 0.8 мм) содержат значительное количество троилита (с размером зерен от первых мкм до сотен мкм). Металл насыщен не только микровключениями троилита, но и кислородсодержащих фаз (возможно, хромита и кремнезема), которые неразрешимы для микрозондового анализа, что осложняет измерения содержаний элементов. Это согласуется с данными более ранних исследований метеорита Ефремовка [Фисенко и др., 1989] и других примитивных хондритов [Zanda et al., 1994].

Метод. Исследования проводили на рентгеноспектральном микроанализаторе SX 100 (Самса, Франция). Металлические и сульфидные фазы анализировали при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 25 нА. При пересчете рентгеновских интенсивностей в концентрации использовали метод РАР-коррекции.

Результаты и обсуждение. Для обеих частиц металла хондрита Ефремовка характерно зональное строение по составу (содержанию Ni и S) и структуре. Внутренняя зона сложена, преимущественно, тэнитом и содержит мало троилита (несколько об. %), в среднем, с меньшим размером зерен (Скрипник и др., 2013б). Краевая зона сложена камаситом и крупными зернами троилита, содержание которого больше 20 об. %. Металл частиц характеризуется зернистым строением. Соотношение внутренней и краевой зон по объему оценивается, примерно, 1:4.

Ещё одной особенностью металлических частиц такого типа в метеорите является крайне неровный, корродированный край металла с «гофрированной» тонкой зональной каймой толщиной 10-40 мкм. Она включает 4 слоя: высоко железистый P-содержащий, обогащенный Si, Ca и Al, слой водных фаз, а также слои фосфата, сульфида и тончайших зёрен хромита на контакте с силикатной оторочкой по границе с матрицей [Скрипник и др., 2013а].

Наши исследования позволили обнаружить некоторые закономерности в составе троилита в соответствии с текстурой металлических частиц. Измерения проводились на зернах более 20 мкм. Средний химический состав троилита приведен в таблице, где анализы точек сгруппированы по зонам в отдельных частицах.

Таблица. Средние составы троилита в частицах металла углистого хондрита Ефремовка CV3 (мас. %)

Элемент	Частица 1				Частица 2					
	Внутренняя зона		Краевая зона		Внутренняя зона		Краевая зона		Кайма	
	Ср. (3)*	Ст. откл. (3)	Ср. (11)	Ст. откл. (11)	Ср. (2)	Ст. откл. (2)	Ср. (5)	Ст. откл. (5)	Ср. (2)	Ст. откл. (2)
Fe	63.04	0.75	63.26	0.82	63.09	0.21	63.13	0.64	62.59	0.23
Ni	0.62	0.61	0.07	0.06	0.22	0.16	0.07	0.07	0.04	0.00
Co	0.00	0.00	0.04	0.03	0.04	0.06	0.01	0.02	0.04	0.01
Cr	0.44	0.59	0.53	0.55	0.05	0.01	0.74	0.45	0.26	0.01
Cu	н. о.	0.00	0.13	0.04	0.05	0.07	0.16	0.06	0.25	0.02
Si	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.05	0.02	0.11	0.04
P	0.08	0.01	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.01	0.09	0.03
S	35.26	0.80	35.22	0.53	35.62	0.19	34.68	0.85	34.75	0.15
Сумма	99.47		99.31		99.19		98.84		98.31	

*) В скобках указано количество проанализированных зерен.

Как видно из таблицы, троилит показывает довольно простой состав с небольшими примесями Ni, Co, Cr, Cu и Si, содержание которых часто находится на пределе обнаружения. Разброс значений довольно большой и составляет 1.33-0.00% Ni, 0.08-0.00% Co, 1.88-0.02% Cr, 0.20-0.00% Cu, 0.07-0.00% Si и 0.11-0.04% P. Это может быть объяснено как естественной неоднородностью материала, так и присутствием микровключений, и согласуется с данными более ранних исследований [Фисенко и др., 1989; Zanda et al., 1994]. Пентландит, характерный для окисленных групп углистых хондритов [Di Valentin et al., 1999; Donnelly et al., 2007; Harries et al., 2013] не обнаружен. Сходная по ассоциации картина наблюдается в хондрите Y-82094 CO3.5 [Shibata et al., 1994]. Распределение атомных отношений S/Fe в зернах троилита хондрита Ефремовка можно видеть на гистограмме (рис.1).

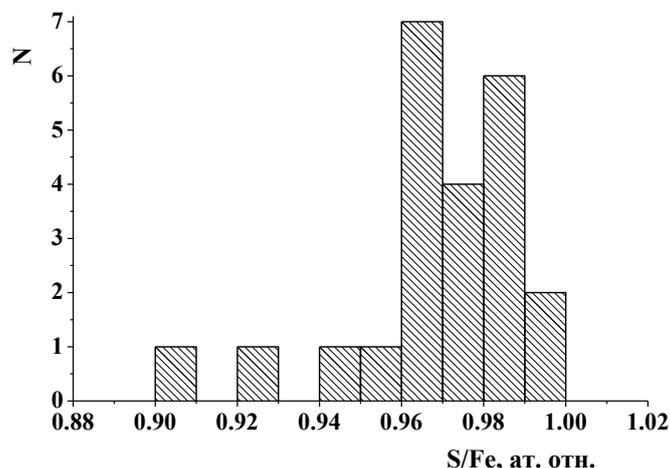


Рис. 1. Гистограмма распределения атомных отношений S/Fe в троилите металлических частиц хондрита Ефремовка CV3. N- количество проанализированных зерен.

Как показывает гистограмма, отношения S/Fe >1 не обнаружены, и состав сульфида близок стехиометрии. Это свидетельствует о присутствии троилита FeS, а не пирротина Fe_{1-x}S, что и должно быть в ассоциации сульфида с металлом [Harries et al., 2013]. По литературным данным близкий стехиометричному троилит встречается в разных группах хондритов, но особенно характерен для группы CO [Лаврухина и др., 1989; Kaito et al., 1991; Shibata et al.,

1994]. В хондритах CV3оx [Allende, Mokoia и др.] и более примитивных CM и CI преобладают пирротин и пентландит с варьирующим содержанием Ni [Kaito et al., 1991; Di Valentin et al., 1999; Wetteland et al., 2002; Donnelly et al., 2007; Harries et al., 2013].

В ряде цитированных работ измерения проведены на микрозернах сульфидов, которые более чувствительны к возможным вторичным изменениям, чем крупные образования, и потому более информативны для суждения о процессах, происходивших в протосолнечной туманности и на родительских телах. Но это задача другого метода. Экспериментальные данные свидетельствуют о возможном образовании троилита путём сульфуризации металла при его реакции с газом [Lauretta et al., 1998] и о распаде метастабильного пирротина при довольно низких температурах 70-100°C на пирротин и троилит [Novikov et al., 1977]. В нашем случае, в частицах металла хондрита Ефремовка CV3 удалось проследить некоторую, хоть и слабую, закономерность изменения состава троилита по элементам – примесям: Ni, Cr, Cu и Si. (рис.2).

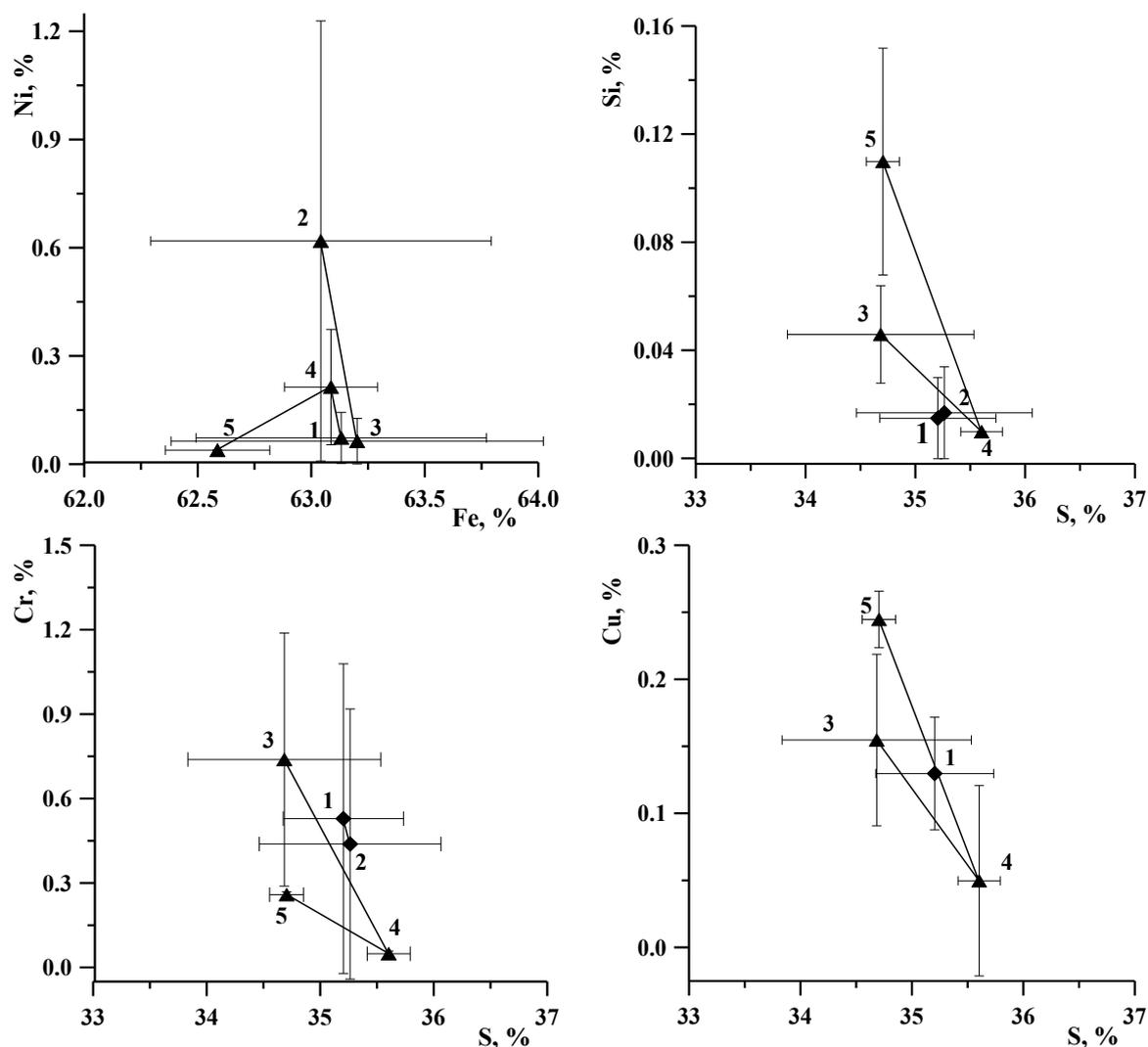


Рис. 2. Средние содержания Ni, Si, Cr и Cu относительно главных элементов в троилите хондрита Ефремовка CV3 в разных зонах металлических частиц (масс. %). 1-ая частица: 1 - краевая зона, 2 - внутренняя зона; 2-ая частица: 3 - краевая зона, 4 - внутренняя зона, 5 - кайма. Параллельно осям показаны стандартные отклонения в точках (см. таблицу).

Средний состав троилита в исследованных частицах практически идентичен. Однако при рассмотрении по зонам, в краевой зоне наблюдается отчетливое понижение содержания Ni в троилите и повышение содержания Cr и Cu. Эта закономерность проявлена в каждой частице в отдельности (см. таблицу). Троилитовая реакционная кайма на металле частицы 2 в контакте с

матрицей [Скрипник и др., 2013а] показывает иную особенность: наряду с низким содержанием Ni, низкий - Cr и повышенное содержание Cu и Si.

Заключение. Исследованные частицы металла хондрита Ефремовка CV3 можно считать металлическими хондрами, созданными небулярными процессами. Кристаллизация металла существенно зависит от содержания серы [Goldstein et al., 2009], и система металл-сульфид весьма чувствительна к термическим изменениям. Обнаруженные особенности частиц (зернистое строение двухфазного металла, присутствие микровключений, зональность по составу и структуре), а также небольшие сохранившиеся вариации в содержании примесей в троилите могут свидетельствовать скорее о первичных процессах при образовании частиц металла и об отсутствии значительного повторного нагрева. Реакционная кайма сложного состава на частицах могла быть образована путем реакции твердого тела с газом [Lauretta et al., 1998] или аккреционным путем, что должно было происходить достаточно быстро, с изменением летучести серы и, возможно, кислорода, чтобы не вызвать изменений в самих металлических частицах. Наблюдающуюся картину довольно трудно соотнести с процессами на родительских телах.

Литература

- Лаврухина А.К., Стахеева С.А., Лаврентьева З.А., Игнатенко К.И. 1989. Особенности состава Fe, Ni- фазы в хондрах хондритов разных химических групп. *Метеоритика*. Вып. 48. С. 63-69.
- Скрипник А.Я., Сенин В.Г., Люль А.Ю. 2013а. О химическом составе фосфатов углистого хондрита Ефремовка CV3. *Экспериментальная геохимия*. Т. 1. № 1.
http://exp-geochem.ru/JPdf/01_Planetology/01_Rus/21_01_Rus.pdf
- Скрипник А.Я., Сенин В.Г., Люль А.Ю. 2013б. Химический состав металла и троилита в углистом хондрите Ефремовка CV3. Материалы 14-ой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва. С. 249-252.
- Скрипник А.Я., Сенин В.Г., Люль А.Ю. 2014. Сравнительная характеристика химического состава металла хондрита Ефремовка CV3 и палласитов группы Eagle Station. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 1. С. 109-113.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/01/Skripnik_rus.pdf
- Фисенко А.В., Люль А.Ю., Семенова Л.Ф., Гужова А.В., Лаврухина А.К. 1989. Исследование индивидуальных металлических частиц хондрита Ефремовка. *Метеоритика*. Вып. 48. С. 63-69.
- Di Valentin T. and Zolensky M. 1999. Iron-nickel sulfides in carbonaceous chondrite matrix and chondrule rims. *Lunar Planet. Sci. XXIX*. #1403. pdf.
- Donnelly C. and Brearley A.J. 2007. Minor and trace elements in sulfides in reduced and oxidized CV3 carbonaceous chondrites: potential recorders of nebular and parent body processes. *Lunar Planet. Sci. XXXVIII*. #1959. pdf.
- Goldstein J.I., Scott E.R.D., Chabot N.L. 2009. Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Chemie der Erde*. V. 69. P. 293-325.
- Harries D. and Langenhorst F. 2013. The nanoscale mineralogy of Fe,Ni sulfides in pristine and metamorphosed CM and CM/CI-like chondrites: Tapping a petrogenetic record. *Meteoritics & Planetary Science*. V. 48. No. 5. P. 879–903. doi: 10.1111/maps.12089
- Kaito C. and Nagata T. 1991. Iron-sulfide grains in carbonaceous chondrite and experimental demonstration of formation of iron-sulfide grains with Fe-S coalescence technique. Papers present. to the Sixteenth Symp. on Antarct. Meteorites. P. 60-1 - 60-4.
- Lauretta D.S., Lodders K., Fegley B., Jr. 1998. Kamacite sulfurization in the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*. V. 33. P. 821–833.
- Novikov G. V., Egorov V.K., Popov V.I., Sipavina L.VN. 1977. Kinetics and mechanism of transformations in iron-rich pyrrhotites and in troilite-pyrrhotite metastable assemblages. *Phys. Chem. Minerals*. V. 1. P. 1-14.
- Shibata Y. and Matsueda H. 1994. Chemical composition of Fe-Ni metal and phosphate minerals in Yamato-82094 carbonaceous chondrite. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, 7, P. 110-124.

- Wetteland C. and Brearley A. J. 2002. Petrographic studies of sulfide assemblages in the Allende CV3 carbonaceous chondrite. *Lunar Planet. Sci. XXXIII*. #1837. pdf.
- Zanda B., Bourot-Denise M., Perron C., Hewins R.H. 1994. Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites. *Science*. V. 265. P. 1846-1849.

On the troilite chemical composition of the Efremovka CV3 carbonaceous chondrite

A.Ya. Skripnik, A.Yu. Lyul, V.G. Senin

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The Vigarano carbonaceous chondrites are the more complex group than many other meteorites. The Efremovka CV3.2 chondrite is the most reduced member of the CVred group and contains a lot of metal. Two Efremovka metal particles (of 0.85x0.7 and 1.2x0.8 mm) studied include numerous troilite grains (sized from a micron up to a few hundreds microns). The particles have a concentric-zoned texture due to presence of the taenite and small troilite grain association in an inner part and the kamasite and large troilite grain association in an edge part. A complex zoned corroded rim (thick of 10-40 microns) observes on one of these particles. It consists of four layers such as high-Fe aqueous phases enriched P, Ca, Si and Al, withlockite, sulfide, and thin grain chromite.

The results of the troilite chemical composition determined by electron microprobe analyzes are present in this paper. Troilite is stoichiometric and has low concentrations of minor elements Ni, Cr, Cu and Si. Pyrrhotite and pentlandite where not found. It was revealed that average troilite compositions show the clear variations according there textural occurrences, where Ni content decreases and Cr and Cu contents increase in the edge of metal particles. Troilite composition with low Ni and Cr contents and more high contents of Cu and Si observes in the corroded rim. It may believe these preserved peculiarities of the troilite composition argue of the processes in the solar nebula but not in the parent bodies.

Keywords: troilite, chemical composition, meteorite, Efremovka CV3 chondrite.

Сведения об авторах

Скрипник Анна Яковлевна, без степени, науч. сотр., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, тел.: 8-495-939-02-05, skripnik@geokhi.ru

Люль Аквилина Юльяновна, без степени, науч. сотр., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, тел.: 8-496-52-21988, ajull@mail.ru

Сенин Валерий Георгиевич, к.х.н., ст. науч. сотр., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, тел.: 8-495-939-70-14, valsenin@mail.ru

УДК 539.172.3: 523.681

Наноминералогия криптокристаллических космических сферул

Н.Р. Хисина¹, Д.Д. Бадюков¹, Р. Вирт²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Геологический Центр Потсдам, Германия

Аннотация. Методами SEM и TEM исследованы силикатные космические сферулы с криптокристаллической микроструктурой. В сферулах выявлена неизвестная ранее текстура типа «каменной кладки», образованная пространственно упорядоченными нанокристаллами оливина в высококремнеземистом стекле. Стекло содержит множественные наноглобулы SiO₂, появление которых обусловлено жидкостной несмесимостью в системе Px-SiO₂. Идентифицированы наноразмерные фазы (хромит, шрейберзит, троилит). Обсуждаются условия образования сферул, их минералогические прекурсоры, а также возможность соотнесения сферул с веществом хондр ПА в обыкновенных хондритах.

Ключевые слова: микрометеориты, космические сферулы, хондриты, микроструктура, просвечивающая электронная микроскопия, плавление, наноминералогия.

Введение. Согласно общепринятому представлению, космические сферулы (КС), имеющие размеры в десятки-сотен микрометров, образуются в результате плавления микрометеороидов при их высокоскоростном вхождении в атмосферу Земли [Love & Brownlee, 1991]. Силикатные КС по типу микротекстуры разделяются на частично переплавленные (PM), порфиоровые (PO), колосниковые (BO), криптокристаллические (CC) и стеклянные (GS). В ряду PMM – GS возрастают температуры ударного нагрева. Область валовых составов большинства силикатных сферул на диаграмме тройной системы Mg – Fe – Si образует отчетливый тренд составов, характеризующийся типичным для хондритов «солнечным» отношением Mg/Si ≈ 1.

Одной из основных задач при интерпретации данных вещественного состава КС является решение вопроса о том, насколько особенности и вариации химического состава сферул отражают химию их твердых прекурсоров (микрометеороидов), и насколько вариации состава могут свидетельствовать об изменениях вещественного состава твердых прекурсоров в результате их плавления в земной атмосфере. В ряде случаев химическое преобразование прекурсора при плавлении в результате высокоскоростного пролета микрометеороида через атмосферу Земли может сопровождаться процессом испарения газов (CO, CH₄, CO₂, H₂O и т.п.), летучих (P, S, Na, Mn и т.д.) и главных (Fe, Ni, Mg, Si и т.д.) элементов, а также окислительно-восстановительными реакциями с изменением валентности железа [Brownlee et al., 1997; Taylor et al., 2005; Cordier et al., 2011].

Сферулы с колосниковой микроструктурой по изотопному составу кислорода и характеристикам валового состава преимущественно соотносятся с углистыми хондритами [Taylor et al., 2005; Cordier et al., 2011]. Криптокристаллические сферулы, масштаб выделений оливина в которых находится за пределом разрешения метода SEM, наименее изучены, как в отношении текстурных особенностей и локального химического состава, так и в отношении изотопного состава кислорода. В статье изложены результаты изучения методами сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии трех CC космических сферул хондритового состава (Mg/Si ≈ 1) из двух коллекций, собранных на ледниках Новой Земли [Badyukov et al., 2003] и в районе Тунгусского события [Бадюков и др., 2011].

Результаты. Криптокристаллические сферулы bn3-3-40, NZ8-bn4-25,9 (Новоземельская коллекция) и сферула ТЗ-2 (Тунгусская коллекция) имеют форму эллипсоидов размером 100 – 300 мкм (рис. 1). На уровне электронооптических увеличений в сферулах выявляется текстура, образованная эквиразмерными кристаллами оливина Fo76 - Fo75, упорядоченно расположенными в стекле (рис. 2).

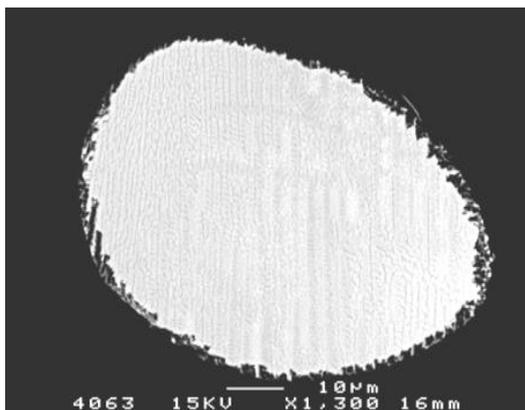


Рис. 1. BSE-SEM изображение полированного среза криптокристаллической сферулы bn3-3-40.

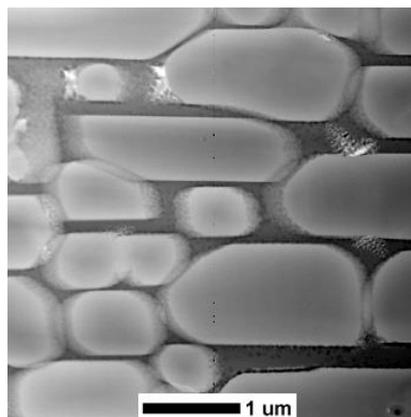


Рис. 2. Текстура типа «каменной кладки» в криптокристаллических сферулах, сферула NZ8-bn4-25.9. TEM изображение.

В стекле наблюдаются многочисленные глобулы SiO_2 размером порядка 100 нм, которые густо декорируют кристаллы оливина, создавая эффект корродированных граней (рис. 4). Наряду с глобулами SiO_2 в стекле встречаются дендритовидные выделения хромита. Кристаллы оливина характеризуются удлинением вдоль [010] и ориентированы вдоль [010] субпараллельно друг другу, образуя ряды, создающие в стекле текстуру типа «каменной кладки». Размер кристаллов составляет $\sim 500 \times 1500$ нм в сферуле T3-2; $\sim 900 \times 2000$ нм в сферуле NZ8-bn4-25,9 и $\sim 700 \times 4500$ нм в сферуле bn3-3-40. Объемная доля оливина в сферулах $\approx 70\%$. Интерстициальное стекло, выполняющее промежутки между кристаллами оливина, имеет пироксен-плагноклазовый состав с высоким содержанием SiO_2 (Рис. 3).

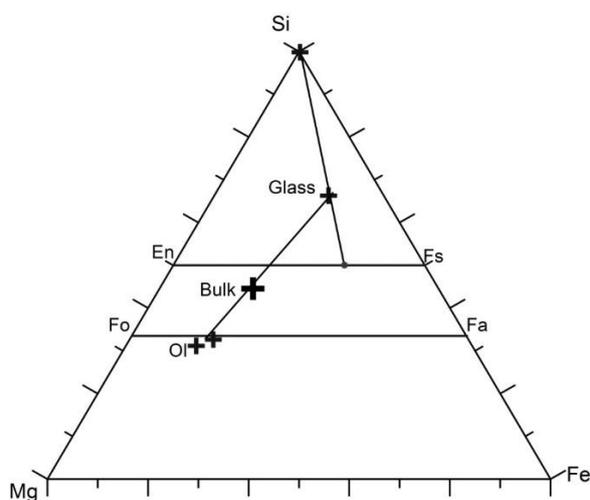


Рис. 3. Химические составы (ат.) оливина (Ol), стекла (glass) и валовый химический состав (bulk) сферулы bn3-3-40.

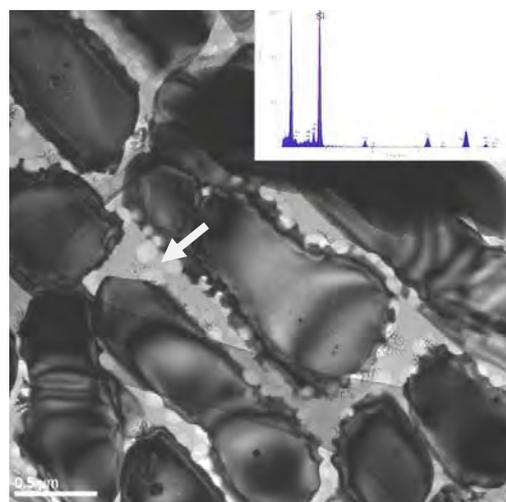


Рис. 4. Наноглобулы SiO_2 на границе оливина и пироксен - плагноклазового стекла (серое, одна глобула маркирована стрелкой) в сферуле bn3-3-40. TEM изображение.

На поверхности сферулы T3-2 находится каплевидное металлическое включение камасита $\text{Fe}_{0.894}\text{Ni}_{0.103}$, имеющее форму неполной сферы диаметром около 60 мкм (рис. 5). BSE изображения шлифа, полученные в сканирующем электронном микроскопе, демонстрируют присутствие в камасите включений овоидной формы размером около 3 мкм (рис. 6). Вещество овоидных включений содержит Fe, Ni, S и P.

Исследование методом TEM выявило сложную картину химической нанонеоднородности овоидных включений, которые состоят из сферического ядра (0.75 мкм в диаметре),

содержащего Fe, Ni и S, и оболочки, содержащей Fe, Ni и P (рис. 6). Сульфидные ядра включений образованы практически эквимольной смесью троилита FeS и Fe-Ni сплава, соответствующего по составу тэниту $Fe_{0.81}Ni_{0.19}$. Фосфидная оболочка включения образована смесью наноразмерных фаз шрейберзита $(Fe,Ni)_3P$ и Fe-Ni сплава.

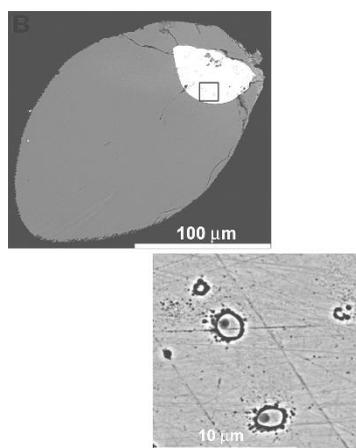


Рис. 5. FeNi металл в сферуле Т3-2(белое). Увеличенная область металла (прямоугольник на верхнем снимке) с Fe-Ni-S-P глобулами показана внизу.

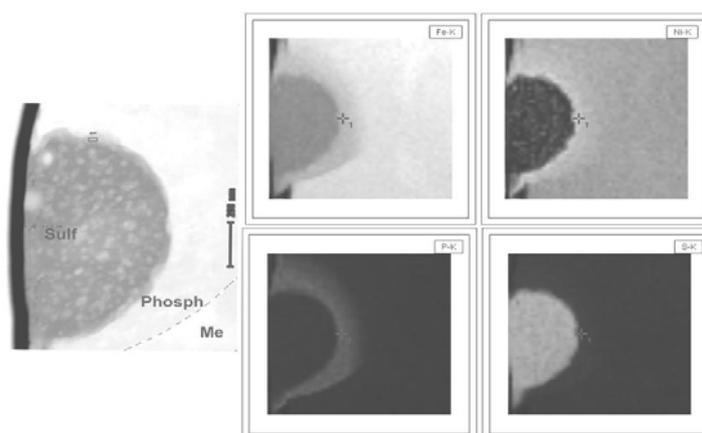


Рис. 6. Глобулярное Fe-Ni-S-P включение в FeNi металле (сферула Т3-2, рис.5). Общий вид (слева) и элементное картирование глобулы методом ТЕМ (справа). Ядро включения образовано смесью троилита FeS и FeNi металла, оболочка – смесью шрейберзита $(Fe,Ni)_3P$ и FeNi металла.

Обсуждение и выводы. Представленные данные свидетельствуют о высокой степени неравновесности процесса кристаллизации силикатного расплава. На это указывает отсутствие пироксена в продуктах кристаллизации; высококремнеземистый состав стекла $(Si/(Mg+Fe)) > 1$ и наличие в стекле множественных наноглобул SiO_2 ; высокая доля оливина ($\approx 70\%$) относительно стекла при нормативном мол. отношении $Ol/Px = 0.4 - 0.5$ и высокий коэффициент разделения $Mg(\text{оливин})/Mg(\text{стекло})$. Эти черты обусловлены большими скоростями остывания капель ударного расплава при пролете в атмосфере Земли. Валовый состав сферулы находится в поле стабильности фазовой ассоциации оливин + пироксен (рис. 3). Диаграмма плавкости системы $Mg_2SiO_4 - SiO_2$ характеризуется точками перитектики и эвтектики, и плавление пироксена протекает инконгруэнтно в соответствии с перитектической реакцией $\text{пироксен} = \text{оливин} + SiO_2$. Образование наблюдаемого в сферулах высококремнеземистого стекла с отношением $Si/(Mg+Fe) > 1$ (рис. 3) объясняется последующей жесткой закалкой капли расплава. В условиях быстрых скоростей остывания перитектическая реакция заторможена, и при затвердевании оливин-пироксенового расплава кристаллизуется избыточный высокомагнезиальный оливин с образованием высококремнеземистого низкомагнезиального стекла эвтектического состава: $(Ol + SiO_2)_{\text{расплав}} = Ol_{\text{кристалл}} + (SiO_2 + Px)_{\text{стекло}}$. Явление закалки объясняет наблюдаемые объемные соотношения между оливином и стеклом, которые формально означают, что оливин продолжал кристаллизоваться в поле стабильности пироксена: $aOl + bPx \rightarrow \text{плавление} \rightarrow [(a + b)Ol + bSiO_2]_{\text{расплав}} \rightarrow \text{затвердевание} \rightarrow [(a + x)Ol]_{\text{кристалл}} + [(b - 2x)Px + xSiO_2]_{\text{стекло}}$. Наблюдаемые в стекле наноглобулы SiO_2 (рис. 4) представляют собой наноликвационные образования, происхождение которых обусловлено известным явлением жидкостной несмесимости в системе $Px-SiO_2$ при 1 атм. [Chen, Presnall, 1975]. При кристаллизации оливина в условиях отсутствия его реакции с расплавом, состав последнего попадает в область жидкостной несмесимости с его расслоением на почти чистый расплав SiO_2 и расплав, богатый MgO и FeO.

Наличие троилит-шрейберзитовых глобул в капле FeNi металла сферулы Т3-2 (рис. 6) исключает происхождение FeNi за счет восстановления Fe^{2+} и Ni^{2+} , изначально присутствующих в силикатном веществе сферул, и позволяет тем самым аргументировать истинное, т.е. космическое, происхождение FeNi капель в СС космических сферулах.

Шрейберзит $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ и троилит FeS являются типичными космическими минералами, встречаемыми в виде включений в FeNi металле железных метеоритов, но они не могут быть образованы в форме включений в металле при восстановлении находящихся в силикатном расплаве оксидов железа и никеля. Дополнительным аргументом против образования FeNi в результате реакций восстановления служит наличие хромита в стекле сферул. Восстановление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ и $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ возможно при $\log f\text{O}_2 \leq \text{IW}$, тогда как нахождение Cr^{3+} в расплаве соответствует фугитивности кислорода в интервале значений $\text{IW} + 5 > \log f\text{O}_2 > \text{IW}$ [Berry et al., 2004]. Очевидно, что восстановление оксидов железа и никеля с переходом их в металлическое состояние не могло иметь место при образовании криптокристаллических сферул.

Троилит-шрейберзитовые глобулы свидетельствуют также об отсутствии испарения S и P в процессе ударного плавления прекурсора, что позволяет предположить и отсутствие испарения среднелетучих (Fe, Si, Mg) в результате плавления микрометеороидов. Можно считать, таким образом, что валовые составы криптокристаллических сферул соответствуют не испытавшим химических изменений при пролете через атмосферу Земли оливин-пироксеновым минералогическим прекурсорам. Точки валовых составов криптокристаллических сферул находятся за пределами области составов углистых хондритов, но полностью соотносятся с областью валовых составов хондр типа IIА [Hewins et al., 2012] в обычных хондритах.

Литература

- Бадюков Д.Д., Иванов А.В., Райтала Й., Хисина Н.Р. 2011. Сферические микрочастицы из района Тунгусского события: может ли их источником быть Тунгусское космическое тело? *Геохимия*, № 7, 675-689
- Badjukov D. D.; Raitala J. 2003. Micrometeorites from the northern ice cap of the Novaya Zemlya archipelago, Russia: The first occurrence. *Meteorit. Planet. Sci.*, V. 38, 329-340.
- Berry A.J., O'Neill H.St. 2004. A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses. *Amer. Mineral.*, V. 89, 790-798
- Brownlee D.E., Bates B., Schram L. 1997. The elemental composition of stony cosmic spherules. *Meteorit. Planet. Sci.*, V. 32, 157-175
- Chen C.-H., Presnall D.C. 1975. The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2$ at pressures up to 25 kilobars. *Amer. Mineral.*, V. 60, 398-406
- Cordier C., Folco L., Suavet C., Sonzogni C., Rochette P. 2011. Major, trace element and oxygen isotope study of glass cosmic spherules of chondrite composition: the record of their source material and atmospheric entry heating. *Geohim. et Cosmochim. Acta*, V. 75, 5203-5218
- Hewins R.H., Zanda B., Bendersky C. 2012. Evaporation and recondensation of sodium in Semarcona Type II chondrules. *Geohim. et Cosmochim. Acta*, V. 78, 1-17
- Love S.G., Brownlee D.E. 1991. Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere. *Icarus*, V. 89, 26-43
- Taylor S., Alexander C.M.O., Delaney J.S., Ma P., Herzog G.F., Engrand C. 2005. Isotopic fractionation of iron, potassium, and oxygen in stony cosmic spherules: implications for heating histories and sources. *Geohim. et Cosmochim. Acta*, V. 69, 2647-2662
- Taylor S., Brownlee D.E. 1991. Cosmic spherules in the geologic record. *Meteoritics*, V. 26, 203-211

Nanomineralogy of cryptocrystalline cosmic spherules

N.R. Khisina¹, D.D. Badyukov¹, R. Wirth²

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

²*GeoForschungZentrum Potsdam, Germany*

Abstract. Silicate cosmic spherules with cryptocrystalline textures were studied using SEM and TEM techniques. The new recognized “stone masonry” texture of the spherules is characterized by space-arranged olivine crystals in a silica-rich glassy matrix. The glassy matrix contains numerous SiO₂ nanoglobules that precipitation were caused by the liquid immiscibility observed in the Px-SiO₂ system. Also nano-sized crystals of chromite, schreibersite, and troilite were found. We discuss conditions of spherule formation, their possible mineralogical precursors as well as a link of the spherules with IIA type of chondrules of ordinary chondrites.

Keywords: micrometeorites, cosmic spherules, chondrites, microtexture, transmission electron microscopy, melting, nanomineralogy.

Сведения об авторах

Хисина Наталия Рафаиловна, доктор геол.-мин. наук, вед. науч. сотр., ГЕОХИ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 19, тел. 8 495 939 7053, khisina@geokhi.ru

Бадюков Дмитрий Дмитриевич, канд. геол.-мин. наук, ст. науч. сотр., ГЕОХИ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 19, 8 495 939 7053, badyukov@geokhi.ru

Вирт Рихард, PhD, GeoForschungZentrum Potsdam, 14473 Potsdam, Germany

УДК 550.426:552.63+549.731

Термодинамика тугоплавких минералов, входящих в состав Са-Аl включений

С. И. Шорников

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

Аннотация. В рамках полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, рассчитаны термодинамические свойства корунда, гибонита, гроссита и дмитрийивановита в области температур 1600–2500 К. Обнаруженные термодинамические закономерности обсуждены с точки зрения диаграммы состояния системы СаО–Аl₂O₃.

Ключевые слова: термодинамические свойства минералов, Са-Аl включения хондритов.

Формирование вещества Са-Аl включений хондритов (САI) представляет определённый интерес, поскольку САI являются самыми ранними объектами Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками. Большое значение в истории метеоритики и изучения САI имеет физико-химическая модель Гроссмана о конденсационном происхождении вещества САI [Grossman, 1972]. Согласно модели Гроссмана вещество САI образовалось в процессе последовательной конденсации при охлаждении газа Солнечного состава, что может быть термодинамически описано с помощью данных об общем давлении пара над минералами, формирующими состав САI. Как следует из рис. 1, минералы, составляющие основу САI можно разделить условно на 3 группы: труднолетучие (или тугоплавкие) – корунд, гибонит, гроссит, дмитрийивановит и перовскит; среднелетучие – шпинель, геленит, форстерит и энстатит; легколетучие – диопсид, акерманит, анортит и гроссуляр [Шорников, 2014a]. Наблюдаемые различия в валовых составах САI могут быть связаны с соотношением летучести образующих минералов.

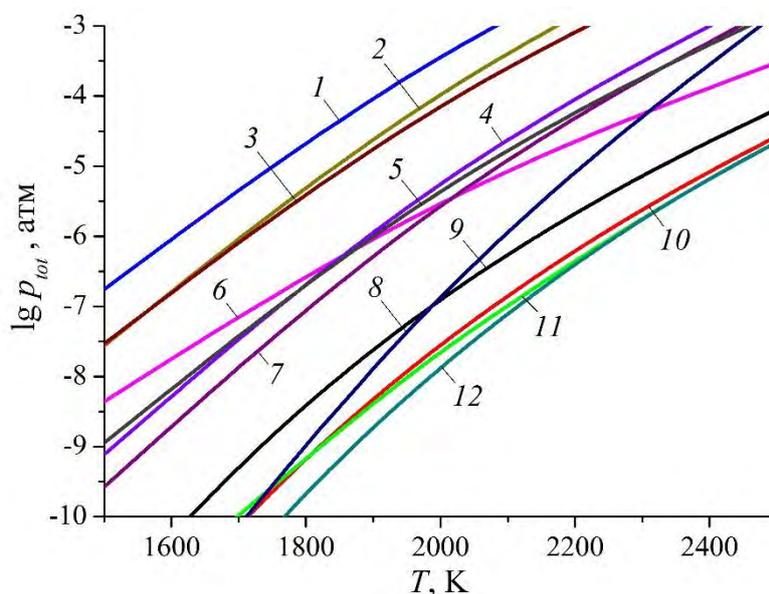


Рис. 1. Общее давление пара над минералами САI [Шорников, 2014a]:

1 – CaAl₂Si₂O₈, 2 – Ca₃Al₂Si₃O₁₂, 3 – CaMgSi₂O₆, 4 – MgSiO₃, 5 – Mg₂SiO₄,
6 – Ca₂Al₂SiO₇, 7 – MgAl₂O₄, 8 – CaTiO₃, 9 – CaAl₂O₄, 10 – CaAl₄O₇, 11 – CaAl₆O₁₉, 12 – Al₂O₃.

Цель работы заключалась в рассмотрении термодинамических свойств – активностей оксидов и температурных зависимостей парциальных давлений компонентов и состава газовой фазы над корундом Al₂O₃, гибонитом CaAl₁₂O₁₉, гросситом CaAl₄O₇ и дмитрийивановитом

CaAl_2O_4 (как наиболее тугоплавких минералов, входящих в состав CAI) в области температур 1600–2500 К для выяснения влияния температуры на формирование вещества CAI. Как следует из диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, представленной на рис. 2, температуры плавления (или разложения) этих минералов превышают 1800 К.

Термодинамическая информация была получена в рамках модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов [Шорников, 2014б]. Исходными данными для расчёта являлись экспериментальные результаты, найденные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Шорников и др., 1997а; Шорников и др., 1997б].

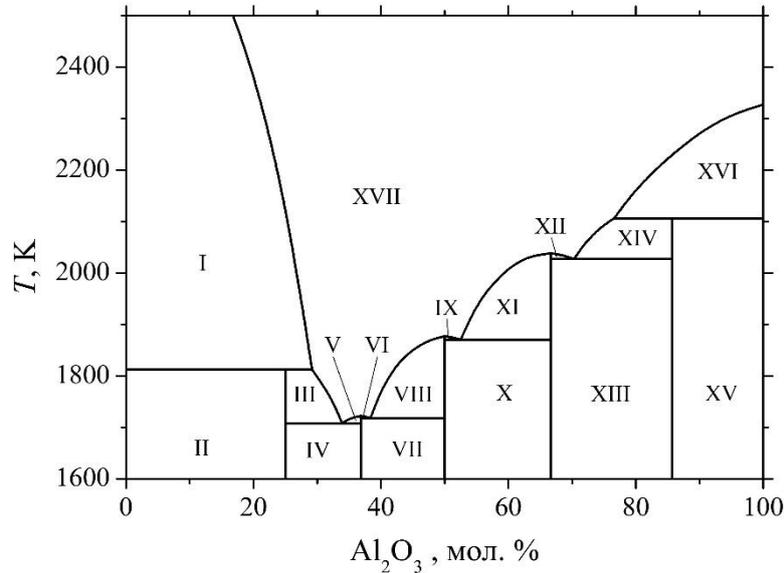


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [Торопов и др., 1969].

Обозначения: I – CaO + жидкость; II – CaO + $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; III – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ + жидкость; IV – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ + $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; V и VI – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ + жидкость; VII – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ + CaAl_2O_4 ; VIII и IX – CaAl_2O_4 + жидкость; X – CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7 ; XI и XII – CaAl_4O_7 + жидкость; XIII – CaAl_4O_7 + $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$; XIV – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ + жидкость; XV – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ + Al_2O_3 ; XVI – Al_2O_3 + жидкость; XVII – жидкость.

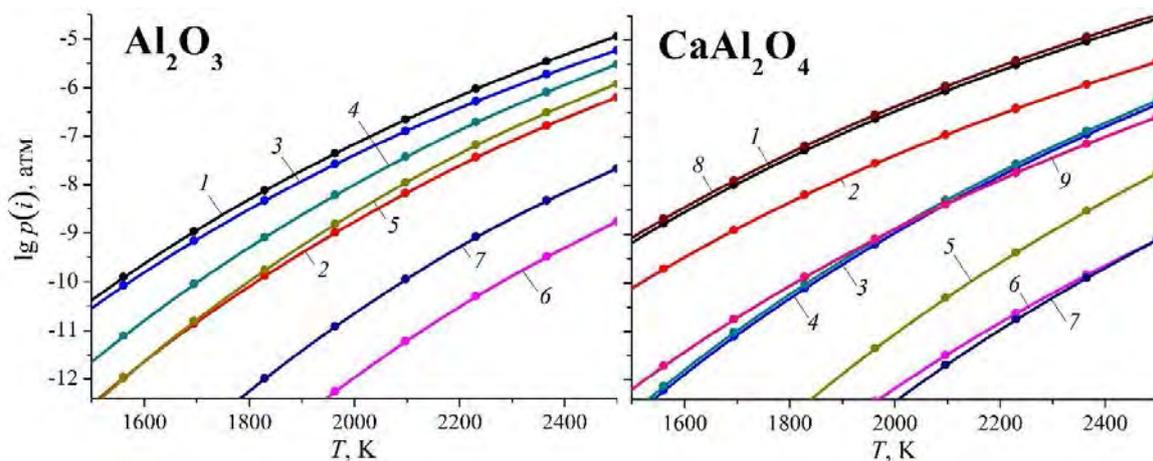


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений основных компонентов газовой фазы над корундом и дмитрийивановитом:

1 – O, 2 – O_2 , 3 – Al, 4 – AlO, 5 – Al_2O , 6 – AlO_2 , 7 – Al_2O_2 , 8 – Ca, 9 – CaO (соответствующие линии изображены одинаковым цветом).

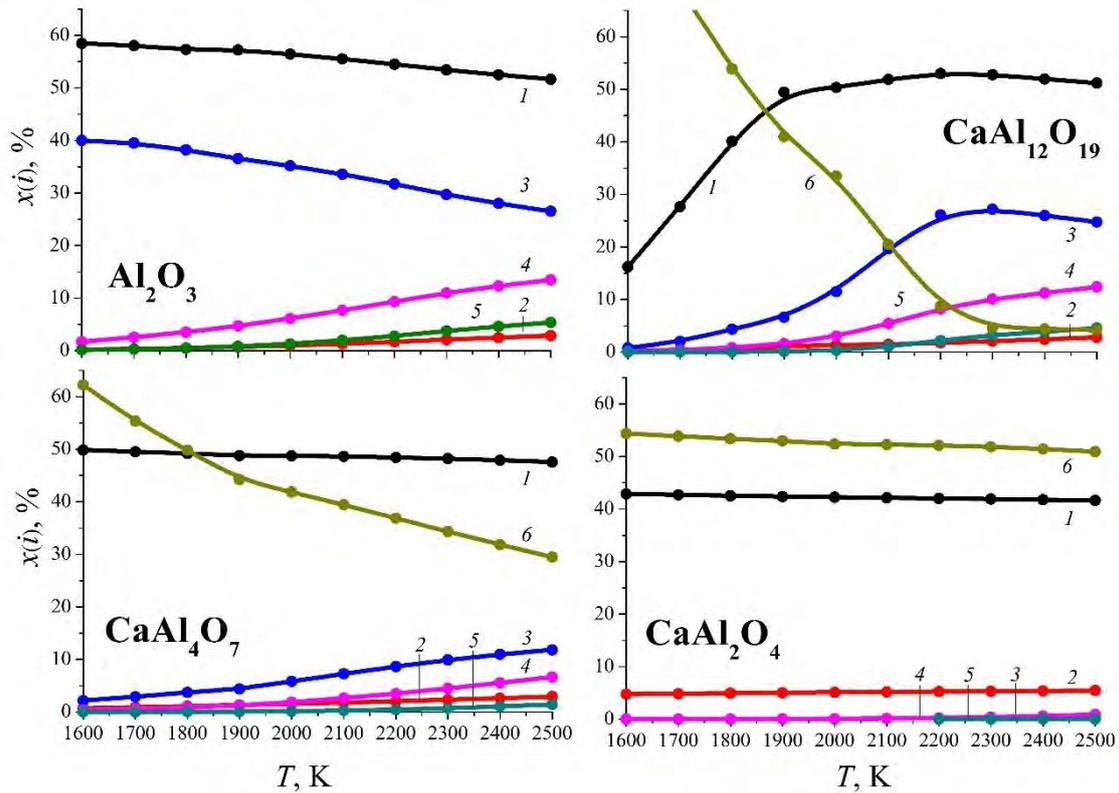


Рис. 4. Температурные зависимости состава пара над корундом, гибонитом, гросситом и дмитрийивановитом: 1 – O, 2 – O₂, 3 – Al, 4 – AlO, 5 – Al₂O, 6 – Ca (соответствующие линии изображены одинаковым цветом).

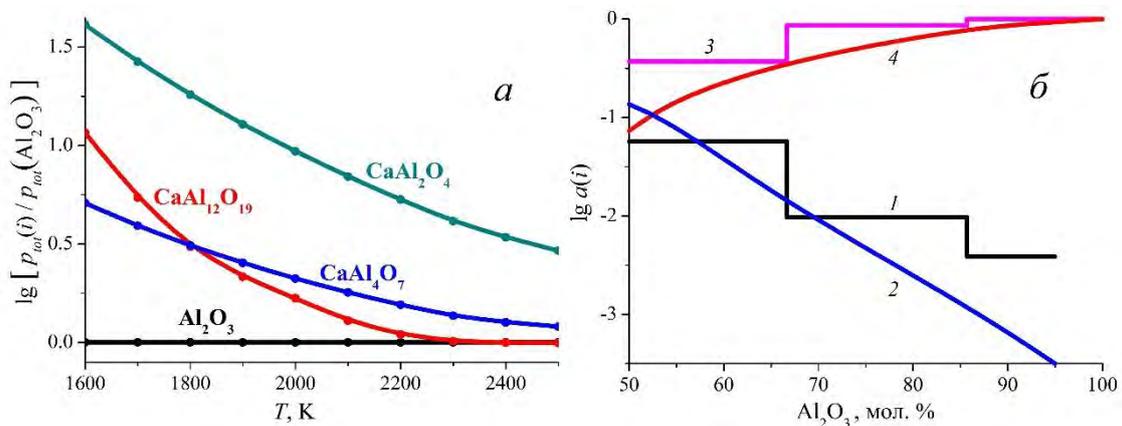


Рис. 5. Температурная зависимость соотношения общего давления пара над гибонитом, гросситом и дмитрийивановитом к таковому для корунда (а) и активности CaO (1, 2) и Al₂O₃ (3, 4) в системе CaO–Al₂O₃ в кристаллическом и жидком состоянии (при температурах 1800 (1, 3) и 2400 (2, 4) К, соответственно) (б).

Как следует из рис. 3, полученные термодинамические данные о корунде, гибоните, гроссите и дмитрийивановите, входящих в состав CaI, показывают, что температурные зависимости общего давления пара над этими минералами близки (в пределах порядка). Вместе с тем, температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы и состава пара над этими минералами значительно различаются (рис. 3 и 4). Можно также заметить значительное уменьшение содержания паров Ca в газовой фазе над гибонитом с ростом температуры, а в области высоких температур (2300–2500 К) близость состава пара над корундом и гибонитом (рис. 4).

Сопоставление величин общего давления пара над рассматриваемыми тугоплавкими минералами, входящими в состав САI (рис. 5а), позволяет оценить последовательность конденсации рассматриваемых минералов в зависимости от температуры. На рис. 5а можно также заметить резкое падение общего давления пара над гибонитом относительно такового над гросситом. Поскольку общее давление пара над минералом представляет собой сумму парциальных давлений компонентов газовой фазы, величины которых определяются значениями активностей оксидов $a(i)$, образующих минерал, рассмотрим как изменяются величины $a(\text{CaO})$ и $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в зависимости от температуры.

Можно заметить, что значения $a(\text{CaO})$ и $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в кристаллических фазах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют характерные перегибы на границах фаз согласно диаграмме состояния системы (рис. 2) и меньше таковых, относящихся к жидкой фазе, во всём рассматриваемом интервале концентраций (рис. 5б; линии 1 и 2 и линии 3 и 4, соответственно). Особенно заметно это различие для $a(\text{CaO})$ в области гибонита. Поэтому, на наш взгляд, отмеченная на рис. 5а особенность температурной зависимости общего давления пара над гибонитом обусловлена изменением величин активностей оксидов $a(i)$ в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при переходе из кристаллического в жидкое состояние (рис. 5б).

Таким образом, в рамках разработанной полуэмпирической модели, базирующейся на теории идеальных ассоциированных растворов, проведены расчеты термодинамических свойств минералов – корунда Al_2O_3 , гибонита $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, гроссита CaAl_4O_7 и дмитрийивановита CaAl_2O_4 в интервале температур 1600–2500 К. Рассмотрены температурные зависимости изменения парциальных давлений компонентов газовой фазы и состава газовой фазы над этими минералами. Обнаруженные термодинамические закономерности обсуждены с точки зрения диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 22 Президиума РАН.

Литература

- Торопов, Н. А., В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева 1969. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 822 с.
- Шорников, С. И., В. Л. Столярова, М. М. Шульц 1997а. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Журн. физ. химии*, т. 71, № 1, сс. 23–27.
- Шорников, С. И., В. Л. Столярова, М. М. Шульц 1997б. Термодинамические свойства и оценка энтальпий плавления соединений в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Журн. физ. химии*, т. 71, № 1, сс. 28–32.
- Шорников, С. И. 2014а. Термодинамическое исследование летучести соединений, встречающихся в $\text{Ca}-\text{Al}$ -включениях. *Эксперимент. геохимия*, т. 2, № 1, сс. 123–126.
- Шорников, С. И. 2014б. Термодинамические свойства натриевосиликатных расплавов. *Эксперимент. геохимия*, т. 2, № 4, сс. 404–408.
- Grossman, L. 1972. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 36, no. 5, pp. 597–619.

Thermodynamics of Ca-Al Inclusion's refractory minerals

S.I. Shornikov

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. Within the framework of the semi-empirical model based on the ideal associated solution theory, the thermodynamic properties of corundum, hibonite, grossite and dmitryivanovite were calculated in the temperature region 1600–2500 K. The observed thermodynamic rules were discussed in the view of phase relations in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system.

Keywords: thermodynamic properties of minerals, Ca-Al Inclusions in chondrites.

Сведения об авторе

Шорников Сергей Иванович; канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН; 119991, ГСП–1, Москва В–334, ул. Косыгина, 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.

УДК 523 (470.41)

Геолого-минералогические предпосылки импактного происхождения озера Рабига Куль, Республика Татарстан

В.А. Цельмович¹, Р.Х. Сунгатуллин², Р.А. Вафин

¹Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли, г. Борок Ярославской обл.

²Казанский федеральный университет, г. Казань

Аннотация. Приведены геологические и минералогические доказательства импактного происхождения котловины озера Рабига Куль на границе позднего плейстоцена – голоцена. Обнаружены частицы минералов – кандидатов на индикаторы космического вещества и продуктов воздействия импакта: самородные железо, никель, медь, цинк, вольфрам, алюминий, интерметаллиды, частицы с оплавленной коркой, магнетитовые микросферы.

Ключевые слова: озеро, кратер, импактный, позднечетвертичный, самородные металлы, интерметаллиды, оплавленные частицы, Рабига Куль.

Многие озера позднечетвертичного возраста в северной части Восточно-Европейской платформы имеют ледниковое, карстовое или импактное происхождения. Обычно считают изометричную форму озер, наличие кольцевого вала и специфического метеоритного вещества свидетельством их импактного генезиса. К подобным объектам, например, можно отнести озера Светлояр в Нижегородской области, Смердячье, Красное и Данилище в Московской области, Каали в Эстонии [Енгальчев, 2009б, Жидков и др., 2009, Раукас, 1998, Raukas, 2000 и др.]. Импактные структуры позднечетвертичного (до 50 тыс. лет) возраста вызывают в последнее время повышенный интерес исследователей в геонауках как в России, так и за рубежом [Енгальчев, 2009 а,б, Wittke et al., 2013 и др.]. Существует предположение, что развитие современной человеческой цивилизации коррелирует с изменениями климата на Земле в данный период, которые, в свою очередь, могут быть связаны с последствиями падения космических тел и формированием периодов «импактных зим».

Импактные структуры в современном рельефе проявлены в виде относительно изометричных котловин, часто заполненных водой (озера). Одним из подобных объектов, возможно, является озеро Рабига Куль [Вафин, Никитин, 2014, Никитин, Вафин, 2013], расположенное на востоке Восточно-Европейской платформы в 100 км к югу от г. Казань в месте слияния крупнейших рек Европы – Волги и Камы. В 5 км восточнее озера расположен древний город Болгар, где в X веке был добровольно принят ислам. Болгар являлся местом торговли между Западом и Востоком, здесь в XI-XIII веках развивалось металлургическое производство. В 2014 г. ЮНЕСКО включил исторический памятник г. Болгар в список особо охраняемых объектов мирового наследия. В настоящее время это развитый сельскохозяйственный регион и крупный туристический центр.

Озеро Рабига Куль имеет бабочковидную форму (рис. 1) с небольшим валом высотой 0.6–1.2 м. В настоящее время диаметр озера составляет 125 м, его глубина – 2.5 м, площадь зеркала воды – 12 тыс. м². Диаметр кольцеобразного кратера по гребню вала составляет 510 м, глубина кратера (от гребня вала до дна) – около 30 м, площадь – 200 тыс. м². По соотношению диаметра и глубины кратера по кромке вала озеро Рабига Куль отвечает типичным импактным кратерам [Енгальчев, 2009б], что является аргументом в пользу отнесения исследуемой структуры к подобным объектам. Данный вывод находит подтверждение и в асимметричном строении озерной котловины (крутой южный склон и пологий – северный, рис. 2), что характерно для морфологии кольцевых валов других метеоритных кратеров.

Карстовое происхождение озера Рабига Куль исключается, т. к. оно расположено на левом берегу р. Волга, где, согласно закону Бэра-Бабинэ, развит комплекс четвертичных аллювиальных отложений (пески, суглинки, глины) мощностью 60-80 м. Отметим, что карстовые озера в Среднем Поволжье имеют более значительную глубину (первые десятки

метров) и приурочены исключительно к пермским карбонатно-сульфатным толщам, которые развиты на правобережье Волги. Ледниковая гипотеза образования изучаемого озера нами также не рассматривается, т. к. четвертичные оледенения не захватывали данную территорию.



Рис. 1. Вид озера Рабига Куль.

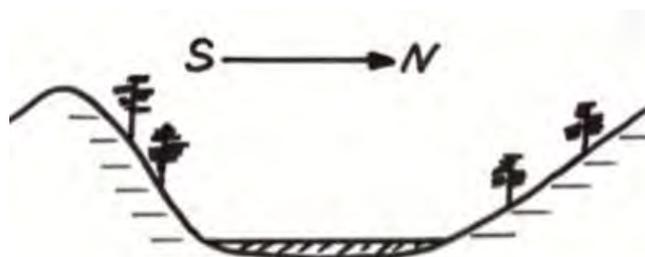


Рис. 2. Поперечный профиль озера Рабига Куль, по [Вафин, Никитин, 2014].

В период с 2007 по 2011 гг. из четвертичных отложений вблизи озера Рабига Куль отобраны пробы [Вафин, Никитин, 2014, Никитин, Вафин, 2013], в которых обнаружены объекты, напоминающие космическую пыль: магнетитовые микросферы, оплавленные частицы, хондры и т. п. Это позволило высказать предположение о метеоритном происхождении котловины озера Рабига Куль [Никитин, Вафин, 2013]. Однако отсутствие минералого-петрографических и геохимических доказательств и объектов для сравнения не позволило тогда развить данное предположение. В 2013 г. Р.А.Вафиным на бортах склона озера по всему периметру с глубины 10 см отобраны 18 проб (пробы РСХ 1-18). В образцах при помощи микрондового анализа обнаружен (рис. 3) большой набор самородных металлов (Fe, Ni, Zn, Cu, W, Al, рис.3а-е), а также интерметаллиды (FeCr, CuNiZn, CuFeAu и др.), углеродистые микросферы (рис. 3д). Последние могут свидетельствовать о восстановительной среде, характерной для космических объектов. Версия о том, что данные микрочастицы связаны с древним металлургическим производством маловероятна, т. к. проведенные авторами исследования частиц пыли из промзоны г. Магнитогорск показали наличие оксидных форм металлов [Цельмович и др., 2014].

Кроме интерметаллидов, в изученных образцах встречены другие объекты, характерные для импактных структур - микросферы магнетита и алюмосиликата; магнетитовый «космический» шарик; оплавленный титаномагнетит (рис. 4а). Обнаружены оплавленные зерна кварца, ильменита, хромшпинелидов, магнетита. Титаномагнетиты и ильмениты размером более 50 мкм встречаются в виде окатанных зерен (рис 4б, 4в). Встречены окатанные кварцевые зерна дынеобразной формы, свидетельствующие в пользу их переноса в водной среде в осадках. Найдены также объекты техногенного (?) происхождения (ильменит-титаномагнетитовые, железо-силикатные, алюминий-кремнистые микросферы), которые можно отнести к артефактам древнего металлургического производства чугуна.

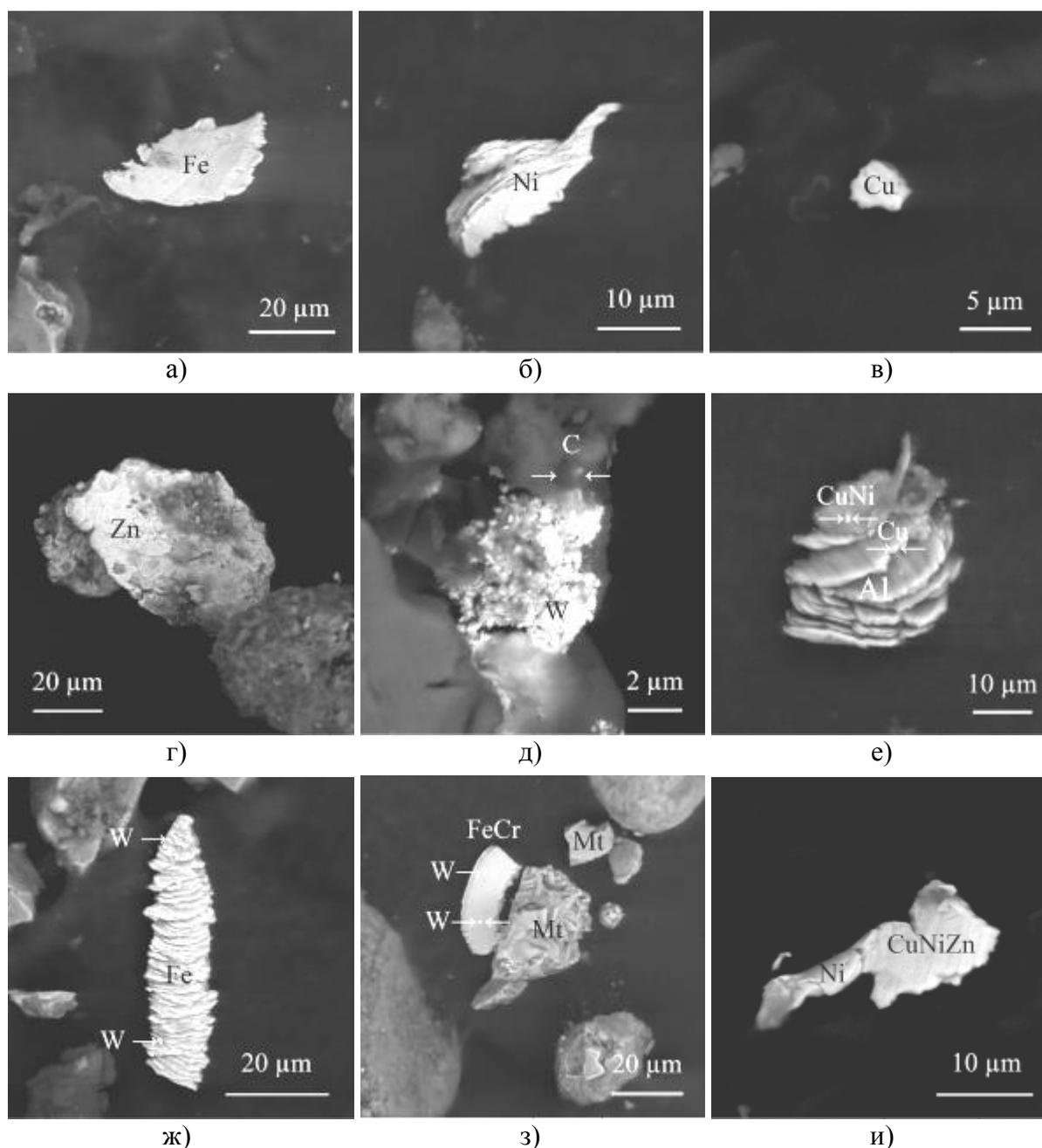


Рис. 3. Пластинчатые микрочастицы самородных металлов.

а) – самородное железо; б) - самородный никель; в) – самородная медь; г) – самородный цинк; д) – наночастицы самородного вольфрама, сверху – углеродистая микросфера; е) – самородный алюминий с включениями наночастиц меди и интерметаллида CuNi; ж) - чешуйчатое самородное железо с наночастицами вольфрама; з) - сплав FeCr с наночастицами вольфрама и оплавленный магнетит; и) - агломерат частиц – самородный никель и интерметаллид CuNiZn.

Таким образом, полученные результаты могут говорить об импактной природе котловины озера Рабига Куль. В пользу этого свидетельствуют изометричная форма озера, соотношение диаметра и глубины кратера, а также наличие космического вещества в четвертичных отложениях вокруг озера. Микронзондовые исследования позволили нам обнаружить магнетитовые микросферы, частицы с оплавленной коркой, самородные металлы (включая железо и никель), интерметаллиды, хондры.

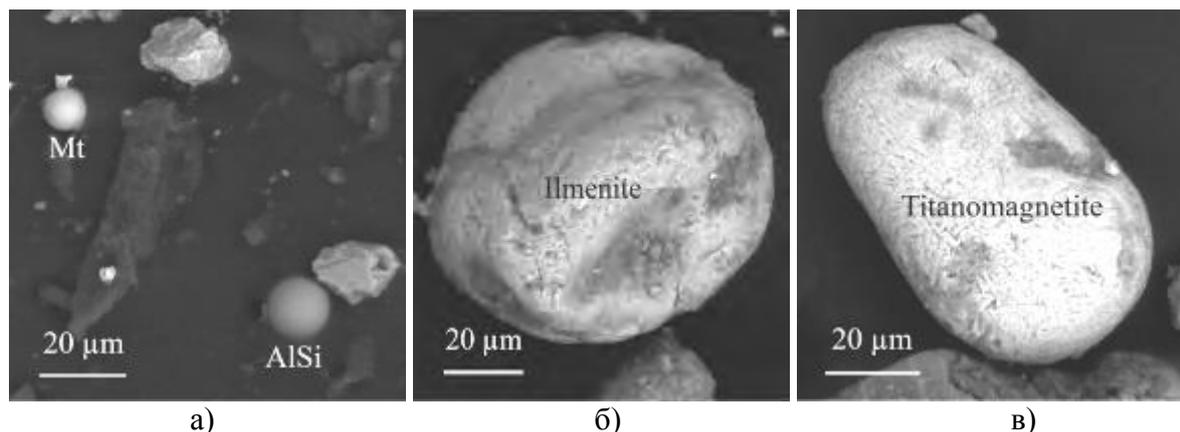


Рис. 4. Сфероидные микрочастицы.

а) – микросферы магнетита и алюмосиликата; б) – окатанный ильменит;
в) - окатанный титаномагнетит.

Анализ геологических и гидрологических данных позволяет авторам сделать предположение, что возраст кратерного озера Рабига Куль является позднеплейстоценовым-голоценовым, т.к. возраст озер гумидной зоны, преимущественно, оценивается в 10-15 тыс. лет. Подтверждением данного предположения является наличие аналогичных озерных котловин на Восточно-Европейской платформе [Енгальчев, 2009 а,б, Раукас, 1998, Каримова, 2012]. Как выяснилось в последнее время [Wittke et al., 2013 и др.], в Северной Америке и Европе на границе голоцена – позднего плейстоцена (около 12.8 тыс. лет назад) обнаружено большое количество магнетитовых микросферул, которые возможно связаны с космической бомбардировкой Земли. Поэтому обнаруженные в пределах озерной котловины Рабига Куль находки микрочастиц - индикаторов импактов расширяют область поисков небольших кратерных структур в позднечетвертичное время в европейской части России. В будущем подтвердить импактный генезис озера Рабига Куль помогут проходка скважин и площадные геофизические исследования: высокоточная гравиметрия, радарная съемка, тепловизионная томография [Каримова и др., 2011].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-05-00348а.

Литература

- Вафин Р.А., Никитин Д.В. 2009а. Тайны болгарского метеорита. *Казань: Терма*, 2014. 72 с.
- Енгальчев С.Ю. Метеоритный кратер на востоке Московской области. *Вестник СПбГУ. Сер. 7. Вып. 2. С. 3 - 11.*
- Енгальчев С.Ю. 2009б. «Светлояр» - новая импактная структура на территории Европейской России. *Разведка и охрана недр. № 8. С. 3 – 7.*
- Жидков М.П., Бронгулеев В.Вад., Макаренко А.Г. 2009. Котловины озер Красное и Данилище в Московской области: реликтовые криогенные формы или метеоритные кратеры? *Геоморфология. № 1. С. 26-34.*
- Каримова Л.К. Особенности строения импактного кратера Madona (Латвия) по данным тепловизионного зондирования. 2012. *Проблемы геологии и освоения недр: материалы XVI Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых.* - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. С. 381-383.
- Каримова Л.К., Каримов К.М., Соколов В.Н., Кокутин С.Н., Онегов В.Л. 2011. Тепловизионная томография при изучении импактных структур. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 9. С. 28-37.*
- Никитин Д.В., Вафин Р.А. 2013. Болгарский метеорит. *Казань. 62 с.*
- Раукас А.В. 1998. Прослеживание космогенных и импактитных шариков в целях региональной и глобальной корреляции. *Всероссийское совещание «Главнейшие итоги в изучении четвертичного периода и основные направления исследований в XXI веке, Санкт-Петербург, 14-19 сент. 1998: Тезисы докладов. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. С. 217.*

- Цельмович В.А., Гиндилис Л.М., Шевелев Г.Н. 2014. Анализ магнитной фракции в пылевой компоненте Челябинского метеорита. *Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всерос. науч. конференции. Челябинск: Агентство СРП Челябинской ОУНБ. С. 301-307.*
- Raukas A. 2000. Investigation of impact spherules a new promising method for the correlation of Quaternary deposits. *Quaternary International* V.68-71. P. 241-252.
- Wittke J.H., Weaver J.C., Bunch T.E. et al. 2013. Evidence for deposition of 10 million tonnes of impact spherules across four continents 12,800 y ago. *PNAS Early Edition*. P. 2088-2097. <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1301760110>.

Geological and mineralogical of preconditions of the impact origin Rabiga Kul lake, Republic of Tatarstan

V.A. Tselmovich¹, R.H Sungatullin², R.A.Vafin

¹*Borok Geophysical Observatory Shmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok,
Yaroslavl' Region*

²*Kazansky Federal University, Kazan'*

Abstract. Given the geological and mineralogical evidence of impact origin of the lake basin Rabiga Kul on the border of the Late Pleistocene - Holocene. Found particles of minerals - indicators of the candidates for cosmic matter and the products of impact effects: native iron, nickel, copper, zinc, tungsten, aluminum, intermetallic particles with the melted crust, magnetite microspheres.

Keywords: crater, impact, Late Quaternary, native metals, intermetallic compounds, fused particles, Lake Rabiga Kul

Сведения об авторах

Цельмович Владимир Анатольевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Геофизическая обсерватория «Борок» – филиал Учреждения Российской академии наук Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, 152742 Ярославская область, Некоузский район, п.Борок, д.56, кв.11, тел. +7 (48547) 24631, E-mail: tselm@mail.ru

Сунгатуллин Рафаэль Харисович, д.г.-м.н., доцент, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, 18, тел. +7 (843) 292-85-77, E-mail: Rafael.Sungatullin@kpfu.ru

Вафин Ринат Анварович, к.ф.-м.н., пенсионер

УДК 551.4:552.6

Внеземные минералы в породах Приладожья

В.П. Юрковец

Академия ДНК-генеалогии, Бостон, США

Аннотация. В дополнение к муассаниту шоковых микроструктур (Юрковец, 2014) в ходе полевого сезона 2014 года были найдены новые образцы, содержащие минералы внеземного происхождения. Муассанит двух политипов H6 и R15 обнаружен в образце кварц-серицитового сланца, отобранного в отложениях приладожского кама (проба № 146). В одном из образцов по данным рентгено-структурного анализа выявлены троилит и баррингерит (проба № 103). Образец имеет «аэродинамическую» форму и остатки корки плавления, разрушенной выветриванием. Плотность 2.98 г/куб. см, магнитный. С учётом данных силикатного и микронзондового анализов, а также оптического исследования, данный образец предварительно можно отнести к метеоритам группы HED.

Ключевые слова: Ладожская импактно-вулканическая структура, шоковые микроструктуры, метеоритный дождь, муассанит, баррингерит.

На семинаре ВЕСЭМПГ-2014 были представлены результаты изучения образцов аллогенной брекчии, коптогенного андезибазальта, образцов кембрийских и вендских песчаников с железистыми включениями импактной природы. В кварце этих пород (в том числе, в реликтовом кварце миндалинов коптогенного андезибазальта) были обнаружены классические признаки импактного метаморфизма – ударное расщепление, планарные элементы, изотропизация, выраженная мозаичным погасанием и кинк-бэндами, а также шоковые микроструктуры, которым была посвящена основная часть доклада [Юрковец, 2014]. Шоковые микроструктуры (ШМ) представляют собой концентрические зоны плавления и дробления в минералах поверхности образцов. Их центрами являются либо непрозрачные магнитные микросферулы, в этом случае чаще наблюдается только ударное плавление зёрен мишени внутри ШМ. Либо зоны дробления, окружённые зонами ударного плавления зёрен минерала мишени, в этом случае в центре таких микроструктур, как правило, обнаруживается высокобарический минерал муассанит тоже, как правило, в раздробленном виде.



Рис. 1. Следы метеоритного дождя в ледниковых отложениях приладожских камов.

Сезон 2014 г. принёс новые находки. Разработчики небольшого карьера в районе с. Шапки (приладожские камы) при заборе ПГС со дна озера вскрыли локальный островок ненарушенного горизонта средневалдайской толщи с массовыми следами метеоритного дождя. На рис. 1 видно, что метеоритные «капли» при ударе в плотные кристаллические породы (слева) не проникают в них так глубоко, как в рыхлые вендские и кембрийские (справа) песчаники [Юрковец, 2014], а всего лишь образуют железистые отметины на поверхности плотных пород. Тем не менее, на микроскопическом уровне в месте удара наблюдаются те же самые ударные признаки, что и в рыхлых песчаниках – дробление, инъекции рудной

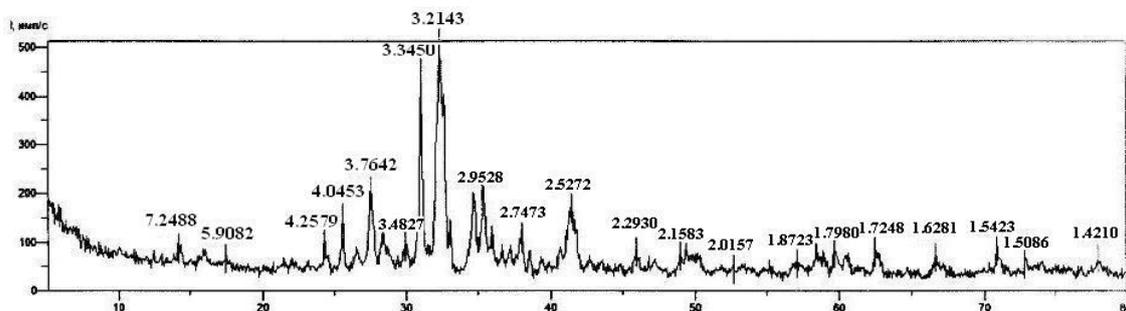
компоненты между зёрнами минералов, планарная трещиноватость, изотропизация, выраженная в мозаичном погасании зёрен кварца в зоне контакта – рис. 2.



Рис. 2. Шлиф № 5. Признаки ударного преобразования в минералах плотных кристаллических пород. Слева николи II, справа X. Ширина поля 0.28 мм.



Кроме этих артефактов, в материале, поднятом со дна озера, были отобраны несколько сильномагнитных образцов, имеющих «аэродинамическую» форму и остатки корки плавления.



Дифрактограмма пробы №146.

Результаты рентгенофазового анализа пробы №146

Проба	Основные фазы и их номер по JCPDS	Фазы – примеси и их номер по JCPDS
146	Анортит (№41-1480) Альбит – (№41-1481) Аннит -1M (№26-909) Мусковит (№25-649) Клинохлор (№29-853)	Авгит Ca(Mg,Fe ³⁺ ,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ (№15-787) Ильменит FeTiO ₃ (№29-733) Муассанит SiC (№29-1127) Муассанит SiC (№29-1128) Гематит (№33-664)

Рис. 3. Результаты рентгено-структурного анализа образца № 146.



В одном из них рентгено-структурный анализ (лаборатория ВСЕГЕИ) показал наличие муассанита двух полиморфов (образец № 146 – рис. 3), в другом – барингерита и троилита (образец № 103 – рис. 4).

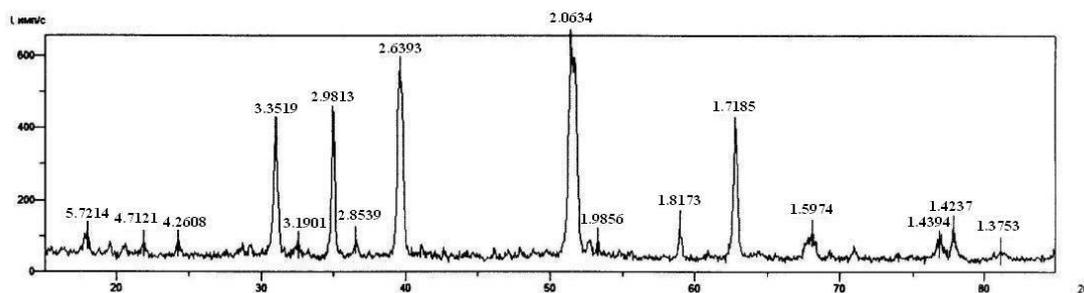


Рис.1 Дифрактограмма магнитной фракции пробы №103

Результаты рентгенофазового анализа пробы №103

Проб а		Основные фазы и их номер по JCPDS	Фазы – примеси и их номер по JCPDS
103	магнитная фракция	Пирротин – 5T(№29-724) Пирротин – 4M (№29-723) Пирротин – 1C(№20-535)	Берринджерит Fe ₂ P(№33-670) Троилит FeS– (1-1247)

Рис. 4. Результаты рентгено-структурного анализа образца № 103.

Кроме того, по оригинальной методике В.А. Цельмовича (Институт физики Земли, Борок) была исследована корка образца № 103. В этой методике используется магнитная сепарация минералов. Образцы предварительно измельчаются в зависимости от их состояния и задачи в яшмовой ступке в планетарной микромельнице, дополнительное дробление и очистка - в ультразвуковой ванне. Подготовленный материал исследуется на микросонде. С помощью этой методики в корке образца № 103 были выявлено присутствие самородного железа (рис. 5).

Из образцов № 103 и 146 были изготовлены шлифы, которые дополнительно изучались в проходящем свете. Образец № 146 представляет собой кварц-серицитовый сланец. Очевидно, муассанит в нём имеет такое же происхождение, как и в ШМ, описанных выше. Наиболее интересным оказался образец № 103, дополнительное исследование которого выполнено в лаборатории ВСЕГЕИ. Его плотность (2.98 г/куб.см), минералогический (табл 1) и химический (табл. 2) составы близки к таковым у эвкритов [McFadden, et al, 2007].

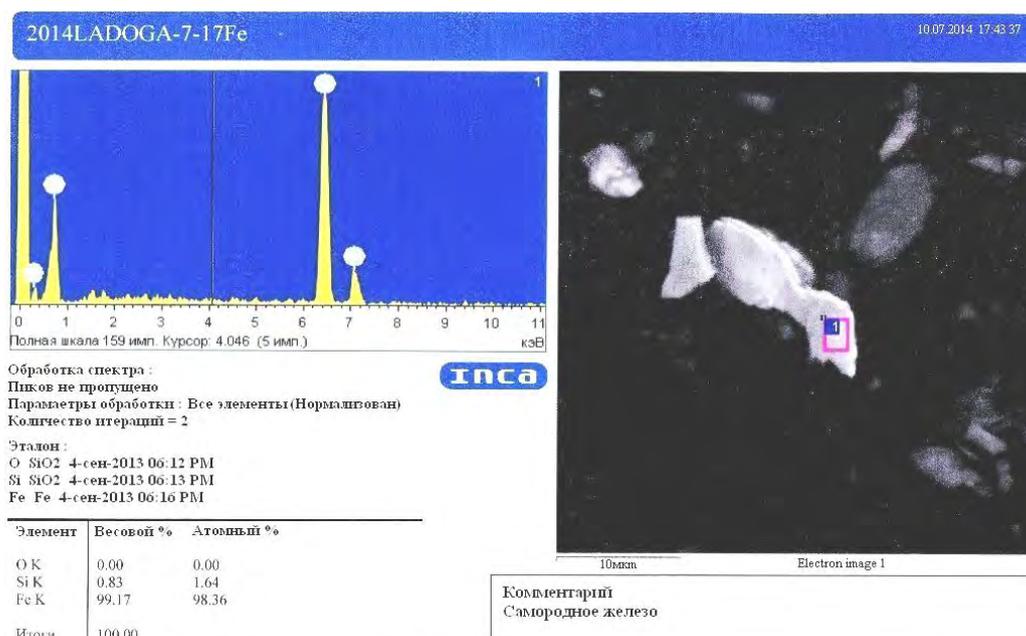


Рис. 5. Результаты исследования магнитной фракции корки образца № 103.

Таблица 1. Результаты оптического исследования.

Плагиоклаз	50-55%
Клинопироксен	30-35%
Оливин	1- 2%
Кварц	1- 2%
Микрографические сростания кварца и калиевого полевого шпата	1- 2%
Рудные минералы: ильменит, пирротин, титаномагнетит, магнетит	8-10%
Акцессорные минералы: апатит, баррингерит, троилит, самородное железо	≈ 1%

Таблица 2. Результаты силикатного анализа, мас. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	Сумма	V	Ba
Обр. 103	49.16	12.21	3.68	14.18	0.19	3.54	7.99	2.67	1.95	1.77	0.86	99.77	0.015	0.182
Эвкриты	48.56	12.45	0.74	19.07	0.45	7.12	10.33	0.29	0.03	0.05				

По результатам исследований, с учётом места нахождения образца, присутствию признаков импактного события во вмещающих породах, наличию корки плавления, аномальной магнитности, «аэродинамической форме», присутствию минералов неземного происхождения образец № 103 может быть предварительно отнесён к метеоритам группы HED.

Литература

Юрковец В.П. 2014. Шоковые микроструктуры в породах Ладожской ИВС. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 1. Сс 127-131.

McFadden Lucy-Ann, Weissman Paul R., Johnson Torrence V. 2007. *Encyclopedia of the Solar System. Second Edition*. ELSEVIER. P 966.

Extraterrestrial minerals in the Ladoga rocks

V.P. Yurkovets

The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA

Abstract. New samples that comprise the extraterrestrial minerals, were found in 2014. Moissanite of H6 and R15 polytypes was detected in a quartz-sericite schist, sampled in sediments of Ladoga kame (sample 146). Troilite and barringerite were discovered in the sample 103. The sample has a "aerodynamic" form, and the remnants of fusion crust. The crust partially destroyed by weathering. Density 2.98, magnetic. The chemical, mineralogical composition of the sample corresponds to eucrites.

Keywords: Ladoga impact-volcanic structure, shock microstructures, meteor shower, moissanite, barringerite.

Сведения об авторе

Юрковец Валерий Павлович, геофизик; The Academy of DNA Genealogy; 36 Walsh Road, Newton, Massachusetts 02459, USA; (8) 921-407-13-79, valery.yurkovets@gmail.com

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

УДК 551.23: 525.235

Экспериментальное измерение скорости разрушения карбонизированной воды при геосинтезе

А.А. Баренбаум, Д.С. Климов

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

Аннотация. Изложена методика и приведены предварительные результаты лабораторных экспериментов по измерению скорости разрушения карбонизированной воды в осадочном чехле земной коры в условиях, моделирующих механическую активизацию матрицы пород естественными процессами. В качестве «активизатора» пород использована стальная стружка. Установлено, что скорость разрушения воды в породах земной коры зависит от количества растворенного в воде CO_2 . В выполненных экспериментах при комнатной температуре эта скорость составила $2.7 \cdot 10^{-5}$ г/г H_2O воды в час.

Ключевые слова: геосинтез углеводородов, карбонизированная вода, активизация матрицы пород, образование водорода.

Синтез углеводородов (УВ) по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – широко распространенное в природе эндотермическое явление. Источниками энергии в этой реакции, как известно, могут служить свет (фотосинтез), процессы в живых организмах (биосинтез), а также процессы в пористых геологических средах – горных породах (геосинтез). В последнем случае ключевую роль играют подземные воды с растворенным в них CO_2 (карбонизированная вода).

В последние годы на ряде нефтяных месторождений закачку карбонизированной воды в продуктивные пласты-коллекторы эффективно используют с целью повышения коэффициента извлечения нефти (КИН). Считается, что наблюдаемое увеличение КИН происходит как вследствие растворения закачиваемой карбонизированной водой малоподвижных УВ, так и за счет повышения подвижности извлекаемого флюида в целом [Баллинт, 1977; Alvarado, 2010].

В работах [Закиров и др., 2013; Семенов и др., 2014] показано, что карбонизированная вода может разлагаться с образованием водорода, который совместно с содержащимся в воде CO_2 способен участвовать в синтезе УВ даже при комнатных температурах. Возможность «низкотемпературного» синтеза УВ в водонасыщенных минеральных средах (породах) ранее была теоретически и экспериментально обоснована при механической активизации пород, содержащих углерод [Молчанов и др., 1988; Молчанов, Гонцов, 1992; Черский, Царев, 1984; Черский и др., 1985]. В экспериментах [Молчанов и др., 1988] активизацию создавали дроблением и истиранием твердых углеродсодержащих веществ. А в экспериментах [Черский и др., 1985] – вращением насыпных модельных сред и пропусканием через них воды.

В условиях естественного залегания активизацию минеральной матрицы пород вызывают различные природные процессы: тектонические, сейсмические, приливное влияние Луны и др. [Черский, Царев, 1984], под действием которых на поверхности минеральных зерен пород генерируются радикалы [Семенов, 1959], обеспечивающие приращение свободной энергии Гиббса. В результате пороговые реакции синтеза УВ, включая химическую реакцию $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, термодинамически разрешенные при 500-1000°C, на активизированной поверхности матрицы пород начинают протекать при комнатной температуре [Черский и др., 1985].

Согласно [Молчанов, Гонцов, 1992], низкотемпературный синтез УВ в породах земной коры становится возможным в восстановительных условиях, при которых вода оказывается способной генерировать активный водород (атомарный или гидридный). Тот же результат, как известно, можно получить при взаимодействии H_2O с железом. Реагируя с водой, Fe и его окислы могут создавать активный водород, разлагая воду даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Этим свойством железа мы воспользовались [Закиров и др., 2013; Семенов и др., 2014] при изучении процессов, происходящих в пластах-коллекторах с участием карбонизированной воды в условиях активизации матрицы пород естественными процессами.

В настоящей работе приведены результаты лабораторных экспериментов, позволяющих сделать предварительную оценку количества разлагающейся карбонизированной воды в геологических средах с активизированной матрицей пород. В качестве «активизатора» пород нами использовалась мелкодробленая железная стружка. Эксперименты проводились на специализированной установке в РГУ НГ им. И.М. Губкина [Семенов и др., 2014].

Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 1.

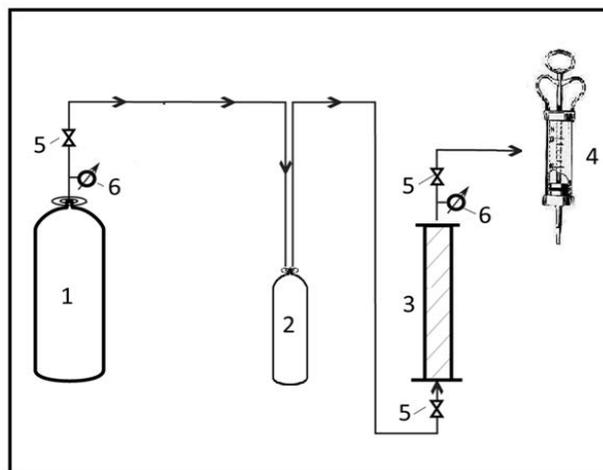


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента.

Обозначения: 1 – Баллон с CO_2 ; 2 – смеситель для приготовления карбонизированной воды; 3 – реактор; 4 – устройство (мерный шприц), позволяющее отделять газовую фазу и измерять ее объем; 5 – вентили; 6 – манометры давления.

Реактор представлял собой цилиндрический стакан из нержавеющей стали с внутренним объемом 45 мл, куда насыпалось 25 г мелкой железной стружки марки СТ-3, и подавалась из смесителя под давлением карбонизированная вода. Объем воды в стакане составлял 34-36 мл. Смесителем служила 5 литровая емкость, в которую под давлением 4-5 атм. подавался химически очищенный CO_2 . Перед каждой серией экспериментов емкость на половину заполнялась дистиллированной водой. Время насыщения воды CO_2 занимало 18 часов. Для отделения газа от жидкой фазы и измерения его объема на выходе из реактора использовался мерный шприц. Погрешность измерения объема газа при атмосферном давлении была $\sim 0.5 \text{ см}^3$.

Малые размеры реактора и методика измерений были выбраны, исходя из результатов ранее выполненных экспериментов на более сложной установке с реактором большего размера [Закиров и др., 2013]. Эксперименты показали, что при заполнении карбонизированной водой в реакторе происходит ее разрушение, которое приводит со временем к росту давления (рис. 2).

Данный эффект зависит от количества растворенного в карбонизированной воде CO_2 , которое можно регулировать давлением газа и временем приготовления воды в смесителе, а контролировать по величине pH карбонизированной воды.

Состав газов на выходе из реактора после их щелочной очистки от CO_2 свидетельствует (табл. 1), что прирост давления главным образом создает водород, получающийся из H_2O . Азот поступает из содержащего в воде воздуха. Кислород практически полностью захватывается железом, в результате соотношение O_2/N_2 оказывается ниже, чем в воздухе.

Тем самым, по объему образовавшегося H_2 , можно судить о массе разрушенной воды.

Таблица 1. Химический состав газовой фазы после очистки щелочью

Компонент	Водород	Азот	Кислород	Метан	Этан	Пропан	Бутан	CO_2	CO
Содержание, %	95.562	3.688	0.657	0.039	0.018	0.0125	0.0049	0.002	0.017

Выводы настоящей статьи основаны на результатах 5 циклов измерений объема газа при нескольких отличающихся временах экспозиции. Продолжительность циклов составляла от 3

до 6 суток. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Колебания температуры в лабораторном помещении в течение суток, как показало специальное изучение, на результаты экспериментов влияли слабо, поэтому меры по термостатированию реактора не принимались.

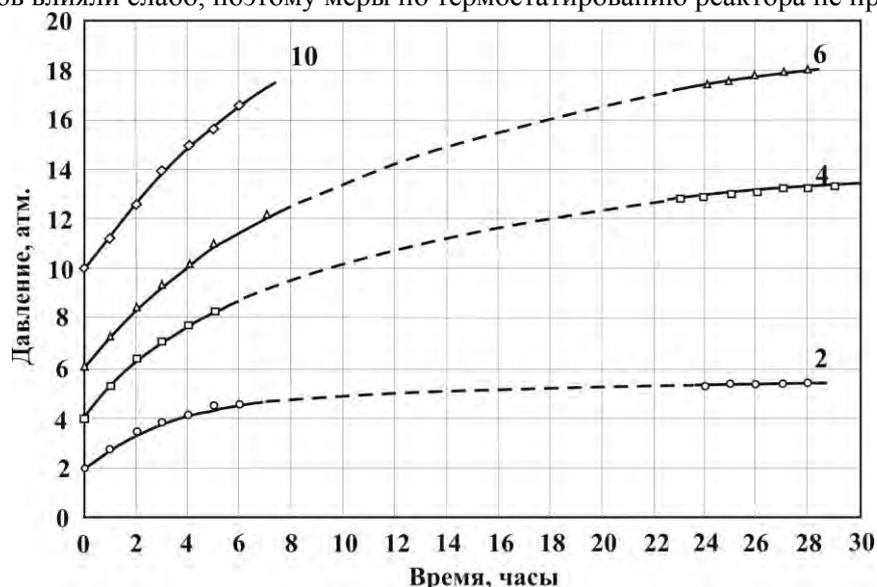


Рис. 2. Изменение во времени давления в реакторе. Шифр кривых – начальное давление в реакторе после насыщения карбонизированной воды в смесителе CO_2

При отработке методики был учтен ряд факторов, которые могли вносить в результаты эксперимента погрешности. Первый фактор был связан с отбором газа и определением его объема мерным шприцем, что могло приводить к попаданию воздуха в измеренный объем газа. Второй состоял в поддержании постоянства насыщения CO_2 карбонизированной воды перед началом каждого опыта, которое технически сложно было контролировать, но требовалось обеспечить для воспроизводимости разных серий замеров. И третий источник погрешностей мог быть обусловлен тем, что после каждого опыта реактор промывался и перед новыми замерами снова герметизировался с удалением попадавшего в него воздуха.

Влияние этих факторов удалось снизить с помощью методики измерений, поясняемой на рис. 3. Она заключалась в том, что в процессе эксперимента реактор многократно заполнялся карбонизированной водой, а объем газа измерялся после разных времен экспозиции (время нахождения воды в реакторе), рассматривавшихся как «фоновые» и «информативные» замеры. Замеры с экспозицией равной 1 мин считались фоновыми. Отобранный в них газ почти полностью состоял из CO_2 , а его объем соответствовал тому, который выделялся из карбонизированной воды при уменьшении давления от начального до атмосферного, при котором проводились замеры. Опыты с экспозицией 21 часов и более считались информативными. В этом случае наряду с CO_2 в газе присутствовал H_2 , образовавшийся из воды. Разностный эффект между информативными и фоновыми замерами позволял измерить объем образовавшегося H_2 , и через него найти количество распавшейся в реакторе воды.

По мере увеличения в эксперименте числа замеров количество воды и давление CO_2 в смесителе со временем уменьшались. Снижались и объемы газа V выделявшегося при разгерметизации реактора (рис. 3-а). На рис. 3-б те же объемы приведены в зависимости от начального давления газа P_0 в реакторе.

Так как растворимость газов связана с давлением линейно, зависимости $V(P_0)$ нами аппроксимированы прямыми линиями, проходящими через точку $P = 0$. Эти зависимости, найденные методом наименьших квадратов, имеют вид: $V = 34.7 P_0$ – для фона, и $V = 39.0 P_0$ – для информативных опытов. В последнем случае объем газа в опыте с экспозицией 71 час пересчитан на 21 час, как для всех других замеров.

Поскольку методика отбора газа была стандартизирована, то систематические ошибки, вследствие возможного попадания воздуха, при переходе к разностному эффекту снижались. Общая среднеквадратическая ошибка определения объема водорода составила 7.2% отн.

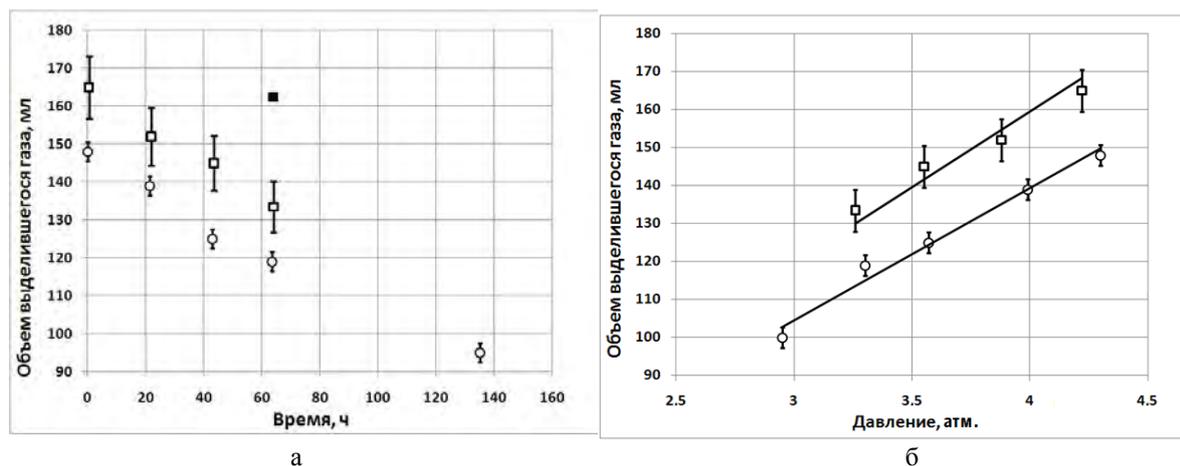


Рис. 3. Объем выделившегося газа в зависимости от: а) времени с начала эксперимента, б) начального давления карбонизированной воды в реакторе. Кружки – фоновые замеры, квадраты – информативные измерения. Результаты измерения с экспозицией 71 час показаны темным квадратом. Прямые линии – аппроксимирующие зависимости. Погрешности: фон – 2.4% отн., информативные измерения – 6.8% отн.

Воспроизводимость результатов измерений двух других циклов экспериментов иллюстрируется на рис. 4. Эти циклы отличались от серии (рис. 3) заменой железной стружки в реакторе, новым приготовлением карбонизированной воды, а также последовательностью фоновых и информативных замеров, что вызвало изменение аппроксимирующих зависимостей. Для фона $V = 31.2 P_0$, а для информативных опытов $V = 39.2 P_0$, при среднеквадратических отклонениях 2.1% отн. и 3.8% отн. соответственно.

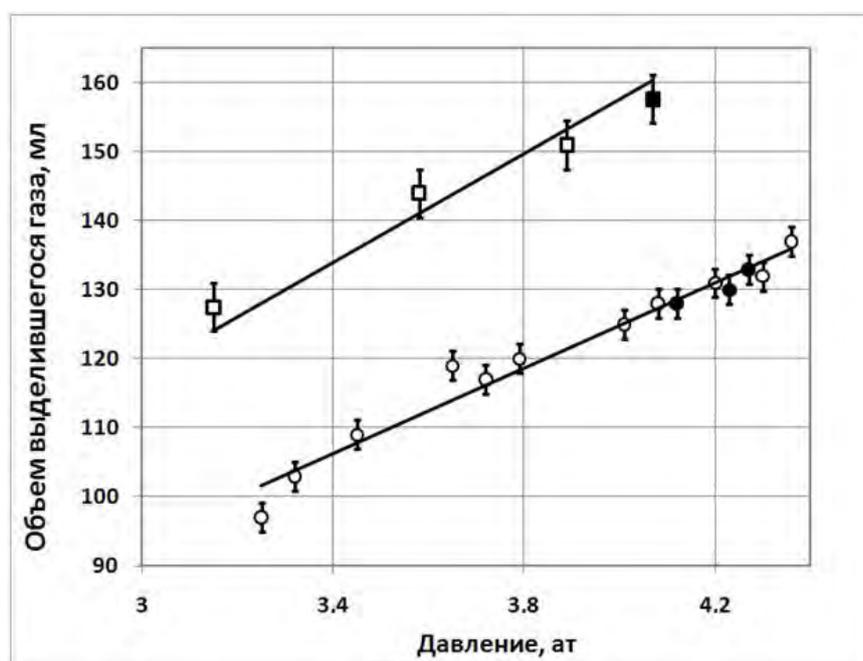


Рис. 4. Сопоставление результатов двух серий опытов. Обозначения, что и на рис. 3б. Темным цветом показаны измерения второй серии. Погрешности: фон – 2.1% отн., информативные измерения – 3.8% отн. %.

Из сопоставления данных рис. 3 и рис. 4 видно, что замена карбонизированной воды и стружки меняют наклон прямых, несколько влияя на разностный эффект. На «новой» стружке (рис. 4) эффект составил 25-28 мл, а при использовании стружки, ранее находившейся в длительной эксплуатации, разностный эффект снижается до 15-18 мл (рис. 3).

Усредняя результаты всех экспериментов, в пределах 30 отн.% можно принять, что в диапазоне начальных давлений $3.0 \div 4.3$ атм. и времени экспозиции 21 час разностный эффект составляет $V_H = 22 \pm 6$ мл. Полагая, что объем V_H полностью заполнен газообразным водородом, который при атмосферном давлении имеет плотность $\rho_H = 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³, получаем количество образовавшегося водорода $m_H = V_H \cdot \rho_H = (2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ г. Принимая во внимание, что доля H_2 в воде составляет 11.1%, найдем массу распавшейся воды как $M = m_H / 0.111 = 2.0 \cdot 10^{-2}$ г.

В пересчете на общую массу воды в реакторе количество распавшейся воды составляет величину $M/35 \sim 5.7 \cdot 10^{-4}$. При этом за 1 час в реакторе в среднем распадалось $\sim 2.7 \cdot 10^{-5}$ г/г H_2O .

Вопросы, связанные с переносом результатов эксперимента на реальные горные породы, обладающие несоизмеримо большей площадью поверхности матрицы, чем железная стружка, и не содержащие в своем составе металлического Fe, нуждаются в специальном изучении.

Авторы благодарят заведующего кафедрой физической и коллоидной химии РГУ НГ им. И.М. Губкина проф. В.А. Винокурова за возможность выполнения экспериментов на сертифицированном оборудовании кафедры и сотрудника этой кафедры А.П. Семенова за помощь в их проведении.

Литература

- Alvarado V., E.Manrique. 2010. *Enhanced Oil Recovery: Field Planning and Development Strategies*. Gulf Professional Publishing. 208 p.
- Баллинт В.Н. 1977. *Применение углекислого газа в добыче нефти*. М.: Недра. 241 с.
- Закиров С.Н., Э.С. Закиров, А.А. Баренбаум, Д.С. Климов, А.Д. Лысенко, А.В. Орешенков. 2013. Природный геосинтез углеводородов и его следствия, *Труды IV Международного научного симпозиума: Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов*. Москва, ВНИИнефть. 18-19.10.2013, Т.1. С.130-135.
- Семенов А.П., Э.С. Закиров, Д.С. Климов. 2014. Сравнительные лабораторные исследования процессов геосинтеза на модельных образцах геологических сред, *Технологии нефти и газа*. №4 (93). С.38-44.
- Молчанов В.И., О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. 1988. *Активация минералов при измельчении*. М.: Недра. 208 с.
- Молчанов В.И., А.А. Гонцов. 1992. *Моделирование нефтегазообразования*. Новосибирск: ОИ ГГМ. 246 с.
- Черский Н.В., В.П. Царев. 1984. Механизмы синтеза углеводородов из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры, *Доклады АН*. Т.279. №3. С.730-735.
- Черский Н.В., В.П. Царев, Т.И. Сороко, О.Л. Кузнецов. 1985. Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. Новосибирск: Наука. 224 с.
- Семенов Н.Н. *Основные проблемы химической кинетики*. М.: Изд-во АН СССР. 1959.

Experimental measurement speed destruction of carbonated water at geosynthesis

A.A. Barenbaum, D.S. Klimov

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow

Abstract. We presented preliminary results of laboratory experiments to measure speed of destruction of carbonated water in sedimentary cover of Earth's crust under conditions simulating mechanical activation matrix of rocks by action of main natural processes. As an "activator" of rocks we used steel shaving. It is established that degradation rate of water in crustal rocks depends on quantity of dissolved CO_2 . In experiments carried out at room temperature this speed was $2.7 \cdot 10^{-5}$ g/g H_2O water per hour.

Keywords: geo-synthesis of hydrocarbons, carbonated water, activation of matrix rock, hydrogen formation.

Сведения об авторах

Баренбаум Азарий Александрович; канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр.; Институт проблем нефти и газа РАН; 119917 Москва, ул. Губкина 3. 8(499)1357221; azary@mail.ru

Климов Дмитрий Сергеевич, аспирант, Институт проблем нефти и газа РАН, 119917. Москва. Ул. Губкина 3. ИПНГ РАН, seydem@mail.ru

УДК 622.7 + 621.373

Экспериментальное изучение влияния наносекундных импульсов высокого напряжения на структуру поверхности и микротвердость порообразующих минералов кимберлитов

И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева

Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва

Аннотация. Методами ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения, аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА) и микротвердомерии (метод Вика, HV) изучали влияние мощных (высоковольтных) наносекундных импульсов (МЭМИ) на структурно-химические свойства поверхности и микротвердость порообразующих минералов кимберлитов. По данным ИКФС, РЭМ-РСМА нетепловое воздействие МЭМИ вызывало нарушение микроструктуры поверхности минералов-диэлектриков вследствие образования микротрещин, следов поверхностного пробоа и других дефектов, что приводило к эффективному разупрочнению порообразующих минералов.

Ключевые слова: порообразующие минералы кимберлитов, мощные наносекундные импульсы, ИК-фурье-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, микротвердость.

В процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов актуальной задачей является разработка новых высокоэффективных методов, обеспечивающих сохранность кристаллов алмазов в процессах измельчения руд и повышение качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита и увеличения контрастности гидрофобных, липофобных, люминесцентных свойств алмазов и минералов породы [Чантурия и др., 2015; Каплин, 2010]. По мнению авторов [Диденко и др., 2005], метод теплового разрушения горных пород на основе использования для нагрева мощных СВЧ-генераторов имеет большие перспективы применения в технологических решениях процессов обогащения алмазосодержащих руд.

Ранее в [Чантурия и др., 1999, 2001а, б, 2005, 2006, 2007; Бунин и др., 2001, 2009] установлено, что *нетепловое* [Черепенин, 2006] воздействие мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на геоматериалы вызывает повышение эффективности процессов селективной дезинтеграции тонкодисперсных минеральных компонентов и вскрытие микро- и наночастиц благородных металлов. В данной работе представлены новые экспериментальные данные о влиянии МЭМИ на морфологию, химический состав поверхности и микротвердость природных минералов-диэлектриков – порообразующих минералов кимберлитов (оливина, кальцита и серпентина).

Материалы и методики исследований. Исследования проводили на пробах измельченных минералов крупностью –100+63 мкм и аншлифах размером 1×1×0.4 см. Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах (табл. 1) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES).

Таблица 1. Фазовый и химический и фазовый состав проб оливина и серпентина (содержание минорных примесей не указано), мас. %

Образец	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	S	Ni	Cr	Br
Оливин (Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]	46.04	39.60	11.10	0.68	0.28	0.17	0.37	0.01	0.13
Серпентин (Mg, Al, Fe)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	36.56	41.12	5.57	0.18	0.83	0.24	0.37	0.26	н/о

Образцы кальцита представлены выколками по спайности кристалла (исландский шпат; элементный состав и содержание примесей в пробе кальцита, мас. %: Ca – 40.68; F – 0.85; Si – 0.11; Fe – 0.10; Al – 0.05; Mg – 0.03; Ba – 0.02; Sr – 0.01). Минерал бесцветный, прозрачный,

имеет стеклянный блеск и ступенчатый излом. Кальцит обладал совершенной спайностью по направлениям ромбоэдра.

Обработку проб измельченных минералов и аншлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами проводили на лабораторной установке УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, ООО НПП ФОН, г.Рязань). Длительность импульса не превышала 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки ($t_{\text{обр}}$) – 5–50 с (доза электромагнитного импульсного излучения – число импульсов $N = 5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^3$). Перед обработкой измельченные пробы увлажняли дистиллированной водой в отношении Т:Ж=5:1 для повышения эффективности электромагнитного импульсного воздействия [Чантурия и др., 2001а, 2006; Бунин, 2009] и моделирования условий, приближенных к реальным технологическим процессам. После обработки МЭМИ пробы высушивали на воздухе при стандартных условиях и до проведения анализа содержали в разреженной атмосфере. Минеральные аншлифы перед электромагнитной импульсной обработкой не увлажнялись.

Для анализа структурно-химических свойств поверхности минеральных частиц использовали методы ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения (ИКФС, спектрометр IRAffinity-1, Shimadzu) и аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy). Микротвердость породообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов наносекундными МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2.

Изменение структурно-химических и морфологических свойств поверхности породообразующих минералов в результате воздействия МЭМИ

ИК-фурье-спектроскопия. Изменение состояния поверхности оливина и серпентина в результате обработки МЭМИ оценивалось по данным ИК-спектроскопии диффузного рассеяния. В ИК-спектре оливина (рис. 1а) проявлялись в основном полосы, относящиеся к валентным, деформационным и крутильным колебаниям кремний–кислородного тетраэдра $[\text{SiO}_4]$. Главная полоса спектра $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ обусловлена расщеплением вырожденного ассиметричного колебания ν_3 связи Si–O. Полосы спектрального интервала $400 - 600 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к расщеплению вырожденного ассиметричного деформационного колебания ν_4 связи Si–O. Узкая полоса при 3689 см^{-1} относится к адсорбированным на поверхности OH–группам. Кроме того, анализ профиля ИК-спектра позволил сделать вывод о том, что анализируемый образец серпентина представляет собой форстерит $(\text{Mg}_2, \text{Fe})\text{SiO}_4$. Содержание собственно форстерита в исследуемом образце составляет не менее 88%.

В ИК-спектре серпентина в области валентных колебаний связи O–H ($3700 - 3400 \text{ см}^{-1}$) в спектре идентифицируется четыре полосы: 3684 см^{-1} , 3650 см^{-1} , 3566 см^{-1} , 3400 см^{-1} . Связь при 3684 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи O–H гидроксильных групп координированных с тремя атомами магния в октаэдрическом слое; оставшиеся полосы (3650 см^{-1} , 3566 см^{-1} , 3400 см^{-1}) ассоциированы с колебаниями гидроксильных групп, связанных с замещающими магнием катионами октаэдрического слоя минерала (в данном случае с Fe). В спектральном интервале $400 - 1200 \text{ см}^{-1}$ диагностируются полосы при 628 см^{-1} , 960 см^{-1} и 1080 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Mg. Анализ особенностей профиля спектра минерала позволяет полагать, что исследуемый образец является антигоритом.

Обработка измельченных проб МЭМИ вызывала существенные изменения в спектрах минералов (рис. 1). Изменения ИК-спектров оливина (рис. 1а), помимо увеличения площади полосы поглощения $750 - 1100 \text{ см}^{-1}$, связаны также с исчезновением слабой полосы при 864 см^{-1} в результате обработки МЭМИ в течение 50 с. Расчет интегральных характеристик спектров серпентина показал, что площадь полосы ($850 - 1150 \text{ см}^{-1}$), относящейся к колебаниям связи кремний - кислород в тетраэдрах структуры минерала, увеличилась в 1.1–1.2 раза в результате импульсного воздействия.

Выявленные изменения спектральных характеристик, вероятно, обусловлены нарушением микроструктуры поверхностных слоев минералов и могут быть обусловлены

такими процессами, как образование, перемещение и взаимодействие дефектов на различных структурных уровнях, формирование субструктур, а также процессами разупорядочения и аморфизации поверхности, приводящими к искажению и разориентации кристаллической структуры.

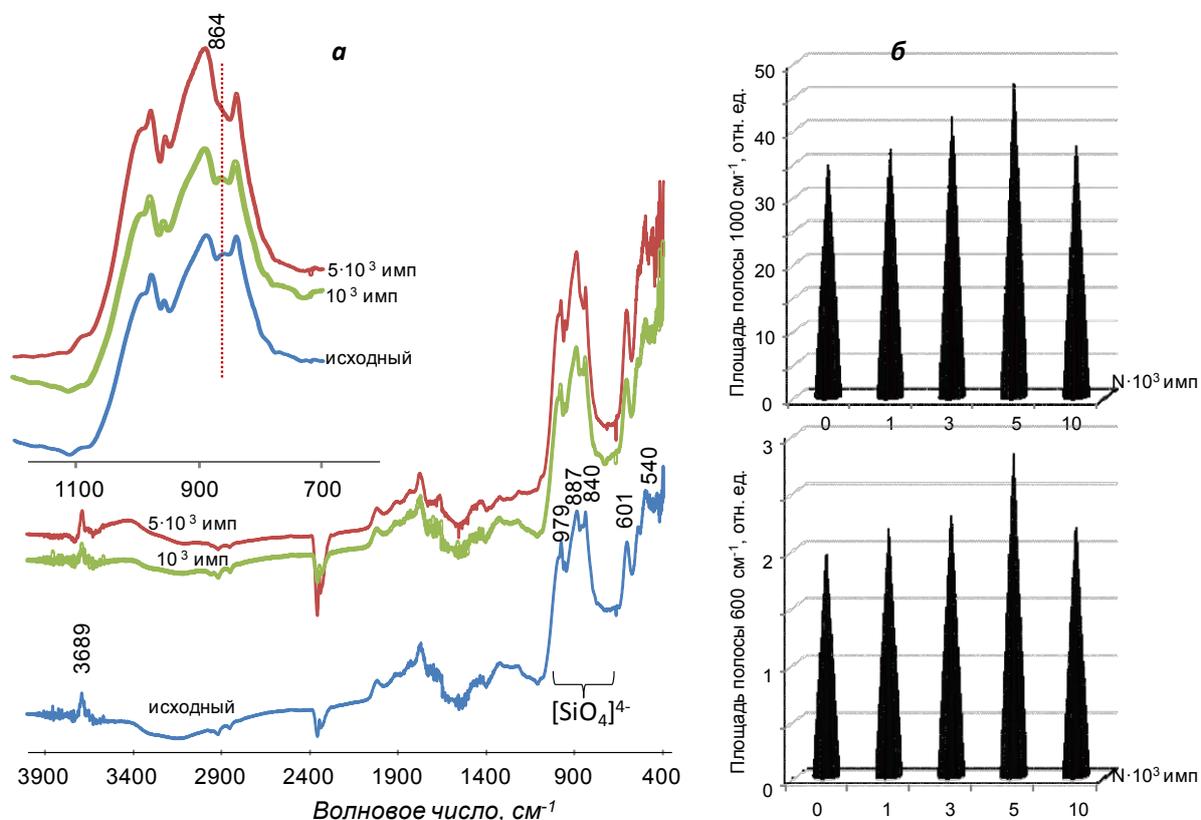


Рис. 1. ИК-спектры оливина до и после обработки МЭМИ (а) и влияние импульсного воздействия на интегральные характеристики спектров (б).

Аналитическая электронная микроскопия. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ – РСМА) в результате электромагнитной импульсной обработки в течение $t_{\text{обр}} \sim 10 - 100$ с на поверхности аншлифов серпентина образовывались следы незавершенных поверхностных пробоев (рис. 2а); наблюдалась картина общего "разрыхления" поверхностного слоя минерала. Следы поверхностных пробоев образовывались в местах локализации микровключений оксидов (возможно, хромита), сульфидов (возможно, миллерита, NiS; рис. 2б,в), других металл-содержащих микро- и нанофаз.

Влияние МЭМИ на микротвердость порообразующих минералов

С использованием метода измерения твердости по Виккерсу получены следующие экспериментальные данные о влиянии импульсных энергетических воздействий на микротвердость (HV, МПа) природных минералов-диэлектриков:

- микротвердость оливина монотонно снижалась с увеличением продолжительности импульсной обработки с 4250 МПа (среднее значение HV образцов в исходном состоянии) до 1560 МПа после обработки МЭМИ в течение 150 с; максимальное относительное изменение микротвердости составило величину порядка 62%.

Для кальцита максимальное относительное снижение HV составило 66% (с 790 до 265 МПа) и наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. В отличие от оливина, существенное уменьшение микротвердости (на 45%) образцов кальцита наблюдалось при электроимпульсной обработке течение первых 10-30 с (до 45%), что свидетельствует об эффективности кратковременных импульсных энергетических воздействий.

Микротвердость серпентина снижалась с увеличением продолжительности импульсной обработки с 430 МПа (среднее значение HV образцов в исходном состоянии) до 260 МПа после

обработки МЭМИ в течение 50–150 с; максимальное относительное изменение микротвердости ~40%. Увеличение продолжительности импульсного воздействия более 50–100 с не вызывало дальнейшего существенного изменения микротвердости серпентина.

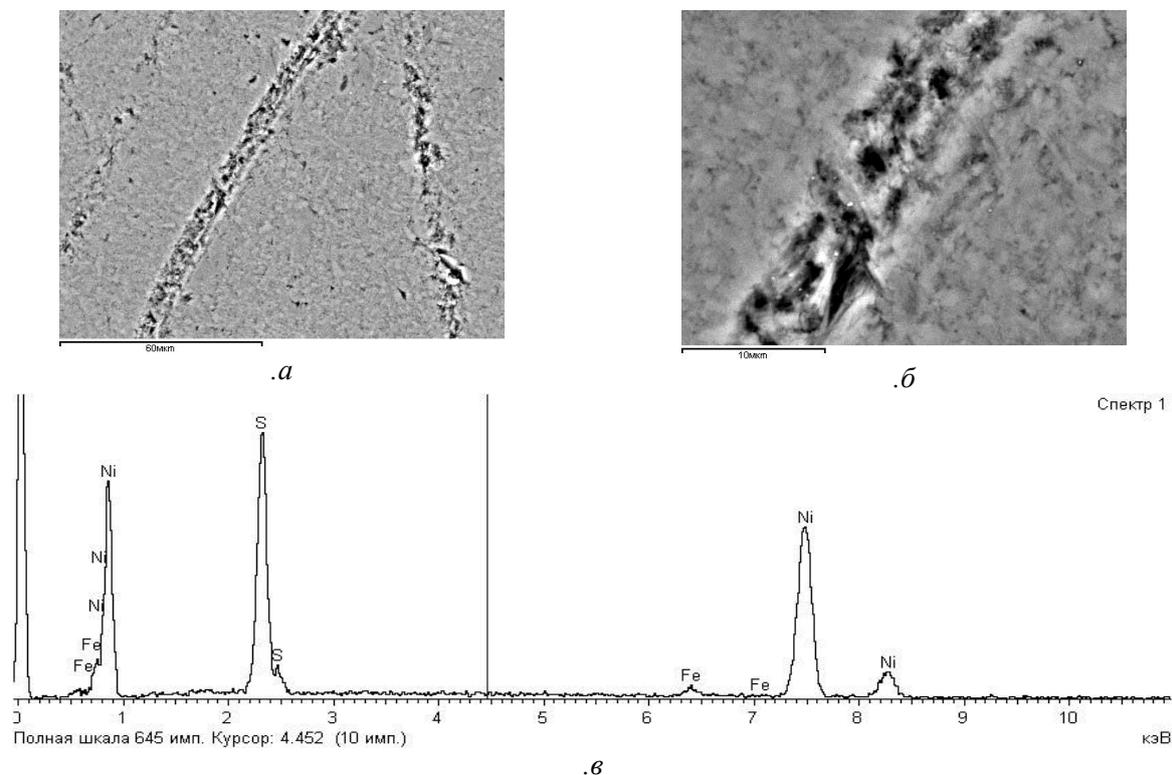


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности серпентина после воздействия МЭМИ (10–100 с). Масштабные линейки – 60 мкм (а), 10 мкм (б); рентгеновские спектры от областей следов поверхностных пробоев (в).

Таким образом, на основе полученных новых экспериментальных данных о механизмах структурно-химических преобразований поверхности и разупрочнения природных минералов-диэлектриков при нетепловом воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения можно сделать вывод об эффективности их применения в процессах обогащения алмазосодержащих руд.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ «Научная школа акад. В.А. Чантурия» НШ-748.2014.5 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00007-а).

Литература

- Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А., Черепенин В.А. и др. 2001. Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье. *Изв. РАН, сер. Физическая*. Т. 65. № 12. С. 1788-1792.
- Бунин И.Ж. 2009. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд. Диссертация... докт. техн. наук. М.: ИПКОН РАН. 324 с.
- Диденко А.Н., Зверев Б.В., Прокопенко А.В. 2005. СВЧ-разрушение и измельчение твердых пород на примере кимберлита. *Доклады АН*. Т. 403. № 2. С. 187-188.
- Каплин А.И. 2010. Интенсификация процесса мокрого самоизмельчения кимберлитов на основе использования электрохимического кондиционирования водных систем. Диссертация... канд. техн. наук. М.: ИПКОН РАН. 107 с.
- Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. 1999. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов. *Доклады АН*. Т. 366. № 5. С. 680-683.

- Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Бунин И.Ж., Вдовин В.А. и др. 2001а. Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья. *Доклады АН*. Т. 379. № 3. С. 372-376.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д., Гуляев Ю.В. и др. 2001б. Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья. *ФТПРПИ*. № 4. С. 95-106.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д. 2005. Нетрадиционные методы дезинтеграции и вскрытия упорных золотосодержащих продуктов: теория и технологические результаты. *Горный журнал*. 2005. № 4. С. 68-74.
- Чантурия В.А., К.Н. Трубецкой, С.Д. Викторова, И.Ж. Бунин. 2006. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М.: ИПКОН РАН. 216 с.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж. 2007. Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов. *ФТПРПИ*. № 3. С. 107-128.
- Чантурия В.А., Бондарь С.С., Годун К.В., Горячев Б.Е. 2015. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира. *Горный журнал*. № 2. С. 55-57; № 3. DOI: 10.17580/gzh.2015.03.11.
- Черепенин В.А. Релятивистские многоволновые генераторы и их возможное применение. 2006.. *УФН*. Т. 176. № 10. С. 1124-1130.

Experimental study of high-voltage nanosecond pulses effect on the structure surface and microhardness of kimberlite rock-forming minerals

I.Zh. Bunin, N.E. Anashkina, M.V. Ryazantseva

Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS, Moscow

Abstract. In this paper new experimental data about influence of high-power nanosecond electromagnetic pulses (HPEMP) on rock-forming minerals of kimberlite (olivine, serpentine and calcite) that was obtained using estimation of microhardness (Vickers method), FTIR spectroscopy and analytical scanning electron microscopy (SEM/EDX) are presented. According to the FTIR and SEM/EDX data, HPEMP-impact causes modification of surface microstructure and softening of natural dielectrics minerals due to the defects at different structural levels forming (dislocations, microcracks and other defects), which led to distortion of the crystal lattice, and as a consequence, to decreasing of rock-forming minerals microhardness in total by 40-60%.

Keywords: olivine, calcite, serpentine, high-power nanosecond pulses, microhardness, FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy.

Сведения об авторах

Бунин Игорь Жанович, д.т.н. (к.ф.-м.н.), ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), 111020, Москва, Крюковский тупик, 4, (495)360-73-28, bunin_i@mail.ru.

Анашкина Наталия Евгеньевна, аспирант, ИПКОН РАН, 111020, Москва, Крюковский тупик, 4, for_nataliya@list.ru.

Рязанцева Мария Владимировна, к.т.н., 111020, Москва, Крюковский тупик, 4, ryzanceva@mail.ru.

УДК 551.14

Транспортные свойства континентальной коры: сопоставление результатов экспериментальных, геологических и геофизических исследований

А.В. Жариков^{1,2}, В.М. Витовтова², Е.Б. Лебедев³, М.В. Родкин⁴

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

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

⁴Международный институт теории прогноза землетрясений и математической
геофизики РАН, Москва

Аннотация. Проведено сопоставление результатов экспериментальных исследований транспортных свойств кристаллических пород при PT -параметрах глубинных зон земной коры с геологическими и сейсмическими данными.

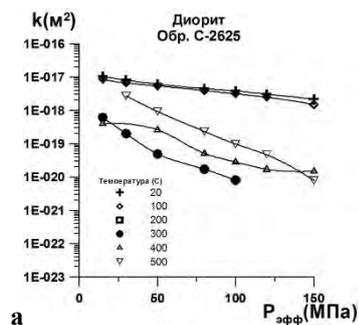
Ключевые слова: проницаемость, эксперимент, высокие температура и давления, континентальная кора, сейсмичность.

Транспортные свойства горных пород, в первую очередь проницаемость и пористость определяют флюидный режим, тепло и массоперенос в литосфере. В настоящее время нет дистанционных методов для прямого определения пористости и проницаемости глубинных пород. Однако данные о проницаемости при высоких PT -параметрах, моделирующих условия *in situ*, могут быть получены в лаборатории на образцах. Затем с использованием этих результатов могут быть определены значения эффективного диаметра пор и эффективной пористости [Витовтова, 2014].

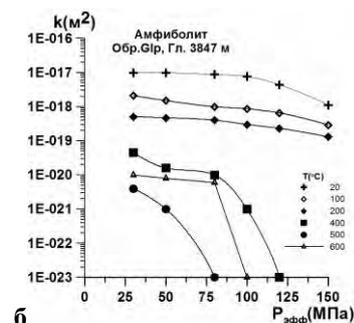
В настоящей работе сопоставляются оценки транспортных свойств (проницаемости и пористости) глубинных зон континентальной коры, полученные с использованием результатов экспериментальных петрофизических, геологических и сейсмических исследований.

Экспериментальные данные

Проницаемость является наиболее вариативным из петрофизических параметров. Ее изменения даже в породах одного литологического типа могут достигать многих десятичных порядков [Brace, 1980]. Проницаемость сильно и сложно зависит от температуры и давления. При увеличении давления (при $T=\text{const}$) проницаемость всех исследованных образцов уменьшается (рис. 1). Увеличение температуры при постоянном давлении приводит либо к монотонному увеличению или уменьшению проницаемости во всем диапазоне температур, либо к появлению инверсий на температурных трендах: проницаемость сначала уменьшается, достигает минимума, затем увеличивается (рис.2). Показательно, что во всех случаях диапазон изменения параметра составляет десятичные порядки. Это объясняется тем, что в отличие от других физических свойств, проницаемость не зависит непосредственно от свойств минеральной матрицы породы, а определяется структурой порового пространства: связанными между собой порами и трещинами. Микроструктура пород может существенно трансформироваться под действием температуры и давления. Например, при нагревании длинные микротрещины, секущие многие минеральные зерна, закрываются, а в тоже время более короткие, локализованные на границах минеральных зерен, напротив, открываются [Zharikov, 2003]. Как следствие, на трендах проницаемости могут появляться инверсии. Так как основным фактором, определяющим проницаемость плотных, малопористых пород, является степень связанности флюидопроводящих кластеров микротрещин, даже небольшие изменения их плотности, длины или апертуры, под действием высоких PT -параметров могут привести к очень существенным изменениям проницаемости. Поэтому для трендов проницаемости характерны резкие, пороговые переходы (рис. 1 б, 2 в).

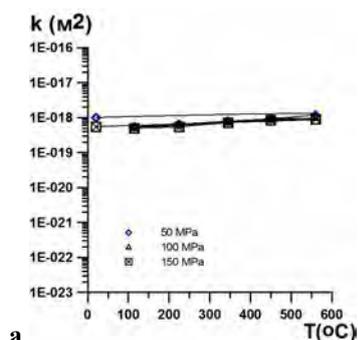


а

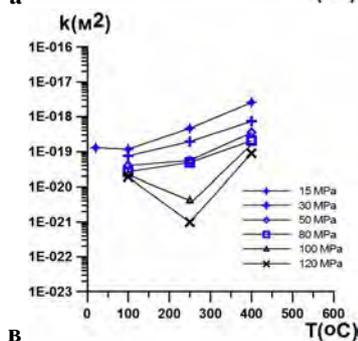


б

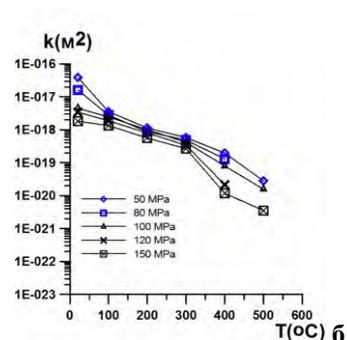
Рис. 1. Зависимости проницаемости от давления. $T = \text{const}$.



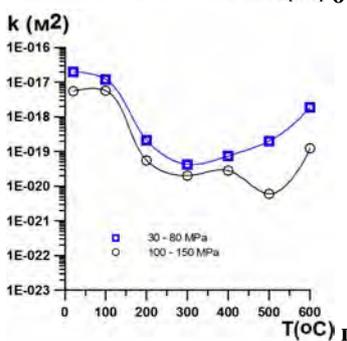
а



в



б



г

Рис. 2. Зависимости проницаемости от температуры. $P_{эфф} = \text{const}$. а – мрамор, обр. 1, б – гранодиорит, обр. 82066, в – гранит, обр. 2., г- амфиболит, обр. 43639.

На рис. 3. представлены тренды проницаемости образцов пород, типичных для континентальной коры, полученные при одновременном увеличении температуры и давления, моделирующим увеличение глубины *in situ*. На рис. 4 - аналогичная зависимость для пористости, величины которой рассчитаны с использованием экспериментальных данных о проницаемости [Витовтова, 2014]. Влияние давления преобладает и, как следствие, как проницаемость, так и пористость уменьшаются с глубиной. Тренды описываются соотношениями: $\lg k = -12.6 - 3.23H^{0.223}$, $\lg \phi = -0.65 - 0.1H + 0.0019H^2$, где k – проницаемость (м^2), ϕ – пористость, H – глубина (км).

Сопоставление с геологическими и геофизическими (МТЗ) данными

Как известно, определения проницаемости *in situ* при помощи опытно-фильтрационных работ, как правило, выполняются до глубин не более 3 - 5 км; единичные измерения выполнены в сверхглубоких скважинах СГ-3 (Россия) и КТБ (Германия) до глубин около 10 км [Huenges, 1997; Кольская, 1984]; ниже - измерений нет.

Поэтому сопоставим наши оценки проницаемости фундамента континентальной коры с полученными на основе геологических и геофизических данных. На рис. 3 линией 1 показан тренд, построенный на основе наших экспериментальных данных [Шмонов, 2002]. Заливкой обозначен 90 % доверительный интервал для последней зависимости. Проницаемость, рассчитанная по геотермальным данным и скоростям флюидных потоков в метаморфических системах [Ingebritsen, 1999], также уменьшается с глубиной по степенному закону (кривая 2). Аналогичная степенная зависимость приведена в [Saar, 2004]. Эти расчеты производились для условий активных метаморфических и тектонических преобразований континентальной коры. Как следствие, значения «геотермальной» проницаемости во всем интервале глубин на десятичный порядок выше «экспериментальной», отвечающей условиям стабильных кратонов [Ingebritsen, 2010]. Таким образом, как отмечается в [Ingebritsen, 2010], данные оценки проницаемости вполне согласованы.

Значения проницаемости, рассчитанные по данным магнитотеллурического зондирования, представлены в [Ваньян, 2001]. Для интервала глубин 15 – 35 км получены значения, близкие к нашим, а для верхней коры - значительно меньшие величины (рис. 3, 3).

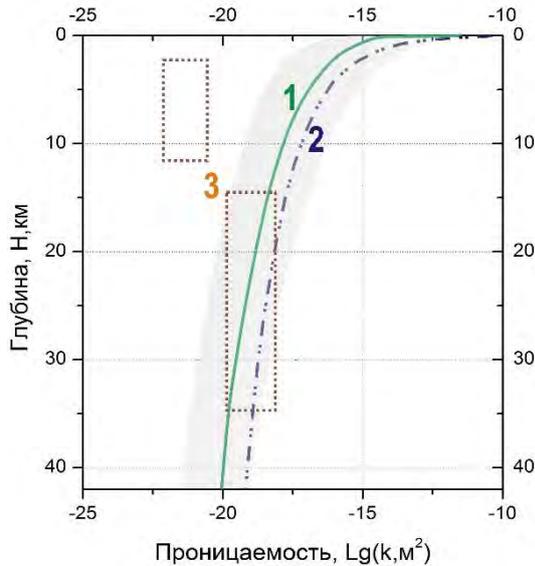


Рис. 3. Зависимость проницаемости пород континентальной коры от глубины.
 1 - Экспериментальные данные авторов.
 2 - Оценки на основе анализа геотермических данных и потоков флюидов при прогрессивном метаморфизме [Ingebritsen, 2010].
 3 – Данные МТЗ [Ваньян, 1999, 2001].

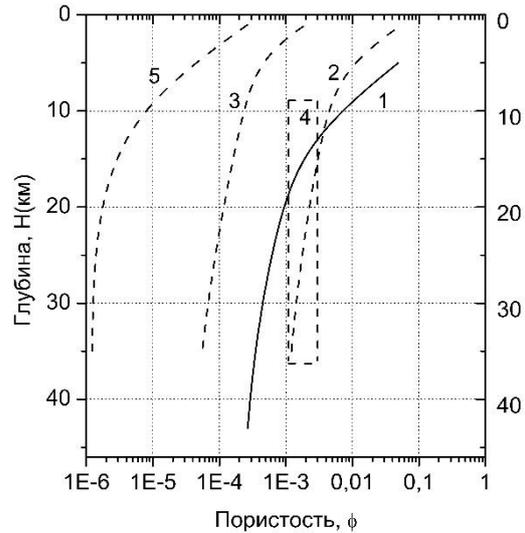


Рис. 4. Пористость континентальной земной коры.
 1 - Экспериментальные данные авторов.
 2 и 3 – теоретические оценки [Ingebritsen, 2003].
 4 – геофизические данные [Ваньян, 1983] и [Киссин, 1996]; 5 - [Snow, 1968].

Не смотря на большие погрешность определения и разброс полученных оценок, неоднократно предпринимались попытки охарактеризовать различные структурные этажи континентальной коры осредненными величинами проницаемости. Брейс для небольших глубин предложил величину 10^{-14} м^2 [Brace, 1980]. В [Ingebritsen, 1999], на основе данных о скоростях потоков флюидов при метаморфических реакциях, высказано предположение, что проницаемость нижней и средней коры в интервале глубин 15 – 35 км можно оценить как $1 \times 10^{-18.3 \pm 1} \text{ м}^2$. Эти значения согласуются с полученными по результатам магнитотеллурического зондирования - $1 \times 10^{-19 \pm 1} \text{ м}^2$ [Ваньян, 2001]. По нашим данным значения проницаемости изменяются от $2.82 \times 10^{-13.5 \pm 1.5} \text{ м}^2$ у поверхности до $1.17 \times 10^{-20 \pm 1.5} \text{ м}^2$ у основания континентальной коры.

Значения пористости, полученные нами с использованием экспериментальных данных, согласуются с результатами расчетов из теоретических представлений о строении дискретных сред [Ingebritsen, 2003], а также с полученными при обработке данных магнитотеллурического зондирования [Ваньян, 1983; Киссин, 1996, 2009]. Таким образом, согласно независимым результатам, пористость континентальной коры снижается с глубиной. Однако пористость снижается не столь значительно, как проницаемость при тех же *PT*-параметрах (рис. 3, 4). Поэтому и в условиях средней, и нижней коры отмечаются величины, достаточные, чтобы предполагать присутствие флюидонасыщенных горизонтов на этих глубинах. Сопоставление результатов экспериментальных и микроструктурных исследований показывает, при таких *PT*-параметрах и пористость, и проницаемость определяются, в основном, микротрещинами, локализованными на границах минеральных зерен [Шмонов, 2002]. Такие микротрещины часто образуют связанные системы, приуроченные к элементам структуры пород, например, к сланцеватости в амфиболитах и гнейсах [Zharikov, 2003]. Поэтому в соответствующих направлениях эти горизонты могут обладать и значительной проницаемостью.

Сопоставление с сейсмологическими данными

В сейсмическом режиме континентальной коры выявляются периоды повышенной активизации, очевидно связанные с глубинным флюидным режимом. В качестве примера рассмотрим случай афтершоковой последовательности сильного внутриплитового землетрясения на северо-западе Индии (Бхудж, Mw7.7, 2001), детально исследованный по

данным плотной локальной сети наблюдений [Mandal, 2011]. В целом, для аномально длительной афтершоковой последовательности этого землетрясения характерно постепенное, почти линейное со временем уменьшение средней глубины гипоцентров (рис.5). На общем фоне медленного и нерегулярного спада сейсмической активности выделяется несколько локализованных во времени и пространстве всплесков числа землетрясений. Медленный тренд уменьшения глубины землетрясений был интерпретирован как отражение распространения флюидного фронта. Отсюда, в соответствии с [Miller, 2004] эффективная величина проницаемости была оценена $k \approx 10^{-13} \text{ м}^2$, что значительно выше, чем приведенные выше оценки проницаемости как неактивной [Shmonov, 2003], так и активной коры [Ingebritsen, 2010].

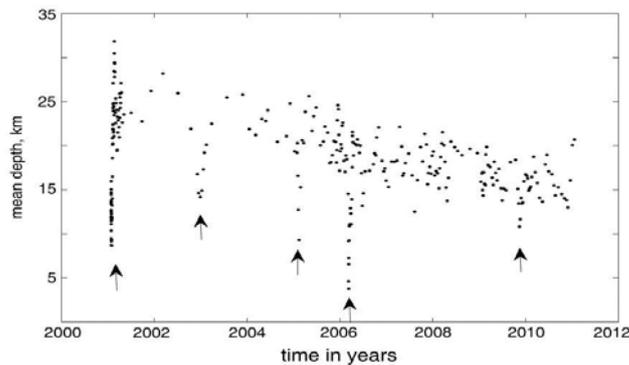


Рис. 5. Зависимость средних глубин для групп афтершоков землетрясения Бхудж 2001 г от времени.

Однако механизмы увеличения проницаемости в средней коре до сих пор не ясны. Как показали данные экспериментальных исследований, при PT -параметрах прогрессивного метаморфизма значения проницаемости, увеличиваются [Шмонов, 2002, Zharikov, 2003] (рис. 2). Следует напомнить, что эти результаты получены при нагревании в «сухих» условиях. Между тем присутствие поперечно-активной фазы – водного флюида может значительно интенсифицировать процесс терморазуплотнения. Мы предполагаем, что в этих условиях резкое увеличение проницаемости может быть вызвано возникновением положительной обратной связи между образованием микротрещин в процессе метаморфических преобразований пород, что приводит к росту проницаемости и активизируют движение глубинных флюидов, и в свою очередь ускоряет течение процессов метаморфизма. Мы полагаем также, что экспериментальные данные, которые приведены ниже [Zharikov, 1993] подтверждают это предположение. На рис. 6 показаны зависимости пористости и проницаемости, полученные для образцов амфиболитов, которые нагревали в сухих условиях (в атмосфере азота) или при насыщении дистиллированной водой. [Zharikov, 1993, 2000]. В ходе исследований установлено:

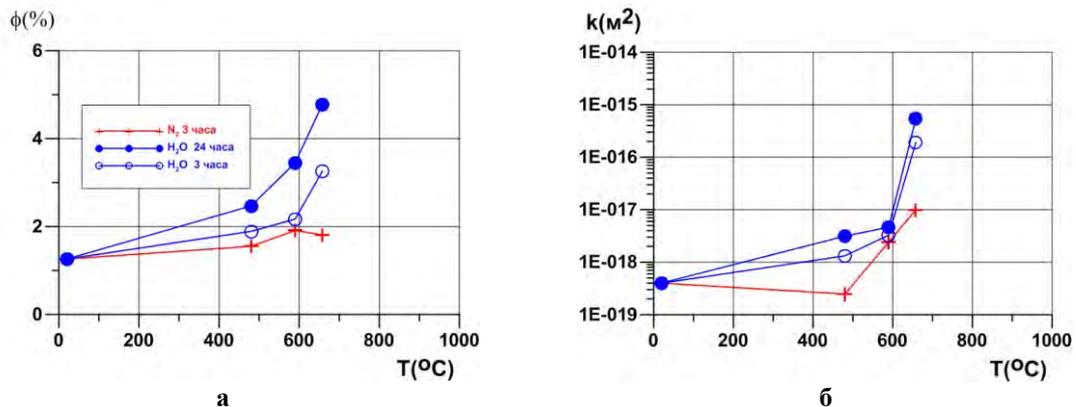


Рис. 6. Пористость (а) и проницаемость (б) закалочных образцов амфиболита [Zharikov, 1993, 2000].

При нагревании образцов в сухих условиях пористость и проницаемость возрастают с увеличением температуры.

Величины пористости и проницаемости образцов, которые нагревались в присутствии воды, выше, чем у сухих при тех же температурах.

Величины пористости и проницаемости образцов, которые выдерживались под давлением воды 24 ч, выше, чем 3-часовых при тех же температурах.

Увеличение пористости и проницаемости при нагревании происходит за счет увеличения плотности и раскрытия дилатансионных микротрещин.

Заключение

Экспериментальные результаты показывают, что под действием высоких температур и давлений проницаемость горных пород может изменяться на многие десятичные порядки. При *PT*-параметрах континентальной коры генеральной тенденцией является снижение проницаемости с глубиной [Шмонов, 2002]. При *PT*-параметрах прогрессивного метаморфизма значения проницаемости, напротив, увеличиваются [Шмонов, 2002, Zharikov, 2003].

Концепция наличия зон высокой проницаемости в континентальной коре поддерживается сейсмическими данными. Выявлено систематическое смещение гипоцентров землетрясений к поверхности Земли. Если рассматривать эти события как результат распространения фронта волны флюидов, то вычисленное в соответствии с [Miller, 2004] значение фоновой проницаемости окажется очень высоким ($\approx 10^{-13}$ м²).

Однако механизмы увеличения проницаемости в средней коре до сих пор не ясны. Мы предполагаем, что некоторые эпизоды резкого увеличения проницаемости могут быть вызваны наличием положительной обратной связи между образованием микротрещин в процессе метаморфических преобразований пород, что приводит к росту проницаемости и активизируют движение глубинных флюидов, и в свою очередь ускоряет течение процессов метаморфизма. Экспериментальные данные [Zharikov, 1993, 2000] подтверждают это предположение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00736).

Литература

- Ваньян Л.Л., Кузнецов В.А., Пальшин Н.А., Бердичевский М.Н., Конг С.Ж., Ян Ю., Чжао Г. Земная кора Восточного Тянь-Шаня по электромагнитным данным. Анализ ТМ – моды. *Физика Земли*. 2001. № 3. С.47-57.
- Ваньян Л.Л., Шиловский П.П. *Глубинная электропроводность океанов и континентов*. М.: Наука. 1983, 88 с.
- Витовтова В.М., Шмонов В.М., Жариков А.В. Тренд пористости и размеры пор пород в континентальной коре: выводы из экспериментальных данных о проницаемости. *Физика Земли*. 2014. № 5. С. 3-13.
- Киссин И.Г. Флюидонасыщенность земной коры, электропроводность, сейсмичность. *Физика Земли*. 1996. № 4. С. 30-40.
- Киссин И.Г. *Флюиды в земной коре: геофизические и тектонические аспекты*. М.: Наука. 2009. 328 с.
- Кольская сверхглубокая. Под ред. Козловского Е.А. М.: Недра. 1984. 494 с.
- Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. *Флюидная проницаемость пород земной коры*. М.: Научный Мир. 2002. 216 с.
- Brace W.F. Permeability of crystalline and argillaceous rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*. 1980. V.17. № 5. P. 241-251.
- Huenges E., Erzinger J., Kuck J., et al. The permeable crust: Geohydraulic properties down to 9101 m depth *Journal of Geophysical Research*. 1997. V. 102. P. 18255-18265.
- Ingebritsen S.E., Manning C.E. Geological implications of permeability-depth curve for the continental crust. *Geology*. 1999. V. 27. № 12. P. 1107-1110.
- Ingebritsen S.E., Manning C.E. Implication of crustal permeability for fluid movement between terrestrial fluid reservoirs. *J. Geochem. Exploration*. 2003. V. 78-79. P. 1-6.
- Ingebritsen S. E., Manning C.E. Permeability of the continental crust: dynamic variations inferred from seismicity and metamorphism. *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 193–205.

- Miller S.A., C. Collettini, L. Chiaraluce et al. Aftershocks driven by a high pressure CO₂ source at depth. *Nature*. 2004. V. 427. P. 724-727.
- Mandal P., Rodkin M. V. Seismic imaging of the 2001 Bhuj Mw7.7 earthquake source zone: b-value, fractal dimension and seismic velocity tomography studies. *Tectonophysics*. 2011. V. 512. P. 1-11.
- Saar M.O., Manga M. Depth dependence of permeability in the Oregon Cascades inferred from hydrogeologic, thermal, seismic, and magmatic modeling constrains. *Journal of Geophysical Research*. 2004. V. 109. № B4. doi:10.1029/2003JB002855.
- Zharikov, A.V., Lebedev, E.B., Dorfman, A.M., Vitovtova, V.M. Effect of saturating fluid composition on the rock microstructure, porosity, permeability and V_p under high pressure and temperature. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2000.V.25. No.2. P. 215-218.
- Zharikov A.V., A.A. Pek, E.B. Lebedev, A.M. Dorfman, S.R. Zebrin The effect of water fluid at temperature up to 850°C and pressure of 300 MPa on porosity and permeability of amphibolite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1993. V. 76. No 3/4. P. 219-227.
- Zharikov A. V., Vitovtova V. M., Shmonov V. M., Grafchikov A.A. Permeability of the rocks from the Kola superdeep borehole at high temperature and pressure: implication to fluid dynamics in the continental crust. *Tectonophysics*. 2003. V. 370. № 1-4. P. 177-191.

Transport properties of continental crust: a comparison the results of experimental geological and geophysical studies

A.V. Zharikov^{1,2}, V.M. Vitovtova², E.B. Lebedev³, M.V. Rodkin⁴

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow*

²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

³*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

⁴*Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics RAS, Moscow*

Abstract. A correlation between results of the experimental study of transport properties of crystalline rocks carried out under *PT*-parameters corresponding to the deep horizons of the Earth's crust and geological and seismic data is presented.

Keywords: permeability, experiment, high temperature and pressure, continental crust, seismicity.

Сведения об авторах

Жариков Андрей Виленович, д.т.н., ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Институт геологии рудных месторождений, (499)230-84-40, vil@igem.ru

Витовтова Валентина Михайловна, к.г.-м.н., ФГБУН Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ РАН), 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. ак. Осипьяна, 4, (49652) 2-58-49, vitovt@iem.ac.ru

Лебедев Евгений Борисович, д.х.н., ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, (495)939-78-40, leb@geokhi.ru

Родкин Михаил Владимирович, д.ф.-м.н., ФГБУН Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики (ИТПЗ РАН), 17997, Москва, ул. Профсоюзная, 84/32, (495) 333-3401, rodkin@mitp.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 550.424.6

Коллоидная форма выноса радионуклидов из подземного хранилища радиоактивных отходов

Е.В. Александрова

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва*

Аннотация. В настоящее время наиболее перспективным способом изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды является их захоронение в подземных хранилищах. Данные радиационного мониторинга на участках радиоактивно загрязнённых территорий свидетельствуют о том, что некоторые трансурановые радионуклиды могут переноситься подземными водами в коллоидной форме. В данной работе проведён анализ коллоидных форм переноса радионуклидов на уран-молибденовом месторождении Антей. Изучение миграции урана во вмещающих породах на урановом месторождении эквивалентно проведению натурального эксперимента по исследованию переноса урана подземными водами от хранилища радиоактивных отходов.

Ключевые слова: коллоиды, радиоактивные отходы, радионуклиды, подземное хранилище, фильтрация, подземные воды, урановое месторождение.

Развитие атомной энергетики связано не только с потребностью в урановом сырье, но и с необходимостью изоляции радиоактивных отходов (РАО) и облученного ядерного топлива (ОЯТ) от биосферы [Лаверов, 1991].

Для первых лет развития мировой атомной промышленности характерна недооценка экологической опасности, связанной с РАО и ОЯТ. На первом радиохимическом предприятии СССР по производству оружейного плутония в 1949-51 гг. жидкие РАО сливались непосредственно в речную сеть, при этом большая часть радионуклидов, содержащихся в радиоактивных отходах, сорбировалась донными отложениями. С 1951 г. неконтролируемый сброс в речную сеть был прекращен, жидкие РАО среднего и низкого уровней радиоактивности стали сливать в открытые бессточные водоемы, а высокоактивные отходы (ВАО) в специальных емкостях накапливались в заводском хранилище. При этом методы контроля и мониторинга за состоянием отходов не соответствовали уровню связанной с ними опасности. После взрыва в 1957 г. одной из емкостей с жидкими ВАО технология временного хранения жидких ВАО была усовершенствована, однако временное хранение не могло решить проблему изоляции быстро растущего объема жидких ВАО.

Частичный выход из создавшегося положения был найден в СССР в начале 60-х годов, когда был разработан и успешно применен в промышленных масштабах способ захоронения жидких РАО путем их закачки в глубоководные водоносные горизонты с пониженным водообменом [Рыбальченко, 1994]. Данная методика интенсивно использовалась на территории Сибирского химического комбината в городе Томске и на территории Горнохимического комбината в городе Красноярске.

Следует отметить, что недооценка экологической опасности, связанной с производством РАО, столь же характерна и для раннего этапа развития атомной промышленности США [Penrose, 1990; McCarthy, 1998].

Проблемы переработки и изоляции ВАО очень сложны. Это объясняется двумя основными причинами. Во-первых, в отличие от промышленных отходов (например, токсичных отходов химической промышленности) ВАО не могут быть переработаны в экологически безопасные вещества. Во-вторых, поскольку ВАО содержат трансурановые изотопы с большими периодами полураспада (например, ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am), отходы продолжают оставаться потенциально опасными для биосферы через сотни и тысячи лет после их изоляции.

Рассматривались различные способы изоляции ВАО от биосферы (Krauskopf, 1998), включающие размещение ВАО на дне океанов, вывод в космическое пространство, захоронение в естественных пещерах в горных массивах, самозахоронение в результате проплавления земной коры за счет радиогенного тепловыделения в массе ВАО. Анализ этих способов позволил прийти к заключению, что в настоящее время наиболее перспективным с точки зрения экологической безопасности и экономической эффективности является размещение отвержденных ВАО и ОЯТ в подземных хранилищах [Krauskopf, 1998; Лобанов, 2011]. Надежность изоляции РАО и ОЯТ в хранилище предполагается обеспечить за счет применения мультибарьерной концепции. Она заключается в использовании как инженерных барьеров (матрицы-консерванта, иммобилизующей радионуклиды, контейнера, буферного слоя, представленного слабопроницаемым материалом, хорошо сорбирующим радионуклиды, конструкций хранилища), препятствующих поступлению радионуклидов из ВАО и ОЯТ в подземные воды, так и естественного барьера – массы пород, отделяющих хранилище от биосферы. Эта концепция лежит в основе большинства национальных программ обращения с РАО [Лавров, 2011; McCombie, 1993; Чой, 2003].

Основным механизмом распространения радиоактивного загрязнения в геологической среде является перенос радионуклидов подземными водами. Вследствие этого скорость распространения радиоактивного загрязнения существенным образом зависит от скорости течения подземных вод. Экологическая безопасность подземного хранилища РАО и ОЯТ определяется уровнем загрязнения подземных вод, поступающих к границе с биосферой, т.е. тем, успеет ли концентрация радионуклидов за время их движения с подземными водами от хранилища до биосферы понизиться за счет радиоактивного распада до экологически безопасного уровня. Таким образом, в основе оценки безопасности хранилища лежат прогнозы распространения радиоактивного загрязнения с подземными водами. Наиболее обоснованным средством определения этих прогнозов является математическое моделирование переноса радионуклидов подземными водами от хранилища к биосфере. В этих моделях учитывается как вынужденная (региональная) составляющая скорости течения, обусловленная разностью высотных отметок областей питания и разгрузки подземных вод [Мальковский, 2013], так и термоконвективная составляющая, формирующаяся за счет тепловыделения в массе РАО, размещенных в хранилище.

Прогнозы распространения радиоактивного загрязнения подземными водами важны для оценки безопасности не только планируемых подземных хранилищ РАО и ОЯТ, но и для участков, которые уже загрязнены радионуклидами. Однако в нескольких случаях результаты радиационного мониторинга, проводимого на таких участках, показали, что реальная скорость распространения радиоактивного загрязнения существенно превышает значения, рассчитанные методами математического моделирования. Как оказалось, это связано в первую очередь с формой переноса радионуклидов подземными водами и, в частности, с коллоидной формой миграции радионуклидов [Penrose, 1990]. Как показали данные практических наблюдений, радионуклиды в коллоидной форме обладают в подземной среде значительно более высокой подвижностью, чем радионуклиды в ионной форме.

При оценке значения коллоидной формы переноса радионуклидов в подземной среде особого внимания заслуживает изучение химического и минерального состава коллоидных частиц, содержащихся в образцах подземных вод, отобранных на загрязнённых радионуклидами участках. Подобные исследования проводились на участке уран-молибденового месторождения Антей. Изучение процессов переноса урана с территории соответствующих месторождений эквивалентно проведению натурного эксперимента по исследованию переноса урана подземными водами от хранилища отработавшего ядерного топлива в специфических геохимических условиях, характерных для глубин нескольких сотен метров. Урановое месторождение следует рассматривать как радиационно-опасный объект, так как его разработка может быть связана с выносом урана подземными водами из рудной зоны в биосферу.

Анализ поверхностного состава коллоидных частиц, переносящих уран, проведённый методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал наличие значительных вариаций в составе частиц, отобранных в рудной зоне и у земной поверхности. На частицах из пробы, отобранной у земной поверхности, содержатся органические вещества, сходные с гуминовыми и фульвиновыми кислотами (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав поверхности частиц с размерами 100–200 нм из пробы, отобранной у земной поверхности на месторождении Антей

Элемент	Энергия связи, эВ	Концентрация, ат.%	Соединение
C ₁ 1s	284.7	47.4	C ⁰
C ₂ 1s	286.26	9.0	(-(CH ₂) ₅ C(O)O-) _n
C ₃ 1s	288.59	10.8	(-C(CH ₃)C(O)-O-CH ₃)-CH ₂) _n
C ₄ 1s	290.32	0.7	(-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-) _n
O ₁ 1s	530.08	10.4	
O ₂ 1s	531.50	11.7	
Na 1s	1070.90	0.8	Na ₂ SO ₄
Al 2p	74.72	1.1	AlOOH
Si ₁ 2p	102.30	0.7	CaTiSiO ₅
Si ₂ 2p	103.26	4.1	SiO ₂ (аморфный)
S 2p	168.00	0.4	Na ₂ SO ₄
Ca 2p ^{3/2}	347.7	0.7	CaTiSiO ₅
Ti 2p ^{3/2}	459.60	0.7	CaTiSiO ₅
Fe 2p ^{3/2}	711.34	0.8	FeOOH
Mn 2p ^{3/2}	641.80	0.6	MnOOH
U 4f ^{7/2}	381.72	0.1	UO ₃

На поверхности же частиц, содержащихся в рудной зоне, органическая оболочка полностью отсутствует, то есть для данных частиц характерным является неорганический состав (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав поверхности частиц с размерами 100-200 нм из пробы, отобранной в рудной зоне (коллоиды из рудной зоны, 0.1 мкм) на месторождении Антей

Элемент	Энергия связи, эВ	Концентрация, ат.%	Соединение
C ₁ 1s	289.47	2.0	CaCO ₃
O ₁ 1s	529.93	28.7	
O ₂ 1s	531.41	34.5	
Na 1s	1072.73	3.8	NaAlSi ₃ O ₈
Al 2p	74.60	3.7	NaAlSi ₃ O ₈
Si ₁ 2p	102.30	1.6	CaTiSiO ₅
Si ₂ 2p	102.63	11.2	NaAlSi ₃ O ₈
S 2p	162.20	1.3	FeS ₂
Ca ₁ 2p ^{3/2}	346.7	2.1	CaCO ₃
Ca ₂ 2p ^{3/2}	347.73	1.4	CaTiSiO ₅
Ti 2p ^{3/2}	458.87	1.4	CaTiSiO ₅
Fe ₁ 2p ^{3/2}	708.61	0.7	FeS ₂
Fe ₂ 2p ^{3/2}	710.50	2.5	MnFe ₂ O ₄
Fe ₃ 2p ^{3/2}	711.82	3.2	FeOOH
Mn 2p ^{3/2}	641.00	1.3	MnFe ₂ O ₄
U 4f ^{7/2}	380.09	0.4	UO ₂

Более детальное изучение состава коллоидных частиц из рудной зоны показало, что процентное содержание урана (в виде диоксида) после травления внешнего слоя на глубину 100 и 200 Å не изменяется. То есть уран содержится в коллоидных частицах не в виде сорбированных ионов, а в четырёхвалентной форме в виде сплошных частиц. Полученные результаты позволяют предположить, что в рудной зоне месторождения Антей уран переносится в форме истинных коллоидов, которые представляют собой частицы, состоящие в большей степени из радиоактивных изотопов. В приповерхностном же водном слое уран

находится в шестивалентном состоянии, причём его концентрация возрастает после травления внешнего органического слоя. Это позволяет предположить, что в подземных водах, дошедших до поверхности, уран находится в сорбированной форме и переносится в подземной среде в виде псевдоколлоидов, которые образуются в результате сорбции радионуклидов на уже содержащихся в подземных водах коллоидных частицах естественного происхождения.

Исследование содержания урана в фильтрате, проведённое СИД-люминесцентным методом, показало, что около 30 % урана в подземных водах рудной зоны переносится с коллоидными частицами, то есть с частицами, прошедшими через мембрану с диаметром пор 25 нм (табл. 3). В пробе, отобранной у земной поверхности, в коллоидной форме переносится около 82 % урана.

Таблица 3. Концентрация урана в фильтрате

Диаметр пор мембраны, нм	Содержание урана в фильтрате, г/л	
	Проба, отобранная у земной поверхности	Проба из рудной зоны
Исходная проба	$2.13 \cdot 10^{-5}$	$6.72 \cdot 10^{-4}$
200	$1.01 \cdot 10^{-5}$	$3.15 \cdot 10^{-4}$
100	$3.25 \cdot 10^{-6}$	$3.48 \cdot 10^{-4}$
25	$3.92 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$

Высокая доля урана, содержащегося в коллоидной форме, в приповерхностных подземных водах, позволяет сделать вывод о более значительной подвижности урана в коллоидной форме по сравнению с ионной. Кроме того, на территории уранового месторождения наблюдается переход одной формы коллоидного переноса в другую, что необходимо учитывать при прогнозировании процессов распространения радиоактивного загрязнения в подземной среде. Таким образом, исследование коллоидных форм переноса радионуклидов в подземной среде является необходимым условием решения проблемы обращения и окончательной изоляции радиоактивных отходов и облученного ядерного топлива.

Литература

- Лаверов Н.П., Канцель А.В., Лисицын А.К. и др. 1991. Основные задачи радиогеоэкологии в связи с захоронением радиоактивных отходов. *Атомная энергия*. Т.71. Вып. 6. С.523-534.
- Лобанов Н.Ф., Бейгул В.П., Камнев Е.Н. и др. 2011. Федеральный объект окончательной подземной изоляции долгоживущих РАО на Горно-химическом комбинате. *Безопасность ядерных технологий и окружающей среды*. №1. С.10-23.
- Мальковский В.И., Пэк А.А., Румынин В.Г., Никуленков А.М. 2013. Оценка безопасности подземного хранилища радиоактивных отходов в районе Ленинградской АЭС. *Атомная энергия*. Т.114. Вып. 4. С. 206-211.
- Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. 1994. *Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов*. М.: ИздАТ. 256 с.
- Чой Й. 2005. Программа по разработке технологии захоронения высокоактивных отходов (ВАО) в Южной Корее. Международное хранилище облученного ядерного топлива. *Материалы международного семинара (Москва, 14–15 мая 2003 г.)*. М.: Изд-во РАН. С. 73-84.
- Krauskopf K.B. 1998. Geology of high-level nuclear waste disposal. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* V.16. P.173-200.
- McCarthy J., Czerwinski K.R., Sanford W.E., Jardine P.M., Marsh J.D. 1998. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*. V.30. N1. – P.49-77.
- McCombie C., Lambert A., McKinley I.G. 1993. Swiss strategy for developing a high level waste disposal system. *Proceedings of international symposium on geologic disposal of spent fuel, high level and alpha bearing wastes (Antwerpen, 19–23 October 1992)*. Vienna: International atomic energy agency. P. 365–373.

Penrose W.R., Polzer W.L., Essington E.H., Nelson D.M., Orlandini K.A. 1990. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environmental Science & Technology*. V.24. N2. P.228-234.

Colloidal form of radionuclide escape from an underground repository of radioactive waste

E.V. Aleksandrova

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS,
Moscow*

Abstract. Long-term storage in underground repositories is at present the most promising method for isolation of radioactive waste from the biosphere. The data of radiation monitoring in radioactive pollution areas have shown that some transuranium radionuclides can be transported by groundwater in a colloidal form. The analysis of colloidal forms of radionuclide transport at the sites of U-Mo deposit Antei was carried out. The study of uranium migration into host rocks at the uranium deposit is a natural experiment allowing to study uranium transport by groundwater from the radioactive waste repository.

Keywords: colloids, radioactive wastes, radionuclide, underground repository, filtration, groundwater, uranium deposit.

Сведения об авторе

Александрова Елизавета Владимировна, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, (499)230-84-40, ligasmy@gmail.com

УДК 504.054:621.039.7

Оценка запасов и определение форм нахождения урана в техногенных геохимических аномалиях

А.Е. Богуславский¹, О.Л. Гаськова^{1,2}, О.В. Шемелина¹, В.Г. Кабанник¹
¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Аннотация. Проведено исследование вторичных геохимических аномалий, сформированных в результате воздействия хранилища радиоактивных отходов. Изучены типы донных отложений, минералогический и элементный составы. Определены запасы и формы нахождения урана в водах и донных отложениях, проведена оценка подвижности существующих аномалий. При существующих физико-химических условиях радиоактивные элементы, сорбированные на торфогрязевых отложениях, надежно депонированы и не мигрируют. В настоящее время преобладают процессы восстановления и сорбции урана над возможной десорбцией.

Ключевые слова: Геохимические вторичные аномалии, миграция урана, радиоактивные отходы, радиоактивное загрязнение, формы нахождения урана.

Геохимические аномалии, сформированные на участках сброса промышленных стоков предприятиями топливно-ядерного цикла, могут стать вторичными источниками загрязнений после остановки производственного цикла, и даже рекультивации территории шламоотстойников. В настоящей работе объектом исследования служили донные отложения природных озер, находящихся в зоне влияния шламохранилищ одного из Сибирских заводов по обогащению урана.

Методики исследований. Элементный состав донных отложений исследовался методом РФА-СИ, а также методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP MS (FINNIGAN MAT); концентрация естественных радионуклидов оценивалась гамма-спектрометрическим анализом; минеральный состав исследовался рентгенофазовым анализом (рентгеновская порошковая дифрактометрия, прибор ДРОН-3); анионный состав растворов оценивался потенциометрическим методом (приборы «Мультитест», «Эконикс Эксперт» с применением ион-селективных электродов), титриметрическим методом, турбидиметрическим методом (прибор фотоколориметр ПЭ-5300 ВИ); удельная электропроводимость измерялась кондуктометрическим методом (прибор «Мультитест»).

Для определения форм нахождения элементов в грунтах была использована методика ступенчатого выщелачивания. Для трансурановых элементов наиболее распространена схема, предложенная Клемтом [Klemt et al., 2002], которая является видоизмененным вариантом схемы Тессье [Tessier, 1979]. В этой схеме водорастворимую и обменную фракции можно отнести к легкоподвижным; карбонатная форма составляет ближайший резерв, вводимый в действие при изменении физико-химических условий в почве [Кузнецов, Шимко, 1990]; фракции связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, органикой и силикатами мы относим к устойчивым в условиях зоны гипергенеза.

Термодинамические расчеты проводились с использованием компьютерного пакета программ "HCh" (Hydrochemistry) [Шваров, 2008] в гетерогенной системе, содержащей 18 независимых компонентов H-O-Al-Ba-C-Ca-Cd-Cl-Fe-K-Mg-Mn-Mo-Na-S-Si-Sr-U. При этом полные химические анализы состава вод исследуемого района содержали гораздо больший набор нормируемых химических элементов.

Для геоинформационного объемного моделирования озер и донных осадков использовались программные пакеты ENVI и ArcGIS. Моделирование проводилось на основе данных промеров глубин озер, и результатов бурения. Далее по этим изолиниям построены сеточные модели глубин озер с шагом сетки 1 м, а также триангуляционные модели для трехмерного отображения чаш озер. На основе триангуляционных моделей с использованием модуля 3D Analyst были вычислены объемы полученных чаш озер. На основе геологических

разрезов и топографических данных были вычислены мощности накопленных осадков и объемы донных отложений.

Объектом исследования являлись донные отложения трех озер, два из которых расположены в зоне влияния шламоотстойников, в которые с 1954 размещаются низкоактивных РАО. Озера представляют собой пруды, сформированные в результате перегораживания лога земляными дамбами. Озеро Качимовское расположено от шламоотстойника на расстоянии 3.1 км (по тальвегу лога), озеро Гнилое на расстоянии 6.8 км. На участке между этими озерами загрязненные воды Пашенского лога разбавляются Пашенкой, воды которой имеют фоновые содержания микро- и макроэлементов. Озеро Фоновое находится в соседней системе логов и не затронуто индустриальным воздействием. Пруды были сформированы в середине прошлого века для сельскохозяйственных нужд.

Озеро Фоновое. Площадь свободной поверхности озера составляет 120.5 тыс. м², рассчитанный объем воды – 353.7 тыс. м³. Глубина озера плавно изменяется от 0.5 м в южной части водоема до 6.1 м в северной части, возле дамбы.

Мощность органо-минеральных отложений на дне водоема изменяется от 0.6 до 1.1 м, это самый маломощный слой. Объем отложений, подсчитанный при помощи геоинформационного моделирования, составляет 458.7 тыс. м³. Отложения черного цвета тугопластичные характеризуются средней плотностью 1.01 г/см³. Коэффициент озоления равен 0.806. Осадки подстилаются однородными глинистыми отложениями от бурого до серо-сизого цвета, тугопластичными. Средняя плотность составила 1.11 г/см³. Коэффициент озоления – 0.89. Минералогический состав тождественен отложениям краснодубровской свиты и представлен кварцем (~ 30%), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35%), плагиоклазом и КППШ (~ 10-15%), каолинитом (~ 10%), Mg-Fe хлоритом (~ 15-20%), кальцитом (~5-10%), присутствуют следы амфибола, гидрагиллита. Состав вод отчетливо гидрокарбонатно-кальций-натриевый, урана в растворе 2.7 мкг/л. Основная форма нахождения урана в водах - карбонатный комплекс (UO₂(CO₃)₃)⁴⁻. В растворе содержится порядка 340 кг урана. Урана в глинистых осадках 3.34 г/т, в органогенных, отметим особо, практически столько же (2.94 г/т). В раствор переходит при извлечении водной вытяжкой от 0.1 до 2 мкг/л урана. Согласно результатам, полученным при ступенчатом выщелачивании, в лабильной форме находится всего 23.6 кг урана.

Озеро Качимовское. Площадь свободной поверхности озера составляет 112.2 тыс. м², рассчитанный объем воды – 93.7 тыс. м³. Глубина озера небольшая, плавно увеличивающаяся от 0.3 м в южной части водоема до почти 2 м в северной части, возле дамбы.

В донных отложениях водоема четко выделяются три слоя: органо-минеральный с высоким коэффициентом озоления, карбонатизированные глинистые отложения и подстилающие их глинистые образования.

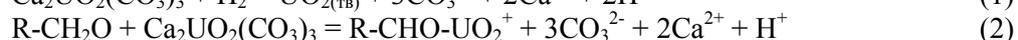
Органо-минеральный слой представлен торфянистыми отложениями черного цвета. Вскрыт скважинами со дна озера до глубины 0.7-2.5 м. Мощность слоя около 2.0 м. Объем отложений, посчитанный при помощи моделирования на основе данных промера глубин и геологического разреза, составляет 179.7 тыс. м³. Средняя плотность по слою равна 0.53 г/см³. Коэффициент озоления изменяется от 0.17 до 0.9 в среднем по слою составляет 0.664.

Подстилающий слой глинисто-карбонатных отложений с высоким содержанием раковин пресноводных моллюсков, иногда достигающих 3-4 см в длину. Карбонатизированные глинистые отложения светло-серого или белесого цветов, пластичные, вскрыты скважинами в интервале глубин от 0.7-2.5 м до 3.0-4.5 м. Мощность слоя около 1.7 м. Объем отложений составляет 152.4 тыс. м³. Средняя плотность по слою равна 0.45 г/см³. Минеральный состав представлен в основном кальцитом. Содержание карбоната кальция в слое находится в интервале от 60 до 71%. Остальные минералы присутствуют в количестве первых процентов: плагиоклаз, кварц, КППШ, пирит, цеолит, арагонит. Судя по форме тела и озерной фауне, эти отложения накапливались в субаквальных условиях после образования пруда.

Под органо-минеральными и карбонатизированными отложениями скважин на глубине 6.0-9.2 м вскрыты глинистые образования от серо-зеленого до преимущественно сизого цвета, тугопластичные. Средняя плотность составила 0.90 г/см³. Коэффициент озоления – 0.912. Минералогический состав тождественен отложениям краснодубровской свиты и представлен

кварцем (~ 30%), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35%), плагиоклазом и КППШ (~ 10-15%), каолинитом (~ 5-15%), Mg-Fe хлоритом (~ 5-15%), кальцитом (~10%), в количестве первых процентов присутствует амфибол, а также следы сидерита, доломита.

Химический состав вод сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатный кальций-натрий магниевый с pH 7.57. Он соответствует нормам, однако пока отличается от фона по содержанию основных техногенных ионов. Пересчет состава воды показал ведущий комплекс – $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, при общем содержании урана в растворе 0.078 мг/л. Результаты водных вытяжек из осадков озера Качимовского свидетельствуют, что урана переходит в раствор немного, в частности из органоминеральных отложений всего 0.2 – 1.2 % (табл. 1). Немного выше процент для глин с высоким содержанием карбонатов (как органогенных, т.е. с ракушками, так и хемогенных) – это 3-12%. Создание восстановительных условий при взаимодействии органических соединений с природными водами может приводить в результате к тому, что уран остается в твердой фазе осадков. Восстановление урана идет по реакции (1), где $\text{UO}_{2(\text{тв})}$ – предельный случай его восстановления, а возможная сорбция на органике по реакции (2), где $\text{R-CH}_2\text{O}$ – это целая многоатомная молекула с любым молекулярным весом.



Высокие коэффициенты распределения между твердой фазой и раствором не могут быть обеспечены только сорбцией, а объясняются именно сменой Eh-параметров среды. Здесь следует еще один важный вывод: до тех пор, пока будут сохраняться (и пополняться в силу естественных процессов осадкообразования) органоминеральные донные отложения, уран будет оставаться в их составе, минимально мигрируя с дренажными водами.

В случае глинистых отложений с высоким содержанием карбонатов главную роль будет играть сорбция урана, если понимать под сорбцией комплекс процессов – ионный обмен, соосаждение в виде твердых растворов и адсорбцию.

Общие запасы урана в отложениях Качимовского озера: 4.3 – 3.3 тонны находится в органо-минеральных отложениях и 1 тонна в подстилающих карбонатных илах. Запасы подвижного урана в осадках Качимовского озера составляют 130 и 760 кг в слое органо-минеральных и карбонатных осадков, соответственно.

Озеро Гнилое. Площадь свободной поверхности озера составляет 98.4 тыс. м², рассчитанный объем воды – 162.9 тыс. м³. Глубина озера увеличивается в северном направлении от 0.3 м у южного берега до 4.1 м в северной части, возле дамбы.

Мощность органо- минеральных отложений на дне водоема изменяется от 1.7 до 2.9 м. Объем отложений составляет 300.3 тыс. м³. Отложения от темно-серого до черного цвета тугопластичные, иногда ожелезненные. Характеризуются средней плотностью 0.49 г/см³. Коэффициент озоления равен 0.896.

Ниже скважинами глубиной 9.5 м вскрыты глинистые отложения серого цвета, тугопластичные. Средняя плотность составила 1.25 г/см³. Коэффициент озоления – 0.899. Минералогический состав тождественен отложениям красnodубровской свиты и представлен кварцем (~ 30%), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35%), плагиоклазом и КППШ (~ 10-15%), каолинитом (~ 10%), Mg-Fe хлоритом (~ 15-20%), кальцитом (~5-10%), присутствуют следы амфибола, гидраргиллита.

Общие запасы урана в отложениях Гнилого озера 1060 кг, из которого в обменной фазе находятся ~ 53 кг.

Воды Гнилого озера можно отнести к сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридным кальций-натрий-магниевым. Они отличаются весьма заметным снижением содержаний основных ионов и минерализации в частности сульфатов с 245 до 94.5 мг/л, натрия с 76 до 34 мг/л, а минерализации, соответственно, с 0.87 до 0.39 г/л). Из всех форм нахождения урана как и в первом случае преобладает $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. В раствор переходит при извлечении водной вытяжки от 0.1 до 2 мкг/л урана.

Загрязнение донных отложений фиксируется только в верхнем слое - мощностью четыре метра в Качимовском озере, и два метра в Гнилом. Присутствие U-235, а также изотопов Bi-214 и Pb-214 отмечается только в отдельных немногочисленных пробах и носит хаотичный

характер. Средние содержания урана в органо-минеральных отложениях Качимовского озера 72.8 г/т, Гнилого – 14.1 г/т. В карбонатных отложениях Качимовского озера 19.0 г/т. Максимальные концентрации урана и его дочерних элементов отмечаются на заболоченном участке болота непосредственно за границами шламоотстойника. Далее по направлению движения вод содержание радионуклидов в донных отложениях постепенно снижается. После впадения Пашенки в ручей Барлак (притоком которого она является), надфоновые концентрации радионуклидов в донных отложениях не отмечаются.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что до тех пор, пока будут сохраняться (и пополняться в силу естественных процессов осадкообразования) органо-минеральные донные отложения, восстановленный уран будет оставаться в их составе, минимально мигрируя с дренажными водами. В настоящее время преобладают процессы восстановления и сорбции урана над возможной десорбцией из нижележащих захороненных слоев (карбонатизированные глинистые отложения). Содержания урана, соответствующие сегодняшнему значению, т.е. ≈ 0.1 мг/л, будут продолжительное время сохраняться в дренажных водах при отсутствии катастрофических событий.

Резюме:

Усредненный коэффициент распределения урана $\log K_p$ 1.35 ± 0.3 л/мг между органо-минеральными отложениями донных осадков и раствором для всех изученных озер в силу практического постоянства может считаться показательным, т.е. служить индикатором обстановки изученного района.

Общие запасы урана в отложениях Гнилого озера 1060 кг, из которого в обменной фазе находятся ~ 53 кг, в отложениях Качимовского озера 4.3 – 3.3 тонны находится в органо-минеральных отложениях и 1 тонна в подстилающих карбонатных илах. Запасы подвижного урана в осадках Качимовского озера составляют 130 и 760 килограмм в слое органо-минеральных и карбонатных осадков, соответственно. Отложения фонового озера содержат порядка 340 кг урана.

Проведена оценка подвижности сформированных геохимических аномалий. При существующих физико-химических условиях радиоактивные элементы сорбированные на торфогрязевых отложениях надежно депонированы и не мигрируют. В настоящее время преобладают процессы восстановления и сорбции урана над возможной десорбцией. По мере прекращения поступления высокоминерализованных дренажных вод, карбонатизированные глинистые отложения (Качимовское озеро) становятся неравновесными и будут переходить в раствор. Однако, поскольку между карбонатными глинами и водами ручья находится мощный слой органо-минеральных отложений скорость этого процесса будет контролироваться скоростью диффузии растворенных ионов сквозь слой органо-минеральных отложений и растянется на десятки и сотни лет, в результате чего прирост концентрации урана к фоновым значениям будет практически неощутим.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-05-00032

Таблица 1. Результаты выщелачивания урана из донных отложений водным раствором при $\text{CO}_2(\text{атм})$

№ п/п	Проба	Характеристика пробы	Коэффициент озоления	C_u исходное в пробе, г/т	C_u конечное в растворе, мкг/л	Кол. вынесен- ного U, %	$\log K_p$
1	К-2-1	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0.454	47.8	14	3.0	0.53
2	К-2-3	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0.245	27.1	18	6.8	0.18
3	К-2-4	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0.429	13.3	16	12.0	0.08
4	Ф-1	Глинистые отложения	0.984	3.34	0.11	0.3	1.48
5	Ф-6	Органо-минеральные отложения	0.623	3.67	0.12	0.3	1.49
6	Ф-3	Органо-минеральные отложения	0.892	4.19	0.13	0.3	1.51
7	Ф-13-1	Органо-минеральные отложения	0.356	38	2.0	0.5	1.28
8	Г-14-1	Органо-минеральные отложения	0.851	60.3	3.0	0.5	1.30
9	К-3-1	Органо-минеральные отложения	0.299	97.5	12	1.2	0.91
10	К-4-1	Органо-минеральные отложения	0.302	163	9.0	0.6	1.26
11	К-17	Органо-минеральные отложения	0.389	165.91	3.9	0.2	1.63
12	К-34	Органо-минеральные отложения	0.455	166.35	11	0.7	1.18
13	К-28	Органо-минеральные отложения	0.393	287.8	6.7	0.2	1.63

Примечание: Пробы с индексом «К» отобраны из Качимовского озера, с индексом «Г» из Гнилого, «Ф» - Фонового.

Литература

- Klemt E., Spasova Y., Zibold G., Bolsunovsky A. 2002. In: Per Strand, Torun Jolle and Ase Sand (eds) Environmental Radioactivity in the Arctic & Antarctic. *Norwegian Radiation Protection Authority*, Norway. 2002. – P.67–70.
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry*, vol. 51, no.7.
- Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. Мн.: Наука і тэхніка, 1990. – 88с.
- Шваров Ю.В. 2008. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем предоставляемые Windows. *Геохимия*. № 8. с. 898-903.

U-resource assessment in the technogenic geochemical anomalies and U solid species definition

A.E. Boguslavskiy¹, O.L. Gaskova^{1,2}, O.V. Shemelina¹, V.G. Kabannik¹
V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk
²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

Abstract. Research of the secondary geochemical anomalies created as a result of influence of radioactive waste storage is conducted. Types of bottom sediments, mineralogical and element structures are studied. Stocks and U solid species in waters and ground deposits are defined, the assessment of mobility of the existing anomalies is carried out. Under the existing physical and chemical conditions the radioactive elements occluded on the mud peat deposits are reliably deposited and don't migrate. Now processes of restoration and sorption of uranium over a possible desorption prevail.

Keywords: Geochemical secondary anomalies, uranium migration, radioactive waste, radioactive pollution, U solid species.

Сведения об авторах

Богуславский Анатолий Евгеньевич, к.г.-м.н., заведующий лабораторией,
ИГМ СО РАН, Новосибирск, пр-т Ак.Коптюга, 3, (383) 330-45-02, boguslav@igm.nsc.ru

Гаськова Ольга Лукинична, д.г.-м.н., в.н.с.,
ИГМ СО РАН, Новосибирск, пр-т Ак.Коптюга, 3, (383) 333-30-26, gaskova@igm.nsc.ru

Шемелина Ольга Владимировна, м.н.с.,
ИГМ СО РАН, Новосибирск, пр-т Ак.Коптюга, 3, (383) 330-45-02, shem@igm.nsc.ru

Кабанник Василина Геннадьевна, м.н.с.,
ИГМ СО РАН, Новосибирск, пр-т Ак.Коптюга, 3, (383) 333-30-26, vasilinaGK@gmail.com

УДК 549.6

Извлечение рения с помощью природных цеолитов Армении

А.В. Галстян

Ереванский государственный университет, Армения

Аннотация. Извлечение рения предприятиями цветной металлургии Армении в связи с большими объемами, высокой температурой процессов и низкой концентрацией рения в выбросах отходящих газов в атмосферу является достаточно сложной задачей. Извлечение рения целесообразно организовать с применением твердых адсорбентов, одним из которых служит природный цеолит. Для исследования были использованы 3 формы модификации цеолитов: термически обработанная, обработанные NaCl и NaOH образцы.

Показано, что природные и модифицированные цеолитовые породы Ноемберянского месторождения Армении являются эффективными адсорбентами для поглощения рения из отходящих газов.

Ключевые слова: рений, цеолит, молибденит, адсорбент, обжиг, концентрат.

Рений – редкий, рассеянный металл, который не формирует собственных месторождений, а присутствуют в виде примесей в других рудах: молибдените, халькопирите и т. д. Рений используется для получения высокопрочных суперсплавов (сталь содержащие от 4 до 10% рения, выдерживают температуры до 2000 градусов и более без потери прочности), в электронике и электротехнике (термопары, антикатоды, полупроводники), в нефтехимической промышленности (в биметаллических катализаторах при крекинге и риформинге нефти) [Ряшенцева, 2007], и т. д..

Большинство месторождений с повышенным содержанием рения относится к типу медно-молибденовых. Рений изоморфно замещает молибден в молибдените, и при флотационном обогащении он ведет себя аналогично молибдену и большая его часть переходит в молибденитовый концентрат около 83% в медный (без учета оставшего в хвостах рения) всего 17 %.

Содержание рения в медно-молибденовых концентратах очень низкое. Среднее содержание рения в молибденитах Каджаранского месторождения – 220-250 г/т. Следовательно, извлекать из них рений нужно попутно, из продуктов переработки этих концентратов на основных металлы (молибден, медь) [Лебедев, 1959].

Переработка сульфидного рений содержащего рудного медного и молибденового сырья основана на различных пирометаллургических процессах - плавки, окислительного обжига, конвертировании и т. п [Палант и др., 2007]. В условиях высоких температур рений возгоняется из рудного сырья с газовым потоком в виде оксидов. В отходящих обжиговых газах концентрация паров семиокиси рения, а также и трехокси очень низка. Вследствие этого температура фактической конденсации окислов рения из обжиговых газов (точка росы) значительно ниже температуры кипения и лежит ниже 100 °С. Это затрудняет улавливание возгонов рения основными сухими методами (сухие электрофилтры, мешочные филтры), так как при температуре ниже 100 °С конденсируются также пары серной кислоты, находящиеся в газах [Лебедев, 1959]. Исходя из этого в качестве адсорбента нами использовались высококремнистые цеолитовые породы Ноемберянского месторождения Армении, содержащие 70-75% клиноптилолита, у которых структурные изменения наблюдаются при 600 °С [Геворкян и др., 2002], имеют высокую кислотоустойчивость, при высоких температурах (250-350 °С) почти не поглощают диоксид серы [Цицишвили и др., 1985].

Для опытов использовался молибденитовый концентрат Каджаранского месторождения с составом, приведенном в таблице 1.

Таблица 1. Состав в массовых процентах молибденового концентрата

Mo	S	SiO ₂	Fe	K	Al ₂ O ₃	Ca	Cu	Re	Прочие смеси
50	34.6	6.9	1.8	1	0.82	0.7	0.44	0.022	5-6

Обжиг молибденового концентрата начинали при температуре 480 °С за первые полтора часа температуру поднимали до 550°С, за следующий час на 30 °С и при этой температуре (580°С) проводили обжиг еще 2.5 часов, неподвижным слоем концентрата, толщиной слоя 0.8 см.

При этих условиях около 50% рения оставался в огарке. В основном, степень возгонки рения в газовую фазу определяется минералогическим составом и разными примесями которые попадают в концентрат во время флотаций обжигаемого концентрата. При окислительном обжиге молибденового концентрата происходит контакт между парами семиокси рения и окислами железа, меди, алюминия калия и кальция т. п. которые имеются в исходном концентрате, реагирует с Re_2O_7 с образованием, соответственных, перренатов. Не исключена возможность, что на определенной стадии обжига в процессе образования перренатов будут принимать участие и низшие окислы рения. Возможность образования перренатов в некоторой степени подтверждается малой упругостью диссоциации солей при температуре обжига, таблица 2.

Таблица 2. При температуре обжига молибденового концентрата (550-580 °С) упругость диссоциации перренатов составляет, мм. рт.

Перренаты	Мм. рт. ст
Калия	0.001
Кальция	0.03
Меди	0.8
Железа	108.2

Заметное разложение перренатов наблюдается для перрената калия при 740, кальция 760, меди 460 и железа 400 °С.

Перренаты кальция и калия, упругость диссоциации которых ниже парциального давления паров семиокси рения в обжиговых газах, при температуре обжига концентрата могут образовываться, практически не диссоциируют и должны полностью оставаться в огарке [Лебедев, 1959].

Чтобы увеличить отгонку оксидов рения в обжиговые газы, откуда их сравнительно легко извлекать, нами огорок, полученный в результате обжига 5 ч при 480-580°С разделили на 2 равные части и подвергли дополнительному обжигу при 520-580°С, 3 часа, вторую половину предварительно обработав 7 %-ым раствором HNO_3 . Если в первой половине остаток рения остался почти неизменным, то в обработанном HNO_3 снизился до 20%.

При обжиге молибденовых концентратов важно не только наиболее полно отогнать рений с отходящими газами, но и максимально извлечь его из газов. Для извлечения рения из отходящих газов использовались 3 формы модификации цеолитов: термически обработанная, обработанные NaCl и NaOH образцы.

Термическая обработка - измельченный (1-0.0135 мм) цеолитовый туф подвергался термической обработки при температуре 330-350°С в течение 5 часов.

Обработка хлоридом натрия - измельченный (1-0.0135 мм) цеолитовый туф Ноемберянского месторождения с начальным содержанием клиноптилолита 80% подвергался обработке 15%-ным раствором NaCl. Соотношение объема раствора к массе цеолита составляло 1:5, температура обмена – 80°С, время обработки 3 часа с непрерывным перемешиванием, после подвергалось сушки при температуре 300 °С в течение 5 часов.

Обработка гидроксидом натрия - измельченный (1-0.0135 мм) цеолитовый туф Ноемберянского месторождения с начальным содержанием клиноптилолита 80% подвергался обработке 5%-ным раствором NaOH. Соотношение объема раствора к массе цеолита составляло 1:5, температура обмена – 80°С, время обработки 3 часа, после промывали дистиллированной водой до pH 7, при температуре 240°С подвергалось сушки в течение 6 часов.

Для опытов использовалась эти 3 формы модификации цеолитов (термически обработанные, обработанные NaCl и NaOH образцы) остальные параметры в опытах оставались неизменными: толщина слоя адсорбента 2 см, температура отходящего газа в цеолите 350 °С, содержание рения в газе 0.00005 %. При этих условиях степень сорбции термически обработанных, обработанных NaCl и NaOH образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Сорбция рения по отношению массы исходного цеолита, мг/100

Форма модификации цеолитов	Степень адсорбции, мг/100
Термически обработаны	1.1
Обработаны хлоридом натрия	5.5
Обработаны гидроксидом натрия	7

Критический диаметр молекулы семиоксида рения составляет 0.6-0.7 нм, в то время как диаметр входных окон природных цеолитов около 0.4 нм, следовательно, адсорбция Re_2O_7 может происходить только во вторичной пористой структуре [Лебедев, 1959]. Модификация цеолитов приводит к декатионированию и расширению каналов что способствует увеличению адсорбционной емкости.

Предполагается что, в наших опытах на адсорбционную емкость цеолита в значительной степени действовал пыль которы с газовым потоком поступет в цеолит и отравляет адсорбент, исходя из этого газ необходимо предварительно отчистит (эта задача будет решена в следующих работах).

Емкость природных цеолитов по Re_2O_7 в 1.5-2 раза ниже емкости синтетических цеолитов, однако природные цеолиты обладают повышенной кислотоустойчивостью, низкой стоимостью и доступностью. Кроме этого регенерация цеолитов очень легко осуществима, так как семиокись рения легко перреходит в раствор при промывке адсорбента водой. Практически полное на 96-97 % извлечение Re_2O_7 водой заканчивается при 90 °С за 20 мин, при 60 °С за 40 мин, при 20 °С-120-140 минут (в статических условиях) [Лебедев, 1959].

Основными условиями применения цеолитов для извлечения рения из отходящих газов цветной металлургии служат:

- способность к легкой термохимической модификации цеолита, что весьма важно для увеличении адсорбционной емкости;
- при высоких температурах (250-350 °С) почти не поглощают диоксид серы, которы в больших количествах содержится в отходящих газах;
- регенерация цеолитов очень легко осуществима, так как семиокись рения легко перреходит в раствор при промывке адсорбента водой;
- низкой стоимостью и доступностью, а перспективные запасы, цеолитовые породы Ноемберянского месторождения Армении, составляют 400-500 млн.тонн.

Следовательно, цеолиты Армении являются незаменимым сырьем для организации извлечение рения газов цветной металлургии.

Литература

- Ряшенцева М.А. 2007. Рений Содержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях. *Химия и технология органических веществ. Вестник МИТХТ*. т. 2, № 2, с. 12-26.
- Лебедев К. Б. 1959. *Рений*, М.: Металлургиздат. 101 с.
- Палант А. А. Трошкина Н. Д., Чекмарев А. М. 2007. *Металлургия рения*. Ин-т металлург. и материаловедения им. Байкова А.А. РАН, М., Наука, 298 с.
- Геворкян Р. Г. и др. 2002. *Отчет*, Проект А-485, Ведущий участник-ЕГУ, Е. 185с.
- Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филиппова Л. Д. 1985. *Природные цеолиты*. М., 224 с.
- Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В.Л. 1988. *Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов*, М., Наука, 20 с.

Extraction of rhenium by natural zeolites of Armenia

A.V. Galstyan

Armenian State University, Armenia

Abstract. Extraction of rhenium in Armenian non-ferrous metallurgy in connection with large volumes, high temperature and a low concentration of rhenium in waste gases is rather complex but important task. Extraction of rhenium should be organized with the use of solid adsorbents, one of which is a natural zeolite. For research were used three modification forms of zeolites: processed with temperature, NaOH and NaCl samples.

According to its adsorption properties Armenian zeolites are an indispensable raw material for extraction of rhenium in non-ferrous metallurgy.

Keywords: rhenium, molybdenite, zeolite, adsorption, firing, concentrate.

Сведения об авторе

Галстян Аршалуйс Валериевна: соискатель, Ереванский государственный университет, 025 Ереван, ул. А. Манукяна, 1, тел. (+37493)79-70-81, arshaluysgalstyan@mail.ru.

УДК 549.67

Поглощение редких и рассеянных элементов природным сорбентом шивыртуином

О.В. Еремин, Е.С. Эпова, О.С. Русаль, Р.А. Филенко

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита

Аннотация. Для ряда водных объектов на сульфидных месторождениях Забайкалья проведены фильтрационные эксперименты с природным сорбентом шивыртуином. Результаты показали высокую поглотительную способность сорбента к компонентам водных растворов. Содержание некоторых редких и рассеянных элементов в шивыртуинах после фильтрации приближается к промышленно значимым рудам по этим элементам.

Ключевые слова: шивыртуин, редкие и рассеянные элементы, сорбция и ионный обмен

Цеолиты и цеолитсодержащие породы широко используются в процессах очистки вод различного назначения. С целью уменьшения негативного влияния горнорудной промышленности на окружающую среду активно изучаются свойства природных сорбентов для очистки дренажных вод [Санжанова и Зонхоева, 2012; Эпова и др., 2013; Xu et al., 2013].

В природе широко распространённые цеолитсодержащие породы представляют клиноптилолитовые туфы. Крупнейшее в России месторождение этого типа - Шивыртуйское находится в Забайкалье [Павленко и др., 1989]. Туфы этого месторождения - шивыртуины нашли применение в различных областях современной жизни [Еремин и Юргенсон, 2013].

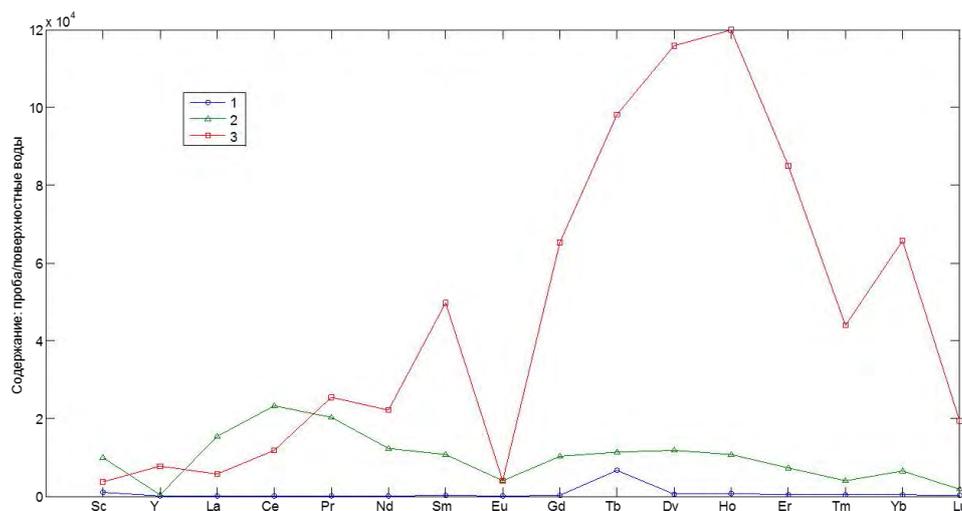


Рис. 1. Спайдер-диаграммы содержания скандия, иттрия и лантанидов в водных пробах с месторождений Забайкалья: 1 – ручей штольни Антонова Гора, 2 – ручей под дамбой рудника Бом-Горхон, 3 – озеро карьера Шерловая Гора.

Таблица 1. Содержание (мкг/л) скандия, иттрия и лантанидов в водных объектах месторождений Забайкалья

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Фоновое содержание в пресных поверхностных водах [Ветров и др., 2013]	0.004	0.7	0.05	0.007-0.08	0.007	0.04	0.008	0.001-0.004	0.008	0.001	0.005	0.001	0.004	0.001	0.001-0.004	0.002
Содержание в ручье месторождения Антонова Гора	4.3	11	2.2	4.96	0.93	2.72	1.44	0.62	1.74	6.63	2.35	0.67	1.34	0.46	1.38	0.45
Содержание в ручье месторождения Букука	1.9	1.32	2.10	2.72	0.33	1.23	0.21	0.06	0.19	0.03	0.15	0.03	0.08	0.01	0.08	0.05
Бом-Горхон, выход под дамбой хвостохранилища [Замана, 2014]	40	324	771	1855	142	492	86	16	82	11.4	59	10.8	29	4	26	3.7
озеро карьера Шерловая Гора	14.7	5460	283	944	178	885	398	16.1	522	98.1	579	120	340	44	263	38.7
Озеро, Шахтама	0.9	0.49	0.07	0.14	0.03	0.10	0.05	0.01	0.06	0.01	0.08	0.02	0.04	0.01	0.03	<0.05

Таблица 2. Содержание (мкг/л) редких и рассеянных элементов в водных объектах месторождений Забайкалья

	In	Hf	Nb	Bi	Re	Be	Zr	Cd	Ga	Ag	Se	Te	Tl	Th	U	Rb	Li
Фоновое содержание в пресных поверхностных водах [Ветров и др., 2013; Иванов, 1991]	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0.0004	0.002	0.003	0.03	0.1	0.2	0.2-20	-	0.007-1	0.1	0.24-0.4	1.5-2	2.5
Ручей Антонова Гора	3.38	2.17	3.09	26.3	0.1	24.5	9.0	71.5	2.98	4.8	1.0	3.8	0.53	5.8	58.8	8.4	-
Ручей. Букука	0.01	0.06	0.75	1.22	<0.1	25.6	1.8	40	3.24	99.6	1.1	0.2	0.03	0.44	1.29	4.8	-
Бом-Горхон, выход под дамбой хвостохранилища [Замана, 2014]	<0.01	0.91	0.24	9.8	0.02	80	3.36	275	3.13	0.5	0.5	<0.1	<0.01	943	321	55	1062
озеро карьера Шерловая Гора	3.74	2.45	1.59	1.4	0.3	555	3.9	26000	14.5	56.3	49.9	0.8	4.59	13.6	603	81.1	-
Озеро. Шахтама	<0.01	0.01	0.37	0.28	<0.1	0.8	0.4	22.2	6.96	31.5	0.2	<0.1	<0.01	0.03	13.1	4.7	-

Известно, что редкие и рассеянные элементы могут концентрироваться в водных объектах, связанных с горнорудной деятельностью человека [Эпова и др., 2013; Еремин и др., 2014]. Нами были исследованы поглотительная способность шивыртуинов при взаимодействии с геотехногенными растворами на месторождениях Забайкальского края - вольфрама и олова – Антонова Гора, Букука и Шерловая Гора; цинка и свинца – Акатуй; молибдена – Бугдая и Шахтама. Водные пробы - ручей из штольни Антонова Гора; ручей и сточные воды отвалов и хвостохранилищ Букука; ручей из штольни, озера в дамбе и разведочной шахте Акатуй; озеро карьера и сточных дождевых вод Шерловая Гора; ручей и искусственное озеро Шахтама – анализировались на содержание 57 химических элементов методами ICP и ICP-MS в аккредитованной лаборатории «СЖС Лимитед», г.Чита (таб. 1-2, рис.1).

Эксперименты по взаимодействию шивыртуинов проведены в полевых условиях *in situ*. Цеолитовые породы измельчались, разделялись по классам с использованием сит. Образцы размерностью 0.5-1; 1-2; 2-3; 3-5 мм в диаметре помещались в пластиковые бутылки с пробкой, позволяющей регулировать скорость фильтрации. В среднем на объём цеолитов около 50 мл использовалось от 2 до 20 литров фильтрата при времени фильтрации от нескольких часов до нескольких суток. Для каждого фильтрационного эксперимента анализировались исходный раствор, первая и последняя порция фильтрата, химический состав шивыртуинов (таб. 3-4).

Таблица 3. Содержание (г/т) скандия, иттрия и лантанидов в образцах шивыртуина

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Кларк [Справочник ..., 1990]	10	29	29	60	9	37	8	1.3	8	4.3	5	1.7	3.3	0.27	0.33	0.8
Шивыртуин	120	216	298	600	695	266	50	120	440	069	399	080	259	037	27	144
Антонова Гора	120	225	310	620	730	280	53	140	480	073	428	085	253	040	29	150
Букука	120	210	290	580	720	260	50	130	440	070	380	070	230	036	27	100
Шерловая Гора	120	375	300	580	700	260	65	120	670	110	680	128	398	050	41	150
Акатуй	120	215	297	586	752	266	55	185	515	114	434	116	289	070	29	666
Шахтама	110	190	270	551	643	246	46	119	420	061	350	071	222	030	25	150

Таблица 4. Содержание (г/т) редких элементов в шивыртуине.

	In	Ga	Re	Bi	Cd	U	Th	Nb
Кларк [Справочник ..., 1990]	0.025	19	0.0007	0.009	0.013	2.5	13	20
Шивыртуин	<0.2	13	0.0007	1.6	<0.2	2.90	10.7	33
Антонова Гора	0.6	15	0.005	3.2	2.5	4.1	11.3	33
Букука	<0.2	14	0.004	1.2	3.0	3.0	10.7	33
Акатуй	4.8	14	0.01	13.5	0.4	3.0	11.6	34
озеро карьера Шерловая Гора	<0.2	13	0.005	7.0	37	3.7	10.7	33
Шахтама	<0.2	12	0.0008	0.8	<0.2	2.80	9.9	28

Шивыртуин представляет собой генетическую смесь минералов клиноптилолита и монтмориллонита [Павленко и др., 1989; Эпова и др., 2013].

Результаты твёрдофазного химического анализа (таб. 3,4) показывают, что шивыртуины сами характеризуются повышенными содержаниями некоторых редкоземельных элементов – концентрации скандия и иттербия превышают кларки земной коры на порядок, а лутеция на два порядка. Таким образом, шивыртуин может представлять потенциальное сырьё для добычи этих элементов.

По данным химического анализа профильтрованных шивыртуинов можно выделить ряд редких и рассеянных элементов, концентрирующихся в твёрдых фазах. Так, содержание индия

в шивыртуинах после фильтрации водой из штольни Акатуй составляет около 5 г/т, что приближает их к промышленно значимым рудам этого элемента [Pavlova et al., 2015]. Наряду с индием сорбенты концентрируют рений, висмут и кадмий. Из воды озера карьера Шерловая Гора в шивыртуинах концентрируется широкий спектр элементов - Cd, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb. Для ручья месторождения Антонова Гора – In, Bi, Cd.

В связи с растущей потребностью использования многих редких и рассеянных элементов, естественным становится вопрос о возможностях разработки рентабельных технологий их извлечения из геотехногенных растворов с использованием природных цеолитсодержащих сорбентов.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 14-05-98012 p_сибирь_a).

Литература

- Ветров В.А., Кузнецова А.И., Скларова О.А. 2013. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал. *География и природные ресурсы*. 3, 41-45.
- Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Юргенсон Г.А., Смирнова О.К. 2014. Прогноз геоэкологических последствий разработки месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье). *Химия в интересах устойчивого развития*. 22, 125-131.
- Ерёмин О.В., Юргенсон Г.А. 2013. О некоторых перспективах использования природных цеолитов Забайкалья. Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А.. Усова М.А.. Урванцева Н.Н. до наших дней. Материалы Всероссийского форума с международным участием, посвящённого 150-летию академика Обручева В.А. 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева Н.Н. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. С. 167-168.
- Замана Л.В., Чечель Л.П. 2014. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье). *Химия в интересах устойчивого развития*. (23). С. 267-273.
- Иванов В.В. 1997. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн.6: Редкие f-элементы. – М.: Недра. – 607 с.
- Павленко Ю.В., Белицкий И.А., Серёткин Ю.В. 1989. Шивыртуин – цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья. *Геология и геофизика*. (7). С.116-119.
- Санжанова С.С., Зонхоева Э.Л. 2012. Очистка рудничных вод от тяжёлых металлов неорганическими сорбентами/Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: *Труды IV Всероссийского симпозиума и X чтений памяти акад. А.Е.Ферсмана 5-8 ноября 2012 г.* Чита. Россия. Чита: Изд-во Поиск. С. 87-90.
- Войткевич Г.В, А.В.Кокин, А.Е.Мирошников, В.Г.Прохоров. 1990. Справочник по геохимии. М.: Недра. 480 с.
- Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г. А. 2013. Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы – цеолитовые породы. *Химия в интересах устойчивого развития*. (21). С. 207-210.
- Pavlova G.G., Palessky S.V., Borisenko A.G., Vladimirov A.G., Seifert Th., Phan L.A. 2015. Indium in cassiterite and ores of tin deposits. *Ore Geology Reviews*. 66, 99-113.
- Xu W., Li L.Y., Grace J.R., Hébrard G. 2013. Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite. *Applied Clay Science* 80–81. 31–37

Uptake of rare and trace elements by natural sorbent shuvurtuin

O.V.Eremin, E.S.Epova, O.S. Rusal, R.A.Filenko

Institute of natural resources, ecology and cryology of SD RAS, Chita

Abstract. For some water sites on the sulfide deposits of Transbaikali the filtration experiments with natural sorbent shuvurtuin have been carried out. The results showed the high absorption capacity of sorbent to the components of aqueous solutions. The content of some rare and trace elements in filtered shuvurtuin approaches to industrial ores of these elements.

Keywords: shuvurtuin, rare and trace elements, sorption and ion exchange

Сведения об авторах

Ерёмин Олег Вячеславович, к.г.м.н., нс, ИПРЭК СО РАН, 672014. г. Чита, ул. Недорезова 16а, 89243743872, yeroleg@yandex.ru.

Эпова Екатерина Сергеевна, к.г.-м.н., мнс, ИПРЭК СО РАН, 672014. г. Чита, ул. Недорезова 16а, 89242768268, Apikurl@yandex.ru

Русаль Ольга Сергеевна, мнс, ИПРЭК СО РАН, 672014. г. Чита, ул. Недорезова 16а, 89644617969, sergutskaya@mail.ru

Филенко Роман Андреевич, мнс, ИПРЭК СО РАН, 672014. г. Чита, ул. Недорезова 16а, 89243827159, filrom@yandex.ru

УДК 556.551

Неорганические формы миграции литофильных элементов в озерах Западной Монголии (физико-химические расчеты)

М.Н. Колпакова^{1,2}, О.Л. Гаськова^{3,4}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
Томский филиал, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

⁴Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,
Новосибирск

Аннотация. С использованием ПК «HydroGeo» [Букаты, 2002] проведены расчеты неорганических форм миграции литофильных элементов в озерах Западной Монголии с общей минерализацией от 1 до 360 г/л и рН от 6.9 до 10.3, отличающихся повышенным содержанием таких микрокомпонентов, как U (до 3 мг/л), Li (до 82), Br (до 718), Al (до 0,4) и др. По полученным данным Br, Li, Rb, Na, K, Sr, а также Ca и Mg в озерных водах находятся преимущественно в ионной форме. Для двух последних катионов характерно частичное (до 40%) связывание в комплексы с карбонат-, сульфат- и хлорид-ионами в зависимости от солености и кислотно-щелочных условий среды. Фторид-ион может быть связан с MgF^+ (до 30%). Для Si, V(V), As(V) преобладающими формами миграции являются $H_kMeO_n^{m+}$, для Al гидроксокомплексы, U(VI) мигрирует в виде карбонатных комплексов разной стехиометрии. Проведена оценка влияния характера геохимической среды на подвижность элементов и состояние равновесия вод с минералами, присутствующими в донных осадках и на водосборной площади озер. Показано, что на разных стадиях эволюции озер возможно отличие в составе вторичной минеральной фазы, контролируемое с одной стороны миграционными особенностями химических элементов, а с другой – степенью испарения воды, определяющей избирательное концентрирование последних в растворе, вплоть до промышленно-ценных значений.

Ключевые слова: формы миграции химических элементов, литофильные элементы, равновесие воды с минералами горных пород.

Нетрадиционные источники полезных ископаемых, к которым можно отнести и соленые озера, в последние годы являются объектами исследования во всем мире [Скляров Е.В. и др., 2011; Jones, Deocampo, 2003; Zheng, 2001; Исупов и др., 2011]. Гидроминеральные ресурсы, сосредоточенные в соленых озерах, могут стать источником не только традиционных товарных продуктов (поваренная соль, сода, сульфат натрия), но и других ценных компонентов (литий, бром, калий, бор, уран). Однако, для понимания способов возможного извлечения элементов необходимо выявление особенностей их поведения в природных водах в различных условиях геохимической среды.

Объектами нашего исследования стали малые бессточные озера Западной Монголии, расположенные вблизи уникальных гранитоидных массивов с высоким содержанием редких металлов. Как результат многовекового взаимодействия воды с горными породами территории и, естественно, достаточно сухого климата, образовались соленые озера с повышенными концентрациями промышленно-ценных компонентов. В табл. 1 приведены наиболее характерные для этого района диапазоны значений последних.

Физико-химические расчеты проводилось с использованием ПК «HydroGeo» [Букаты, 2002] при температуре 25°C и давлении 0.1 Мпа. Коэффициенты активности для растворов с ионной силой до 0.5 моль/л рассчитывались по методу К.Дэвис [Davies, 1938; Ротинян и др., 1981] и по методу [Питцера, 1992] для высокоминерализованных вод и рассолов.

Расчеты показали, что в отсутствие органических лигандов натрий и калий мигрируют преимущественно в форме ионов (около 95%). Для озер содового (HCO_3-Na) типа характерно их связывание в комплексные соединения $(NaCO_3)^-$ и $(KCO_3)^-$ (в среднем 2.8 и 1.4%, соответственно), а для сульфатного типа – в $(NaSO_4)^-$ и $(KSO_4)^-$ (в среднем 2.5 и 6.4%, соответственно). Формы нахождения Ca и Mg в растворе зависят от типа озер, поскольку

большой вклад в их комплексообразование вносят карбонатные, сульфатные и хлоридные ионы. Нередко исследуемые нами воды содержат повышенные содержания хлора, значительная часть магния и кальция связывается в комплексы $MgCl^+$ и $CaCl^+$, достигающие 80% при pH меньше 7.5. В более щелочных водах подавляющая часть магния и кальция находится в простой ионной форме. Значительную роль в озерах играют комплексные соединения $Mg(SO_4)_2^{2-}$, достигающие иногда 90%, при среднем значении 40%. Образование этих комплексов и объясняет высокие концентрации магния в озерах с преобладанием сульфатов (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав соленых озер Западной Монголии

Компонент раствора	Ед. изм.	Химические типы озер									
		Содовый			Хлоридный			Сульфатный			
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	
Минерализация	г/л	3.9	137	31.2	1.1	363	105	2.1	278	83.0	
pH		9.0	9.9	9.4	6.9	8.9	8.1	7.1	8.9	8.0	
Eh	мV	28	95	80	-51	101	-12	-52	203	27	
CO_3^{2-}	мг/л	103	1207	530	1.9	545	139	0.6	492	149	
HCO_3^-		884	27343	2482	445	4697	901	403	1696	821	
SO_4^{2-}		510	52217	3084	91.6	56393	15537	802	116616	39146	
Cl^-		640	43100	3686	234	191700	51783	231	75550	4906	
Ca^{2+}		8,3	400	81	4.8	2213	57	32	728	224	
Mg^{2+}		14.5	2005	205	41.6	26750	5362	134	24140	1332	
Na^+		557	43000	4659	239	105160	29519	374	57977	20211	
K^+		18.0	4383	175	16.3	21575	205	30.9	1562	419	
SiO_2		2.0	42.8	15.1	0.43	43.3	10.8	2.33	42.0	15.7	
Br		1.1	110	8.76	0.19	718	106	0.55	85.5	30.6	
F		5.8	77.6	25.2	0.36	43.7	14.8	1.67	4.8	3.38	
As		мкг/л	9.0	1090	99	1.3	545	111	15.2	560	176
Al			1	38	140	14	350	140	18	440	229
Li	70		3440	729	16	82154	842	21	2420	825	
Rb	1.0		660	14,2	4	1350	391	-	10.0	10.0	
Sr	23.0		8000	633	50	17880	4714	1210	6180	1703	
V	0.9		28,3	10.7	1.5	186	37.6	8.3	25.4	9.3	
U^{238}	5.6		943	104	3.2	3090	30.9	20.0	2190	87.0	
Кол-во озер		17			19			7			

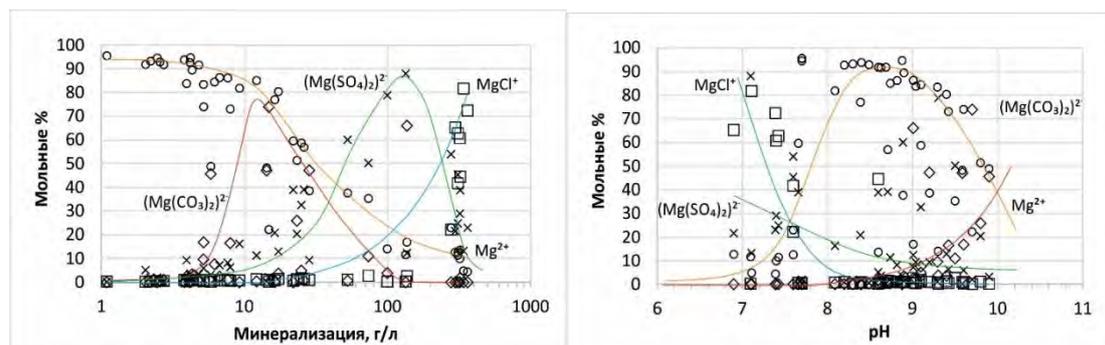


Рис. 1. Формы миграции магния в зависимости от значений pH (а) и общей минерализации (б) озерных вод.

Содержание стронция в озерных водах варьирует в широких пределах (от 0.02 до 18 мг/л), среднее составляет 4 мг/л. Наименьшей стронциеносностью отличаются озера содового типа, для озер сульфатного и хлоридного типа концентрация стронция может достигать 6-10 мг/л. Стронций – типичный катионогенный элемент, поэтому он чаще всего остается в виде Sr^{2+} , в озерах содового и сульфатного типов на долю этих ионов приходится в среднем 85%. Тем не менее, химический тип озер оказывает влияние на формы нахождения стронция: для содовых озер характерной формой миграции является $Sr(CO_3)_2^{2-}$ (до 30%), для хлоридных - $SrCl^+$ (до 30%)

и для сульфатных - $\text{Sr}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (до 50%). Как и стронций литий мигрирует в форме иона Li^+ , доля которого составляет примерно 90%. Однако в соленых озерах хлоридного типа доля комплекса LiCl^0 нередко достигает 40%, а доля LiSO_4^- в озерах сульфатного типа – 11%. Рубидий на 96-98% мигрирует в форме иона Rb^+ , лишь в озерах содового типа он может находиться в виде комплекса RbCO_3^- , доля которого иногда достигает 4%.

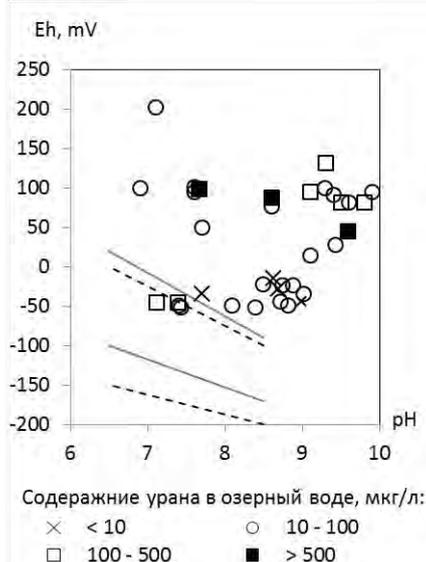


Рис. 2. Зависимость содержаний урана в озерных водах от величины Eh и pH. Сплошными линиями ограничен интервал осадения урана в виде UO_2 , штриховыми – $\text{UO}_{2,25}$ [Лисицин, 1975].

Поскольку мышьяк является поливалентным элементом, на его накопление в растворе большое влияние оказывают окислительно-восстановительные условия среды. Основной формой миграции мышьяка является анион $(\text{HAsO}_4)^{2-}$, однако при $\text{pH} > 9.0$ и $\text{Eh} > 100\text{мВ}$ его доля начинает уменьшаться за счет появления $(\text{AsO}_4)^{3-}$. Максимальное значение последнего в наиболее щелочных содовых водах составляет 96%, при среднем значении около 10%.

Кремний отличается исключительно прочными связями с кислородом, которые практически не нарушаются (Крайнов и др., 2004). В связи с этим основной формой миграции этого элемента является кремниевая кислота H_4SiO_4 , при pH более 8.0 начинает возрастать доля диссоциированной формы HSiO_3^- , а при pH больше 9.5 она доминирует в растворе.

В щелочной окислительной среде рассолов степей и пустынь ванадий присутствует в виде $(\text{H}_2\text{VO}_4)^-$ и $(\text{HVO}_4)^{2-}$, причем последний ион начинает появляться в растворе при $\text{pH} > 7.5$. На восстановительных барьерах происходит осаждение V в более низких степенях окисления, в связи с чем в хлоридных озерах с отрицательными значениями Eh наблюдаются низкие его концентрации.

Для Al в рассмотренных кислотно-щелочных условиях среды основными формами являются $(\text{AlO}(\text{OH})_2)^-$ и $(\text{AlO}_2)^-$, разница в их количестве незначительна и составляет 3-8%.

Уран, растворенный в природных водах окислительной обстановки, находится в шестивалентном состоянии. Проведенные расчеты позволяют утверждать, что наибольшим распространением среди форм миграции урана в рассматриваемых условиях среды пользуются ионы $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ и $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ во всех типах озер. Распределение соотношения этих комплексов во многом зависит от характера геохимической среды. Так, при $\text{pH} > 7.5$ и сумме $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ больше 0.5 г/л в растворе резко преобладает комплекс $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$. В противном случае доминирующей в растворе является форма $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$. По результатам расчетов небольшая часть урана образует комплекс UO_2CO_3^0 (до 14% в сульфатных озерах и до 28% – в хлоридных). Дальнейшее уменьшение значений pH раствора приводит к образованию гидроксокомплексов $(\text{UO}_4)^{2-}$, $(\text{HUO}_4)^-$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_3)^-$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_4)^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, однако доля их весьма незначительна и, как правило, не превышает 0.014%. В восстановительных условиях (глубокие слои соленых озер или некоторые иловые воды) почти весь уран переходит из шести- в четырехвалентное состояние и практически теряется раствором. Проведенные расчеты указывают на то, что озерные воды с $\text{pH} < 8.0$ и восстановительной обстановкой (около -50мВ) ложатся в поле равновесия растворенного урана с UO_2 и $\text{UO}_{2,25}$ (рис. 2). А наиболее обогащенные ураном озера соответствуют более щелочной среде с окислительной обстановкой, то есть озерам содового типа (до 1 мг/л).

Комплексообразование в условиях поверхностных водоемов и водотоков играет важную роль в миграции металлов, так как способствует их нахождению в водной фазе в растворенном состоянии [Линник, Набиванец, 1986] и приводит к изменению формирующейся вторичной фазы по мере эволюции раствора. Проведенные нами термодинамические расчеты равновесия озерных вод с основными минералами горных пород показали четкую зависимость индексов насыщения озерных вод последними от их степени минерализации, значений pH-Eh и химического типа раствора. При этом, специфика вторичной фазы в каждом конкретном случае определяется характерным для этих условий комплексом миграции элемента.

Подавляющая часть изученных вод пересыщена относительно *кальцита*, *магнезита* и *доломита*. Недонасыщенность обусловлена низкими значениями pH (6.9-7.4) и содержанием кальция (50-225 мг/л) (табл. 2). При изучении равновесия озерных вод с *содой* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) зафиксировано, что именно содовые озера близки к насыщению этим минералом, а при содержании суммы карбонат- и гидрокарбонат-ионов более 5 г/л и натрия более 30 г/л, насыщены этим минералом (табл. 2). Из озер хлоридного типа, лишь одно оз. Бага-Гашун-Нуур, в котором обнаружена максимальная среди озер этого типа доля карбонатных солей (170 мг-экв/л), находится близко к линии насыщения вод *содой*.

В отличие от карбонатов, насыщение относительно *гипса* наступает в озерах с общей минерализацией не менее 20 г/л и содержанием сульфат-иона и кальция – не менее 10 и 0.1 г/л, соответственно (табл. 2). *Эпсомитом* насыщены только озера, соленость которых более 280 г/л, содержания Mg – более 15, а SO_4 – более 35 г/л (табл. 2). Часть озер с общей минерализацией вод больше 135 и 140 г/л (табл. 2) насыщены относительно *тенардита* (Na_2SO_4) и *мирабилита* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) соответственно.

Таблица 2. Минимальные значения общей минерализации и pH вод, а также содержаний ионов, необходимых для достижения равновесия с указанными минералами

Минерал	Формула	Минерализация, г/л	pH	Анион, г/л	Катион, г/л	Доля точек, достигших равновесия (%)
Кальцит	CaCO_3	0,6	7,4	-	0,2	100
Магнезит	MgCO_3	0,6	7,1	-	-	100
Сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	9,0	5	30	5
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	-	10	0,1	25
Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280	-	35	15	18
Галит	NaCl	320	-	160	100	8
Сильвин	KCl	322	-	320	20	2

«-» не выявлено зависимости

Равновесие озерных вод с хлоридными минералами встречается еще реже, чем с сульфатными. Так, например, с *галитом* равновесны лишь хлоридные оз. Тахилт-Нуур, Бага-Гашун-Нуур и Дэвтэрийн-Давст-Нуур, соленость которых превышает 320 г/л и является максимальной среди всех озер. Такие озера отличаются высокими содержаниями Na и Cl – около 100 и 160 г/л, соответственно. Такая же ситуация характерна и для *сильвина*, равновесие с которым наблюдается только в оз. Бага-Гашун-Нуур с соленостью вод (322 г/л) и максимальным среди всех озер содержанием калия (20 г/л).

Таким образом, по мере эволюции состава озерных вод наблюдается смена преобладающих ионов в растворе, что влияет на набор вторичных минералов, с которыми достигается равновесие. Причиной равновесно-неравновесного состояния рассматриваемых систем является постоянное поступление в озера химических элементов с атмосферными осадками, поверхностными и подземными водами, а испарение воды при этом определяет избирательное концентрирование в растворе элементов, что дает начало новым минеральным фазам.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-35-50022, а также междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 110.

Литература

- Davies C.W. 1938. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society*. P. 2093-2098
- Jones V. F., Deocampo D. M. 2003. Geochemistry of Saline Lakes. *Treatise on Geochem.* V.5. P. 393-424
- Zheng M. 2001. On salinology. *Hydrobiologia* V. 446. P. 339-347.
- Букаты М.Б. 2002. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач. *Изв. Томск. Политехн. Ун-та*. Т.305, вып. 6. С. 348-365
- Исупов В.П., Владимиров А.Г., Шацкая С.С., Шварцев С.Л., Колпакова М.Н., Куйбида Л.В., Кривоногов С.К., Куйбида Л.В., Ариунбилэг С. 2011. Химический состав и гидроминеральные ресурсы соленых озер Северо-западной Монголии. *Химия в интересах устойчивого развития*. Т. 19, № 2. С. 141-150.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. 1986. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат. 273с.
- Лисицин А.К. 1975. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра. 248с.
- Питцер К.С. 1992. Термодинамическая модель плотных водных растворов Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). М.: Мир, С. 110-153.
- Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. 1981. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. 424 с.
- Склярёв Е.В., Склярёва О.А., Меньшагин Ю.В., Данилова М.А. 2011. Минерализованные озера Забайкалья и северо-восточной Монголии: особенности распространения и рудогенерирующий потенциал. *География и природные ресурсы*. № 4. С. 29-39

Inorganic forms of lithophile elements migration in the lakes of western Mongolia (physical-chemical calculations)

M.N.Kolpakova^{1,2}, O.L. Gaskova^{3,4}

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and geophysics SB RAS Tomsk Branch

²Tomsk Polytechnic University

³V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS

⁴Novosibirsk State University

Abstract. Using PC «HydroGeo» (Bukaty, 2002) were calculated inorganic forms migration lithophil elements in Western Mongolia lakes with total mineralization from 1 to 360 g / l and a pH of from 6.9 to 10.3, an increased content of different microcomponents such as U (3 mg / l), Li (82), Br (to 718), Al (0.4), and others. The data obtained Br, Li, Rb, Na, K, Sr, and Ca and Mg in lake waters are preferably in the ionic form. For the latter two cations typical partial (40%) in the binding complex with carbonate, sulfate and chloride ions depending on the salinity and acid-alkali environment conditions. Fluoride ion may be associated with the MgF^+ (30%). For Si, V (V), As (V) are the predominant forms of migration $H_kMeO_n^{m+}$ to Al hydroxocomplexes, U (VI) migrates as a carbonate complexes of varying stoichiometries. The influence of the nature of the geochemical environment on the movable member and the equilibrium water with minerals present in sediments and catchment lakes. It is shown that at different stages of evolution of the lakes may be variations in the composition of the secondary mineral phase controlled with on the one hand seasonal migrations of chemical elements, and the other - the degree of evaporation of water, which determines the selective concentration of the latter in the solution, up to industrial and precious values.

Keywords: migration forms of chemical elements, lithophile elements, equilibrium of water with minerals.

Сведения об авторах

Колпакова Марина Николаевна, к.г.-м.н., Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, 634000, пр. Ленина, 34, 8(923)407-9448, marina.kolpakova@gmail.com.

Гаськова Ольга Лукинична, д.г.-м.н., в.н.с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Коптюга, 3, 8(3833)333026, gaskova@igm.nsc.ru

УДК 552.33:550.89:549.07

Синтез лопарита из боросиликатных расплавов

Т.Г. Колпакова, А.Р. Котельников, Н.И. Сук

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Лопарит синтезировали из модельного боросиликатного стекла, содержащего добавки Sr, Cs, Y, Ce (в количестве не более 12.5-15.0% от массы стекла). Экспериментально исследовано образование лопарита в боросиликатных системах, содержащих карбонат или фторид натрия при температуре 1200°C и давлении 2 кбар и при последовательном снижении температуры с 1300°C до 850°C при атмосферном давлении. Показано, что лопарит успешно синтезируется из боросиликатных расплавов при добавлении модифицирующих добавок (оксида алюминия, карбоната натрия и др.) как в присутствии воды, так и в «сухих» условиях.

Ключевые слова: лопарит, эксперимент, боросиликатная система, флюид, кристаллизация.

При использовании стекольных матричных материалов для иммобилизации элементов радиоактивных отходов (РАО) остается нерешенной главная проблема - их термодинамическая нестабильность. Поэтому необходимы разработки процессов синтеза минеральных матричных материалов из боросиликатных расплавов, которые в настоящее время используют для фиксации РАО. По данным экспериментального изучения скорости выщелачивания [Котельников А.Р и др., 2004] лопарит является очень устойчивым материалом к гидролитическому воздействию, поэтому его можно использовать в качестве минеральной матрицы для фиксации элементов РАО. Лопарит геохимически совместим с радионуклидами, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива.

Целью работы было экспериментальное исследование кристаллизации минералов-концентраторов Sr, REE из боросиликатного стекла, близкого по составу к матричным материалам. Минералы синтезировали из модельного боросиликатного стекла, содержащего добавки Sr, Cs, Y, Ce (в количестве не более 12.5-15.0% от массы стекла). Проведены 2 серии опытов:

Эксперименты в боросиликатной системе с добавками компонентов лопарита (REE, Sr, Ca, Nb, Ti) в присутствии карбонатного или фторидного флюидов проводились при температуре 1200°C и давлении 2 кбар на установке высокого газового давления. Лопарит синтезировался только в карбонатном флюиде, в остальных случаях получали чистое стекло.

Эксперименты в боросиликатной системе с добавками компонентов лопарита, карбоната натрия и оксида алюминия проводились при атмосферном давлении в печи КО-14. Схема опытов по синтезу лопарита была следующей: боросиликатное стекло с добавками солей и оксидов помещали в платиновую ампулу и нагревали до 1300°C. После выдержки в течении 1-2 часов, температуру снижали до 850°C и выдерживали еще 2 суток.

В этой серии опытов при атмосферном давлении было выявлено 4 фазы: лопарит, иттриевый силикат, оксид церия и стекло (рис.1). Во всех опытах синтезировался лопарит размером до 10-50 мкм. Опыты при атмосферном давлении можно разделить на 2 группы: опыты с добавкой алюминия и без неё.

В двух опытах с добавкой алюминия мы наблюдали ликвацию. На фотографиях (рис.2) отчетливо видны застывшие капли отделившегося расплава. Распределение элементов между стеклами в 2 опытах схоже. Светлое стекло (L1 на рис.2) обогащено бором и компонентами лопарита (Ti, Nb, REE, Sr, Ca, Na), именно из этого расплава кристаллизовался лопарит. Более темное стекло (L2 на рис.2) имеет алюмосиликатный состав и обогащено Mg. Явление ликвации мы связываем с добавкой алюминия в шихту. На диаграмме $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис.3) видно, что область несмесимости находится в более глиноземистой области, нежели исходное боросиликатное стекло.

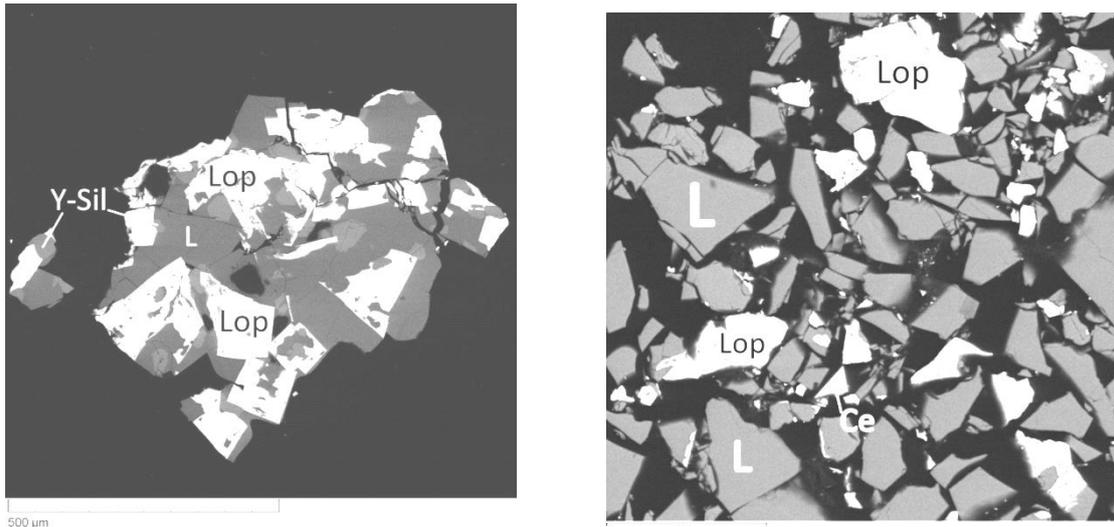


Рис. 1. Продукты опытов, полученных при атмосферном давлении: лопарит (Lop), иттриевый силикат (Y-Sil), оксид церия (Ce), стекло (L)

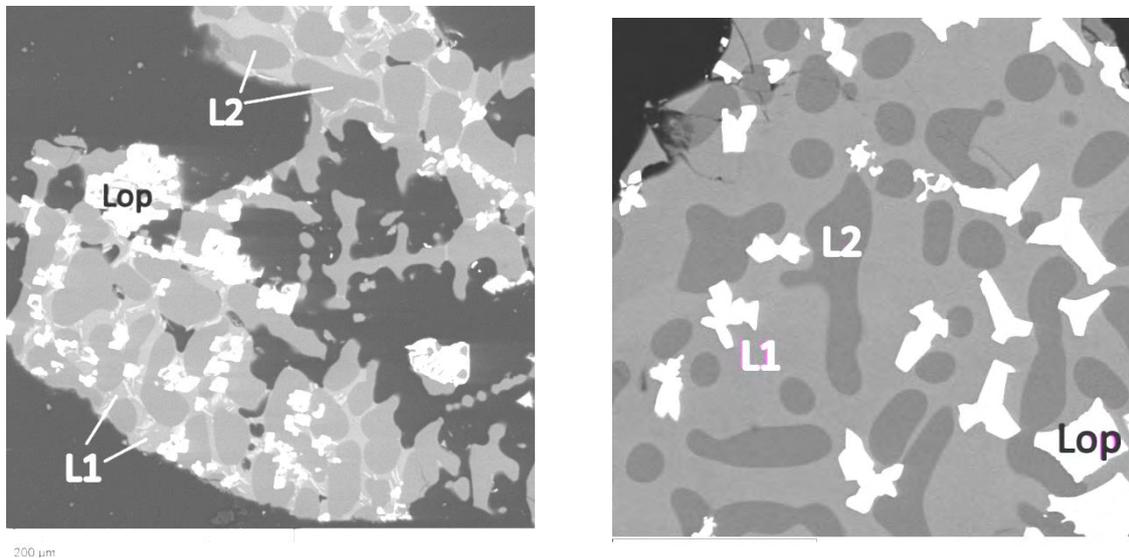


Рис. 2. Ликвация расплава в серии опытов при атмосферном давлении с добавочным алюминием.

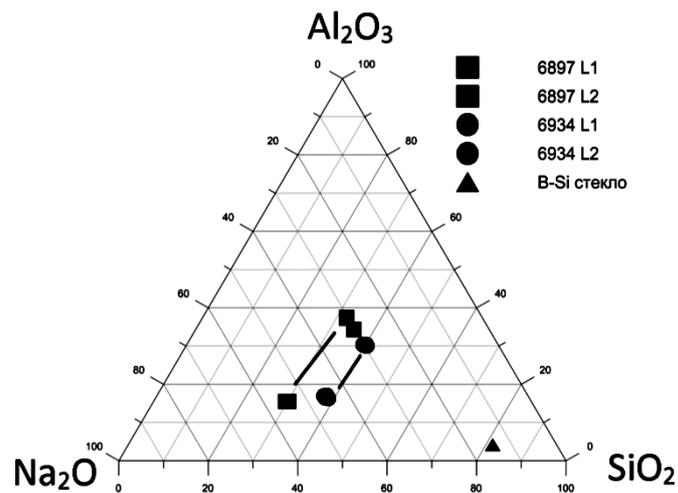


Рис. 3. Составы ликвирующих расплавов в опытах при атмосферном давлении и исходного боросиликатного стекла на диаграмме $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Выводы

Таким образом, при синтезе лопарита при атмосферном давлении из боросиликатного стекла решающим фактором является избыток натрия. Вероятно, избыток щелочи разрушает борную сетку стекла [Ojovan M. I. & Lee W. E., 2005], что в дальнейшем приводит к кристаллизации расплава. Добавка алюминия смещает состав системы в область несмесимости, что способствует кристаллизации лопарита. Показано, что цезий обогащает расплав.

Данный метод может быть использован для переработки боросиликатных расплавов, содержащих элементы РАО, в устойчивые минеральные матричные материалы.

Литература

Котельников А.Р., Суворова В.А., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Десятова Т.А., Ковальский А.М. 2004. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов. *Экспериментальная минералогия*. Т. 2. Сс. 209-240.

Ojovan M. I. and Lee W. E. 2005. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. *Amsterdam: Elsevier*. Pp. 250.

Loparite synthesis from borosilicate melts

T.G. Kolpakova, A.R. Kotelnikov, N.I. Suk

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Loparite has been synthesized from molten borosilicate glass contained Sr, Cs, Y, Ce additions (about 12.5-15.0 wt.% from glass mass). The loparite forming in borosilicate systems containing sodium carbonate or fluoride at T=1200°C and P=2 kbar and during successive temperature decrease from 1300 to 850°C and atmospheric pressure was experimental studied. It has been shown that loparite successful synthesizes from borosilicate melts with modify additions (aluminum oxide, sodium carbonate and others) just as in presence of water so in dry conditions.

Keywords: loparite, experiment, borosilicate system, fluid, crystallization.

Сведения об авторах

Котельников Алексей Рэдович, доктор геол-мин.наук, зав. лаб., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черногоровка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, kotelnik@iem.ac.ru

Сук Наталия Ивановна, канд. геол-мин.наук, ст. науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черногоровка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, sukni@iem.ac.ru

Колпакова Татьяна Григорьевна, инженер-исследователь, Московская обл., г. Черногоровка, Институт экспериментальной минералогии РАН, 89104125605, lancerchg@gmail.com

УДК 550.41+911.3

О принципах формирования и закономерностях пространственной организации современных биогеохимических провинций

Е.М. Коробова

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

Аннотация. Биогеохимическое районирование предполагает выявление и картографирование территорий, различающихся по содержанию химических элементов в окружающей среде и реакции живых организмов на избыток или недостаток этих элементов. Из теоретических положений В.И. Вернадского, А.П. Виноградова и В.В. Ковальского следует, что вся первичная (ненарушенная) биосфера представляла собой саморегулируемую и экологически оптимальную систему, геохимическое пространственное разнообразие которой устойчиво зафиксировано в структуре почвенного покрова. Деятельность человека приводит к образованию новых геохимических аномалий полицентрического типа, которые накладываются на мощную естественно-природную структуру. Пространственное сочетание двух структур может вызывать негативные биологические реакции, в т.ч. эндемии. Поэтому современные биогеохимические провинции предлагается рассматривать как двуслойное образование с естественно-природной и антропогенной составляющими. Предложена следующая последовательность биогеохимического районирования: 1) картографирование природного геохимического фона; 2) картографирование техногенного загрязнения; 3) взаимное наложение карт и построение производных карт риска, что продемонстрировано на примере современных йодных провинций.

Ключевые слова: биогеохимическое районирование, структура

Введение. Теоретическое обоснование исследований.

Основная проблема геохимической экологии, как нового направления, основанного В.И. Вернадским и развитого В.В. Ковальским на стыке биогеохимии и экологии, в предельно общем виде может быть сведена к установлению закономерностей химического взаимодействия живых организмов со средой, а биогеохимическое районирование предполагает выявление и картографирование территорий, экологически значимо различающихся между собой по содержанию химических элементов в окружающей среде.

Такого рода районирование требует предварительного решения следующих задач:

- количественного определения оптимальных параметров среды обитания;
- выявления условий формирования биогеохимических эндемий, как ответных реакций на неблагоприятные условия среды;
- разработки методики картографирования зон, связанных с риском массового проявления негативных биологических реакций (собственного эколого-геохимического районирования территории).

Практическим результатом решения поставленной проблемы является разработка эффективных и пространственно дифференцированных контрмер по предотвращению негативных биологических реакций.

Принципиальное решение указанных задач осуществлялось на базе биогеохимических исследований В.И. Вернадского, А.П. Виноградова и В.В. Ковальского, в основе которых лежит представление о биосфере как о саморегулируемой биокосной системе, пространственная организация которой является функцией климата на уровне природных зон, литологического состава на уровне региона и условий миграции на уровне локальных объектов.

При этом, В.И. Вернадский полагал, что общая биомасса живых организмов всегда занимала максимально возможный и относительно стабильный объём, причем постоянно доминировали виды, обладающие максимальной геохимической энергией, что достигалось способностью вида к максимальному росту, воспроизводству и распространению. Поскольку объём доступных ресурсов был жестко лимитирован параметрами планеты, между видами неизбежно постоянно существовала предельно жесткая конкуренция, в условиях которой могли существовать и развиваться исключительно только те виды, метаболизм которых идеально отвечал в том числе и геохимическим условиям среды обитания, потому что любое

значимое отклонение от оптимальных физиологических кондиций автоматически означало почти мгновенное поражение в конкурентной борьбе за территории и ресурсы.

Если это предположение верно, то формирование устойчивой во времени биогеохимической эндемии в условиях первичной (саморегулируемой) биосферы было практически исключено, даже на территориях с повышенным содержанием таких токсичных соединений, как ртуть, мышьяк и т.п.

Поскольку законы конкуренции не менее жестко действуют и в пределах геохимических аномалий, длительное существование больных особей или даже популяций, на таких территориях невозможно. Даже в редчайших случаях мгновенного естественно-природного возникновения геохимических аномалий, например в результате вулканического извержения, естественный отбор сразу приводил к вымиранию и перезаселению ареала только видами, максимально устойчивыми к воздействию данного набора токсикантов. С другой стороны, высокая пространственно-временная стабильность новообразованных геолого-геохимических структур обеспечивала достаточно быструю и полную адаптацию всего преобразованного биоценоза именно к данным условиям проживания (например, галмейная фиалка, черные курильщики и альгофлора термальных минеральных источников и т.д.).

Данные предпосылки позволяют сделать важный вывод о том, что оптимальной геохимической обстановкой для любого из существующих видов животных и растений являлась та, в которой данный вид был, в соответствии со сложившейся структурой природных зон и регионов, сформирован в его современном качестве, что в свою очередь дает возможность решения задачи определения геохимических параметров природного фона, которые можно непосредственно зафиксировать на сохранившихся участках ненарушенной биосферы как близкие к экологически идеальным для всех животных и растений, исконно обитающих на данной территории.

Вторым важным теоретическим положением В.И. Вернадского является выделение почвы как стабильного во времени и пространстве биокосного тела, отображающего результат длительного взаимодействия живых организмов с вмещающим субстратом.

Именно это соображение дает основание рассматривать наблюдаемую неоднородность пространственной структуры почвенного покрова в качестве критерия изменчивости параметров первичного геохимического фона, а содержание элементов в ненарушенной почве определенного типа в качестве геохимически оптимального для данной точки пространства.

Появление в природе разумного человека стало событием геологического масштаба, поскольку ознаменовало приход вида, способного повышать свою геохимическую энергию целенаправленно. Сознание и коллективная воля предоставило человеку несопоставимо более широкие конкурентные преимущества в проявлении геохимической энергии, что привело к развитию цивилизации и позволило ему сначала заселить новые, в т.ч. и геохимически неблагоприятные территории, а затем начать масштабную геохимическую трансформацию своей среды обитания. Таким образом, только возросшая способность к выживанию создала предпосылки для формирования стабильных зон эндемических заболеваний человека и сопутствующих ему культурных видов.

На современном этапе развития биосферы наблюдаемые биогеохимические эндемические заболевания можно разделить на два типа: 1 - эндемии природного генезиса, появившиеся вследствие быстрого и целенаправленного заселения геохимически некомфортных территорий; 2 - эндемии техногенного генезиса, которые возникли относительно недавно и являются результатом внешнего наложения антропогенного загрязнения на неоднородную естественно-природную геохимическую основу.

Из вышеприведенных положений следует, что современная ноосфера как подлежащий изучению материальный объект качественно отличается от первичной биосферы, поскольку представляет собой целостную, вертикально и латерально структурированную оболочку, в пределах которой на природно-биосферную основу сверху наложен антропогенный продукт, поступающий в окружающую среду специфическим образом, в специфической форме и с несвойственной природным системам скоростью. При этом все разнообразие наблюдаемых эколого-геохимических обстановок представляет собой результат пространственной интерференции этих двух взаимно проникающих сред, различающихся между собой объемами, генезисом и структурой, а наблюдаемые биологические реакции, в т.ч. эндемии отражают,

таким образом, пространственное сочетание этих двух структур. Такого рода подход к анализу параметров пространственной неоднородности ноосферы продуктивен, не только потому, что позволяет схематично рассматривать любые современные биогеохимические провинции как двуслойное образование, состоящее из естественно-природной и антропогенной составляющих, но и упрощает создание универсальной методической процедуры биогеохимического районирования, которая предполагает последовательное решение трех стандартных задач: 1) картографирования природного геохимического фона; 2) картографирования параметров техногенного загрязнения; 3) взаимного наложения полученных карт и построение производных карт риска.

Йодные биогеохимические провинции, их структура на современном этапе и принципы выявления зон эколого-геохимического риска

При аварии на Чернобыльской АЭС 1986 г. пострадали в том числе и территории с выраженным йододефицитом, при этом в атмосферу было выброшено $\sim 1.9 \cdot 10^{18}$ Бк короткоживущего радиоактивного изотопа ^{131}I [Израэль, 2006], а плотность загрязнения почвы ^{131}I местами достигала 400 Ки/км². Поскольку у млекопитающих йод активно концентрируется щитовидной железой, т.к. он необходим для ее нормального функционирования, можно было ожидать повышения заболеваемости ЩЖ в результате краткосрочного воздействия радиоактивных изотопов йода.

Таким образом, появилась уникальная возможность оценить именно риск сочетанного природного и антропогенного воздействия, обусловленного действием двух изотопов одного и того же элемента, для чего была разработана специальная методика.

В естественных условиях единственным источником поступления стабильного йода в организм является вода и продукты питания, что для сельского населения связано с обеспеченностью йодом почв и природных вод [Виноградов, 1927, 1957, Ковальский, 1974]. Исследования [Зырин, Зборищук, 1975; Лозовский, 1971; Калмет, 1975; Kashparov, Colle, Zvarich et al., 2005 и др.] показали, что содержание йода в почвах и растениях тесно связано с типовой принадлежностью почв и при этом коррелирует с гранулометрическим составом и содержанием в них органического вещества.

Разработанная нами группировка почв (табл. 1) была использована для составления картограмм, дифференцирующих территорию четырех областей РФ и отдельно Брянской области, загрязненных радионуклидами, по степени йододефицита в почвах и для оценки обеспеченности йодом жителей отдельных населенных пунктов (НП). Для НП расчет проводился по договору в рамках проекта Международного агентства по изучению рака (The International Agency for Research on Cancer, IARC) с использованием оригинального программного обеспечения [Коробова, Кувылин, 2004]. Йодный статус был оценен по электронному фрагменту Государственной почвенной карты масштаба 1:1000 000 с учетом структуры почвенного покрова в радиусах 2.5 км и 5 км вокруг более 200 НП на территории четырех областей РФ. Поскольку большинство НП по йодному статусу оказалось за пределами йодного оптимума, предложенного В.В. Ковальским, НП были разбиты согласно полученным частотным гистограммам, на три группы: 1) менее 2.5 мг/дм³; 2) 2.5-3.4 мг/дм³ и 3) более 3.4 мг/дм³.

Было показано, что обеспеченность йодом населенных пунктов Тульской и Орловской областей в среднем более чем в 2 раза превосходят аналогичные показатели для Брянской и Калужской. Расчеты IARC показали, что заболеваемость детей, проживающих в населенных пунктах с содержанием I менее 2.5 мг/кг в почвах, почти в 3 раза выше по сравнению с проживающими в зоне с более высоким уровнем обеспеченности йодом [Cardis et al., 2005].

Позднее, на основе разработанной группировки почв и почвенной карты в рамках проекта РФФИ 07-05-00912 для территории Брянской области была составлена карта потенциального риска заболеваний ЩЖ, обусловленного дефицитом стабильного йода в почвах (рис. 1а). Оценка йодного удара была выполнена на основе карты плотности загрязнения территории ^{137}Cs (рис. 1б). Карта комбинированного риска, полученная путем совмещения двух слоев позволила визуализировать зоны максимального и минимального сочетанного риска (рис. 1в), причем наличие двух производных карт позволила сопоставлять и оценивать вклад каждого фактора.

Таблица 1. Группировка почв по обеспеченности йодом и йододефициту

Потенциальная обеспеченность почв йодом	Индекс в легенде карты	Группировка почв
Острый дефицит (< 1 мг/кг)	1.1	Подзолистые, дерново-слабо-, средне- и сильноподзолистые песчаные и супесчаные на песках
Сильный дефицит 1.0-1.5 мг/кг	1.2.	Дерново-средне- и сильноподзолистые песчаные и супесчаные, дерново-подзолисто-глеевые на моренных суглинках
Дефицит (1.5-2.0 мг/кг)	1.3.	Дерново-средне- и сильноподзолистые суглинистые на моренных и покровных суглинках, дерново-подзолистые суглинистые на покровных суглинках
Умеренный дефицит (2.0-3.0 мг/кг)	2.1.	Светло-серые и серые средне- и тяжелосуглинистые на покровных суглинках, дерново-глеевые, торфяно-болотные верховые
Слабый дефицит (3.0-5.0 мг/кг)	2.2	Темно-серые лесные средне- и тяжелосуглинистые и глинистые на покровных суглинках, торфяно-подзолисто-глеевые
В пределах нормы (5.0-12.0 мг/кг)	3.1	Черноземы типичные глинистые и тяжелосуглинистые на покровных суглинках, лугово-черноземные
	3.2	Болотные низинные
От дефицита до нормы	4.0	Аллювиальные почвы

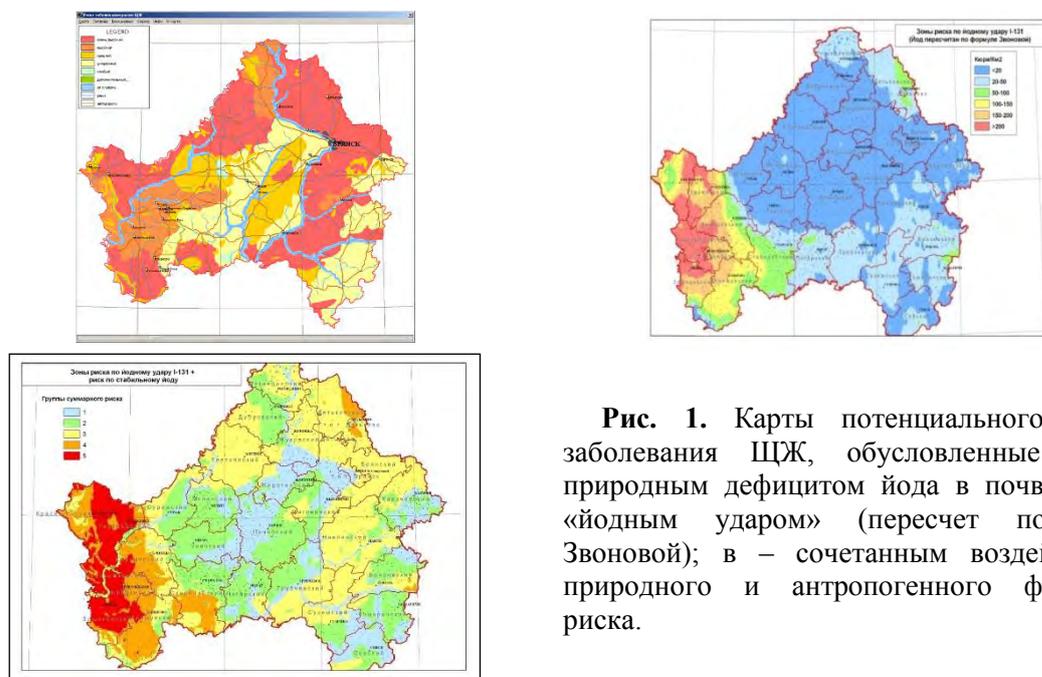


Рис. 1. Карты потенциального риска заболевания ЩЖ, обусловленные: а – природным дефицитом йода в почвах; б – «йодным ударом» (пересчет по И.А. Звонковой); в – сочетанным воздействием природного и антропогенного факторов риска.

Верификация карт риска

В рамках проектов РФФИ №07-05-00912, 09-05-01148 и 13-05-00823 картометрические оценки йодного статуса НП Брянской области, выполненные по указанной выше методике, были сопоставлены с медицинскими данными, предоставленными Брянским клинико-диагностическим центром (БКДЦ) и оригинальными экспериментальными данными по содержанию йода в почвах пастбищ и личных подсобных хозяйств, питьевых водах.

Населенные пункты средней численности (от 200 до 2000 жителей) были ранжированы по числу фиксированных случаев рака ЩЖ, нормированному на плотность загрязнения ^{137}Cs в пределах ареалов доминирующих типов почв. В области распространения дерново-подзолистых почв, менее обеспеченных йодом, выявился более высокий процент НП с большим числом случаев РЩЖ в пересчете на 10 тыс. чел., по сравнению с областью распространения серых лесных почв (рис. 2).

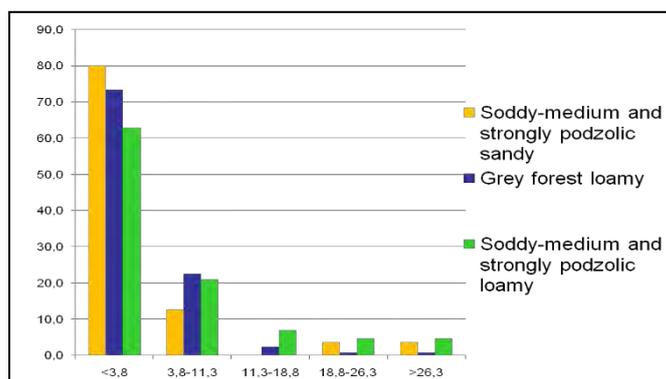


Рис. 2. Распределение НП Брянской области численностью 200-2000 жителей (% , ось ординат), расположенных в пределах контуров наиболее распространенных почв с разной степенью обеспеченности йодом, по числу случаев рака ЩЖ на 10 тыс чел., нормированных на плотность загрязнения НП ^{137}Cs (ось абсцисс).

При этом с ростом количества стабильного йода в почве на единицу мощности йодного удара в районных центрах, не затронутых переселением после аварии на ЧАЭС, наблюдается тенденция снижения доли заболевших РЩЖ (рис. 3).

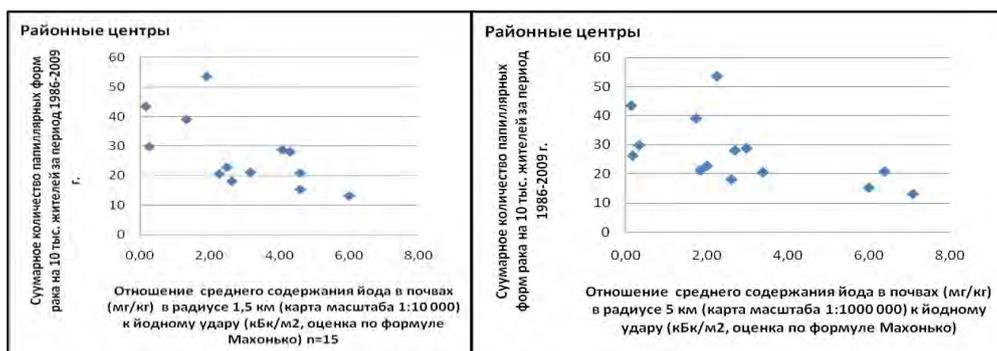


Рис. 3. Тенденция снижения количества папиллярных форм рака ЩЖ среди населения районных центров Брянской области с ростом картометрической оценки обеспеченности почв йодом относительно йодного удара.

Тенденции связи между картометрической оценкой содержания йода в почвах были выявлены не только с медицинскими (ренальной экскрецией йода у детей 3-7 лет, обследованных в некоторых районных центрах сотрудниками БКДЦ), но и с экспериментальными геохимическими данными по содержанию йода в верхнем слое почв водораздельных пастбищ (рис. 3 а, б). Содержание йода в молоке, отобранном в ЛПХ,

оказалось связано с количеством йода в питьевых водах скважин, используемых в личных хозяйствах (рис. 3в).

Для обеспечения пространственной равнозначности оценок и достаточной статистики по редким заболеваниям территория Брянской области была разбита на квадраты размером 25x25 км, и вся картографическая и медицинская информация была сгруппирована по полученным таким образом 59 квадратам практически равной площади. График распределения количества папиллярных раков на 10 т. чел. по всем блокам в зависимости от величины йодного удара выявил несколько областей - серий квадратов - с близкой к линейной зависимостью между этими параметрами (рис. 4а), причем с с ростом обеспеченности почв стабильным йодом параметр связи возрастает (рис.4б).

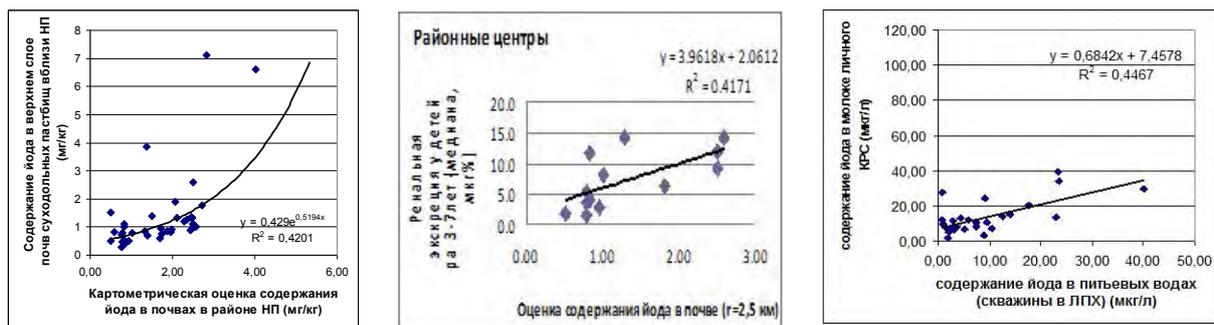


Рис. 3. Тенденции связи геохимических и медицинских параметров йодного статуса объектов Брянской области.

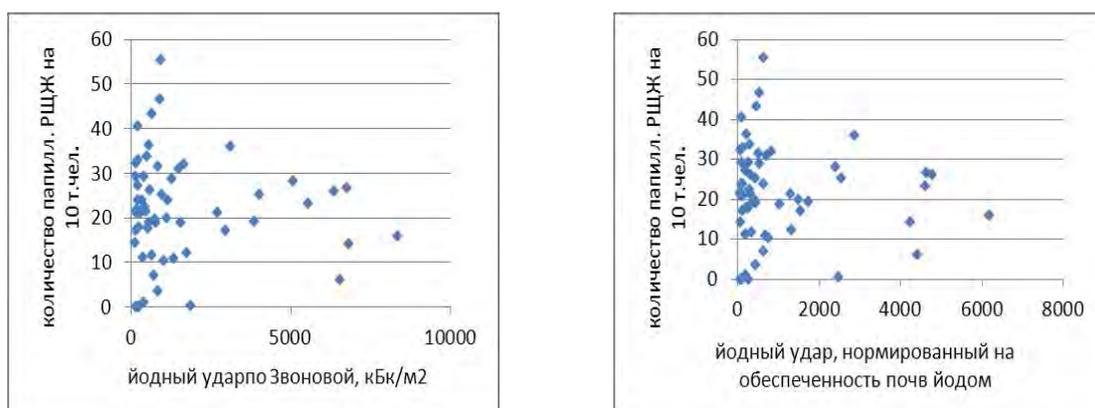


Рис. 4. Распределение площадных блоков по связи между количеством папиллярных раков в НП пределах каждого блока и а) йодному удару в НП; б) йодному удару в НП, нормированному на обеспеченность почв НП стабильным йодом.

Оказалось, что каждая серия квадратов, отличающаяся характером зависимости, приурочена к определенной территории Брянской области, характеризуемым разным уровнем йодного удара, а именно: 1) западную, наиболее загрязненную, и крайний северо-восточный участок, относящийся к другому пятну загрязнения с наиболее высокими оценками йодного удара; 2) территории, прилегающие к западной зоне и к восточной границе области (высокий уровень загрязнения); 3) среднюю зону области и 4) крайние восточные и южные фрагменты, а также один блок на севере области (менее высокие уровни, рис. 5).

Также выявились 4 квадрата, прилегающие к Брянску, которые имели повышенный процент заболеваемости при относительно незначительном загрязнении, что могло быть связано с влиянием других факторов и в т.ч. с переселением части пострадавших семей (на рис. 5 – белый цвет). Все это подтверждает возможность проведения эколого-картографических оценок путем пространственного совмещения структур геохимических полей природного и техногенного происхождения, отслеженных для биологически значимых элементов и их соединений.

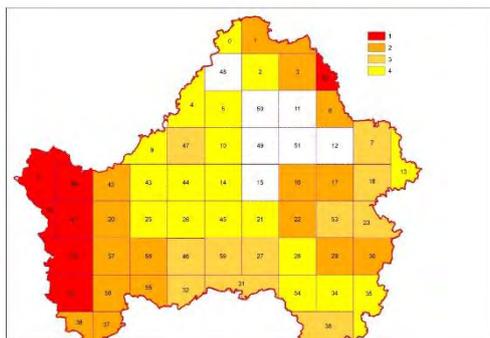


Рис. 5. Группировка блоков по параметрам линейной зависимости между количеством папиллярных раков и йодным ударом.

Выводы

1. Формирование стабильных зон эндемизма является прямым следствием развития цивилизации, что проявляется либо в виде целенаправленного освоения новых территорий, либо в виде антропогенной трансформации геохимических условий обитания.

2. Естественный почвенно-геохимический фон в каждой точке не нарушенного пространства может рассматриваться как экологически оптимальный для всех популяций организмов, сформировавшихся в рассматриваемых границах без нарушения метаболизма.

3. Современные биогеохимические провинции имеют двуслойную пространственную структуру, состоящую из природного субстрата, перекрытого веществом техногенного происхождения, причем пространственная структура этой системы может рассматриваться в качестве самостоятельного объекта исследования на разных уровнях ее пространственной организации. Каждый из структурно упорядоченных слоев значим в экологическом аспекте и может быть априорными средствами отображен в виде картографической поверхности.

4. Метод наложения картографических поверхностей, отражающих пространственную геохимическую неоднородность среды с учетом биогеохимических критериев риска позволяет найти универсальный подход к решению главной задачи геохимической экологии – выявлению зон, различающихся между собой по степени риска возникновения того или иного заболевания разной геохимической природы.

Проект РФФИ 13-05-00823 (частичное финансирование).

Литература

- Виноградов А.П. 1957. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., изд-во АН СССР. 235 с.
- Виноградов А.П. 1927. Йод в природе. *Природа*. №9. С.670-678.
- Зырин Н.Г., Зборишук Ю.Н. 1975. Содержание йода в пахотном слое почв Европейской части СССР // *Почвоведение*. №9. С. 49-54.
- Израэль Ю.А. 2005. Антропогенное радиоактивное загрязнение планеты Земля. Труды международной конференции «Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий». Москва, 5-6 декабря 2005 г. Пленарные доклады. Т.1., с. 13-49.
- Калмет Р. 1975. Содержание йода в почвах Эстонской ССР. // *Научные труды Эст. НИИ земледелия и мелиорации*. Таллин. Т. 36. С. 183-184.
- Ковальский В.В. 1974. Геохимическая экология. М.: Наука. 299 с.
- Коробова Е.М., Кувылин А.И. 2004. Природные биогеохимические провинции с низким содержанием йода как районы дополнительного экологического риска в зонах воздействия аварии на Чернобыльской АЭС. // *Материалы V биогеохимических чтений «Биогеохимическая индикация аномалий»*. Москва, Наука. С. 156-167.
- Лозовский Л.Н. 1971. Йод в почвах Белоруссии. Дисс. на соиск. уч. ст. к.б.н. Москва, 1971. 223 с.

- Cardis Elisabeth, Ausrele Kesminiene, Victor Ivanov, ..., Irina Zvonova, ..., Elena Korobova, et al. 2005. Risk of thyroid cancer after exposure to ¹³¹I in childhood. *J. of Nat. Cancer Institute*, Vol. 97. No.10. Pp.724-732.
- Kashparov V., C. Colle, S. Zvarich, V. Yoschenko, S. Levchuka, S. Lundin. 2005. Soil-to-plant halogens transfer studies 1. Root uptake of radioiodine by plants. *Journal of Environmental Radioactivity* 79, 187–204.
- Shakhtarin V.V., Tsyb A.F., Stepanenko V.F., Orlov M.Y., Kopecky A.J., and S. Davis. 2003. Iodine deficiency, radiation dose, and the risk of thyroid cancer among children and adolescents in the Bryansk region of Russia following the Chernobyl power station accident // *International Journal of Epidemiology*. V. 32. P. 584-591.

Concerning principles of generation and patterns of spatial organization of modern biogeochemical provinces

E.M. Korobova

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Biogeochemical regionalizing needs separation and mapping the areas with different concentration of chemical elements in the environment and the corresponding biological reactions in case of deficiency or excess of the particular chemical elements and compounds. Theoretical statements of V.I. Vernadsky, A.P. Vinogradov and V.V. Kovalsky allow suggestion that the initially (undisturbed) biosphere was formed as a self-regulating system providing ecological optimum and its sustainable spatial variability was reflected in the soil cover structure as a spatially differentiated product of the living matter-environment interaction. Anthropogenic activity leads to formation of new geochemical anomalies of a polycentric type that overlay a powerful natural structure. Interference of both structures may cause regional and local negative biological effects up to manifestation of endemic diseases. Therefore modern biogeochemical provinces are proposed to treat as bi-layer formation including the natural and anthropogenic components. Basing on this presumption their mapping technique should be successive: 1) mapping natural geochemical background; 2) mapping anthropogenic contamination of the area; 3) the maps' overlay and construction of a derivate risk map. The approach is demonstrated on example of modern iodine provinces.

Keywords: biogeochemical regionalizing, spatial structure of biogeochemical provinces, biogeochemical mapping, risk maps, iodine provinces.

Сведения об авторе

Коробова Елена Михайловна, к.г.н, ученый секретарь ГЕОХИ РАН, Москва, ул.Косыгина, 19, korobova@geokhi.ru, тел.: +7 (499) 137 2484

УДК 621.039.73

Влияние скорости охлаждения фосфатного расплава на фазовый состав и свойства продуктов его отверждения

К.В. Мартынов¹, Е.В. Захарова¹, А.Н. Некрасов², А.Р. Котельников²

¹ Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Аннотация. Экспериментально доказано, что при медленном охлаждении $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ расплава, используемого для отверждения жидких высокоактивных отходов (ВАО) в стекло, может образоваться стеклокристаллический продукт. В модельных экспериментах частичная кристаллизация расплава по мере понижения температуры сопровождалась дифференциацией главных стеклообразующих компонентов и имитаторов ВАО между сосуществующими фазами: Al, Cr, Fe концентрировались в кристаллической фазе $\text{Na}_7(\text{Al,Cr,Fe})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$; Ca, Ni, La, U накапливались в остаточном расплаве, в результате трансформировавшемся в стекло. Скорость выщелачивания этого стекла, а вместе с ним имитаторов радионуклидов (La, U), на три порядка превышала ожидаемую из-за уменьшения содержания в нем Al_2O_3 относительно состава исходного расплава. Для того чтобы избежать проявления негативных эффектов в процессе остывания расплава при остекловывании реальных ВАО, предлагаются два альтернативных способа.

Ключевые слова: остекловывание радиоактивных отходов, диаграмма плавкости, кристаллизационная дифференциация, скорость выщелачивания.

Наиболее опасными радиоактивными отходами ядерного топливного цикла являются жидкие высокоактивные отходы (ВАО). Современная концепция обращения с такими отходами предусматривает их отверждение и изоляцию от биосферы в породах земной коры. К настоящему времени единственной промышленной технологией отверждения ВАО в нашей стране является их переработка в фосфатное стекло на ПО «Маяк». Состав, структура и свойства фосфатных стекол определяются не только составом и температурным режимом плавления шихты, но и режимом охлаждения расплава [Вашман, 1997]. Действительно, скорость охлаждения расплава легко регулируется в лабораторных условиях, и для получения гомогенного стекла без кристаллических включений ее стараются поддерживать максимально высокой (метод закалки). На плавителе ЭП-500 ПО «Маяк» розлив фосфатного расплава с температурой 850°C производят в бидоны емкостью 220 л [Поляков, 1994]. Оценка по тепловому уравнению Ньютона-Рихмана показывает, что центральная часть бидона после розлива охлаждается от 850 до 450°C примерно за 13 часов со средней скоростью 30 град./час (рис. 1). Таким образом, проблема кристаллизации фосфатных расплавов при медленном остывании в производственных условиях является актуальной, но состав и структура образующихся при этом продуктов мало изучены, следовательно, нет убедительного объяснения причин изменения их физико-химических свойств. Это побудило нас смоделировать процесс плавления шихты регламентного состава [Поляков, 1994], содержащей имитаторы радионуклидов: La и U (табл. 1), с последующим медленным охлаждением расплава и изучить состав и устойчивость к выщелачиванию полученного материала.

Шихту, приготовленную из твердых реагентов: NaPO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прокаливали при температуре 300°C , перетирали в фарфоровой ступке и плавил в алундовых (Al_2O_3) тиглях диаметром 20 мм в муфельной печи при постепенном понижении температуры от 1000 до 900°C в течение 5 часов. После этого печь выключили, и расплав остывал вместе с печью до 500°C в течение двух часов со средней скоростью $200^\circ\text{C}/\text{час}$, что соответствует скорости остывания периферийных частей бидона. В результате такого температурного режима получился непрозрачный материал зеленого цвета. Он заполнял донную часть тиглей и имел ровную гладкую поверхность с небольшим мениском. Толщина образцов составляла 2.5-3 мм, масса – 1.5-2 г, расчетная плотность – 2.0 г/см³. Продукты отверждения фосфатного расплава изучали методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Порошковые рентгенограммы снимали при комнатной температуре на дифрактометре Carl Zeiss URD-63, CuK_α излучение, Ni фильтр ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Микроструктуру и элементный состав образцов изучали на СЭМ Tescan Vega II XMU с детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight.

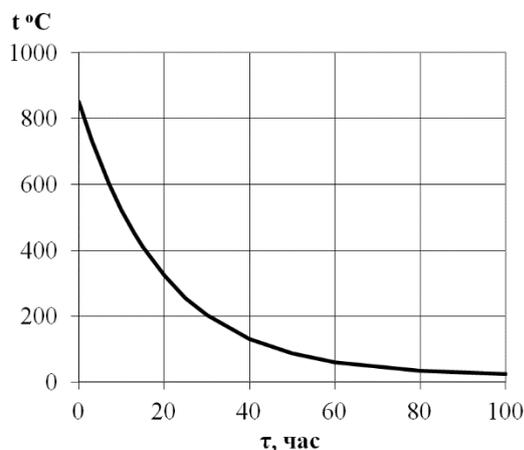


Рис. 1. Скорость охлаждения фосфатного расплава с ВАО на ПО «Маяк».

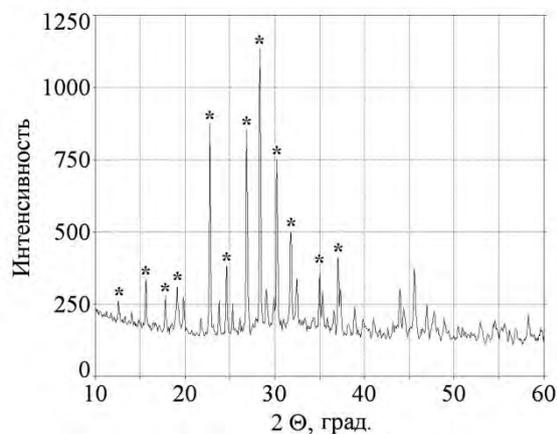


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов опытов по отверждению модельного фосфатного расплава.

Таблица 1. Химический состав шихты и продуктов отверждения фосфатного расплава, мас. %

Компонент	Шихта	Стекло	Кристаллическая фаза	
			До выщелачивания	После выщелачивания
Na_2O	23.7	26 ± 3	20 ± 1	19.4 ± 0.3
Al_2O_3	14.6	3.0 ± 0.9	17 ± 1	16.8 ± 0.4
P_2O_5	54.3	62 ± 2	60 ± 1	61.4 ± 0.2
SO_3	0.4	0.2 ± 0.1	0.08 ± 0.05	0.08 ± 0.03
CaO	1.4	2.2 ± 0.4	0.6 ± 0.4	0.20 ± 0.06
Cr_2O_3	0.2	0.09 ± 0.01	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Fe_2O_3	1.4	0.1 ± 0.1	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.1
NiO	1.1	1.3 ± 0.4	0.5 ± 0.1	0.31 ± 0.04
La_2O_3	1.6	2.8 ± 0.6	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1
UO_3	1.3	2.3 ± 0.7	0.4 ± 0.2	0.05 ± 0.07

На дифрактограмме продуктов опытов (рис. 2) преобладают отмеченные звездочками отражения кристаллического полифосфата $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (PDF-2 # 38-0128) и заметно гало от аморфной фазы (стекла) в области $22\text{-}38^\circ 2\theta$. Под электронным микроскопом хорошо видна полифазная структура материала, состоящего из шестоватых кристаллов с интерстициями, заполненными растрескавшимся стеклом (рис. 3а). По результатам РСМА (табл. 1) состав кристаллов может быть выражен кристаллохимической формулой $\text{Na}_{6.97}\text{Al}_{3.45}\text{Ca}_{0.09}\text{Cr}_{0.07}\text{Fe}_{0.21}\text{Ni}_{0.07}\text{P}_{9.11}\text{O}_{32}$. При частичной кристаллизации, сопровождавшей отверждение расплава, происходило перераспределение элементов между кристаллической фазой и стеклом: Al, Cr, Fe практически полностью перешли в кристаллическую фазу, Ca, Ni, La, U и небольшая часть Al остались в стекле, имевшем преимущественно натрий-фосфатный состав. Такая дифференциация составов фаз относительно исходного состава расплава неизбежно должна была отразиться на устойчивости полифазного продукта к выщелачиванию. Особенно настораживало существенное уменьшение содержания глинозема в стекле, потому что это вызывает значительное понижение устойчивости фосфатных стекол к выщелачиванию [Вашман, 1997].

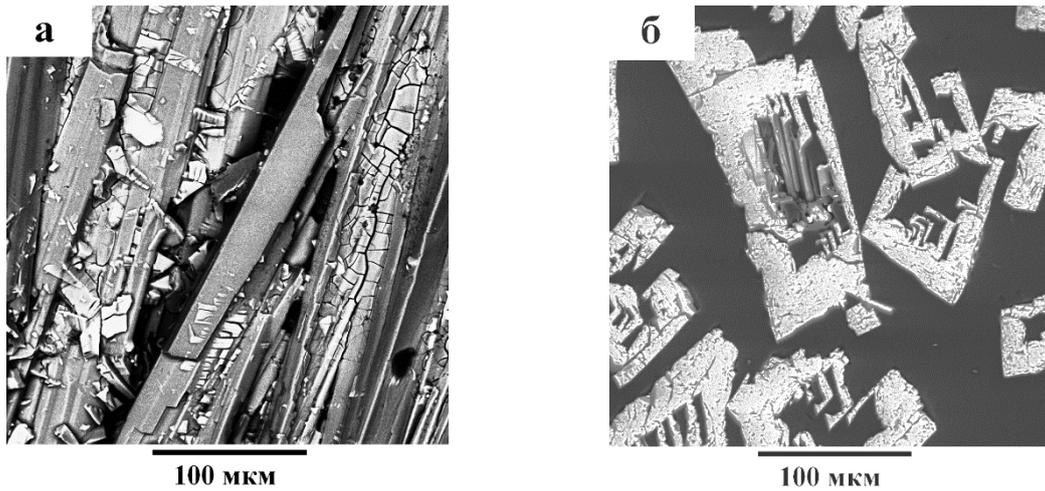


Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов отверждения фосфатного расплава до (а) и после (б) выщелачивания.

Тенденции изменения составов фосфатного расплава при его частичной кристаллизации и стекла, образующегося из остаточного расплава, станут закономерны и понятны, если проанализировать фазовую диаграмму плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. К большому удивлению оказалось, что после полувека исследования этой системы и 30 лет промышленного применения технологии иммобилизации ВАО в фосфатные стекла, ее фазовая диаграмма осталась не изученной. Более того, не проанализированы даже возможные топологические варианты для тройной системы, в то время как краевые бинарные сечения достаточно хорошо экспериментально исследованы. Так одна из последних попыток получить экспериментальные данные в сечении $\text{NaPO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [Гусаров, 2002] не внесла ясности в этот вопрос из-за того, что авторы не смогли корректно и исчерпывающе проанализировать свои же результаты.

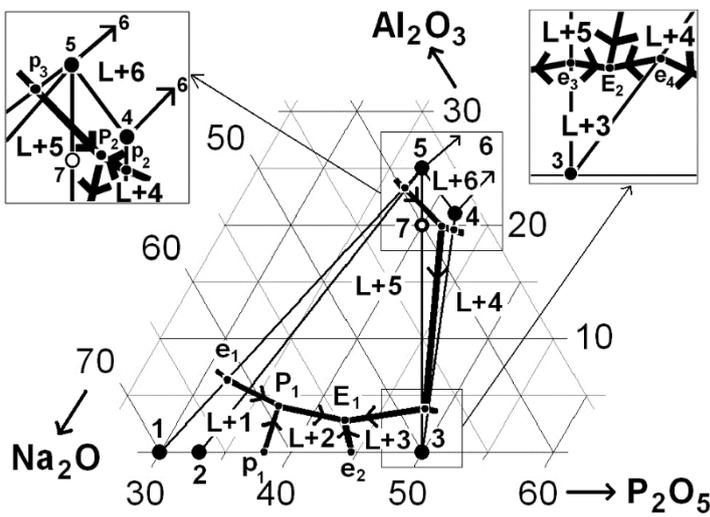
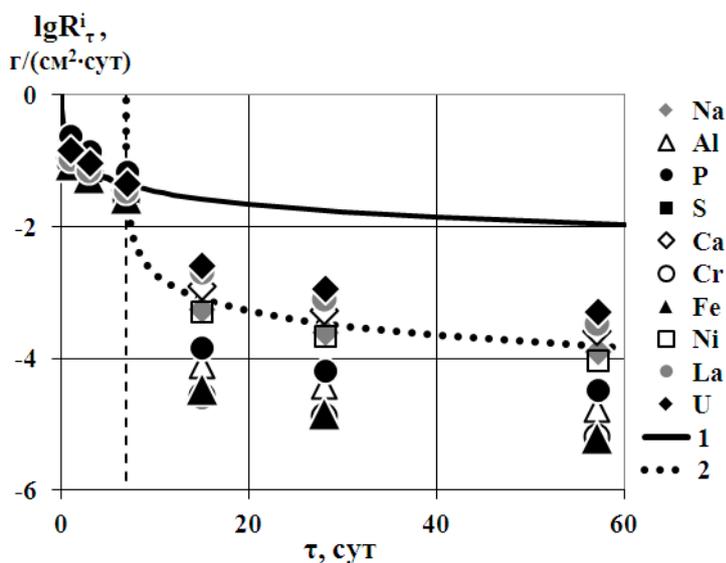


Рис. 4. Топологическая схема фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$: E и P – тройные (четырёхфазные) нонвариантные эвтектики и перитектики; e и p – двойные (трехфазные) эвтектики и перитектики; L – расплав; кристаллические фазы: 1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 2 – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 3 – NaPO_3 , 4 – $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, 5 – $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, 6 – AlPO_4 ; 7 – регламентный состав расплава; стрелки на моновариантных линиях показывают направление понижения температуры.

Опираясь на известные экспериментальные данные, мы предлагаем свой вариант диаграммы плавкости для части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ в области регламентного состава стекол ПО «Маяк» (рис. 4). Главной особенностью системы является инконгруэнтное плавление трехкомпонентных кристаллических фаз: $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. Фигуративная точка регламентного состава лежит на линии $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3-\text{NaPO}_3$ в поле кристаллизации $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Небольшие (менее 3 мол. %) изменения состава расплава, вполне допустимые в условиях производства, могут привести также к кристаллизации AlPO_4 и $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ в разной последовательности в зависимости от попадания фигуративной точки в разные дивариантные поля диаграммы. В результате по мере понижения температуры

равновесный состав расплава будет меняться по направлению к эвтектикам E_1 и E_2 с конечной кристаллизацией легкорастворимых фаз $Na_5P_3O_{10}$ и $NaPO_3$. Но в реальных условиях до этого обычно не доходит из-за повышения вязкости расплава с понижением температуры вплоть до образования стекла. Однако состав этого стекла может быть достаточно сильно смещен относительно состава исходного расплава, что и продемонстрировали наши эксперименты. Кроме того, по кинетическим причинам в реальной финальной ассоциации может присутствовать метастабильная фаза $AlPO_4$, участвовавшая в незавершенных перитектических реакциях.

Тесты по выщелачиванию синтезированного материала дистиллированной водой проводили при температуре $25^\circ C$ в сушильном шкафу с терморегулятором в полипропиленовых герметичных пробирках объемом 50 мл. При этом стеклокристаллический материал не извлекали из тиглей, а погружали в пробирки вместе с ними. За площадь контакта принимали геометрическую площадь открытой поверхности (немного больше 3 см^2). Процедура тестов соответствовала ГОСТ Р52126-2003. Объем контактного раствора составлял 40 мл. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 15, 28 и 57 суток от начала испытаний. Составы выщелатов определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометрах Perkin Elmer Elan-6100 и Perkin Elmer Optima-4300. Методика обработки экспериментальных данных была аналогична использованной в [Мартынов, 2014].



Результаты тестов представлены на рис. 5 в форме зависимости интегральных скоростей выщелачивания материала определенных по отдельным элементам от суммарной продолжительности процесса. Для первых трех коротких интервалов выщелачивания приведены данные по 10 элементам – всего 30 точек, для трех более длительных интервалов – по 9 элементам (кроме серы, которая не была обнаружена в выщелатах) – всего 27 точек. После 7 суток (вертикальная пунктирная линия на рисунке) скорость выщелачивания материала по всем элементам скачкообразно понижается. С чем связана такая динамика изменения скорости выщелачивания удалось понять, изучив материал после окончания испытаний. Визуально он не изменил объем, но стал пористым, что подтверждало уменьшение массы образцов. Поэтому перед приготовлением полированных препаратов для СЭМ, материал с целью придания ему прочности был пропитан эпоксидной смолой в вакууме. По данным РСМА состав кристаллической фазы после экспериментов по выщелачиванию не изменился, но исчезла «подсветка» от стекла (табл. 1). На СЭМ-изображении среза перпендикулярного оси кристаллов в обратнорассеянных электронах видно, что стекло было полностью выщелочено (рис. 3б). Его место в препарате заняла затвердевшая эпоксидная смола (черная на изображении). Площадь кристаллов, замеренная на поперечном к их простираению срезе размером $3 \times 4 \text{ мм}$ составила 40 %. Это значение можно перенести на объемное соотношение фаз

стекло: кристаллы $\approx 60:40$ об. %. Следовательно, все стекло из образцов могло быть выщелочено уже после первых трех циклов испытаний. После 7 суток началось более медленное выщелачивание более устойчивой кристаллической составляющей, что объясняет скачек скоростей выщелачивания на этом рубеже.

Из сделанных наблюдений о соотношении фаз в исходном материале и предположения о полном выщелачивании стекла после 7 суток экспериментов были определены зависимости интегральных скоростей выщелачивания от продолжительности процесса для каждой из фаз по отдельности: $R_{\tau}^{ст}=0.155/\tau^{0.655}$ для стекла и $R_{\tau}^{кр}=0.0052/\tau^{0.9}$ г/(см²·сут) для кристаллической фазы (рис. 5). Дифференциальные скорости выщелачивания, по которым сравнивают матрицы в соответствии с ГОСТ Р52126-2003, могут быть рассчитаны согласно уравнениям $R_n^{ст}=0.0535/\tau^{0.655}$ и $R_n^{кр}=0.00052/\tau^{0.9}$ г/(см²·сут). Глубина выщелачивания стекла вычисляется по уравнению $L_{\tau}^{ст}=0.129 \cdot \tau^{0.345}$ см. Ее значение для $\tau=7$ суток составляет 0.25 см, что подтверждает предположение о полном выщелачивании стекла из образцов за этот отрезок времени. Если бы стеклофаза не была полностью исчерпана за время тестов, то через 100 суток дифференциальная скорость ее выщелачивания составила бы $2.62 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут). Это совершенно неприемлемый показатель для матрицы содержащей ВАО. В соответствии с требованиями ГОСТ Р50926-96 значение скорости выщелачивания матриц не должно превышать величины 10^{-6} - 10^{-7} г/(см²·сут) для разных радионуклидов. Проблема обостряется из-за того, что именно в стекло перераспределились имитаторы радионуклидов при частичной кристаллизации расплава. Кристаллическая фаза начала выщелачиваться после полного растворения стекла, выполняющего для нее роль химического буфера. Дифференциальная скорость выщелачивания кристаллической фазы через 100 суток после начала процесса по расчету должна равняться $8.8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут).

Таким образом, проведенные исследования показали, что при относительно медленном ($200^{\circ}\text{C}/\text{час}$) охлаждении фосфатного расплава с имитаторами ВАО, соответствующего регламентному составу стекла, получаемого в плавителе ЭП-500 на ПО «Маяк», образовался стеклокристаллический материал. Процесс отверждения сопровождался кристаллизационной дифференциацией компонентов расплава: Al, Sr, Fe концентрировались в кристаллической фазе, Ca, Ni, La, U накапливались в стекле. Стеклокристаллическая матрица выщелачивалась в два этапа. На первом этапе выщелачивалось стекло с интегральной скоростью $n \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут). При этом в выщелат переходили имитаторы радионуклидов. На втором этапе, который стартовал после полного исчезновения стекла, выщелачивалась кристаллическая фаза со скоростью $n \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Скорость выщелачивания стекла, а вместе с ним имитаторов радионуклидов, на три порядка превышала ожидаемую из-за сильного уменьшения содержания Al_2O_3 в стекле в результате частичной кристаллизации расплава. Для того чтобы избежать проявления описанных негативных эффектов в процессе остывания расплава при остекловывании реальных ВАО, необходимо изменить температурный режим охлаждения расплава или регламентный состав фосфатного расплава, путем добавления в шихту компонентов-модификаторов, затрудняющих кристаллизацию.

Литература

- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др. 1997. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 172 с.
- Поляков А.С., Борисов Г.Б., Моисеенко Н.И. и др. 1994. Опыт эксплуатации керамического плавителя ЭП-500/1Р по остекловыванию жидких высокоактивных отходов. *Атомная энергия*. Т. 76. Вып. 3. С. 183-188.
- Гусаров В.В., Микиртичева Г.А., Шитова В.И. и др. Фазовые соотношения в стеклообразующей системе $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. 2002. *Физика и химия стекла*. Т. 28. № 5. С. 440-450.
- Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. 2014. Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла подземными водами после их взаимодействия с инженерными барьерами из глины. *Вопр. радиац. безопасности*. № 2. С. 43-50.

Influence of cooling rate of the phosphate melt on phase composition and properties of its solidification products

K.V. Martynov¹, E.V. Zakharova¹, A.N. Nekrasov², A.R. Kotelnikov²

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow*

²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

Abstract. It is experimentally proved that at slow cooling of Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ melt used for a solidification of liquid high level waste (HLW) in glass matrix the glass-crystal product can be formed. In process of fall of temperature in model experiments partial crystallization of melt was followed by differentiation of main glass-forming components and HLW simulators between the coexisting phases: Al, Cr, Fe concentrated in a crystal phase Na₇(Al,Cr,Fe)₄(P₂O₇)₄PO₄; Ca, Ni, La, U collected in the residual melt as a result transformed to glass. Leaching rate of this glass, and together with it, of simulators of radionuclides (La, U) exceeded the expected rate on three orders because of reduction of Al₂O₃ content in the glass in comparison with composition of starting melt. To avoid emergence of negative effects in the course of melt cooling during vitrification of real HLW, two alternative ways are offered.

Keywords: vitrification of HLW, melting diagram, crystallization differentiation, leaching rate.

Сведения об авторах

Мартынов Константин Валентинович; канд. геол.-мин. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 335 20 30; mark0s@mail.ru

Захарова Елена Васильевна; канд. хим. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 333 70 56; zakharova@ipc.rssi.ru

Некрасов Алексей Николаевич; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 54 45; alex@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович; док. геол.-мин. наук; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; kotelnik@iem.ac.ru

УДК 620.267: 621.039.7

Определение коэффициентов диффузии Cs^+ в поровом растворе гнейса и долерита методом обратной диффузии

К.В. Мартынов¹, Е.В. Захарова¹, Г.М. Ахмеджанова², А.Р. Котельников²

¹Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Аннотация. Образцы гнейса и долерита плотностью (ρ) соответственно 2.715 и 3.016 г/см³, изготовленные в форме дисков диаметром 6.3 см и толщиной 0.7 см, были принудительно насыщены 0.01 моль/л раствором CsCl. После этого Cs из порового раствора образцов выщелачивали в дистиллированной воде в течение 140 суток при комнатной температуре. По различным участкам кривых выщелачивания, отражающим преобладающие процессы на разных этапах эксперимента, были рассчитаны эффективные (D_e) и кажущиеся (D_a) коэффициенты диффузии Cs^+ : $4.19 \cdot 10^{-8}$ и $1.57 \cdot 10^{-10}$ см²/сек для гнейса и $1.05 \cdot 10^{-7}$ и $1.54 \cdot 10^{-10}$ см²/сек для долерита. Эффективные коэффициенты диффузии Cs^+ в поровом растворе пород соотносятся пропорционально открытой пористости (ε) гнейса (0.0027) и долерита (0.0071). Коэффициенты сорбционной емкости ($\alpha = D_e/D_a$): 268 и 680 и массовые коэффициенты распределения ($K_d = \alpha/\rho$): 97.5 и 226 см³/г для гнейса и долерита соответственно, отражают более высокую сорбционную эффективность долерита по сравнению с гнейсом.

Ключевые слова: миграция радионуклидов, поровая диффузия, сорбционно-диффузионное взаимодействие, барьерные свойства пород.

Основным механизмом миграции радионуклидов в кристаллических горных породах является адвекция – перенос растворенных, коллоидных или псевдоколлоидных частиц, содержащих радионуклиды, потоком подземных вод, циркулирующих в горных массивах благодаря трещинной фильтрации. Фактором, препятствующим миграции радионуклидов, служит поверхностная сорбция частиц на минералах горных пород. Взаимодействие трещинных подземных вод с породой происходит не во всем объеме породы, а только на поверхности трещин. И если бы, кроме упомянутых выше, не было бы других факторов, влияющих на миграцию радионуклидов в кристаллических породах, их барьерные свойства определялись бы в основном скоростью фильтрации подземных вод. Вклад сорбционных процессов на стенках трещин невелик, так как количество сорбирующихся таким способом радионуклидов, как правило, очень мало в силу незначительности площади поверхности трещин даже с учетом эффекта шероховатости. Однако, значение сорбционной задержки резко повышается за счет диффузии частиц в поровом растворе горных пород. Открытая пористость кристаллических пород невелика: от долей до первых единиц процентов. Поэтому количество радионуклидов находящееся собственно в поровом растворе в результате диффузии из трещинной воды также пренебрежимо мало. Но диффузия делает доступной для сорбции поровую поверхность, величина которой в удельном выражении может составлять до $n \cdot 10^4$ см⁻¹. Именно поровая поверхность обеспечивает сорбционную емкость кристаллических пород, которая является одной из основных характеристик, определяющих барьерные свойства горного массива.

Ранее была предложена модель сорбционно-диффузионного взаимодействия трещинных вод с кристаллическими горными породами, сформулированы характеристики, описывающие барьерные свойства пород, и определен набор экспериментальных данных, необходимый для расчета этих характеристик [Мартынов, 2014]. Модель была опробована на примере сорбции Cs и Sr из хлоридных растворов на гнейсе и долерите – главных породах, слагающих горный массив Енисейского участка, расположенного вблизи ГХК (Красноярский край) и рассматриваемого для строительства объекта окончательной изоляции радиоактивных отходов. Для расчета барьерных характеристик пород были использованы литературные данные по коэффициентам диффузии Cs и Sr в гранитах. Это могло внести элемент неопределенности в полученные результаты, особенно в отношении долерита, более существенно отличающегося от гранитов по минеральному составу и структуре чем гнейс. Для получения более надежных

данных о барьерных свойствах пород Енисейского участка были проведены эксперименты по определению коэффициентов диффузии Cs и Sr на тех же образцах гнейса и долерита.

Плотность (ρ) и открытая пористость (ϵ) пород, определенные методом водонасыщения по ГОСТ 26450.1-85, составили соответственно для гнейса – 2.715 г/см³ и 0.0027, для долерита – 3.016 г/см³ и 0.0071. Диффузионные эксперименты проводили методом обратной диффузии (out diffusion method). Для этого образцы гнейса и долерита, изготовленные в форме дисков диаметром 6.3 см и толщиной 0.7 см, были принудительно насыщены раствором 0.01 моль/л CsCl + 0.01 моль/л SrCl₂. Насыщение производилось путем напуска раствора в емкость с предварительно высушенными при температуре 120°C до постоянного веса образцами после ее вакуумирования и выдержки при давлении 100 Па в течение нескольких часов. После этого образцы находились в насыщающем растворе в течение 2 месяцев для установления сорбционного равновесия. Затем поровый раствор выщелачивали из образцов в дистиллированной воде при комнатной температуре, с регулярным перемешиванием в течение 140 суток. Опыты проводили в статическом режиме с периодической сменой выщелата на свежий (по 200 см³ воды). Затем выщелаты подкисляли 70% HNO₃, концентрировали выпариванием до объема 10 см³ и анализировали на содержание Cs и Sr на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А (КОРТЭК) в режиме атомной эмиссии.

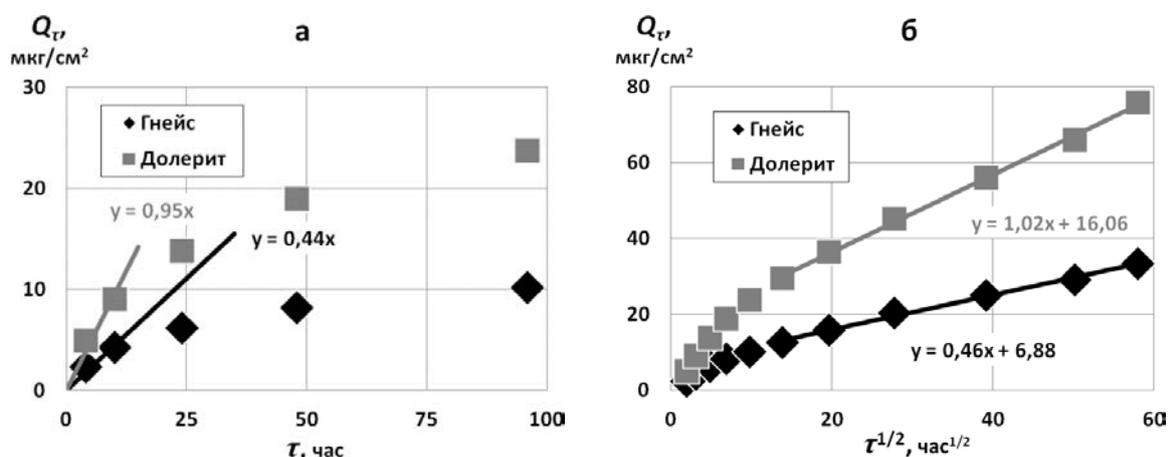


Рис. 1. Кривые выщелачивания Cs из поровых хлоридных растворов гнейса и долерита в дистиллированную воду при комнатной температуре и их аппроксимация для первого (а) и третьего (б) этапов выщелачивания.

Содержание Sr в выпаренных выщелатах находилось на пределе обнаружения использованного аналитического метода. Можно заключить, что Sr практически не выщелачивался из порового раствора образцов. Предлагаемое нами объяснение этого факта будет рассмотрено ниже. Результаты выщелачивания Cs представлены на рис. 1 в виде зависимостей суммарного количества Cs, выщелоченного через 1 см² поверхности образцов (Q_τ), от суммарной продолжительности выщелачивания (τ). Кривые выщелачивания можно разделить на три участка (этапа), соответствующие разным процессам в поровом пространстве образцов. На первом, самом коротком (до 10 час) этапе происходила диффузия Cs⁺ из порового раствора в выщелат при сохранении максимальной концентрации Cs в поровом растворе (в центральной части образца) равной исходной, и минимальной концентрации Cs в поровом растворе (в периферийных частях образца) равновесной к сорбционно-насыщенной поровой поверхности. То есть обратная диффузия на этом этапе происходила в условиях полного сорбционного насыщения поровой поверхности без участия сорбционных процессов. Это позволяет рассчитать эффективные коэффициенты диффузии:

$$D_e = (Q_\tau \cdot l/2) / (\Delta C_{n.p.} \cdot \tau),$$

где $\Delta C_{n.p.}$ – разница исходной и сорбционно-равновесной концентрации Cs в поровом растворе, l – толщина образца. Отношения Q_τ/τ определены из экспериментальных данных (рис. 1а). Фактически, это касательные к кривым выщелачивания при $\tau = 0$. Исходное содержание Cs в

поровом растворе образцов, равное его содержанию в насыщающем растворе после установления равновесия, определено аналитически – 934 мкг/см³. Концентрации C_s в поровом растворе образцов, равновесные полному сорбционному насыщению поровой поверхности, определены из изотерм сорбции Лэнгмюра (рис. 2а) и зависимостей поверхностных коэффициентов распределения ($K_A^{физ}$) от содержания C_s в растворе (C_p) (рис. 2б), построенным по данным [Мартынов, 2014] для сорбции Cs из хлоридных растворов на дробленых образцах гнейса и долерита. Значения сорбционно-равновесных концентраций C_s в условиях сорбционного насыщения поровой поверхности практически оказались пренебрежимо малы: для гнейса – 1.3, для долерита – 1.1 мкг/см³. Рассчитанные величины $D_e^{Cs^+}$ составили для гнейса – $4.19 \cdot 10^{-8}$, для долерита – $1.05 \cdot 10^{-7}$ см²/сек. Эффективные коэффициенты диффузии Cs^+ в поровом растворе пород соотносятся пропорционально открытой пористости гнейса (0.0027) и долерита (0.0071).

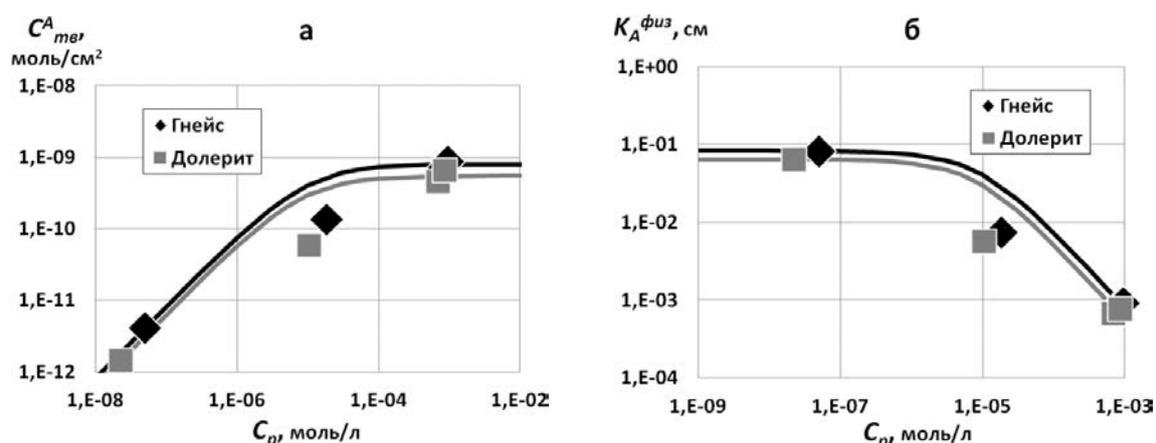


Рис. 2. Изотерма сорбции Лэнгмюра (а) и поверхностный коэффициент распределения (б) для сорбции Cs из хлоридных растворов на дробленых образцах гнейса и долерита.

На втором этапе выщелачивания происходило изменение максимальной концентрации C_s в поровом растворе от исходной до равновесной к сорбционно-насыщенной поровой поверхности. Продолжительность этого этапа составляла не менее 4 суток (рис. 1). На третьем этапе процесс выщелачивания Cs происходил при максимальной концентрации C_s в поровом растворе равновесной по отношению к сорбционно-насыщенной поровой поверхности (в центральной части образцов) и сопровождался десорбцией Cs с поровой поверхности и соответствующим уменьшением его содержания в поровом растворе в периферийной части образцов. Такой процесс можно рассматривать как обратный по отношению к продвижению диффузионных фронтов сорбирующихся частиц из трещинного раствора в пористую матрицу. С учетом десорбционного эффекта могут быть оценены кажущиеся коэффициенты диффузии:

$$D_a = Q_\tau^2 / [(C_{me}^V)^2 \cdot \tau \cdot \pi].$$

Отношения Q_τ^2/τ определены из экспериментальных данных (рис. 1б). Величина C_{me}^V – это объемное содержание в образцах Cs , сорбированного на поровой поверхности при ее полном насыщении:

$$C_{me}^V = C_{me}^A \cdot s,$$

где C_{me}^A – величина предельного сорбционного насыщения поровой поверхности образцов, прямо определяемая по изотермам сорбции Лэнгмюра (рис. 2а): для гнейса – 0.106, для долерита – 0.073 мкг/см²; s – размер удельной сорбционно-доступной поровой поверхности:

$$s = \alpha / K_A^{физ},$$

где α – коэффициент сорбционной емкости:

$$\alpha = D_e / D_a.$$

Значения $K_A^{физ}$, рассчитанные по экспериментальным данным (рис. 2б), составили для гнейса – 0.082, для долерита – 0.064 см. Величины s подбирали так, чтобы выполнялись приведенные

выше соотношения. Они получились равными: для гнейса – 3250, для долерита – 10590 см⁻¹. В соответствии с этими значениями кажущиеся коэффициенты диффузии $D_a^{Cs^+}$ равны $1.57 \cdot 10^{-10}$ и $1.54 \cdot 10^{-10}$ см²/сек, а коэффициенты сорбционной емкости α равны 268 и 680 для гнейса и долерита соответственно. Массовые коэффициенты распределения K_d для монолитных образцов рассчитывали из соотношения

$$K_d = \alpha/\rho.$$

Они составили 97.5 и 226 см³/г для гнейса и долерита соответственно.

Таблица 1. Диффузионо-сорбционные параметры и барьерные характеристики гнейса и долерита для Cs⁺ из хлоридных растворов

Порода	ε	ρ , г/см ³	D_e , см ² /сек	D_a , см ² /сек	$K_A^{физ}$, см	s , см ⁻¹	α	K_d , см ³ /г
Гнейс	0.0027	2.715	$4.19 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-10}$	0.082	3250	268	97.5
Долерит	0.0071	3.016	$1.05 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^{-10}$	0.064	10590	680	226

Рассчитанные диффузионо-сорбционные параметры и барьерные характеристики пород (табл. 1) отражают более высокую сорбционную эффективность долерита по сравнению с гнейсом. Полученные значения параметров для долерита довольно существенно отличаются от предлагавшихся ранее [Мартынов, 2014] и, в то же время, представляются более адекватными. В качестве примера можно сравнить новое и старое значения удельной сорбционно-доступной поровой поверхности для долерита: 10590 против 90000 см⁻¹. Действительно, даже для дробленых образцов долерита значение

$$s = a \cdot \rho,$$

где a – удельная поверхность, определенная по адсорбции азота, составляет 41100 см⁻¹. Вряд ли можно ожидать, что у монолитного образца значение s будет вдвое больше. Напротив, нынешняя оценка, составляющая около 26% от величины для дробленого образца, которую следует считать предельно возможной, представляется разумной.

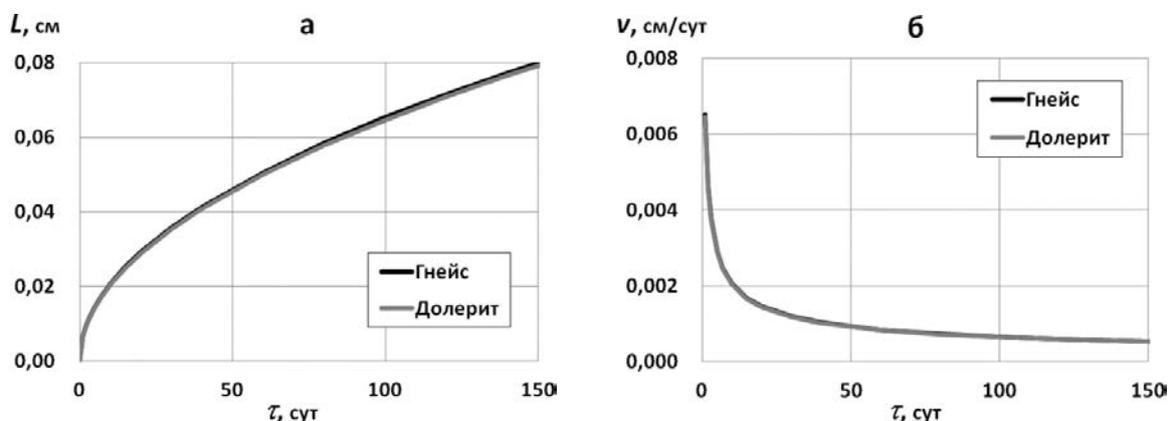


Рис. 3. Глубина (а) и скорость (б) распространения диффузионного фронта Cs⁺ в хлоридном поровом растворе гнейса и долерита.

Можно предположить две причины возникновения неточностей на предыдущем этапе работы. Первая, которая уже упоминалась, – это использование для расчетов неадекватных коэффициентов диффузии. Но есть и другая причина: недостаточная продолжительность сорбционных экспериментов с монолитными образцами, приведшая к большим погрешностям определения экспериментальных параметров на фоне недостаточно проявленных эффектов из-за ограниченного времени взаимодействия. Так ранее определенные величины поверхностного коэффициента распределения для монолитных образцов K_A^{zeo} составили 4.4 и 170 см для гнейса и долерита соответственно [Мартынов, 2014]. Оценка величин K_A^{zeo} по параметрам из табл. 1, с которыми они связаны соотношениями:

$$K_A^{zeo} = K_A^{физ} \cdot L \cdot s = \alpha \cdot L,$$

где L – глубина распространения диффузионного фронта:

$$L = (\pi \cdot D_a \cdot \tau)^{1/2},$$

дает значения для гнейса и долерита: 6.5 и 16.4 см соответственно. Как и в предыдущем примере, наиболее существенное расхождение значений K_A^{zeo} наблюдается для долерита. Действительно, за время сорбционных экспериментов (14 сут) на образцах гнейса и долерита глубина диффузионного фронта для обеих пород составила 0.25 мм (рис. 3а). Этого было достаточно, чтобы задействовать всю сорбционно-доступную поверхность дробленых образцов (размер зерен был меньше 0.5 мм), но недостаточно, чтобы получить представительные результаты на монолитных образцах. При этом скорость распространения диффузионного фронта

$$v = L/\tau$$

на начальном отрезке времени является максимальной (рис. 3б). Это еще больше увеличивает относительные погрешности определения параметров на фоне их малых значений.

Совпадение глубины и скорости распространения диффузионного фронта Cs^+ в хлоридном поровом растворе для гнейса и долерита определяется близкими значениями кажущихся коэффициентов диффузии и в достаточной степени случайно. Однако оно отражает важное различие между эффективными коэффициентами диффузии, соотношение которых определяется главным образом открытой пористостью пород, и кажущимися коэффициентами диффузии, которые обратно пропорциональны удельной сорбционно-доступной поровой поверхности:

$$D_a = D_e / (s \cdot K_A^{физ}).$$

Вернемся к вопросу о том, почему не удалось наблюдать обратную диффузию Sr из порового раствора изученных образцов. Нельзя забывать, что диффузия присуща не только катионам, но также анионам и нейтральным частицам, в том числе воде (так называемая самодиффузия). Более того нейтральные и отрицательно заряженные частицы, как правило, не сорбируются породами и поэтому имеют преимущество по скорости диффузии перед катионами. В рассматриваемом случае такой частицей был анион Cl^- . Его концентрация в поровом растворе уменьшалась за счет диффузии в выщелачивающую воду быстрее, чем концентрации катионов. На катион Cs^+ это не повлияло, а катион Sr^{2+} гидролизировался и выпал в осадок. Таким образом, изменение анионного состава порового раствора за счет диффузии привело к образованию своеобразного гидрохимического барьера, запечатавшего Sr в поровом пространстве образцов. Подобные эффекты за счет кислотно-основного, окислительно-восстановительного и других видов химического взаимодействия могут наблюдаться в реальных условиях при миграции радионуклидов.

Таким образом, при определении барьерных характеристик кристаллических горных пород по отношению к радионуклидам, мигрирующим с трещинными подземными водами, необходимо обратить внимание на следующие аспекты:

- 1) использовать кажущиеся коэффициенты диффузии для сорбирующихся частиц, изученные на породах, имеющих структуру пористости аналогичную исследуемым, или оцененные с учетом реальных величин удельной сорбционно-доступной поверхности;
- 2) для повышения надежности результатов необходимо согласование экспериментальных данных полученных разными методами;
- 3) продолжительность экспериментов по определению параметров, связанных с диффузией сорбирующихся частиц через малопористую матрицу должна быть достаточна для получения достоверных данных в зависимости от характеристик матрицы и частиц;
- 4) состав поровых растворов, как в процессе экспериментов, так и в реальных условиях может изменяться за счет сочетания диффузионно-сорбционного и химического взаимодействия.

Литература

Мартынов К. В., Константинова Л. И., Коневник Ю. В., Захарова Е. В. 2014. Модель сорбционно-диффузионного взаимодействия трещинных растворов с малопроницаемой пористой матрицей. *Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии: материалы II Междунар. науч.-техн. конф., 10–14 ноября 2014 г.* Екатеринбург: УрФУ. С. 175-180.

Valuation of Cs⁺ diffusivities in pore solution of gneiss and dolerite by out-diffusion method

K.V. Martynov¹, E.V. Zakharova¹, G.M. Akhmedjanova², A.R. Kotelnikov²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The samples of gneiss and dolerite having density $\rho = 2.715$ and 3.016 g/cm³ respectively, made in the form of disks with a diameter of 6.3 cm and 0.7 cm thick, were forcibly impregnated with 0.01 mol/l CsCl solution. After that Cs was leached from pore solution of samples in the distilled water within 140 days at the room temperature. According to various sites of leaching curves reflecting the prevailing processes in different stages of experiment, effective (D_e) and apparent (D_a) diffusion coefficients of Cs⁺ were calculated: $4.19 \cdot 10^{-8}$ and $1.57 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec for gneiss and $1.05 \cdot 10^{-7}$ and $1.54 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec for dolerite. Effective coefficients of Cs⁺ diffusion in pore solution of rocks correspond in proportion to open porosity (ε) of gneiss (0.0027) and dolerite (0.0071). Coefficients of sorption capacity ($\alpha = D_e/D_a$): 268 and 680, and mass distribution coefficients ($K_d = \alpha/\rho$): 97.5 and 226 cm³/g for gneiss and dolerite respectively, reflect higher sorption efficiency of dolerite in comparison with gneiss.

Keywords: migration of radionuclides, pore diffusion, sorption and diffusive interaction, barrier properties of rocks.

Сведения об авторах

Мартынов Константин Валентинович; канд. геол.-мин. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 335 20 30; mark0s@mail.ru

Захарова Елена Васильевна; канд. хим. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 333 70 56; zakharova@ipc.rssi.ru

Ахмеджанова Галина Мамаджановна; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черногоровка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; akhm@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович; док. геол.-мин. наук; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черногоровка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; kotelnik@iem.ac.ru

УДК 546.799

Влияние механической активации на сорбционные свойства глинистых минералов

Л.И. Разворотнева, А.Г. Владимиров, Т.И. Маркович,
Л.Г. Гилянская, Т.Н. Григорьева

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Изучено влияние механической активации на сорбционную способность слоистых силикатов в отношении урана. При этом происходит возрастание удельной поверхности, преобразование кристаллической структуры, что приводит к повышению сорбции ионов уранила. Методом ЭПР зарегистрировано образование парамагнитных центров типа $O^{\cdot-}$, O_2^{3-} , OH^0 , $Si-O^{\cdot-}$ участвующих в связывании урана.

Ключевые слова: радионуклиды, сорбция, геохимические барьеры, уран.

Усиление антропогенного влияния на экосистему привело к возрастанию интереса к приемам и методам, используемым в радиоэкологии. Так, при разработке методов улучшения экологической ситуации в зонах повышенного скопления радиоактивных отходов наметилась тенденция к установлению геохимических барьеров. Принципы работы таких барьеров основаны на природных механизмах формирования аккумуляций радиоактивных элементов, при этом главная роль отводится изучению сорбционных свойств минералов [Ковалев, 1996]. В связи с этим поиск дешевых и достаточно эффективных сорбционных материалов для связывания и долговременного удержания радионуклидов является актуальной и перспективной задачей. Соединения урана относятся к наиболее токсичным загрязнителям, попадающим в окружающую среду как результат деятельности предприятий ядерно-топливного цикла. Для очистки производственных и сбросных вод от растворимых форм урана в качестве природных сорбционных материалов перспективными являются глинистые минералы и торфа [Разворотнева, 2007]. К параметрам, влияющим на сорбционные показатели природных минералов, наряду с показателями pH, ионной силы, концентрациями радионуклидов в растворе, следует отнести размерность частиц сорбента, его удельную поверхность, размер пор (микро-, мезо- и макропоры) и дефекты структуры.

Сорбционную емкость глинистых минералов определяли по изменению концентрации урана в жидкой фазе после перемешивания на магнитных мешалках в течение 2-х часов. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1÷100. Для сорбционных экспериментов готовился раствор соли урана $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией 25 мкг/л. Количество урана в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ISP-MS) высокого разрешения фирмы FINNIGAN MAT (Germany) при использовании стандартного раствора 10090a977 фирмы "Merk". Погрешность определения 1-5%. Фазовый состав твердых образцов контролировался рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3. ЭПР-исследования выполнены на радиоспектрометре «Кадриоран», $f_{мод.}=100$ кГц, $T=293^{\circ}C$. Съемка ИК-спектров проводилась на двухлучевом спектрометре Specord 75 IR в области $400-4000$ cm^{-1} с таблеткой чистого KBr в канале сравнения. Измерения площади поверхности и размеров пор проводились на приборе ASAP-2400 («Майкромеритикс», США) по адсорбции азота при $77^{\circ}K$.

Влияние величины поверхности на сорбционную способность наиболее отчетливо проявляется при механическом измельчении. Известно, что скорость гетерофазного взаимодействия между твердой поверхностью и компонентами жидкой фазы пропорциональна не количеству вещества, а величине поверхности. При механической обработке изменяется реакционная способность твердой фазы и возникают искажения ее структуры. В процессе механохимической активации (МХА) кванты энергии, взаимодействующие с веществом, соизмеримы с прочностью химических связей или превышают её. Поэтому одним из путей сосредоточения упругой энергии является образование структурных дефектов кристаллической структуры. Для этого использовался метод механической активации в центробежных планетарных мельницах ЭИ 2*150 в течение 5, 10, 20 и 30 минут.

Механоактивацию связывают с разупорядочиванием слоевых структур в каолинитах и монтмориллонитах. В таблице 1 приведены показатели изменения степени кристалличности при МХА каолинита в сухой и водной среде. В рентгеноструктурном анализе индекс Хинкли является чувствительным показателем степени разупорядочения в слоевом пространстве глинистых минералов. Чем более упорядочена структура, тем выше значения индекса Хинкли. МХА в сухой среде способствует значительному изменению структурных показателей. В водных условиях при нейтральных значениях рН, а также в кислой среде при рН 2.3 разупорядочение структуры происходит незначительно.

Таблица 1. Влияние механохимической активации на показатели индекса кристалличности каолинита в сухой и водной среде при различных рН

Условия механохимической активации		Индекс кристалличности	Количество сорбированного урана, %
Среда	рН		
Без активации	---	1.35	54.3
В воде	2.3	1.31	56.9
В воде	6.8	1.34	58.4
В воде	9.2	1.08	67.2
Сухая	---	0.54	98.1

На примере каолинита и монтмориллонита (табл. 2) показано, что количество радионуклидов, удерживаемых на сорбционных глинистых барьерах, зависит от величины удельной поверхности и степени дефектности приповерхностного слоя. Установлено, что высокая сорбционная способность каолинитов отдельных месторождений обусловлена структурными нарушениями различных типов, способствующих увеличению сорбционных возможностей глин за их счет.

Таблица 2. Физико-химические свойства механохимически активированных глинистых минералов

Минерал	Время активации, мин	$I_{отн.}$	$S_{уд.}, м^2/г$	Гидроксильные группы, мкг-экв/г	
				$\equiv Si-OH$	$=Al-OH$
Каолинит	-	1	15.8	20	14
	10	0.53	41.3	350	240
	20	0.28	54.9	450	320
	45	0	47.2	700	450
Монтмориллонит	-	1	64.3	100	80
	10	0.39	81.4	370	400
	20	0.13	88.2	640	500
	45	0	47.8	1250	930

Гидроксильные группы ($\equiv Si-OH$ и $=Al-OH$), расположенные по краям кристаллической структуры глинистых минералов, могут связывать значительные количества урана. Сорбция на таких участках сильно зависит от рН раствора. Такая зависимость от рН указывает на то, что протоны (H^+) расположенные на сорбционных поверхностях, конкурируют с ионами урана ($U(VI)$). Так, при низких значениях рН протон является основным сорбируемым агентом, образующим положительно заряженные поверхности. При увеличении рН среды ионы урана вытесняют H^+ и химически взаимодействуют с гидроксильными группами на поверхности.

В ИК спектрах при сухой МХА снижается интенсивность полос валентных колебаний поверхностных $-OH$ групп, исчезает максимум 3688 см^{-1} , но появляется полоса 1630 см^{-1} . Эта полоса соответствует деформационным колебаниям воды, образующейся в результате конденсации поверхностных $-OH$ групп. С увеличением времени МХА воздействия наряду с

деформацией структурных слоев и дегидратацией поверхностного слоя каолинита происходит отрыв протона от -ОН группы. Появление протонов фиксируют по изменению интенсивности полос поглощения валентных колебаний -ОН групп в области 1700 см^{-1} .

Судя по характеру изменений параметров тонкой структуры (уменьшение величины размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций) в течение 10 минут механической активации образуются мезо- и микродефекты (табл. 3), что приводит к увеличению захвата внедряемых ионов UO_2^{2+} .

Таблица 3. Характеристики разупорядочения структуры каолинита, подвергнутого механоактивации

Время активации, мин	ОКР, Å	$\sqrt{\varepsilon^2}$
Исходный образец	580	0.07
Активация на воздухе 1 мин	210	0.40
Активация в воде 1 мин	510	0.08

$\sqrt{\varepsilon^2}$ - абсолютные среднеквадратичные микроискажения;

Вследствие того, что число нарушений в структуре глинистых минералов увеличивается с уменьшением размеров частиц, возникают некомпенсированные парамагнитные состояния, фиксируемые методом ЭПР. В изученных образцах глин регистрируются ионы Fe^{+3} в октаэдрических позициях, а также центры типа O^- , O_2^{3-} , OH^0 , Si-O^- . Кроме структурных центров в образцах монтмориллонитов зарегистрирован спектр ЭПР примесной микрофазы ионов Fe^{+2} , который представляет собой широкую (около 130 мТл) линию с $g = 2.05$. В природных образцах глинистых минералов микрофазы Fe^{+3} присутствуют практически всегда, их спектры ЭПР представлены широкими линиями (150 мТл и более) в большой области значений g -факторов. Эксперименты по сорбции уранила доказали эффективность участия этих фаз железа.

Обращают на себя внимание следующие экспериментальные факты:

а) после сорбции уранил-иона интенсивность линий ЭПР-центров уменьшается приблизительно в 2 раза, а в некоторых образцах они исчезают полностью;

б) в монтмориллонитах с сорбированным UO_2^{2+} в спектре ЭПР появляется широкая (80–120 мТл) симметричная линия комплексов Fe^{+3} в области $g = 2.00$, что свидетельствует об окислительно-восстановительном взаимодействии U(VI) с примесным Fe^{+2} , входящим в структуру глинистого минерала;

Таблица 4. Изменение сорбционных показателей глинистых минералов при увеличении температуры отжига

Монтмориллонит		Каолинит	
Т °С	Сорбция урана, %	Т °С	Сорбция урана, %
0	100	0	100
100	80	100	82
200	79	150	82
250	84	250	65
350	89	350	69
450	50	450	60
550	10	550	39

в) при отжиге парамагнитных центров, проведенном в интервале температур 100 – 650 °С, сорбционная емкость глин падает на 30–50%, что свидетельствует о том, что поглощающая активность глин связана не только с обменными ионными процессами, но и с ненасыщенными валентными состояниями на поверхности (табл.4).

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта № 110.

Литература

- Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков и др. 1996. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН. 162 с.
- Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Ковалев В.П. и др. 2007. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса. *Экология промышленного производства*. № 3. С. 33-37.

The effect of mechanical activation on sorption properties of clay minerals

L.I. Razvorotneva, A.G. Vladimirov, T.I. Markovich,
L.G. Gilinskaya, T.N. Grigorieva

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. Effect of mechanical activation on the sorption capacity of layered silicates in respect of uranium was studied. There is an increase in the specific surface area, crystal structure transformation, which leads to higher sorption uranyl ions. The formation of paramagnetic centers type $O^{\cdot-}$, O_2^{3-} , OH^0 , $Si-O^{\cdot-}$ involved in the binding of uranium were registered by EPR.

Key words: radionuclides, sorption, geochemical barriers, uranium.

Сведения об авторах

Разворотнева Людмила Ивановна, канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, 8(383)333-31-12; rasvorot@igm.nsc.ru

Владимиров Александр Геннадьевич, док. геол.-минерал. наук, профессор, гл. науч. сотр.; Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, 8(383)333-31-12; rasvorot@igm.nsc.ru

Маркович Татьяна Ивановна, канд. хим. наук; ст. науч. сотр.; Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, 8(383)333-31-12; mark@igm.nsc.ru

Гилинская Любовь Галактионовна, канд. геол.-минерал. наук; ст. науч. сотр.; Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, 8(383)333-31-12; mark@igm.nsc.ru

Григорьева Тамара Николаевна, канд. геол.-минерал. наук; ст. науч. сотр.; Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, 8(383)333-31-12; mark@igm.nsc.ru

УДК 550.4.02+550.42

Экспериментальное исследование экстракции REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti из боросиликатных и алюмофосфатных расплавов методом жидкостной несмесимости

Н.И. Сук, А.Р. Котельников

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область

Аннотация. Эксперименты проводились в связи с проблемой переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Исходным веществом служили модельные боросиликатные и алюмофосфатные стекла, близкие по составу матричным материалам, и реактивы SiO_2 , NaPO_3 и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами. При этом происходило разделение элементов между фазами. Из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле. В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло – SiO_2 редкоземельные элементы концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах.

Ключевые слова: эксперимент, жидкостная несмесимость, боросиликатные и алюмофосфатные системы, межфазовое распределение элементов.

Экспериментальное исследование проводилось в связи с проблемой переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Стекла, как метастабильная фаза, не отвечают требованиям к матричным материалам для долговременного хранения радионуклидов. Поэтому необходима разработка матричных материалов на основе кристаллических фаз, стабильных в условиях земной коры – то есть минералов. Данное исследование основано на избирательной экстракции элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости. В качестве расплавов-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

Методика экспериментов. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в платиновых ампулах. Исходным веществом служили модельные боросиликатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, Li, Ti, предварительно наплавленные при $T=1200^\circ\text{C}$, $P=1$ кбар в течение 3 час. на установке высокого газового давления или в КО-14 при $T=1200^\circ\text{C}$, и реактивы SiO_2 , NaPO_3 и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. Продукты опытов анализировались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Межфазовое распределение элементов в боросиликатных системах

Состав боросиликатного стекла (мас.%): SiO_2 – 51.54; B_2O_3 – 15.70; Al_2O_3 – 2.60; Li_2O – 3.64; Na_2O – 9.04; MgO – 1.97; CaO – 4.16; TiO_2 – 1.35; SrO – 1.02; Cs_2O – 3.65; La_2O_3 – 1.21; CeO_2 – 4.12.

Система боросиликатное стекло – фосфатная фаза. Эксперименты проводились при $T=1200^\circ\text{C}$, $P=1$ кбар продолжительностью 3 часа на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O .

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным расплавами (рис. 1). Присутствовали также мелкие кристаллические выделения редкоземельных фосфатов (монацита). При этом происходило разделение элементов между

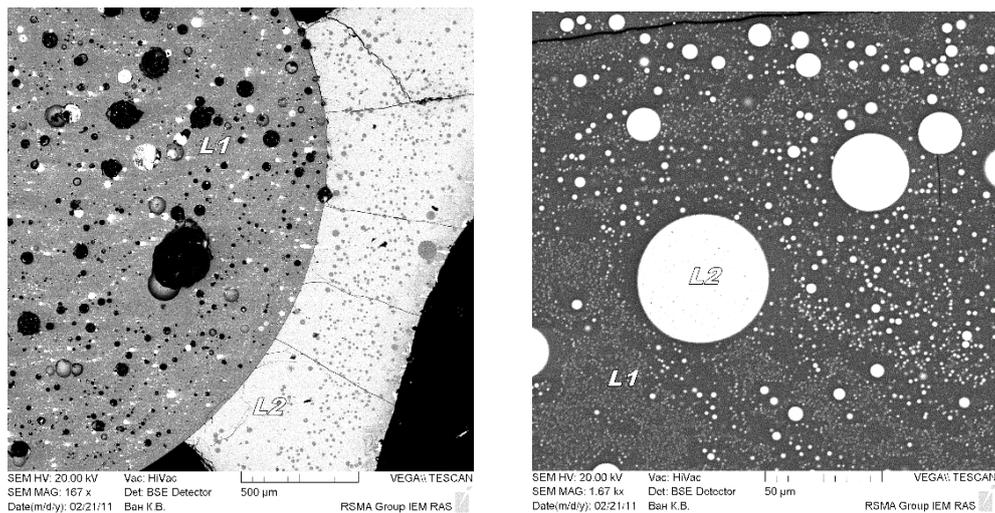


Рис. 1. Жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным расплавами. L1 – боросиликатный расплав, L2 – фосфатный расплав.

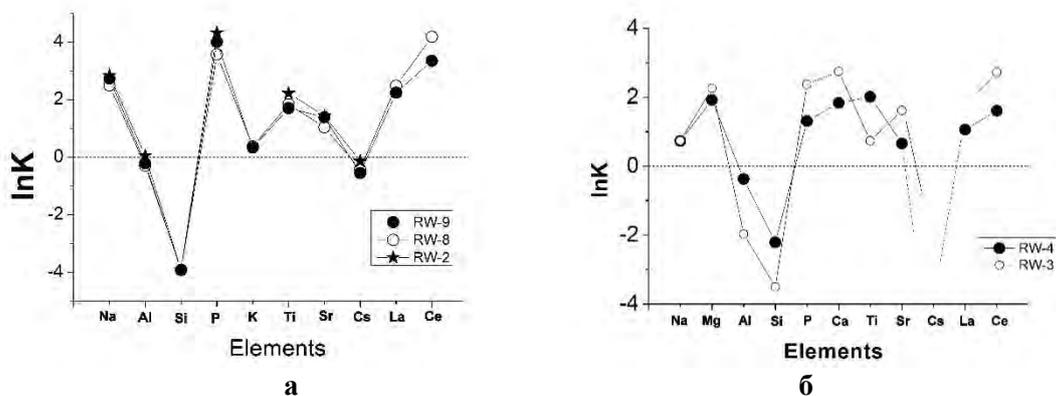


Рис. 2. Коэффициенты разделения элементов ($\ln K$) между боросиликатным стеклом и фосфатной фазой: а – в сухой системе; б – в сухой системе с добавлением Al_2O_3 .

фазами: Si и Al обогащали фазу боросиликатного стекла, а Ti, Mg, Ca, Na, P – фосфатную фазу. Из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают фосфатную фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле. В водосодержащей системе концентрирование REE осуществляется в кристаллическую фазу монацита, являющуюся высокоустойчивой в природных процессах. Рис.2 характеризует значения коэффициентов разделения ($K=C_{L2}/C_{L1}$) элементов между боросиликатным (L_1) и фосфатным (L_2) расплавами ($\ln K$) в различных системах.

Система боросиликатное стекло – алюмофторидная фаза. Эксперименты проводились при $T=800^\circ\text{C}$, $P=1.5$ кбар в течение 7 дней на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O .

В результате экспериментов получена жидкостная несмесимость между боросиликатным и алюмофторидным расплавами (рис. 3а), которые образуют капли одного расплава в другом. Встречаются также крупные капли и обособления, подвергшиеся раскристаллизации (рис. 3б), которые условно названы «рудной» фазой. Присутствие такой фазы характерно для сухой системы, а в водосодержащей системе она встречается эпизодически. Кристаллическая фаза по составу отвечает фторидам REE, Sr, Ca и Na. В результате расслоения происходило разделение элементов между фазами: Si, Ti, Al обогащают фазу боросиликатного стекла, а Mg, Ca, Na, F перераспределяются в алюмофторидную фазу (рис. 4). Из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают алюмофторидную фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле. Разделение элементов между боросиликатным стеклом и «рудной» фазой несколько более контрастно для Si, Ca, Cs и REE (рис. 4б).

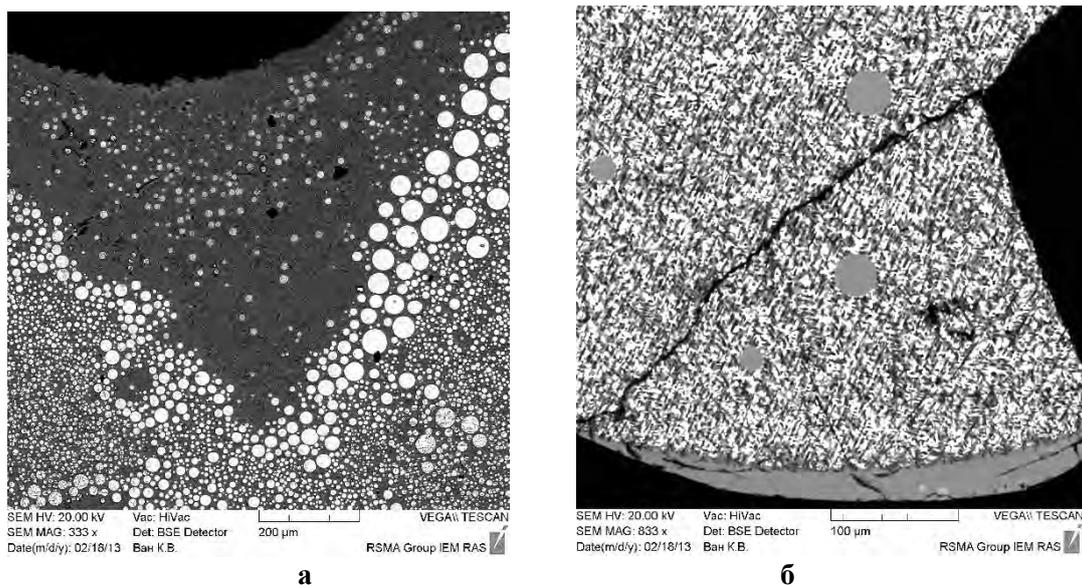


Рис. 3. Жидкостная несмешиваемость между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами (а) и раскристаллизованные обособления алюмофторидного расплава («рудная» фаза) в боросиликатном стекле (б).

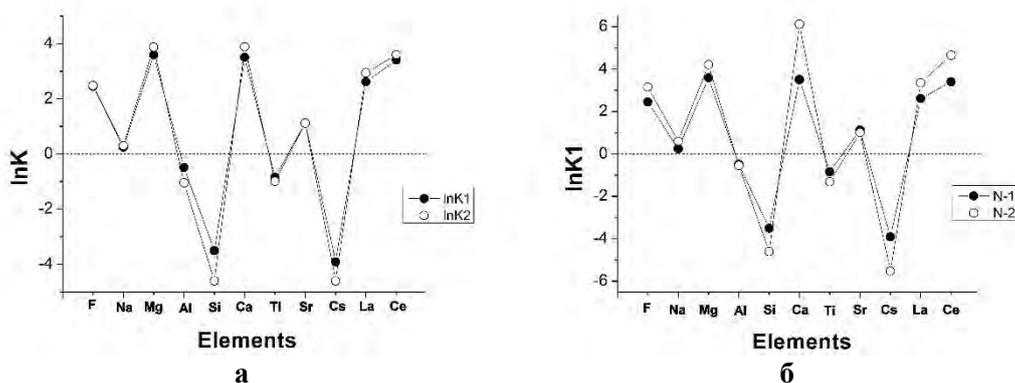


Рис. 4. Коэффициенты разделения элементов между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой (lnK1) и боросиликатным стеклом и «рудной» фазой (lnK2) в сухой системе (а) и между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой (lnK1) в сухой (N-1) и водосодержащей системах (N-2) (б).

Межфазовое распределение элементов в алюмофосфатных системах

Исходным веществом служили модельные алюмофосфатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащих REE (La, Ce), Sr, Cs, предварительно наплавленные при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар в течение 6 час. на установке высокого газового давления, и реактивы SiO_2 и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. Состав алюмофосфатного стекла (мас. %): $\text{Na}_2\text{O} - 40.23$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16.48$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 36.50$; $\text{SrO} - 1.06$; $\text{Cs}_2\text{O} - 3.77$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 1.25$; $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 4.48$.

Система алюмофосфатное стекло – SiO_2 . Эксперименты проводились при 1200°C , $P = 2$ кбар в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Навеска состояла из алюмофосфатного стекла и реактива SiO_2 в равных пропорциях. В процессе экспериментов возникала жидкостная несмешиваемость между силикатным и фосфатным расплавами (рис. 5). При этом происходило разделение элементов между фазами. На рис. 3.2.5 представлены коэффициенты разделения элементов ($K = C_{\text{Phos}}/C_{\text{Sil}}$) между силикатным и фосфатным расплавами (lnK) в сухой и водосодержащей системах. Из элементов-имитаторов PAO Sr преимущественно концентрируется в фосфатном расплаве, а Cs – в силикатном (рис. 6). Наблюдается увеличение контрастности разделения кремния и цезия при добавлении в систему воды. Редкоземельные элементы концентрируются в кристаллах монацита.

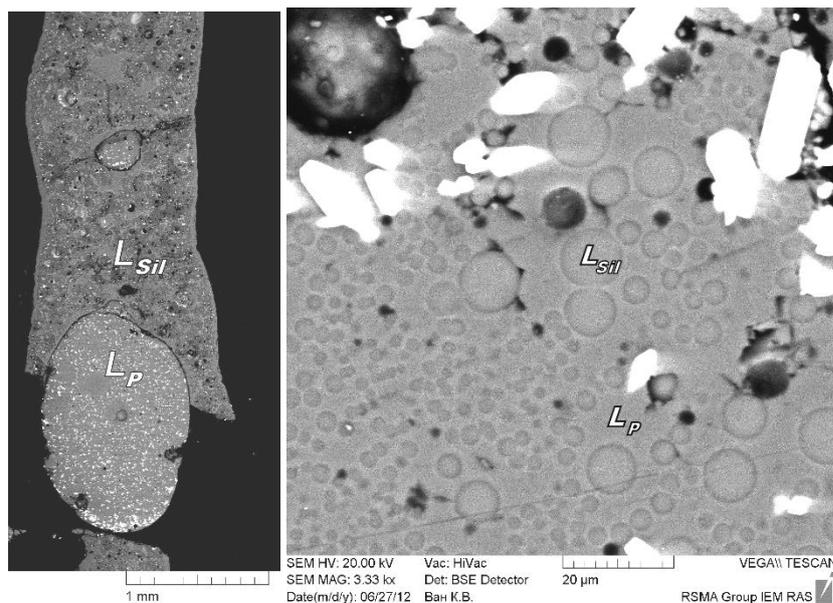


Рис. 5. Жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами при $T=1200^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар в сухой системе. L_P – фосфатный расплав, L_{Sil} – силикатный расплав.

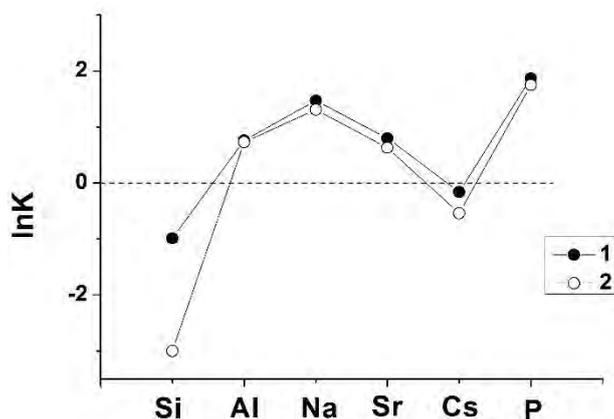


Рис. 6. Коэффициенты разделения элементов между силикатным и фосфатным расплавами ($\ln K$) в сухой (1) и водосодержащей системах (2).

Система алюмофосфатное стекло–алюмофторидная фаза. Эксперименты проводились при $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1.5$ кбар в течение 7 дней в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O . Навеска состояла из алюмофосфатного стекла и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$ в соотношении 2:1. В сухих системах с добавлением алюмофторида ликвации не наблюдается, хотя отмечается неоднородность составов полученных стекол. Редкие земли концентрируются главным образом в кристаллической фазе (редкоземельных фосфатов).

Выводы

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами. При этом происходило разделение элементов между фазами. Из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле. В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло – SiO_2 редкоземельные элементы концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах.

Experimental study of REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti extraction from borosilicate and aluminophosphate melts by liquid immiscibility

N.I. Suk, A.R. Kotelnikov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Experiments were carried out in connection with the problem of conversion of borosilicate and aluminophosphate glasses, used as matrix for the immobilization of radioactive wastes. The initial materials were model borosilicate and aluminophosphate glasses with compositions analogical to radioactive wastes and chemical agent SiO_2 and $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. During the experiments liquid immiscibility between borosilicate and phosphate (or aluminofluoride) or between silicate and aluminophosphate melts appeared. Herewith the elements distribution between phases took place. From elements simulator the radioactive wastes La, Ce and Sr has predominant concentrated in phosphate (or aluminofluoride) melt and Cs – in silicate melt. In water-bearing borosilicate-phosphate system and in the system aluminophosphate glass – SiO_2 REE have concentrated in crystal phase monazite which is highly stable in nature processes.

Keywords: experiment, liquid immiscibility, borosilicate and aluminophosphate systems, phase distribution of elements.

Сведения об авторах

Котельников Алексей Рэдович, доктор геол-мин.наук, зав. лаб., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черногоровка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, kotelnik@iem.ac.ru

Сук Наталия Ивановна, канд. геол-мин.наук, ст. науч. сотр., Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черногоровка Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 4, тел.: +7(496)52-44425, sukni@iem.ac.ru

УДК: 550.47:574.24+57.044:581.52+581.45

Биогеохимический мониторинг городского ландшафта

С.Д. Хушвахтова, С.Ф. Тютиков, В.Н. Данилова, В.В. Ермаков

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

Аннотация. Представлены данные по биогеохимической оценке липовой аллеи в Москве с помощью интегрированного сравнительного изучения почв, химического состава и морфологических параметров листьев липы. Наибольшие различия между вариантами были отмечены по степени патологии листьев (хлороз и некроз) и содержанию пигментов (хлорофилл и каротин). Полученные данные отражают воздействие применения противогололедных солей и выбросов автомобилей.

Ключевые слова: аллея, биогеохимический мониторинг, засоление, липа, микроэлементы, противогололедные средства, пигменты почвы, фитохелатины.

Введение. Зеленые насаждения в городах вдоль автотрасс часто подвержены сильному стрессу, обусловленному интенсивным движением автомобилей, влиянию токсичных выбросов и применению противогололедных средств (ПС) в холодный период года. При этом часть выбросов автомобилей и ПС могут оказывать неблагоприятные экологические последствия для городской среды, связанные с засолением почв и атмосферных осадков. К сожалению, методы оценки экологического состояния городских комплексов разработаны недостаточно. Это в равной степени относится и к территориям лесных насаждений вдоль городских автотрасс.

Цель – провести биогеохимическую и экологическую оценку липовой аллеи в пределах ул. Косыгина (западная часть г. Москвы) посредством комплекса методов, включая использование фитобиомаркеров.

Отбор материала и методы

На Воробьевых горах из 10 точек были отобраны пробы листьев липы и почва под кронами деревьев. Точки 1, 3, 5, 7 и 9 относили к условно «загрязненным» участкам, расположенным в правой стороне аллеи, а точки 2, 4, 6, 8 и 10 были выбраны как относительно фоновые (рис. 1).

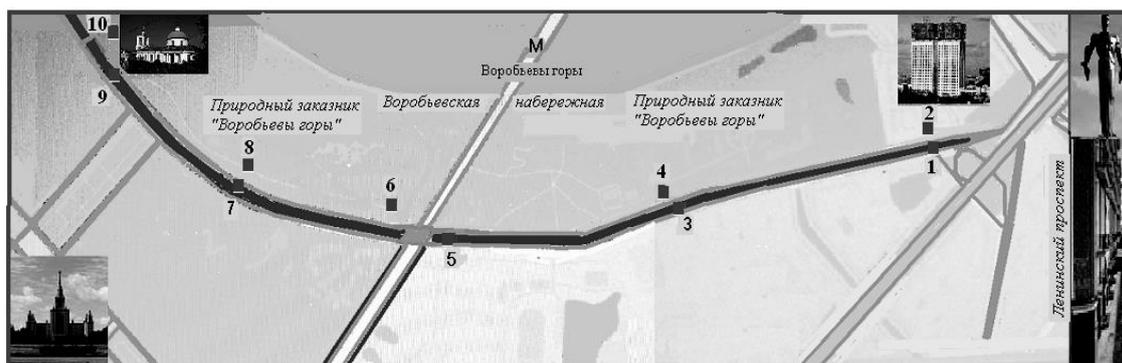


Рис. 1. Схема расположения точек отбора материала по улице Косыгина.

Возраст деревьев был практически одинаков, а диаметр ствола изменялся в пределах 40-45 см. По 50 листьев липы срезали с деревьев на высоте роста человека (около 1.8-2 м) в 10-ти точках. Кроме того, на месте сбора материала оценивали степень хлороза/некроза в баллах: 1 – единичные пятна, 2 – до 3-х пятен на листе, 3 – от 4 до 5 пятен, 4 – более пяти до десяти, 5 – массовый некроз. Бальная оценка площади поражения составляла: 1 – точечные пятна, 2 – пятна до 1 кв. см, 3 – более 1 кв. см до 2 кв. см, 4 – более 2 кв. см до 5 кв. см, 5 – более 5 кв. см., массивные пятна или очаги.

Среднюю пробу почв доставляли в лабораторию, взвешивали и после высушивания и определения влажности брали навески почвы (фракция ≤ 1 мм) для приготовления почвенной

вытяжки (водной и 1 М КСl), для атомно-абсорбционного определения металлов и других целей.

В листьях липы определяли влажность, коэффициент асимметрии листьев, фитохелатины. В спиртовых экстрактах определяли хлорофиллы “а”, “b” и каротиноиды спектрофотометрически. Полученные экстракты использовали для дериватизации с N-9(акридинил)малеимидом (НАМ) после восстановления борогидридом натрия для определения фитохелатинов [Данилова и др., 2014]. Содержание микроэлементов в почвах и листьях липы определяли методом ААС в пламенном и беспламенном вариантах после минерализации проб смесью азотной и хлорной кислот на приборах «КВАНТ-Z.ЭТА с зеэмановской коррекцией фона или «КВАНТ-2А». В 1 М КСl вытяжке измеряли рН, а в водной вытяжке - катионы Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, анионы (Cl⁻, SO₄²⁻). Определяли водорастворимые фосфаты фотометрически и минерализацию вытяжки посредством кондуктометра СОМ 80, а также содержание органического вещества в почвах согласно [ГОСТ 26213-91].

Результаты исследований

Макрокомпоненты почв. Практически все исследуемые почвы представляли собой насыпные урбоземы, периодически удобряемые торфом и минеральными удобрениями. Содержание органического вещества в почвах изменялось соответственно от 7.0 до 13.9% (фон) и от 12.2 до 16.5 (аллея), а рН – от 6.0 до 7.0 (фон) и от 6.7 до 6.9 (аллея). Установлено более высокое содержание кальция, алюминия, серы и стронция в почвах, отобранных в пределах аллеи. При этом в «загрязненных» почвах в начале маршрута (точки 1 и 3) концентрации указанных макроэлементов были более высокими по сравнению с точками в конце маршрута. Это, по-видимому, связано с миграцией и аккумуляцией химических элементов в результате разности высот (склон от точки 10 к точке 1). Кроме того, аккумуляция кальция, магния, натрия и в меньшей степени калия, связана с применением ПС, которые при таянии снега переносятся тальми водами в начало улицы Косыгина в результате существенной разности высот (перепад высот составляет 36 м). Существенную роль играют также дождевые осадки и потоки вод, способствующих очищению аллеи.

Следует отметить сравнительно низкие концентрации свинца в почвах, приближающиеся к МДУ уровня металла в почвах (20-33 мг/кг) [Никифорова, 2014]. По-видимому, это обусловлено насыпным характером урбоземов, промывным характером почв липовой аллеи и сравнительно низким автодорожным движением до 1990-х гг.

Содержание водорастворимых компонентов почв отражено в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав почвенных вытяжек в сантимольях(экв)/кг почвы

№ точки	рН (КСl)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Сумма ионов	М*, мг/кг
Условно фоновые участки												
2	6.0	0.101	0.09	0.38	1.17	0.82	0.44	0.06	0.26	0.009	3.26	670
4	6.4	0.055	0.08	0.08	0.96	0.72	0.13	0.05	0.32	0.002	2.27	570
6	6.6	0.401	0.09	0.08	0.87	0.70	0.21	0.06	0.35	0.001	2.70	500
8	7.1	0.303	0.09	0.26	0.78	0.64	0.23	0.07	0.42	0.003	3.42	500
10	6.5	0.204	0.09	0.36	0.85	0.82	0.21	0.02	0.34	0.025	2.89	420
Ср	6.52± 0.26	0.213± 0.111	0.088± 0.003	0.23± 0.12	0.93± 0.11	0.74± 0.22	0.24± 0.13	0.052± 0.014	0.34± 0.04	0.008± 0.007	3.16± 0.27	532± 70
Участки на липовой аллее												
1	6.8	0.352	0.34	0.90	2.52	2.97	0.47	0.02	0.38	0.003	7.93	2030
3	6.8	0.254	0.09	0.36	2.35	2.67	0.14	0.02	0.38	0.001	6.22	680
5	6.8	0.503	0.17	0.36	1.01	1.34	0.16	0.01	0.38	0.003	3.92	420
7	6.9	0.501	0.09	0.15	2.17	1.31	0.60	0.07	0.40	0.002	5.22	670
9	6.7	0.451	0.17	0.10	0.95	0.82	0.42	0.02	0.36	0.004	3.17	320
Ср	6.80± 0.04	0.412± 0.087	0.172± 0.067	0.37± 0.21	1.80± 0.66	1.82± 0.80	0.36± 0.17	0.028± 0.017	0.38± 0.01	0.023± 0.007	5.29± 1.43	824± 482

* Минерализация вытяжки (по показаниям кондуктометра).

Нетрудно заметить, что водой извлекается заметное количество солей. В экстрактах из условно загрязненных почв среднее содержание большинства катионов и анионов в 1.2-2.5 раза превышает их концентрации в вытяжках из условно фоновых почв. Наиболее высокие

концентрации солей отмечены в экстрактах почвы с точки 1 в начале маршрута (сумма ионов равна 7.93, а минерализация 2030 мг/кг), что согласуется с данными по макросоставу почв. Полученные данные свидетельствуют, что это наиболее загрязненный участок среди опробованных.

Однако, по сравнению с существующими данными по химическому составу почв г. Москвы, исследованные почвы отличаются умеренным загрязнением. Повышенное содержание хлоридов в почвах липовой аллеи (1.82+0.80 смолей(экв)/кг) сопровождается увеличением концентрации натрия и других катионов, что указывает на умеренное засоление почвенных участков.

Микроэлементный состав почв и листьев липы

Микроэлементный состав почв и листьев липы условно фоновых точек и участков в пределах аллеи мало отличается (таблица 2).

Таблица 2. Содержание микроэлементов в почвах и листьях липы, мг/кг сухого вещества

Объект	Cu	Pb	Mn	Fe	Cd	Zn	As	Ni	Mo	Cr	Sr
Условно фоновые участки											
Почвы	33.2± 21.6	29.4± 25.7	204± 43.2	9222± 2482	0.39± 0.39	104± 75.8	2.73± 1.90	3.53± 1.16	0.16± 0.03	1.91± 0.61	49.2± 32.8
Листья липы	9.72± 1.94	1.74± 0.79	128.4± 103.7	351± 88.8	0.074± 0.061	16.2± 6.72	0.053± 0.019	0.42± 0.12	0.11± 0.05	0.11± 0.04	36.1± 23.7
Липовая аллея											
Почвы	26.2± 11.1	22.3± 11.9	401± 150	11178± 2122	0.39± 0.13	76.8± 34.6	3.61± 1.77	3.84± 1.32	0.17± 0.03	1.58± 0.42	74.7± 72.8
Листья липы	12.02 ±2.18	2,46± 0.91	52.8± 18.5	621± 154	0.072± 0.067	26.4± 11.3	0.082± 0.032	0.39± 0.07	0.14± 0.06	0.18± 0.04	19.7± 7.5

Тем не менее, существуют различия по содержанию марганца - в почвах условно фоновых участков марганца в 2 раза меньше, но это практически не сказывается на листьях липы. Листья липы и почвы в пределах аллеи в 2 раза и 1.4 раза содержат больше железа. В почвах техногенных участков наблюдается более высокий уровень стронция, но разброс данных значителен.

Содержание селена в почвах фоновых и условно загрязненных участков отличалось в 1.6 раза: 441±179 и 639±212 мкг/кг, соответственно. Средний уровень микроэлемента в листьях был равен 171±45 и 152±20 мкг/кг сухого вещества. При этом коэффициент биологического поглощения селена листьями липы снижался в пределах липовой аллеи: 0.42 ± 0.08 (фон) и 0.26 ± 0.06 (условно загрязненные участки).

Морфологические и биохимические параметры листьев липы

Влажность листьев липы на фоновых участках и в пределах аллеи составляла 61.4±1.7 и 58.2±1.4%, соответственно. Листья деревьев на аллее были не только более сухими, но и с выраженными признаками некроза и хлороза. По бальной оценке листья липы с условно фоновых и загрязненных участков резко отличались: 4.6±0.7 и 10.8±5.4. Различий в диссимметрии правой и левой половин листа липы не установлено. На условно фоновых участках этот параметр был равен 1.138+0.036, а в пределах аллеи - 1.122+0.018. Концентрации хлорофилла «а», хлорофилла «b» и каротиноидов в листьях деревьев с условно фоновых участков заметно выше по сравнению с содержанием пигментов в листьях липы, произрастающих в пределах аллеи. Связи между концентрациями тиосоединений и суммы металлов (Pb, Zn, Cd, Cu) в листьях липы не выявлено. По-видимому, сравнительно низкая аккумуляция металлов листьями не стимулирует синтеза фитохелатинов.

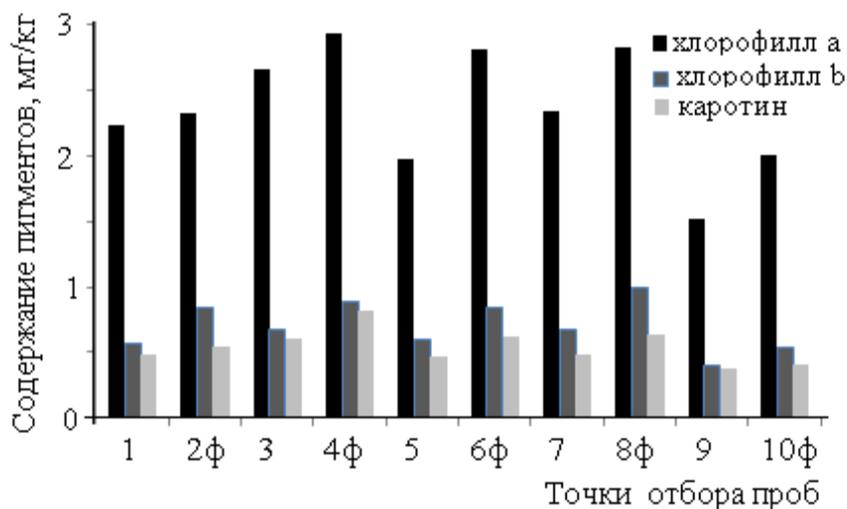


Рис. 2. Изменение концентраций пигментов в листьях липы на экспериментальных участках; ф – условный фон.

Заключение

Результаты мониторинга одного из участков на территории Воробьевых гор показали сравнительно удовлетворительное состояние липовой аллеи по ул. Косыгина. Об этом свидетельствуют результаты макро- и микроэлементного состава почв и листьев липы. Установлено умеренное засоление урбоземов в пределах ул. Косыгина по сравнению с другими районами столицы, обусловленное аккумуляцией хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов, применяемых в качестве ПС средств [Никифорова, 2014]. Токсических концентраций макро- и микроэлементов также не обнаружено. Тем не менее, ряд насаждений липовой аллеи с правой стороны улицы подвержен заметному влиянию интенсивного солнечного излучения, что приводит к преждевременному некрозу и хлорозу листьев и их усыханию. По-видимому, орошение и полив деревьев должны быть более обильными. Патологические реакции листьев липы практически не отражаются на диссимметрии листовой пластины, но связаны со снижением синтеза пигментов (хлорофилл, каротиноиды) и нарушением водного обмена (снижение влажности листьев). Что касается теста на фитохелатину, то в данном случае он не эффективен. Это связано с низким уровнем металлов, аккумулируемых листьями липы. По-видимому, индукция синтеза тиосодержащих биологически активных соединений происходит при более высоких концентрациях металлов в цитозоле клеток растений.

Поддержано грантом РФФИ № 15-05-00279а.

Литература

- Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. 2014. Применение ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии для определения серосодержащих соединений в биогеохимических объектах. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. (4). С. 445-448.
- Никифорова Е.М., Кошелева Н.Г., Власов Д.В. 2014. Мониторинг засоления снега и почв Восточного округа г. Москвы противогололедными смесями. *Фундаментальные исследования. Биологические науки*. (11). С. 340-347.
- ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Госстандарт, 1993. 8 с.

Biogeochemical monitoring of the urban landscape

S.D. Khushvakhtova, S.F. Tyutikov, V.N. Danilova, V.V. Ermakov

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. The biogeochemical assessment of the linden alley in Moscow by means of an integrated comparative study of soils, chemical composition and morphological parameters of leaf linden are presented. The most differences between the variants were marked by the degree of pathology leaves (chlorosis and necrosis) and the content of pigments (chlorophyll and carotene). The data obtained reflect the impact of the application of de-icing salts and automobile emissions.

Keywords: Alley, biogeochemical monitoring, salinity, lime, minerals, anti-icing agents, pigments soil, phytochelatins.

Сведения об авторах

Хушвахтова Сабзбахор Давлатовна, к.х.н., ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, (499)137-47-73, bakhor43@mail.ru.

Тютиков Сергей Федорович, к.б.н., ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, (499)137-47-73, ermakov@geokhi.ru.

Данилова Валентина Николаевна, ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, (499)137-47-73, val1910@mail.ru.

Ермаков Вадим Викторович, д.б.н., проф., ГЕОХИ РАН, зав. лаб., 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, (499)137-47-73, ermakov@geokhi.ru.

Авторский указатель

А		Дорофеева В.А.	238, 317
Александрова Е.В.	363	Дубровинский Л.С.	29
Алексеев В.А., дхн	123	Дунаева А.Н.	243
Алексеев В.А., кфмн	219, 293	Е	
Алехин Ю.В.	127	Еремин О.В.	378
Анашкина Н.Е.	352	Ермаков В.В.	420
Аранович Л.Я.	139	Ж	
Арискин А.А.	88	Жариков А.В.	357
Артюшкова М.Е.	307	Жаркова Е.В.	25, 88
Асанов В.А.	312	З	
Ахмеджанова Г.М.	209, 405	Зайцев М.А.	234
Ащепков И.В.	11	Закиров И.В.	139
Б		Захарова Е.В.	399, 405
Бадюков Д.Д.	329	Зиглина И.Н.	307
Базилевский А.Т.	238	Зубков Е.С.	93
Балицкий В.С.	135	И	
Баренбаум А.А.	224, 347	Иванова Л.А.	180
Бельтюков Н.Л.	312	Ивлиев А.И.	293
Бобров А.В.	29	Игнатъев Ю.А.	265
Бовкун А.В.	45	Исмаилова Л.С.	29
Богуславский А.Е.	368	Исхакова Л.Д.	259
Борисенко А.С.	150, 167	К	
Брай Г.П.	16	Кабанник В.Г.	368
Бричкина Е.А.	185	Кадик А.А.	25, 88, 248, 252, 259, 265
Бубликова Т.М.	135	Калинин Г.М.	171
Булатов В.К.	16	Калинина Г.В.	219
Бунин И.Ж.	352	Карасева О.Н.	199
Бухтияров П.Г.	55, 60	Киркинский В.А.	270, 276
В		Климов Д.С.	347
Варламов Д.А.	171	Ковальская Т.Н.	171
Вафин Р.А.	338	Когарко Л.Н.	33
Вирт В.	329	Колонин Г.Р.	167
Витовтова В.М.	357	Колпакова М.Н.	383
Владимиров А.Г.	411	Колпакова Т.Г.	388
Г		Колташев В.В.	248, 252, 259, 265
Галстян А.В.	374	Кононкова Н.Н.	252, 259, 265
Гаранин В.К.	45	Коньшев А.А.	93
Гаськова О.Л.	368, 383	Коржинская В.С.	144
Герасимов М.В.	234	Коробова Е.М.	391
Гишинская Л.Г.	411	Королев Н.М.	25
Гирнис А.В.	16	Корсакова Н.В.	175
Горбачев Н.С.	73, 78, 83, 100	Костюк А.В.	73, 78, 83, 100
Горбачев Н.С.	73, 78, 83, 100	Котельников А.Р.	107, 171, 209, 215, 388, 399, 405, 415
Граменицкий Е.Н.	215	Котельникова З.А.	107
Григорьева Т.Н.	411	Котова Н.П.	147
Д		Кощеева И.Я.	175
Данилов Б.С.	64	Кравченко Т.А.	205
Данилова В.Н.	420	Кронрод В.А.	243, 282, 288
Диков Ю.П.	234		
Дмитриева Н.В.	40		
Дорогокупец П.И.	64		

Кронрод Е.А.	288	Рязанцев К.М.	234
Крюкова Е.Б.	248, 252, 259, 265	Рязанцева М.В.	352
Кубракова И.В.	163		
Кузюра А.В.	45	С	
Куллеруд К.	73, 78	Салова Т.П.	116
Куманина Т.А.	215	Сенин В.Г.	324
Куровская Н.А.	265	Сеткова Т.В.	135
Куряева Р.Г.	35, 40	Симакин А.Г.	69, 116
Кусков О.Л.	243, 288	Скрипник А.Я.	312, 324
Куюнко Н.С.	293	Сокол А.Г.	55, 60
		Соколова Т.С.	64
Л		Спивак А.В.	45
Лаврентьева З.А.	297	Столярова Т.А.	185
Лакштанов Л.З.	199	Суворова В.А.	139
Лаптев Ю.В.	150	Сук Н.И.	107, 388, 415
Лебедев Е.Б.	357	Сунгатуллин Р.Х.	338
Лиманов Е.В.	45	Сурков Н.В.	35
Литвин Ю.А.	45		
Луканин О.А.	110	Т	
Люль А.Ю.	297, 303, 324	Тютиков С.Ф.	420
		Тютюнник О.А.	163
М			
Макалкин А.Б.	282, 307	Ф	
Маркович Т.И.	411	Филенко Р.А.	378
Мартынов К.В.	209, 399, 405	Фяйзуллина Р.В.	127
Марчук М.В.	180		
Медведев В.Я.	180	Х	
Медведева Л.С.	123	Хисина Н.Р.	329
Мироненко М.В.	154	Хушвахтова С.Д.	420
Н		Ц	
Набиуллина С.Н.	175	Цельмович В.А.	338
Некрасов А.Н.	73, 78, 83, 100, 209, 399	Цехоня Т.И.	248, 252, 259
Ненашева С.Н.	205		
Никитин С.М.	312	Ч	
Никитина Л.П.	25	Чевычелов В.Ю.	120
Николаев Г.С.	88	Черкасова Е.В.	154
О		Ш	
Осадчий Е.Г.	185	Шапошникова О.Ю.	69
		Шемелина О.В.	368
П		Ширососова Г.П.	167
Павлова Т.А.	219	Шорников С. И.	187, 191, 195, 334
Пальянов Ю.Н.	55, 60		
Паньков И.Л.	312	Щ	
Персиков Э.С.	55, 60	Щекина Т.И.	215
Плотниченко В.Г.	248, 252		
Прокопьев И.Р.	150	Э	
		Эпова Е.С.	378
Р		Ю	
Равна Э.	73, 78	Юрковец В.П.	343
Разворотнева Л.И.	411		
Редькин А.Ф.	159	Я	
Родкин М.В.	357	Яковлев О.И.	234
Русаль О.С.	378	Якушов А.С.	312
Русол А.В.	317		

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ВЕСЭМПГ-2015
Москва, 21–22 апреля 2015 г.**

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. А.А.Кадик.
Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественный редактор В.Е.Куликовский.
Технический редактор И.П.Петров.
Корректоры:
А.А.Бенделиани, Е.А.Сироткина, Т.И.Цехоня.

Компьютерная верстка и набор произведены
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского.

Подписано в печать 15.10 2015 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 49,5.
Тираж 100 экз. Заказ № 15-2.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.