

ТРУДЫ

**ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ**

(ВЕСЭМПГ -2017)



Москва, 18–19 апреля 2017 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
Российское минералогическое общество**

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2017)**

Москва, 18–19 апреля 2017 г.

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

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2017)**

Moscow, 18–19 April 2017



Москва

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

Ответственный редактор
дгмн О.А. Луканин

Заместитель ответственного редактора
дхн Е.Г. Осадчий

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
проф. дгмн А.В. Бобров
кхн Е.В. Жаркова

дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А. Литвин
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, 18–19 апреля 2017 года. /Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2017, 346 с. ISBN 978-5-905049-16-3.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2017 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

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

Deputy Editor-in-Chief
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii

Executive Secretary
E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov
Cand.of Chem.Sci E.V. Zharkova

Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzenko
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, 2017 April 18–19. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2017, 346 p. ISBN 978-5-905049-16-3.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2017.

ISBN 978-5-905049-16-3

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2017

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРИДОТИТ-ОСАДОК В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА.

Булатов В.К.^{1,3}, Гирнис А.В.^{2,3}, Вудланд А.³, Брай Г.П.³

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

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

Москва, ³Университет И.В.Гете, Франкфурт на Майне, Германия (v.bulatov@bk.ru,

girnisk@igem.ru, woodland@em.uni-frankfurt.de, brey@em.uni-frankfurt.de)

EXPERIMENTAL IMODELING OF SEDIMENT PERIDOTITE INTERACTION UNDER TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS.

Bulatov V.K.^{1,3}, Girnisk A.V.^{2,3}, Woodland A.³, Brey G.P.³

¹V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy,

and Geochemistry RAS, Moscow, ³J.-W. Goethe Universität, Frankfurt am Main, Germany

(v.bulatov@bk.ru, girnisk@igem.ru, woodland@em.uni-frankfurt.de, brey@em.uni-frankfurt.de)

Abstract. Thermal and chemical gradients are essential aspects of subduction zones. Here cold, lithologically complex slabs come in contact with hotter mantle, where they undergo a series of petrological and geochemical changes as they plunge deeper into the Earth's interior. Sediments at the slab–mantle interface contribute to mass transfer processes, as exemplified by “sedimentary” geochemical signatures found in arc magmas. To simulate interactions at this interface, we have undertaken a series of experiments with juxtaposed sediment and peridotite layers in the presence of a controlled temperature gradient. Features common to many experiments are (1) the development of multiple layers with different mineralogies along with a layer of melt in the hottest part of the capsule; (2) the extensive replacement of olivine by orthopyroxene and formation of orthopyroxene-dominated compositions near the melt pools and directly at the peridotite–sediment contact; (3) preservation and growth of garnet in the center of the peridotite zone; (4) development of a graphite-rich boundary zone with strongly resorbed grains of orthopyroxene and sometimes magnesite and olivine; (5) extreme enrichment in garnet within the sediment layer directly at the contact with the peridotite; (6) formation of a clinopyroxene–garnet assemblage at the bottom (the coldest part) of the sediment layer; and (7) presence of K-bearing hydrous phases (phlogopite or phengite) and carbonates in the sedimentary layer only at low temperatures (<700°C), otherwise K was completely incorporated into the melt.

Keywords: Melting experiments, sediments, subduction, trace elements, incompatible elements

Зоны субдукции являются комплексами со сложной термической и химической структурами, сохраняющимися до значительных глубин. Химический и термический градиенты играют важную роль в процессах транспорта и обмена элементами между глобальными геохимическими резервуарами, магматизма в островодужных областях и формировании метасоматизированных мантийных доменов, являющихся источниками щелочных, кимберлитовых и карбонатитовых магм (Bailey 1970. Ringwood et al. 1992). Общий механизм магматизма в зонах субдукции, включающий потерю летучих относительно холодным погружающимся участком океанической коры, метасоматизмом и частичным плавлением вышележащего горячего мантийного клина (Schmidt and Poli 1998; Tatsumi 2005) трудно смоделировать экспериментально, поэтому эти исследования проводятся путем численного моделирования (Gerya and Meilick 2011; Marschall and Schumacher 2012; Zhu et al. 2013). В этой связи кажется многообещающим проводить эксперименты в условиях температурного градиента, в которых формирование низкотемпературного флюида (расплава) происходит в холодном слое осадочного материала. Затем этот первичный флюид (расплав) с определенными геохимическими соотношениями компонентов переносится в горячую перидотитовую зону, где в результате плавления образуется равновесный с перидотитом расплав с другими соотношениями компонентов. Анализ этого закаленного расплава позволит расширить наши представления о флюидном режиме и миграции редкоземельных компонентов в зонах субдукции.

Экспериментальные исследования проводили на мультианвильной установке конструкции Волкера в ячейках 14 А, изготовленных из 95% MgO + 5% Sr_2O_3 с внутренними вставкам из окиси циркона, нагревателем из Re фольги и наполнителем из MgO . Исходные материалы помещали в платиновую капсулу, футерованную ренийевой фольгой. Длина опрессованной капсулы – 4 мм., диаметр – 1,6 мм. Положение ампулы в ячейке строго контролировалось как до, так и после эксперимента. Использование длинной капсулы позволяло нам проводить исследования с разницей температур между горячим и холодным концом образца 700-800°C. Температура измерялась двумя W-Re термопарами, помещенными в керамику из Al_2O_3 в верхнем и нижнем конце капсулы. Для регулировки температуры в большинстве случаев использовалась термопара горячей зоны. Температура в холодной области зависит как от температуры в горячей области, так и расположения образца в ячейке. С этой целью были проведены многочисленные эксперименты по температурной калибровке ячейки и измерению величины градиентов в зависимости от взаимного расположения термопар и положения образца в ячейке. Распределение температуры внутри образца устанавливалось по результатам микрозондового анализа контактирующих ортопироксен-гранатовых зерен. Эти минералы присутствовали почти во всех экспериментах. Температура вычислялась с использованием ортопироксен-гранатового геотермометра (Harley, 1984). В результате проведения этих исследований было установлено очень хорошее соответствие величин температур в горячем и холодном концах образцов, вычисленных по геотермометру и измеренных термопарами. Горизонтальный температурный градиент можно оценить по форме перехода рестит-расплав, который можно рассматривать как изотерму. Граница перехода рестит-расплав была либо плоской (горизонтальный градиент отсутствует), или выгнута вверх, что свидетельствует о небольшой разнице температур между центром и краем образца, однако не превышающей 10°C. Продолжительность большинства эксперимента – от 3 до 5 суток. После проведения опыта капсулы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и полировали.

Для проведения исследований была использована синтетическая смесь, сходная с составом Global Oceanic Subducted Sediments (GLOSS) Планка и Лангмюра (Plank and Langmuir, 1998) с несколько более высоким отношением K/Na. Несколько экспериментов было проведено со смесями, содержащими по ~0.5 вес.% Cl или ~0.5 вес.% F. Мантийный гарцбургит был приготовлен из смеси оливина, ортопироксена и граната, отобранных из ксенолита F7 кимберлитового комплекса Finsch (Lazarov et al., 2012) взятых в весовых пропорциях 2 : 1 : 0.2. К этой смеси было прибавлено около 15 вес. wt.% графита. Основную конфигурацию представляли образцы, в которых слой осадка располагался в холодной зоне под перидотитом в объемном соотношении осадок/перидотит – 1/3. Продолжительность экспериментов от 2 до 5 суток. Дополнительно проведена серия кинетических экспериментов продолжительностью 1, 24 и 72 часа при 7,5 ГПа.

Анализы на основные элементы проведены на микроанализаторе Jeol Superprobe 8900. Минералы анализировали пучком диаметром 1 μm , а закаленные расплавы – 20 μm . Для получения значимого анализа расплава измерения производились в 20-30 точках. Валовый состав рестита устанавливали пучком 100 μm вдоль вертикальной оси образца с шагом 50 – 200 μm . Обычно сумма таких анализов близка к 90 вес.%, что связано с присутствием летучих компонентов, трещин и пустот. Полученные результаты нормализовали к 100 %.

В кинетической серии экспериментов продолжительностью 1 час расплав как обособленное выделение в горячей зоне не обнаружен, но присутствует в интерстициях среди зерен минералов. Верхняя часть образца представлена слабо перекристаллизованной перидотитовой смесью оливина, ортопироксена и граната, хотя и наблюдается образование внешних зон, отличающихся по составу от исходного материала. Дополнительно наблюдается образование межгранулярного магнетита. Ниже оливин исчезает и присутствует ортопироксен-гранат-магнетитовая ассоциация. Ортопироксен почти полностью перекристаллизован и представлен гомогенными кристаллами размером до 30 μm . Гранат же сохраняется в виде мелких идиоморфных кристаллов, сохраняющих исходный состав (т.е. высокохромистых). Вновь образованный магнетит присутствует в значительных количествах. Эта зона сменяется областью над контактом перидотит-осадок, состоящей преимущественно из ортопироксена с очень небольшими количествами граната и магнетита. На контакте перидотита и осадка наблюдаются относительно крупные выделения расплава преимущественно между зернами ортопироксена и граната. Эти минералы отчетливо зональны, причем центральные области обогащены магнием и хромом. Минералы в узкой контактной зоне (толщиной ~50 μm) резорбированы. Эта зона обогащена графитом, который не перекристаллизован, и, вероятно, является исходным. Материал непосредственно под контактом

обогащен зональным гранатом. Ниже, увеличивается количество ортопироксена и появляется коэсит. В верхней части зоны осадка также наблюдаются пакеты расплава. В самом низу осадочной области присутствуют очень большие идиоморфные кристаллы граната в коэсит-клинопироксеновой матрице. Гранат демонстрирует концентрическую зональность с богатым железом ядром, окруженным несколькими тонкими зонами с варьирующим содержанием Fe и Ca. Также присутствуют небольшие зерна циркона. Наибольшее взаимодействие наблюдается в эксперименте продолжительностью 72 часа. Магнезит в этом образце отсутствует и в центральной области образца отчетливо наблюдается гранат-ортопироксеновая зона. Сверху и снизу эта область сменяется почти мономинеральными зонами, состоящими из химически гомогенных кристаллов ортопироксена без видимых признаков присутствия интерстициального расплава. Гранат из гранат-ортопироксеновой зоны часто содержит высокохромистые ядра. Вновь образованные внешние зоны обеднены Cr и обогащены Fe. Контактная зона состоит из сильно резорбированных кристаллов ортопироксена и оливина и обогащена графитом. Верхняя часть осадочной области сложена преимущественно зональным гранатом в ассоциации с крупными зернами ортопироксена и мелкими – циркона. Центральная область зоны осадка состоит из кристаллов ортопироксена и граната в пропорции ~1 : 1. Книзу эта зона сменяется областью, сложенной очень большими кристаллами (до 50 μm) граната, погруженными в матрицу мелких зерен клинопироксена, отличающихся большими вариациями составов. На дне образца обнаружено присутствие рутила и циркона.

Фазовые ассоциации, обнаруженные в кинетической серии экспериментов типичны для всех основных опытов. Положение границ между полями ассоциаций расплывчаты, поскольку появление или исчезновение отдельной фазы вероятно очень чувствительно к множеству факторов, таких как продолжительность эксперимента, нелинейное распределение температуры, вариации валового состава и т.д. Но, тем не менее, основные тенденции можно установить. Ортопироксен и гранат всегда присутствуют в перидотитовой зоне и стабильность других фаз зависит, прежде всего, от максимальной температуры. Оливин сохраняется в перидотитовой зоне только в экспериментах с T_{max} 900-1000°C. Магнезит также присутствует в низкотемпературных опытах и исчезает при T_{max} - 1100-1300°C. Однако магнезит также присутствует в экспериментах с $T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{C}$ независимо от величины температурного градиента. Мы полагаем, что появление магнезита в этих опытах связано с окислением графита и соответствующим возрастанием потенциала CO_2 . Переходная зона содержит заметные количества неравновесных кристаллов (сильно корродированные мелкие зерна) и зерна графита. Аналогично перидотитовой зоне, здесь обнаружен магнезит (совместно с ортопироксеном и гранатом) при T_{max} (900 and 1400°C). В экспериментах с T_{max} от 1000 до 1200°C, присутствует оливин даже в опытах, где он не найден в вышележащей перидотитовой зоне. Область осадка демонстрирует разнообразие минералов. В большинстве случаев, здесь можно выделить две субзоны Верхняя зона с преобладанием ортопироксена и граната и нижняя – преимущественно из клинопироксена и граната. Появление других фаз в основном зависит от T_{min} . При $T_{\text{min}} < 700^\circ\text{C}$, минеральная ассоциация включает слюду (фенгит или флогопит) - единственные K-содержащие минералы в наших экспериментах. Оливин был обнаружен в двух экспериментах с $T_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$, магнезит присутствовал в опытах при T_{max} 1400 и 900°C. Дополнительно, в этой зоне присутствует циркон (в большинстве экспериментов), рутил (при низких температурах) и неуставленная P-содержащая фаза (бедная Ca, возможно монацит).

Расплав, присутствующий в наиболее горячей перидотитовой зоне, богат летучими компонентами и закаливался в агрегат кристаллов силикатов и карбонатов. Его анализы расфокусированным пучком электронов (20 μm в диаметре) имеют большой разброс, но средние содержания большинства элементов стабилизируются при количестве анализов более 15. Наиболее распространенными компонентами в расплаве являются Si, Mg, Fe и летучие (CO_2 and H_2O в неизвестных пропорциях). Значительный разброс аналитических данных затрудняет выявление влияния параметров экспериментов на составы расплавов, однако главные тренды можно выявить. Содержание SiO_2 возрастает с увеличением температуры горячей зоны T_{max} , то есть с увеличением количества растворенного ортопироксена. Однако она также чувствительна к температуре холодной зоны T_{min} (SiO_2 уменьшается с увеличением летучих и несовместимых компонентов, поступающих из осадочной зоны). Содержание несовместимых компонентов мало зависит от T_{max} , но систематически изменяется с T_{min} (в нижней осадочной зоне в экспериментах). Добавление небольших количеств Cl практически не влияет на состав расплава, но, возможно, стабилизирует до некоторой степени оливин. В противоположность другим экспериментам, в

которых оливин редко сохранялся в перидотитовой зоне при $T_{\max} = 1200^{\circ}\text{C}$, оливин-ортопироксен-гранатовая ассоциация наблюдалась в двух экспериментах с С1 из трех. В случае добавления F состав расплава сходен с составами последнего в других экспериментах, за исключением систематически более низкого содержания Ti. Это связано с образованием хондродита, содержащего до 1 вес % TiO_2 вблизи границы осадок-перидотит. Эта фаза установлена в реакционной зоне в двух экспериментах при $T_{\min}$ 542 и 745°C . При более низких температурах были обнаружены минералы группы гуммита в зоне осадка и перидотита. Однако, из-за мелкого размера зерен и вариации состава они не были надежно идентифицированы.

Таким образом, в результате проведенных исследований по изучению взаимодействия перидотита с осадком в термоградиентных условиях установлено следующее: (1) замещение оливина ортопироксеном и образование зоны преимущественно состоящей из ортопироксена вблизи расплава. (2) сохранение и рост граната в центре перидотитовой зоны; (3) формирование обогащенной графитом переходной зоны с резорбированными зернами ортопироксена и иногда присутствием магнезита и оливина; (4) крайнее обогащение гранатом области непосредственно под контактом перидотит-осадок, (5) образование ассоциации клинопироксен-гранат в наиболее холодной части осадочного слоя, 6) образование K-содержащих гидрофаз (флогопита или фенгита) и карбонатов в осадочном слое происходит только при температурах ниже 700°C , а при более высоких температурах K переходит в расплав, 7) расплав имеет силикао-карбонатный богатый MgO состав с невысокими содержаниями CaO и FeO, 8) добавление небольших количеств С1 практически не влияет на состав расплава, 9) добавление небольших количеств F также не влияет на состав расплава, за исключением систематически более низкого содержания Ti.

Относительно перераспределения элементов установлено, что в результате этого взаимодействия состав перидотита, по сравнению с исходным, существенно обогащается, а зона осадка соответственно истощается SiO_2 . Высокое содержание K наблюдается только в расплаве, Na и Ca в основном сохраняются в наиболее холодной области осадка в клинопироксене, богатом Ca гранате и арагоните. Содержание MgO в перидотитовой зоне остается высоким, но очень существенно возрастает в области осадка. Это однозначно указывает на существенный перенос Mg из перидотита в осадок, что противоположно направлению движения расплава (флюида) из холодной осадочной зоны в горячую перидотитовую. Валовое содержание Fe в осадке становится примерно в два раза выше, чем исходное. Хром также переносится в осадочный слой.

Мы предполагаем, что обогащенные гранатом геологические тела (эклогитоподобные) могли сформироваться как меланжевый комплекс за счет взаимодействия осадка и перидотита. Обогащенные гранатом комплексы могут оказывать существенное влияние на составы метасоматических растворов или флюидов.

Литература

- Bailey DK (1970) Volatile flux, heat focusing and generation of magma. *Geol J, Spec Issue* 2, 177–186.
- Harley SL (1984) An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol* 86: 353–373.
- Gerya TV, Meilick FI (2011) Geodynamic regimes of subduction under an active margin: effects of rheological weakening by fluids and melts. *J Metamorph Petrol* 29: 7–31.
- Lazarov M, Brey GP, Weyer S (2012) Evolution of the South African mantle — a case study of garnet peridotites from the Finsch diamond mine (Kaarvaal craton); part 1: inter-mineral trace element and isotopic equilibrium. *Lithos* 154: 193–209.
- Marschall HR, Schumacher JC (2012) Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nature Geoscience* 5: 862–867.
- Plank T, Langmuir CH (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol* 145: 325–394.
- Ringwood AE, Kesson SE, Hibberson W, Ware N (1992) Origin of kimberlites and related magmas. *Earth Planet Sci Lett* 113: 521–538.
- Schmidt MW, Poli S (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet Sci Lett* 163: 361–379.
- Tatsumi Y (2005) The subduction factory: How it operates in the evolving Earth. *GSA Today* 15: 4–10.
- Zhu G, Gerya TV, Tackley PJ, Kissling E (2013) Four-dimensional numerical modeling of crustal growth at active continental margins. *J Geophys Res* 118: 4682–4698.

УДК 536.893, 538.958

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАВИТАЦИИ КАК ВОЗМОЖНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АЛМАЗА В ПРИРОДЕ.

Душенко Н.В., Днестровский А.Ю., Воропаев С.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (dushenko@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF CAVITATION AS A POSSIBLE PROCESS OF SYNTHESIS OF DIAMOND IN NATURE. Dushenko N.V., Dnestrovskii A.Yu., Voropaev S.A.

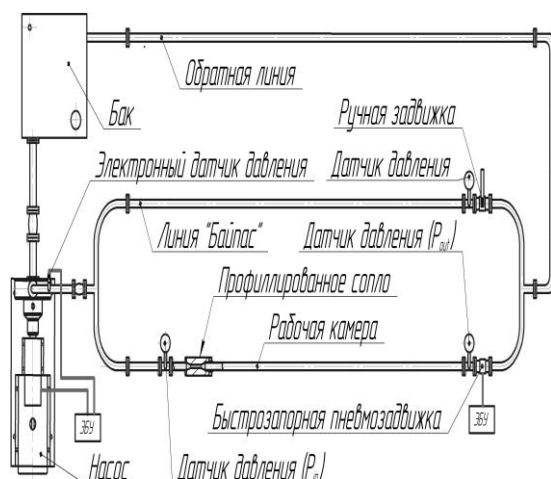
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dushenko@geokhi.ru)

Abstract. The experimental setup using hydrodynamic cavitation (CNDS) at the continuous cycle was constructed at GEOKHI RAS. The features of the carbon nanoparticles formation by means of cavitation using hydraulic shock are considered. Crystal structures of various synthesized carbon nanoclusters during cavitation in 1% solution of isopropyl alcohol (C_3H_7OH) in water are studied with method of electronic diffraction. Nanodiamond diffraction structures are obtained.

Keywords: Cavitation, hydroshock, diamond, carbon, nanoparticles

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур в ГЕОХИ РАН. Впервые гипотеза о получении наноалмазов при кавитации в течениях углеродсодержащих жидкостей была высказана академиком РАН Галимовым Э.М. в работе [Galimov, 1973]. В начале 2000-х годов в МГТУ им. Н.Э.Баумана совместно с группой проф. Скоробогатского В.Н. началась разработка экспериментальной установки кавитационного синтеза. В 2004 году было получено первое экспериментальное подтверждение гипотезы академика РАН Галимова Э.М. [Галимов и др., 2004]. В дальнейшем на этой установке были проведены эксперименты с различными углеродсодержащими жидкостями: бензолом, толуолом, в смеси этанол-анилин [Воропаев и др., 2011, 2012, 2014], которые показали получение алмазной структуры в этих жидкостях при кавитации. Однако данная установка имела ряд недостатков: проведение взрывных работ и одноразовое воздействие на жидкость. В 2016 году в ГЕОХИ РАН под руководством академика РАН Галимова Э.М. была создана новая экспериментальная Установка Кавитационного Синтеза Наноалмазов (УКНА) непрерывного цикла. В данной работе приводится описание данной установки и представлены первые результаты.

УКНА работает по принципу гидроудара: насос закачивает углеродсодержащую жидкость из бака и прокачивает ее по контуру замкнутой системы, в рабочем канале в профилированном сопле происходит формирование кавитационных пузырьков с определенной частотой (порядка 3 раза в минуту) поток жидкости перекрывается, что вызывает гидроудар по пузырькам. Для этого была создана оригинальная конструкция циклически воспроизводимого гидроудара с помощью быстрозапорной пневмозадвижки с установленным электронным таймером времени закрытия и открытия задвижки. Пневмозадвижка состоит из шарового крана с установленным пневмоприводом, пневмораспределителем, демфирующих глушителей и компрессорной станции. В рабочем контуре, состоящем из двух параллельных труб, труба «байпас» служит



предохраняющим каналом во избежание разрыва контура установки. Ручная задвижка на «байпасе» позволяет управлять скоростью потока в рабочем канале и служит для отражения ударной волны при гидроударе.

Принципиальная схема установки УКНА приведена на Рис. 1

[Душенко и др. 2016]. В ее конструкции мы используем следующие узлы: центробежный насос ($P_{\max} = 5$ атм.) под управлением электронного датчика давления и электронного блока управления (частотного преобразователя), рабочий контур состоящий из двух параллельных труб: труба «байпас» с ручной задвижкой и рабочий канал с профилированным соплом-кавитатором и быстрозапорной пневмозадвижкой под управлением компрессорной станции ($P = 8 \div 10$ атм.) и электронного таймера времени, бак с установленным сбросным клапаном, систему механических манометров типа МТ-40.

Был проведен ряд расчетов с помощью гидродинамического модуля CFX общефизического кода ANSYS по подбору оптимального профиля сопла и по рабочим параметрам экспериментальной установки УКНА [Днестровский и др., 2017]. В том числе был выполнен ряд расчетов по моделированию однофазного и двухфазного течения жидкости в контуре УКНА и смоделирован гидроудар по двухфазной жидкости. В результате расчетов было получено, что при заданном рабочем давлении насоса $P_{in} = 4,6$ атм в момент гидроудара давление жидкости поднимается до $P_{inГДУ} = 9,0$ атм.

Измерения показали, что скачок давления при гидроударе в УКНА достигает 10 атм. Как ожидается согласно расчетам [Днестровский и др., 2016], при таких внешних давлениях внутри пузырька в расходящейся ударной волне в результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов достигаются величины температуры и давления, при которых возможно формирование твердой алмазной фазы размером 5 нм.

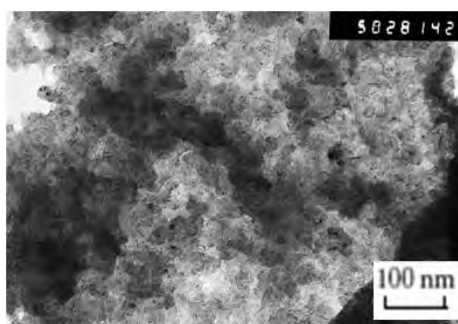


Рис. 2. Фотография электронного микроскопа: наноалмазы из изопропилового спирта (увеличение $\times 100000$, размер частиц 3-5 нм.)

Эксперименты на установке проводились с 1% раствором изопропилового спирта (C_3H_7OH) в воде (ИПС). После проведенной очистки рабочей жидкости [Воропаев и др., 2011] полученный материал исследовался на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. На Рис. 2 показана фотография образцов кавитационных наноалмазов, полученных из ИПС.

Наноалмазные частицы имеют вид серых сгустков нанометрового диапазона. На фотографии также видны частицы черного цвета, которые представляют собой спрессованные аморфные углеродные образования. Размер полученных алмазов из изопропилового спирта составляет по нашим оценкам 3-5 нм, что немного меньше размеров алмазов, полученных из толуола, размер которых составлял

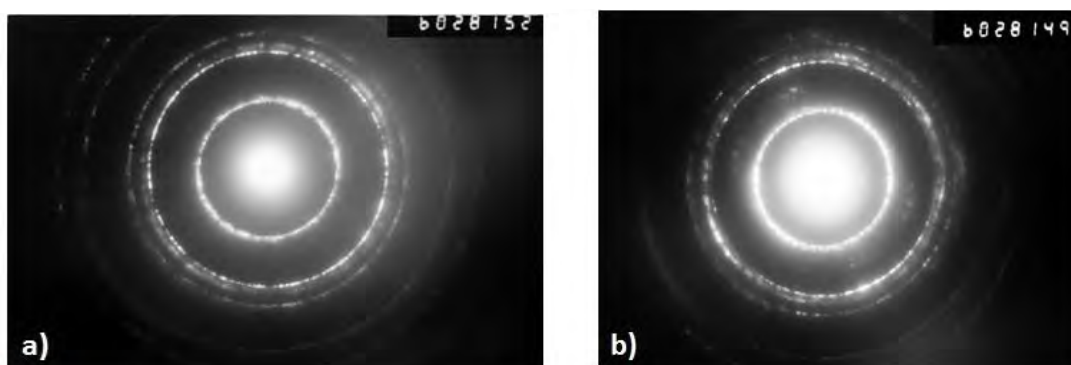


Рис. 3. Электронограммы электронного микроскопа для частиц, полученных из изопропилового спирта. Цифрами показаны дифракционные линии ГЦК решетки углерода с алмазной постоянной решетки 3,57Å из таблицы 1. Звездочкой обозначена линия, запрещенная для алмазной решетки

порядка 10 нм [Воропаев и др., 2012]. На Рис. 3. показаны электронограммы, полученные на электронном микроскопе и подтверждающие алмазную природу наночастиц из ИПС. В таблице 1 приведены усредненные результаты обработки электронограмм ИПС, а также приведены данные экспериментов, полученных на экспериментальной установке в МГТУ им. Н.Э. Баумана с бензолом [Воропаев и др., 2011], толуолом [Воропаев и др., 2012] и этанол-анилином [Воропаев

и др., 2014] и табличные данные для кристаллического алмаза.

При сопоставлении результатов обработки линий электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний для частиц наноалмаза для всех случаев наблюдается хорошее соответствие. Но наблюдаются линии (200 hkl и 240 hkl) для образца №52, Рис.3а, соответствующие межплоскостному расстоянию 1,78А и 0.7976А. Эти линии запрещены для решетки алмаза (пространственная группа Fd3m), но разрешены для ГЦК решетки

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм Рис. 3 и работ. Нормировка к плоскости 111, «-» - линии не обнаружены

Номер линии и плоскость (hkl, индекс Миллера)	Стандарт ГЦК решетка Алмаз, А	Экспериментальная установка МГТУ им. Н.Э.Баумана			Экспериментальная установка ГЕОХИ РАН	
		Кав. алмаз, бензол, А [Воропаев и др., 2011].	Кав. алмаз, толуол, А [Воропаев и др., 2012].	Кав. алмаз, смесь этанол- анилин, А [Воропаев и др., 2014].	Кав. алмаз, смесь 1% ИПС в воде, А	
					№52 Рис. 3а	№49 Рис. 3б
1 111	2.06	2.06	2.06	2,06	2.06	2,06
2 200*	(1.783)	1.79	1.85	1,74-1,78	1.782	-
3 220	1.261	1.26	1.26	1,25-1,28	1.21	1,256
4 311	1.0754	1.08	1.076	1,08-1,11	-	1,06
5 222	1.0297	-	-	-	1.04	-
6 331	0.8182	0.821	0.814	-	-	0,81
7 240*	(0.7976)	-	-	-	0.79	-
8 422	0.7281	-	-	-	0.744	0,724
9 115	0.6864	-	-	-	0.692	-

(пространственная группа Fm3m). Запрещенные линии соответствуют отражениям от плоскостей (200) и (240) кубической решетки с той же постоянной, что и в решетки алмаза $a = 2,563\text{А}$. Эти линии присутствуют на многих электронограммах кавитационных алмазов. Из анализа электронограмм различных образцов можно сделать вывод, что запрещенные линии более интенсивны в случае более крупных частиц (на электронограммах присутствуют точечные рефлексy), что подтверждает наличие смеси разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода. Из таблицы 1 также видно, что линии образца №49, Рис.3б, совпадают с табличными значениями алмаза и не содержат запрещенных линий, что говорит о чисто алмазной структуре этого образца.

Показано, что в установке УКНА с помощью гидроудара, который дает скачок давления порядка 10 атм, можно синтезировать алмазную фазу в углеродсодержащих жидкостях. С другой стороны, наличие искажений в алмазной структуре позволяет сделать вывод о недостаточной величине скачка. Мы надеемся увеличить скачок давления до 20 атм за счет оптимизации конфигурации задвижек.

Работа выполнена в рамках проекта Программы Президиума РАН 22 (N 137-215-0100).

Литература

Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Елисеев А.А., Зевакин Е.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М. 2011, «Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии», ДАН. Т. 440, № 3. С. 326-330.

- Воропаев С.А., Шкинев В.М., Аронин А.С., Душенко Н.В., Галимов Э.М и др. «Экспериментальное изучение процессов образования наноалмазов и фуллеренов при кавитации в смеси этанол-анилин», 2014. ДАН, 459(2), 162-165.
- Воропаев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Аронин А.С., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Скоробогатский В.Н., Елисеев А.А., Спиваков Б.Я., Галимов Э.М. 2012. «Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации», ДАН, 446(4), 388-392.
- Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н. и др., 2004, «Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза при кавитации», ДАН, 395(2), 187-191.
- Днестровский А. Ю., Воропаев С. А., Забродина Е.А., 2016, «Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле». ДАН. С. 469, № 5. С. 1-5.
- Днестровский А.Ю., Душенко Н.В., Воропаев С.А., 2017, «Двухфазное течение в установке для получения кавитационных алмазов» ИФЖ, послано в печать.
- Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М. 2016. «Кавитационный синтез наночастиц углерода гидроударом». Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 59. Вып. 9., С. 80 - 85.
- Galimov E.M. 1973. «Possibility of natural diamond synthesis under conditions of cavitation, occurring in a fast-moving magmatic melt», Nature, 243, 389.

УДК 621.39:754.716

ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ. Жариков А.В.¹, Лебедев Е.Б.²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва,

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (vil@igem.ru)

A FORECAST OF POSSIBLE CHANGES IN PHYSICAL PROPERTIES OF ENCLOSING ROCKS OF UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE DEPOSITORY ON THE BASE OF THE EXPERIMENTAL DATA. Zharikov A.V.¹, Lebedev E.B.²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow (vil@igem.ru)

Abstract. On the basis of the data on physical properties of the rock samples from Eniseyskiy site and their comparative analysis with the results obtained for the analogues areas at normal conditions and at high temperature, as well, a forecast of their possible changes under heating due to HLW thermal generation is done.

Keywords: physical properties, HLW depository, high temperature

В настоящее время Национальным оператором по обращению с РАО ведутся работы по созданию подземной исследовательской лаборатории для изучения возможностей финальной изоляции РАО 1 и 2 класса на участке Енисейский (Нижеканский массив, юго-западная часть Енисейского кряжа, Красноярский край). Участок представляет собой сланцево-гнейсовую толщу, прорванную дайковыми комплексами габбро-долеритов [Кочкин и др., 2017].

Основным агентом, осуществляющим перенос радионуклидов в геологической среде, являются подземные воды. Поэтому главное требование, предъявляемое к участку, выбранному для подземного захоронения РАО, заключается в минимизации риска, связанного с их выносом потоком подземных вод в биосферу. В этой связи очевидна актуальность проведения наиболее детальных исследований фильтрационных свойств пород, и в первую очередь их проницаемости - одного из основных факторов, определяющих динамику движения как природных, так и техногенных флюидов в геологической среде.

Установлено, что гнейсы и долериты, которыми сложена большая часть разреза, характеризуются достаточно высокой прочностью (средняя прочность при одноосном сжатии ~120 МПа и малой пористостью (среднее значение ~ 0,4 %). Значения истинной проницаемости требуют уточнения, но по данным сопоставления с объектами и породами аналогами [Лаверов и др., 2002; Жариков и др., 2013, Zharikov et al., 2003], очевидно, также являются низкими ($\sim 10^{-20}$ - 10^{-18} м²). Спецификой данного разреза являются довольно контрастные различия проницаемости (по самым предварительным оценкам ~ 50 %, возможно и больше) и прочностных (в среднем ~ 70 % по прочности на сжатие) свойствах гнейсов и долеритов. Следует отметить, что большая часть пород обладает слоистой анизотропией, которая проявляется как в проницаемости, так и в физико-механических свойствах. Так как падение пород в этом районе довольно пологое, их анизотропия приводит к существенным различиям физических свойств по латерали и вертикали. Проницаемость пород ортогонально напластованию значительно ниже, что практически исключает возможность восходящей фильтрации, а прочность на сжатие, напротив выше. Это – весьма благоприятный фактор для безопасной изоляции РАО. Однако, прочность на сжатие в направлении напластования значительно ниже и это, напротив, - неблагоприятный фактор для устойчивости горных выработок.

На общем фоне массивных и прочных пород, очевидно, могут присутствовать зоны относительно разуплотненных: контакты с дайками, дайки второго этапа внедрения с порфировыми текстурами, а также зоны вторичных изменений. Для характеристики таких зон, уточнения значений абсолютной проницаемости пород, их слагающих, а также установления пространственного распределения фильтрационных свойств на участке размещения ПГЗРО необходимо проведение дополнительных детальных лабораторных исследований. При этом, чтобы избежать значительных систематических ошибок, необходимо использовать специальные методики для измерений низких проницаемостей и для подготовки образцов [Мальковский и др., 2009, Malkovsky et al., 2004].

На основе результатов определений фильтрационных свойств участка Енисейский, анализа экспериментальных данных, полученных для объектов-аналогов при стандартных условиях, а также при высоких температурах [Балашов и Зарайский, 1982, Зарайский, 2007, Жариков и др., 2013, Zharikov et al., 2003], сделан прогноз их изменения при нагревании. Рассмотрена наиболее консервативная оценка: нагревание до максимальных температур 600 - 700°C не только в сухих условиях, но и в условиях водонасыщения. Причем, в последнем случае процессы растворения-переотложения, которые могут приводить к залечиванию микротрещин и коагуляции пор не активны. Установлено, что характер изменений фильтрационных и физико-механических свойств определяется их составом (чем выше содержание кварца, тем интенсивнее разуплотнение), и изменениями микроструктуры пород при нагревании (открытием межзерновых границ).

Интенсивность изменения физических свойств пород изменяется с ростом температуры и зависит от характера флюидонасыщения. Этими же факторами определяется обратимость изменений физических свойств при нагревании.

Нагревание пород ближней зоны в первые десятилетия, после того, как будут загружены РАО, приведет к увеличению их проницаемости и пористости.

Проницаемость основных пород, очевидно, будет увеличиваться монотонно, в то время, как проницаемость гнейсов может сначала уменьшиться, достигнуть минимума, а затем начать увеличиваться (Рис. 1). Учитывая, что средняя проницаемость исходных долеритов на десятичный порядок меньше, чем гнейсов можно предположить, что при температурах около 200°C различие величин проницаемости основных типов пород, очевидно, уменьшиться. Нагревание до более высоких температур приведет к увеличению проницаемости пород обоих литологических типов. Причем проницаемость кислых пород, очевидно, будет увеличиваться быстрее, чем основных. При температурах > 400°C и пористость, и проницаемость достигнут максимальных величин. Очевидно, можно ожидать роста пористости в несколько раз, а проницаемости на несколько порядков по сравнению с исходной.

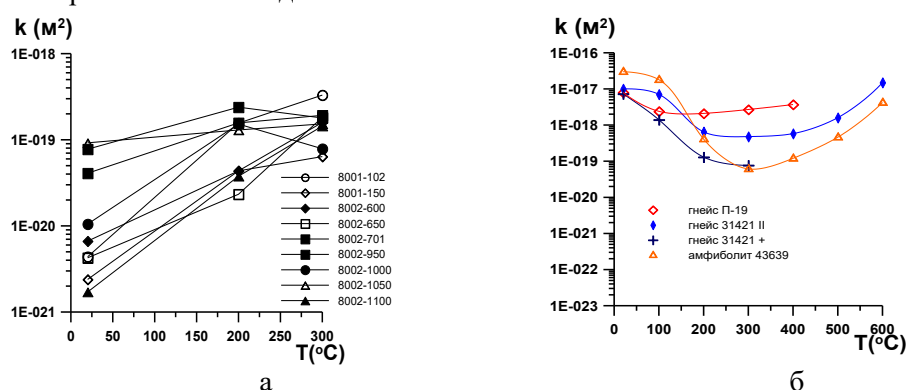


Рис. 1. Зависимости проницаемости метавулканитов ПО Маяк – а (Жариков и др., 2003) и гнейсов кольской серии – б (Zharikov et al., 2003) от температуры при постоянном давлении.

В присутствии водного флюида характер трендов, очевидно, сохранится, но величины пористости превысят в несколько раз, полученные в сухих условиях, а проницаемости – на несколько десятичных порядков (Рис. 2, 3). После нагревания в присутствии воды до температуры ~ 200°C пористость может повыситься в 1,5 – 2,0 раза, до температуры ~ 400°C - в 2 - 4 раза, а до 700°C - до 5 - 10 раз по сравнению с исходной. Проницаемость может возрасти еще значительней. При нагревании до 200°C проницаемость кислых пород увеличивалась на 2 порядка, основных – на 1, при нагревании до 400°C на 4 и 3, а при нагревании до 700°C на 6 и 5 порядков соответственно.

В случае нагревания в сухих условиях до температур < 250°C свойства пород после остывания могут вернуться к исходным значениям, при нагревании до более высоких температур (250 - 500°C) после остывания у гнейсов будет наблюдаться остаточное разуплотнение, а у долеритов - нет, а при нагреве до еще более высоких температур все породы кроме габбро уже не вернуться к первоначальному состоянию после остывания.

Рассмотрены теплофизические и физико-механические свойства вмещающих пород их связь с микроструктурными характеристиками и возможные изменения при нагревании. Установлено, что характер деформаций аналогичен поведению проницаемости: градиенты резко возрастают

после 200°C. В тоже время наиболее заметное уменьшение предела прочности и модуля упругости происходит при температуре до 200°C, а затем уменьшение значений параметров замедляется.

В случае нагрева сухих пород до 200°C их тепловые свойства изменяются незначительно. Возможно увеличение удельной теплоемкости (на 20 - 30 %) и уменьшение температуропроводности (на 50 - 60 %), а также теплоемкости (на 20 - 30 %).

Установлено, что при нагревании усиливается влияние пористости на деформационные и теплофизические свойства пород. Таким образом, при более высоких температурах характер их изменений будет аналогичен характеру изменения пористости. Однако для установления более точных корреляций необходимы дальнейшие исследования.

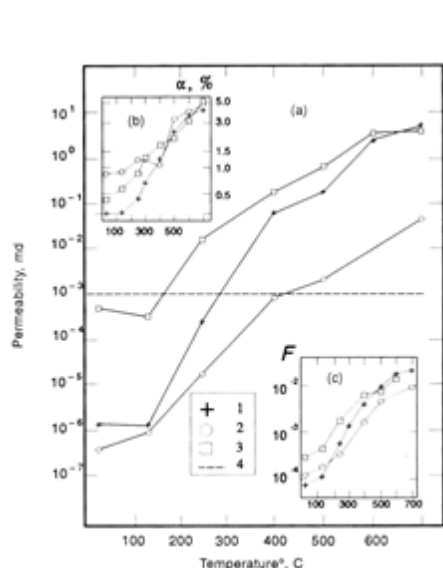


Рис. 2. Пористость, проницаемость гранита и габбро-диорита при нагревании (Zaraisky, Balashov, 1995).

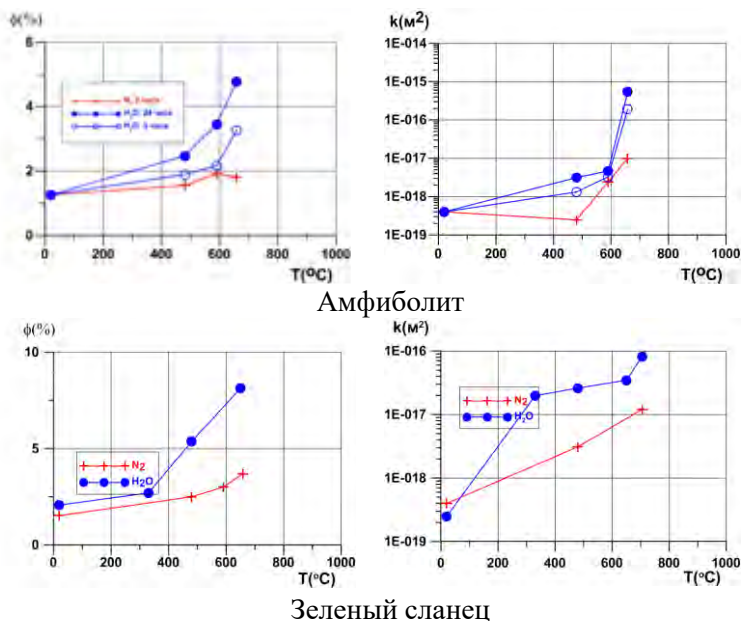


Рис. 3. Пористость и проницаемость амфиболита и зеленого сланца при нагревании (Zharikov et al., 1993, 2000)

Литература

- Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании / Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1982. Вып.Х. С. 69-109.
- Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2013. № 2. С. 153-171.
- Зарайский Г.П. Эксперимент в решении проблем метасоматизма. М.: Геос. 2007. 136 с.
- Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект) М.: ИГЕМ. 2017 (в печати).
- Лаверов Н.П., Петров В.А., Величкин В.И. и др. Петрофизические свойства гранитоидов Нижнеканского массива: к вопросу о выборе участков для изоляции ВАО и ОЯТ // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2002. № 4. С. 293-310.
- Мальковский В.И., Жариков А.В., Шмонов В.М. Новые методы измерения проницаемости образцов горных пород для однофазного флюида // Физика Земли. 2009. № 2. С. 3-14.
- Malkovsky V.I., Zharikov A.V., Shmonov V.M. An important point in procedure of rock sample preparation for gas permeability study // Experiment in Geosciences, 2004, V.12, No.1, p.32-35.
- 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.

УДК 549.211:549.086

РАСТВОРЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ ПРИ 4 ГПа И 1400°C. Жимулев Е.И., Сонин В.М.*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск. (Oda_stk@mail.ru)***DISSOLUTION OF OCTAHEDRAL CRYSTALS IN A HETEROGENEOUS MEDIUM AT 4 GPa AND 1400°C. Zhimulev E.I., Sonin V.M.***V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk. (Oda_stk@mail.ru)*

Abstract. In the present study it was demonstrated for the first time that the etching of plane-faced octahedral diamond crystals occurs at 4 GPa and 1400 °C in a heterogeneous solvent: a sulfur-containing iron melt with addition of kimberlite (Fe-81 wt.%, S-14 wt.%, kimberlite-5 wt.%). It was established that during the dissolution process, diamond crystals are transformed into individuals of the octahedral habit with curved surfaces. The role of silicate additives (5% by weight) consists in local covering of the surface of diamonds with the formation of etching bumps.

Keywords: *diamond; morphology, dissolution sculptures, high pressures and temperatures*

Морфология природных алмазов из кимберлитов достаточно разнообразна, на кристаллах имеются морфологические особенности, свидетельствующие о растворении в гетерогенной среде [Afanasyev et al., 2000]. Системы, включающие металл (сульфид)-силикатные расплавы – две

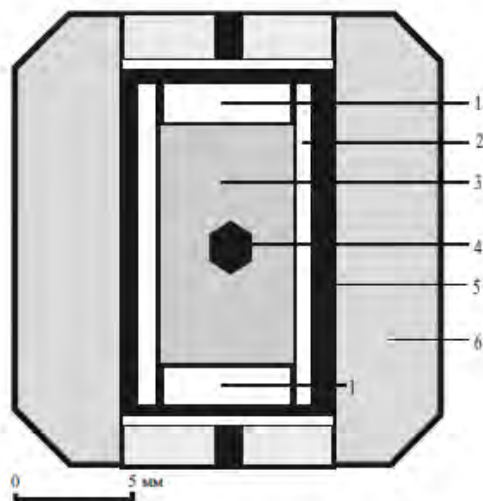


Рис.1. Схема сборки ячейки высокого давления (ЯВД) 1-таблетка из MgO, 2-втулка из MgO, 3-смесь порошков железа, серы и кимберлита, 4-кристалл алмаза, 5-графитовый нагреватель, 6-контейнер из тугоплавких оксидов.

ликвидирующие жидкости с различной растворимостью углерода, могут быть отнесены к такой гетерогенной среде [Brenan, 2008; Kadik et al., 2014]. Как свидетельствуют современные исследования, алмазы в глубоких горизонтах мантии кристаллизовались в расплаве Fe-Ni-S в присутствии силикатных компонентов [Smith et al., 2016]. В настоящем исследовании приводятся первые результаты растворения алмазов при высоких температуре и давлении в железо-сульфид-силикатной системе. Эксперименты проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате типа “разрезная сфера” (БАРС), методика экспериментов достаточно детально приводится в работах [Zhimulev et al., 2012; 2016a]. Параметры экспериментов: 4 ГПа, 1400°C, длительность 1 час. Схема сборки ячейки высокого давления приведена на Рис.1. Для растворения использовали кристаллы алмаза октаэдрического габитуса, выращенные в системе Fe-Ni-C на затравку при высоких Р-Т параметрах [Cherupov et al., 1998]. Вес синтетических кристаллов: 8.2 мг (кристалл №1) и 5.11 мг (№2) Рис.2.

В качестве основной среды для растворения алмазов применяли состав Fe - 80 масс.% (~70 ат.%); S - 20 масс.% (~30 ат.%). К основному растворителю добавляли порошок кимберлита из трубок Нюрбинская и Удачная-Восточная (Якутия) с размером зерна менее 5 мкм. Химический состав образцов кимберлита (масс.%): SiO₂ –

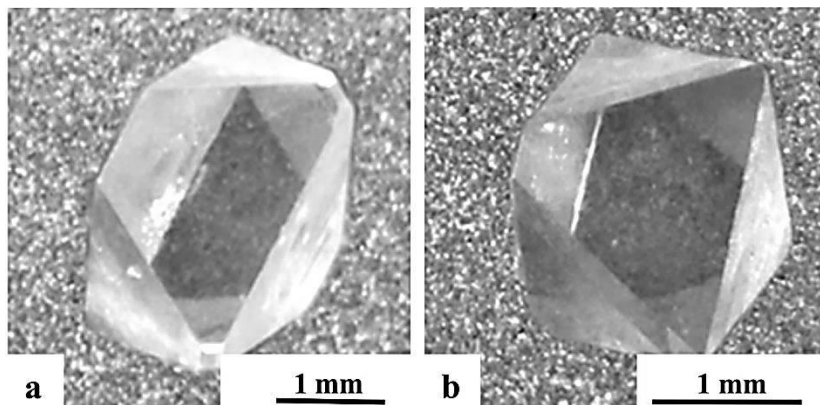


Рис.2. Исходный вид кристаллов алмаза (оптические фотографии): а-кристалл №1, б-кристалл №2.

32.08 – трубка Нюрбинская (29.40 – трубка Удачная-Восточная), TiO_2 – 0.47 (1.26), Al_2O_3 – 3.71 (2.34), $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 6.91 (9.21), MnO – 0.14 (0.15), MgO – 31.05 (32.00), CaO – 7.63 (8.78), Na_2O – 0.47 (0.01), K_2O – 1.74 (0.97), P_2O_5 – 0.31 (0.40), LOI – 16.18 (15.60), Сумма – 100.68 (100.12). Общий вес растворителя в опытах составлял 840 мг: Fe – 81 масс.%, S – 14%, кимберлит – 5%. Было проведено два опыта: с кристаллом №1 и кимберлитом из трубки Нюрбинская; и с кристаллом №2 и кимберлитом из трубки Удачная-Восточная.

Кристаллы алмаза в экспериментах испытали интенсивное растворение, о чем свидетельствуют значительные потери веса. Так, кристалл №1 потерял 24%, а уменьшение веса кристалла №2 составило – 31%. СЭМ-фотографии алмазов после опытов представлены на Рис. 3.

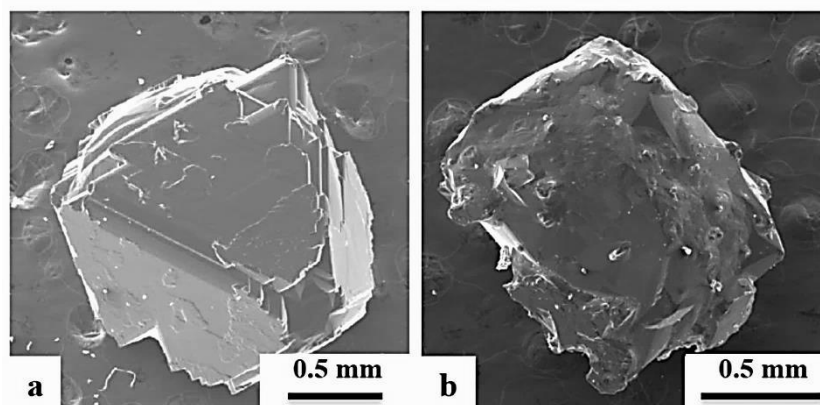


Рис.3. СЭМ-микрофотографии кристаллов после опытов: а-кристалл №1, б-кристалл №2.

На кристалле №1 еще сохраняются плоские грани октаэдра, в то время как на кристалле №2 они лишь проявлены в виде небольших реликтовых фрагментов. Таким образом, форма кристаллов алмаза при прогрессивном растворении в реализованных условиях трансформируется в октаэдроида. То есть кристаллы представляют собой кривогранные (округлые) индивиды, близкие

к плоскогранной форме октаэдра. В отличие от растворения алмазов в железо-сульфидной системе [Zhimulev et al, 2016b] форма кристаллов из настоящего исследования осложнена присутствием специфических крупных бугорков и ямок травления (Рис. 3). Специфические конусообразные бугорки на поверхности алмазов имеют форму октаэдроида, как и сами кристаллы, причем с параллельной штриховкой у ребер. На вершинах этих бугорков травления часто присутствуют плоские возвышенности со сложными контурами.

Мы полагаем, что вышеуказанные бугорки травления являются следствием гетерогенного строения расплава-растворителя, несмешиваемые компоненты которого имеют разную растворимость углерода. В наших экспериментах силикатные компоненты присутствовали в количестве всего 5 масс.%. Поэтому логично сделать вывод, что образование бугорков травления на алмазах происходило вследствие экранирования их поверхности каплями силикатного расплава вследствие более низкой растворимости углерода в сравнении с серосодержащем расплавом.

В соответствие с моделью [Smith et al., 2016] алмазы II типа по физической классификации кристаллизовались в переходной зоне мантии в карманах с расплавом Fe-Ni-S-C. При этом углерод имел субдукционное происхождение. Привнос вещества с погружающимся слэбом, очевидно, вызывает не только частичное плавление пород, но и способствует проникновению расплавленных силикатов в металл-сульфидные карманы и возникновению недосыщения углерода в них. И, как следствие, происходит растворение кристаллов алмаза. Именно среди алмазов II типа широко распространены иррегулярные алмазы, то есть индивиды со сложной морфологией кристаллов [Bowen et al., 2009; Moore, 2009].

Таким образом, впервые реализован процесс травления кристаллов алмаза при высоких Р-Т параметрах (4 ГПа, 1400°C) в гетерогенном растворителе (серосодержащий расплав железа с добавлением природного кимберлита). Установлено, что в процессе растворения плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза трансформируются в кривогранные индивиды октаэдрического габитуса. Роль силикатных добавок (5 масс.%) заключается в локальном экранировании поверхности алмазов с формированием бугорков травления, что придает кристаллам визуальную сложную внешнюю морфологию.

Работа выполнена в рамках проекта НИР № 0330-2016-0012.

Литература

- Afanasiev V.P., Yefimova E.S., Zinchuk N.N., Koptil V.I. Atlas of morphology of diamonds from Russian sources. 2000. Novosibirsk: SPC UIGGM SB RAS, 298 p.
- Bowen D.C., Ferraris R.D., Palmer C.E., Ward J.D. On the unusual characteristics of diamonds from Letseng-la-Terae kimberlites, Lesotho // *Lithos*. 2009. Vol. 112S. P. 767-774.
- Brenan J.M. Re-Os fractionation by sulfide melt-silicate melt partitioning: A new spin // *Chemical Geology*. 2008. Vol. 248. P. 140-165.
- Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M. Experimental studies of diamond formation at high PT-parameters (supplement to the model for natural diamond formation). // *Geologiya i Geofizika*. 1998. Vol. 39. №2. P. 234-244.
- Kadik A.A., Koltashev Yu.A., Kryukova E.V., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. Solution behavior of C-O-H volatiles in FeO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ melts in equilibrium with liquid iron alloy and graphite at 4 GPa and 1550°C. // *Geochemistry International*. 2014. Vol. 52 № 9. P. 707-725.
- Moore A.E. Type II diamonds: Flamboyant megacrysts? // *S. Afr. J. Geol.* 2009. Vol. 112, 23-38.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. // *Science*. 2016. Vol. 35 (6318), P. 1403-1405.
- Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sinyakova E.F., Sonin V.M., Chepurov A.A., Pokhilenko N.P., Diamond crystallization in the Fe-Co-S-C and Fe-Ni-S-C systems and the role of sulfide-metal melts in the genesis of diamond // *Geochemistry International*. 2012. Vol. 50 №3. P. 205-216.
- Zhimulev E.I., Sonin V.M., Mironov A.M., Chepurov A.I. Effect of sulfur concentration on diamond crystallization in the Fe-C-S system at 5.3-5.5 GPa and 1300-1370°C. // *Geochemistry International*. 2016a. Vol. 54 №5, P. 415-422.
- Zhimulev E.I., Sonin V.M., Afanasiev V.P., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. Fe-S melt as a likely solvent of diamond under mantle conditions. // *Doklady Earth Sciences*. 2016b. Vol. 471, №5. P. 583-585.

УДК 549.2

РАСПЛАВ/ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В АЛМАЗАХ МЕСТРОЖДЕНИЯ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА: РЕКОНСТРУКЦИЯ СОСТАВА АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ. Искрина (Григорьева) А.В.¹, Бобров А.В.¹, Криулина Г.Ю.¹, Зедгенизов Д.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (grigoryeva_av888@mail.ru)

MELT/FLUID INCLUSIONS IN DIAMONDS FROM THE LOMONOSOV DEPOSIT: RECONSTRUCTION OF THE COMPOSITION OF DIAMOND-FORMING MEDIUM. Iskrina (Grigoryeva) A.V.¹, Bobrov A.V.¹, Kriulina G.Y.¹, Zedgenizov D.A.²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (grigoryeva_av888@mail.ru)

Abstract. Melt/fluid inclusions in diamonds from the Lomonosov deposit (Arkhangelsk diamond province) were studied. Based on the results of the study of morphology, internal structure, presence and distribution of microinclusions, 11 monocrystals were selected for detailed study from the representative collection (31 crystals). The chemical composition of microinclusions was studied by the method of X-ray spectral analysis, and some extra data on the composition of these inclusions were obtained using IR spectroscopy. The major role of hydrous silicate-carbonate melts with a wide range of silicate components was established for diamonds of the Arkhangelsk province for the first time.

Keywords: diamond, Arkhangelsk province, melt/fluid microinclusions, X-ray spectral analysis, IR spectroscopy

Микровключения в природных алмазах – материал мантийных флюидов или расплавов, из которых кристаллизуются такие алмазы, поэтому их изучение дает уникальную информацию о составе алмазообразующих сред и, в конечном итоге, процессах образования алмазов, а также эволюции мантии Земли в целом. В этой связи необходимо расширить область изучения микровключений в природных алмазах и их химических составов. Целью данной работы является установление состава расплав-флюидных включений в алмазах месторождения им. М. В. Ломоносова и реконструкция химизма среды их кристаллизации.

Проведено изучение морфологии алмазов, содержащих микровключения, анализ распределения включений в кристаллах, отбор представительных кристаллов для последующего изучения методами ИК-спектроскопии, и определение химического состава включений методом рентгено-спектрального анализа.

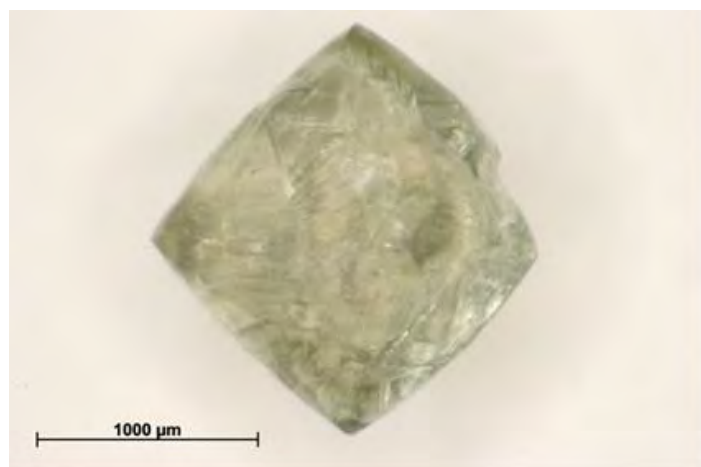


Рис. 1. Обр. 1784-34-7, тр. Архангельская. Пример кристалла, принадлежащего к I разновидности по классификации Ю.Л. Орлова.

По результатам изучения морфологии, особенностей внутреннего строения, наличия и распределения микровключений в алмазах из представительной коллекции (31 кристалл) были отобраны 11 монокристаллов. Отобранные образцы принадлежат трем разновидностям по классификации Ю.Л. Орлова (1984):

I разновидность – прозрачные и полупрозрачные октаэдры, в большинстве своём бесцветные. Некоторые образцы со сноподобной штриховкой на гранях, треугольными фигурами и пирамидами растворения и матировкой (Рис. 1).

II разновидность – желтые полупрозрачные и непрозрачные кубы, с притупленными поверхностями, некоторые с отдельными крупными трещинами на гранях и редкими кавернами (Рис. 2).

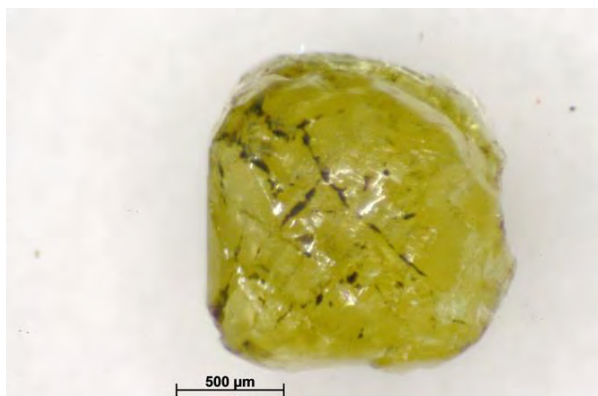


Рис. 2. Обр. А213, тр. Архангельская. Пример кристалла, принадлежащего ко II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова.

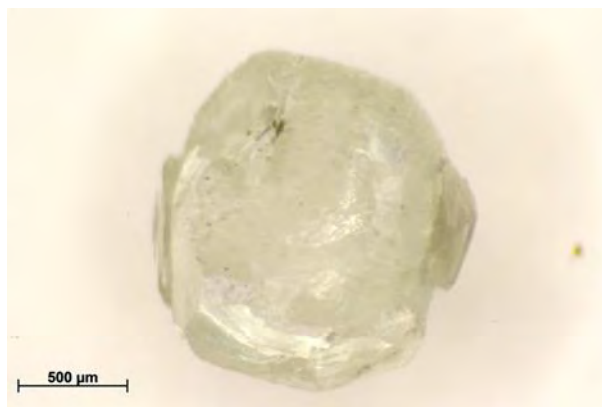


Рис. 3. Обр. 1784-33-5, тр. Архангельская. Пример кристалла, принадлежащего к IV разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, алмаз «в оболочке».

IV разновидность – алмазы в «оболочке», кристаллы, имеющие волокнистое строение внешней непрозрачной зоны серо-зеленоватой окраски и бесцветное прозрачное ядро. Внешняя зона у некоторых кристаллов частично растворена (Рис. 3).

Для дальнейшего исследования из образцов были приготовлены плоскопараллельные пластины.

Катодолюминесценция и люминесценция. Методом катодолюминесценции в кристаллах были выявлены концентрические зоны с разной плотностью микровключений и диагностированы границы отдельных зон (Рис. 4, 5).

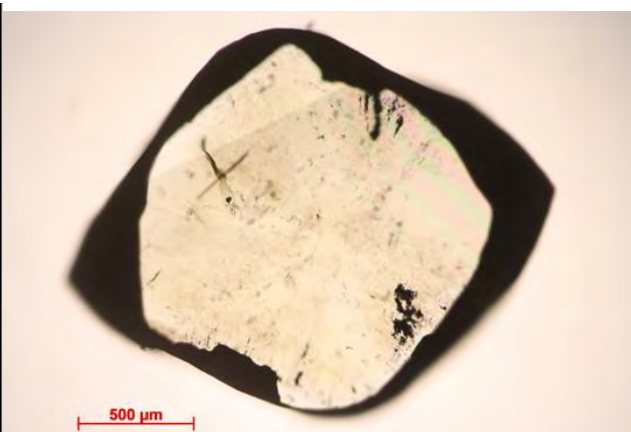
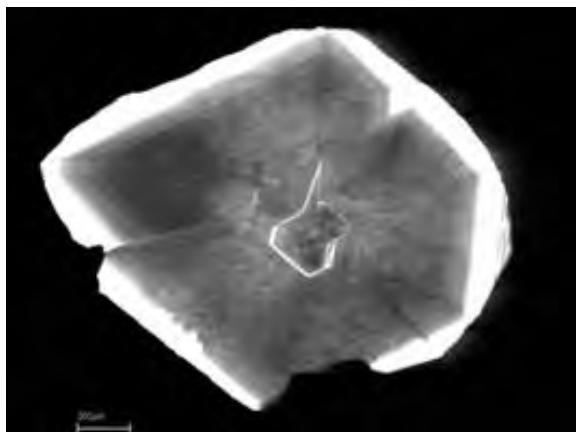


Рис. 4. Обр. 1784-34-7, тр. Архангельская. Фотография плоскопараллельной пластины алмаза (справа) и фотография, полученная методом катодолюминесценции (слева).

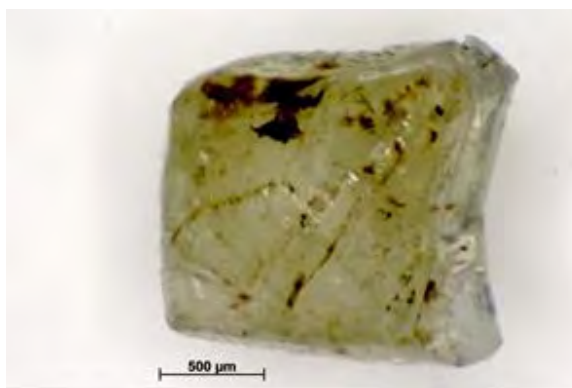
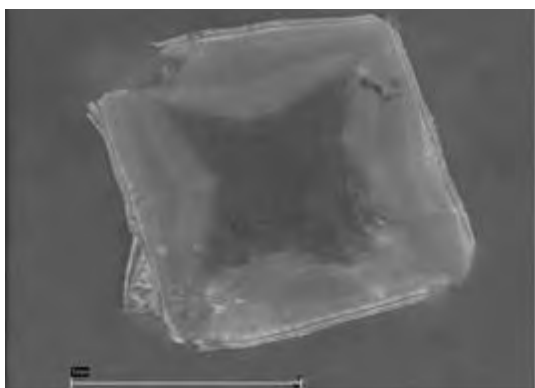


Рис. 5. Обр. К-1, тр. Архангельская. Фотография плоскопараллельной пластины алмаза (справа) и фотография, полученная методом катодолюминесценции (слева).

На представленных рисунках (Рис. 4, 5) явно различимы отдельные зоны и их границы в кристаллах. Выделенные зоны напрямую соотносятся с количеством микровключений, содержащихся в данной области. Плотность микровключений в разных частях кристаллов варьирует. В пределах зон различается цвет люминесценции алмазов (рис. 6). Соответственно, данные, полученные методом катодолюминесценции в дальнейшем позволили провести рентгено-спектральный анализ в определенных точках для выявления эволюции состава расплав-флюидных включений в зависимости от зоны кристалла.

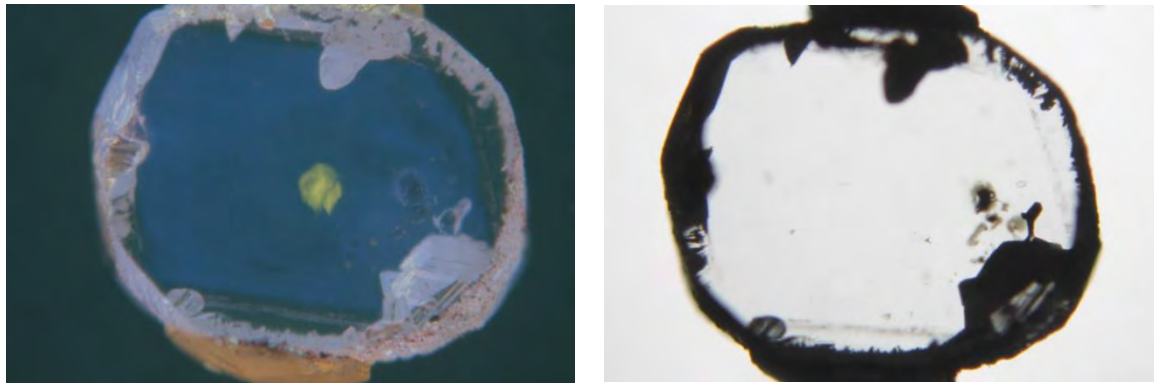


Рис. 6. Обр. 1784-33-5, тр. Архангельская. Фотография плоскопараллельной пластины алмаза (справа) и фотография люминесценции кристалла (слева).

ИК-спектроскопия. Согласно данным ИК-спектроскопии, изученные алмазы относятся к типу IaA, в которых преобладают примесные А-центры (пара изоморфно замещающих углерод атомов азота), но также содержатся и В1-центры (азотные сегрегации в плоскостях октаэдра (111)). Общее содержание азота в кристаллах варьирует от 400 до 1100 ppm.

Наиболее часто наблюдаются полосы поглощения, связанные с присутствием воды (3420 , 1650 см^{-1}), карбонатов (1430 , 880 см^{-1}) силикатов (1050 , 1015 , 970 см^{-1}). Соотношение фаз может значительно изменяться в разных образцах, но в пределах одного кристалла вариации незначительны.

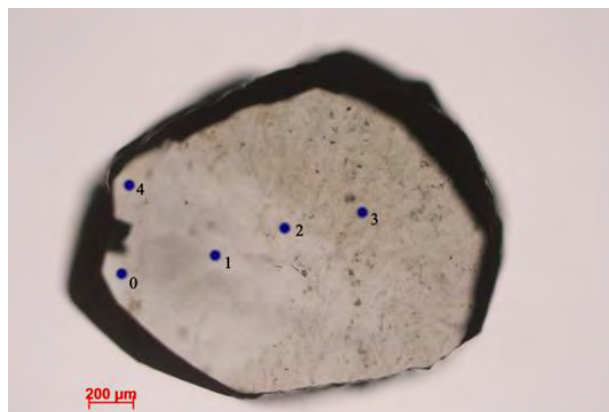
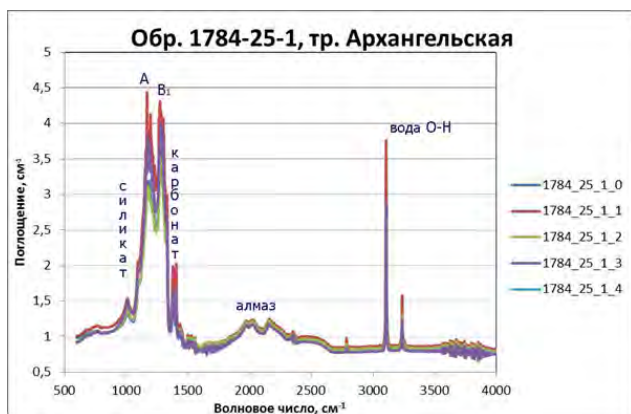


Рис. 7. Обр. 1784-25-1, тр. Архангельская с отмеченными точками съёмки ИК-спектров (справа) и совмещенный ИК-спектр по всем точкам (различаются по цвету линии) для данного кристалла (слева).

Рентгено-спектральный анализ. Методом рентгено-спектрального анализа были получены составы микровключений в изучаемых образцах (Рис. 8).

При нанесении на диаграмму видно, что составы микровключений преимущественно карбонатно-силикатные. В них отмечается постоянное присутствие воды, доля которой максимальна в существенно силикатных включениях. Для Архангельских алмазов установлено отсутствие хлоридов в расплавах, что делает их похожими на алмазы Якутии, но отличает от алмазов Южной Африки и Канады (Zedgenizov et al., 1999; Klein-BenDavid et al, 2003; Navon, 1999; Schrauder et al, 1994). Среди Якутских алмазов изученные кристаллы оказываются наиболее близки к алмазам из трубки Интернациональная (Рис. 9). Следует отметить, что в силу ограниченного объема материала, полученные результаты могут пока рассматриваться лишь как предварительные.

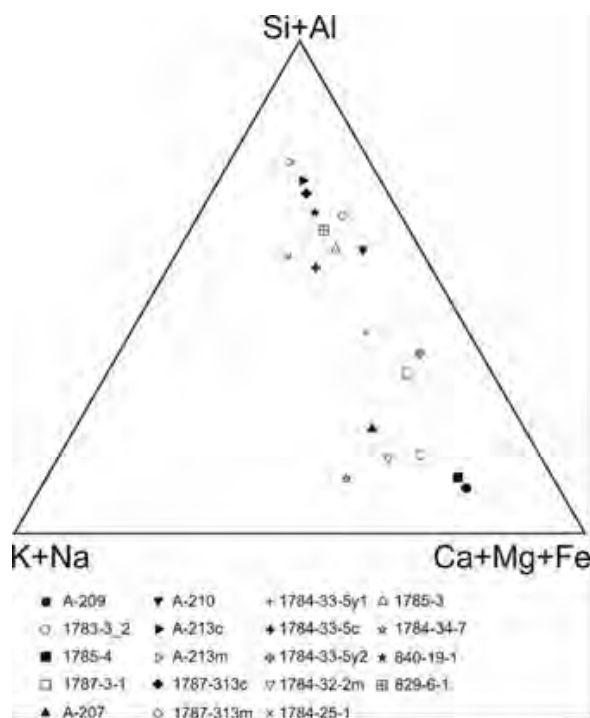


Рис. 8. Усредненные составы расплав/флюидных микровключений в изученных образцах.

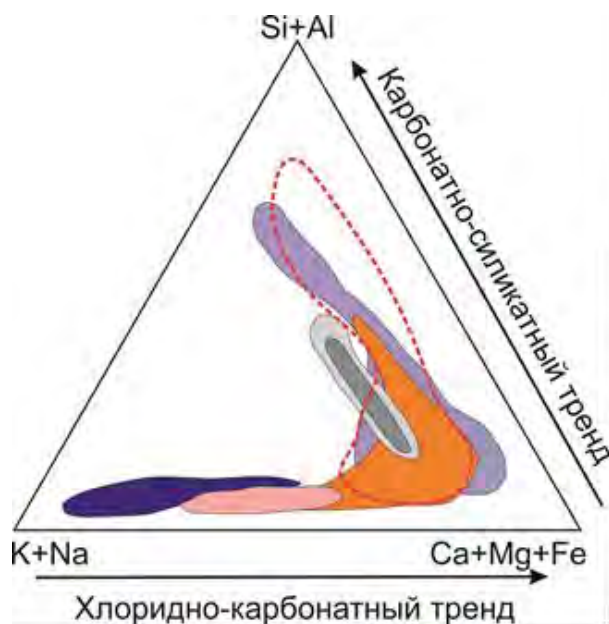


Рис. 9. Поля составов расплав/флюидных микровключений в алмазах из разных месторождений мира: трубка Интернациональная, Якутия (голубое), трубка Удачная, Якутия (оранжевое), Дайвик, Канада (синее), Джеаненг, Ботсвана (светло-серое), Коффифонтейн, Южная Африка (розовое), Бразилия (серое). Данные по Архангельску оконтурены красным пунктиром.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-55-50062).

Литература

- Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза, М., Издательство «Наука», 1984.
- Klein-BenDavid O., Longvinova A.M., Izraeli E.S., Sobolev N.V., Navon O. Sulfide melt inclusions in Yubileinyan (Yakutia) diamonds // Ext. Abst. 8th Intern. Kimb. Conf. Victoria, Canada, 2003. CD-ROM. FLA_0111.
- Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle // Proc. VII Intern. Kimb. Conf. (eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson). V. 2. Cape Town: Red Roof Design, 1999. P. 584–604.
- Schrauder M., Navon O., Szafrank D., Kaminsky F., Galimov E. Fluids in Yakutian and Indian diamonds // Mineral. Mag. 1994. V. 58A. P. 813–814.
- Zedgenizov D. A., Rylov G. M., and Shatsky V.S.. The internal structure of microdiamonds from the Udachnaya kimberlite pipe // Russian Geology and Geophysics. 1999 V. 40. № 1, P. 117-124.

УДК 550.4

РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АЗОТА, УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА ПРИ 1.5 ГПа, 1400°C И ЛЕТУЧЕСТЯХ КИСЛОРОДА, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ РАННЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ. [Кадик А.А.¹, Луканин О.А.¹, Куровская Н.А.¹, Игнатьев Ю.А.¹, Крюкова Е.Б.^{1,2}, Колташев В.В.^{1,2}

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва (lukanin@geokhi.ru; Kurum46@mail.ru)

SOLUBILITY AND SPECIATION OF NITROGEN, CARBON AND HYDROGEN IN SILICATE MELTS IN EQUILIBRIUM WITH LIQUID IRON ALLOYS AT 1.5 GPa, 1400°C AND OXYGEN FUGACITIES THAT ARE CHARACTERISTIC OF THE EARLY EARTH'S MANTLE. [Kadik A.A.¹, Lukanin O.A.¹, Kurovskaya N. A.¹, Ignat'ev Yu.A.¹, Kryukova E.B.¹, Koltashev V.V.^{1,2}

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Fiber Optics Research Center RAS, Moscow (lukanin@geokhi.ru; Kurum46@mail.ru)

Abstract. The contents and speciation of nitrogen, carbon, and hydrogen were determined in basic silicate melts in equilibrium with liquid Fe alloys at 1.5 GPa, 1400°C, and oxygen fugacities (fO_2) 1.4–1.9 log units below that of the Fe–FeO buffer (IW). IR and Raman spectroscopy of quenched experimental glasses indicates the formation in the silicate melts of molecules and complexes with bonds to N–H (NH_3 , NH_2^- , NH_2^+ , NH_4^+), H–OH (H_2O , OH^-), C–H (CH_4), C=O, C–N, and the molecules N_2 , H_2 , and CO_2 . This is confirmed a conclusion made earlier when studying the model melts of the system FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ (Kadik et al., 2011, 2015), about the possibility of the presence in silicate melts of relatively large amounts of water (OH^- , H_2O), even in strongly reducing conditions. Obtained data are important for understanding the formation of the early reduced the planet's atmosphere enriched in CH_4 , H_2 , NH_3 , CO , as a result of global melting and magmatic degassing, as well as to estimate the quantities of carbon and nitrogen, which remained in the mantle after formation of the metallic core.

Keywords: experiment, solubility of N–C–O–H volatiles, Fe-bearing silicate melt, Fe-alloy, oxygen and hydrogen fugacity, IR and Raman spectroscopy

Введение. Глобальное плавление вещества ранней Земли, связанное с формированием магматического океана и железного ядра, несмотря на кратковременность в геологической истории (Galimov, 2005 и др.), могло сыграть решающую роль в формировании N–C–O–H летучих соединений в мантии, а также в возникновении ранней восстановленной атмосферы планеты. Предполагается, что газовый режим ранней Земли мог быть обусловлен особенностями растворения летучих компонентов в магматических расплавах и жидких сплавах железа при fO_2 на 4–8 порядков ниже значений, характерных для магм современной мантии (Wood et al., 2006; Frost et al., 2008 и др.). Такие низкие значения fO_2 определяют присутствие в расплавах восстановленных соединений углерода, азота и водорода. Механизмы их формирования недостаточно ясны. Знание реакций взаимодействия летучих с восстановленными силикатными расплавами, их распределения между силикатными и металлическими фазами имеет ключевое значение для понимания роли плавления восстановленной первичной мантии в формировании ранней атмосферы планеты, обогащенной CH_4 , H_2 , NH_3 , CO , а также для оценки тех количеств углерода, азота и других летучих, которые остались в мантии Земли после завершения образования металлического ядра.

Цель настоящего исследования - выяснение особенностей совместного растворения N–C–O–H летучих соединений в близких к природным силикатным расплавам при низких значениях fO_2 , которые могли соответствовать условиям дифференциации ранней Земли при ее плавлении и сегрегации обогащенной железом металлической фазы.

Методика. Экспериментально были определены содержания и формы растворения N, C и H в магматических расплавах базальт-андезиобазальтового состава, равновесных с жидкими сплавами Fe, при 1.5 ГПа, 1400°C и летучести кислорода (fO_2) на 1.4–1.9 лог. единицы ниже буфера IW ($\Delta \lg fO_2(IW) = -1.4 \dots -1.9$) (Кадик и др., 2017). Исходная смесь состояла из природного ферробазальтового стекла и нитрида кремния (Si_3N_4), как источника азота в системе. Опыты проводились на установке типа цилиндр – поршень в запаянных Pt капсулах в присутствии

избытка С (графита). Продукты закалки опытов, представляющие собой стекла со сферическими включениями сплава железа, анализировались методами электронного микроскопического анализа, КР и ИК спектроскопии. С увеличением Si_3N_4 в исходной смеси и, соответственно, уменьшением $f\text{O}_2$ в системе образующийся в ходе опытов силикатный расплав обогащался SiO_2 и обеднялся FeO , варьируя по составу от базальта до андезибазальта. Величина $f\text{O}_2$ во время опыта рассчитывалась по соотношению равновесных концентраций Fe в силикатном расплаве (стекле) и металлической фазе. Летучесть водорода в капсуле буферировалась извне в результате диффузии водорода, образующегося при термическом разложении следов воды, абсорбированных твердым ансамблем камеры высокого давления, через стенки Pt капсулы (Кадик и др., 2011, 2014).

Результаты. Проведенные исследования вскрывают некоторые важные особенности растворения азота, углерода и водорода в магматических расплавах основного состава и сосуществующих с ними жидких сплавах железа в сильно восстановительной обстановке, которая характерна для мантии ранней Земли. Среди основных результатов исследования можно выделить следующие.

1. Концентрация азота в базальт-андезибазальтовых расплавах с понижением $\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW})$ от -1.4 до -1.7 повышается от 0.13 до 0.41 мас.%. При дальнейшем снижении $\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW})$ до -1.9 она остается практически постоянной на уровне 0.44–0.47 мас.% (Рис. 1а). Близкие концентрации N (0.4–0.6 мас.%) были определены нами ранее в расплавах модельной системы $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, равновесных с жидким сплавом Fe и графитом, в экспериментах, выполненных по той же методике при аналогичных P - T - $f\text{O}_2$ параметрах (Кадик и др. 2011). Это свидетельствует об относительно незначительном влиянии состава силикатного расплава на растворимость азота. В более восстановительных условиях ($\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW}) = -3.4$) растворимость N в расплавах модельной системы возрастает почти в три раза. Можно ожидать, что дальнейшее снижение $f\text{O}_2$ приведет к значительному повышению концентрации азота также и в расплавах базальт-андезибазальтового состава. Как показывают данные для модельной системы $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ увеличение давления до 4 ГПа (1550°C) при постоянной $f\text{O}_2$ также ведет к значительному повышению растворимости азота в силикатном расплаве (Кадик и др. 2015).

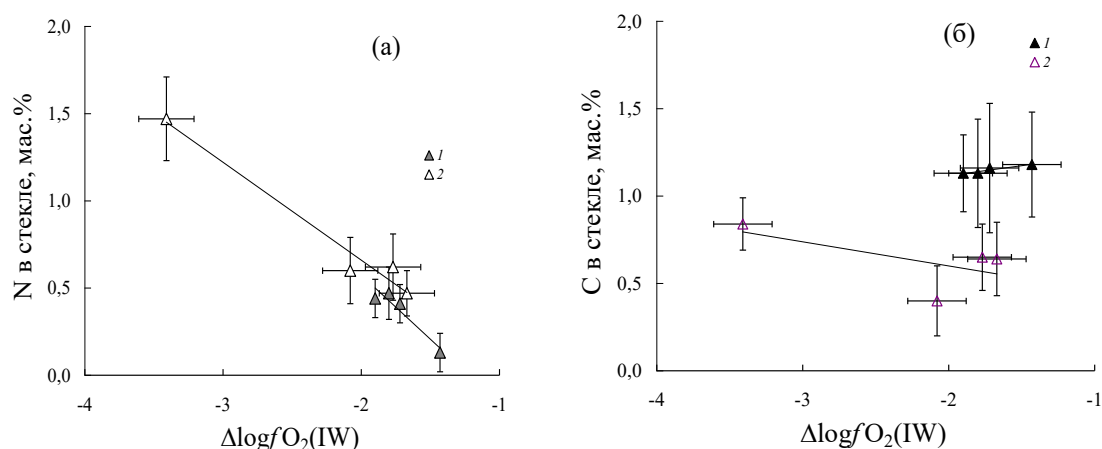


Рис. 1. Содержание азота (а) и углерода (б) в силикатных расплавах как функция летучести кислорода: 1- базальтовый расплав (настоящее исследование); 2 – расплав системы $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Кадик и др., 2011).

2. Концентрация углерода в базальт-андезибазальтовых расплавах составляет 1.18–1.13 мас.% и остается, в первом приближении, постоянной во всем изученном интервале $f\text{O}_2$. Она примерно на 0.5 мас.% выше, чем в расплавах системы $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при аналогичных P - T - $f\text{O}_2$ параметрах (Рис 1б).

3. Водород присутствует в расплаве в виде OH^- групп, а также молекул H_2O и H_2 . Общая концентрация воды ($\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$), определенная методом ИК спектроскопии, при снижении $\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW})$ от -1.4 до -1.9 уменьшается от 4.91 до 1.20 мас. %. Эти данные подтверждают выводы, полученные ранее для модельных расплавов системы $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Кадик и др., 2011, 2015), о высокой устойчивости OH^- и H_2O , которые могут присутствовать в силикатных расплавах в относительно больших количествах даже в сильно восстановительных условиях.

4. Исследование стекол методами ИК и КР спектроскопии свидетельствует о формировании в расплавах молекул и комплексов со связями N–H (NH_3 , NH_2^- , NH_2^+ , NH_4^+), H–O (H_2O , OH^-), C–H (CH_4), а также молекул N_2 и H_2 . ИК спектры обнаруживают также комплексы со связями C=O, C–

N и молекулы CO_2 (Рис. 2). Молекулы и комплексы N–C–O–H летучих в базальт-андезиобазальтовых расплавах аналогичны тем, которые были обнаружены в модельных FeO – Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 расплавах при 1.5 ГПа (1400°C) и 4 ГПа (1550°C) при аналогичных или близких значениях $f\text{O}_2$ (Кадик и др., 2011, 2015).

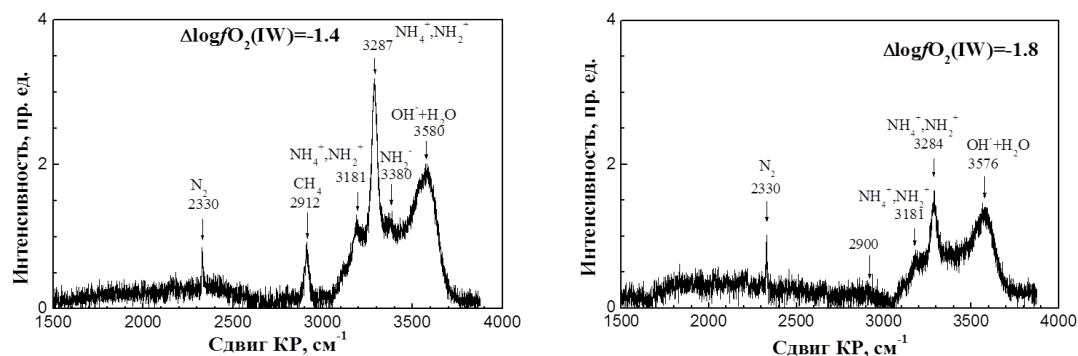


Рис. 2. Соотношение N–C–H–O молекул и комплексов в базитовых расплавах при 1400°C и 1.5 ГПа в зависимости от $f\text{O}_2$ (по данным КР спектроскопии).

5. Летучесть кислорода оказывает существенное влияние на соотношение различных форм нахождения N–C–O–H в расплаве, несмотря на достаточно узкий диапазон $\Delta\lg f\text{O}_2(IW)$ в проведенных экспериментах. С понижением $f\text{O}_2$ интенсивности полос 2330, 2912, 3287 см^{-1} , характеризующих молекулы и комплексы N_2 , CH_4 , NH_4^+ , NH_2^+ соответственно, уменьшаются, а интенсивности других полос 3115 (N–H), 3180 (NH_4^+ , NH_2^+), 3380 (NH_2^-) см^{-1} ведут себя нелинейно.

Закключение. Растворимость азота в силикатных расплавах, равновесных с жидким сплавом обогащенным железом, в присутствии H и C существенно возрастает при понижении $f\text{O}_2$ и увеличении давления. Таким образом, окисление расплава при его подъеме к поверхности может сопровождаться удалением из расплава газовой фазы обогащенной азотом в виде N_2 и N–H соединений. Полученные данные подтверждают вывод о высокой устойчивости OH⁻ групп и H_2O в сильно восстановленных силикатных расплавах. Это может объяснить образование в ранней восстановленной мантии водосодержащих минеральных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00713 и Программы 22 П Президиума РАН.

Литература

- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C. (2008) The redox state of the mantle during and just after core formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society. A* **366**, 4315–4337.
- Galimov E.M. (2005). Redox Evolution of the Earth Caused by a Multistage Formation of Its Core. *Earth and Planetary Science Letters* **233**, 263–276.
- Kadik A. A., Kurovskaya N. A., Ignat'ev Yu. A., Kononkova N.N., Koltashev V. V., and 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. Int.* **49** (5), 429–438
- Kadik A. A., Koltashev V. V., Kryukova E. B., Plotnichenko V. G., Tsekhonya T. I., and 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. Int.* **52** (9), 707–725.
- Kadik A. A., Koltashev V. V., Kryukova E. B., Plotnichenko V. G., Tsekhonya T. I., and Kononkova N. N. (2015) Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO – Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. *Geochem. Int.* **53** (10), 849–868.
- Kadik A. A., Kurovskaya N. A., Lukanin O. A., Ignat'ev Yu. A., Koltashev V. V., Kryukova E. B., Plotnichenko V. G., and Kononkova N. N. (2017) Formation of C–O–H molecules and complexes in the basalt–basaltic andesite melts at 1.5 GPa and 1400°C in the presence of liquid iron alloys. *Geochem. Int.* **55** (2), 151–162.
- Wood B. J., Walter M. J., Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.

УДК 550.4:552.111

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПИРОКСЕНА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОБАРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ РАСПЛАВОВ, БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ К КИМБЕРЛИТАМ.

Когарко Л.Н., Филина М.И., Булатов В.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, (kogarko@geokhi.ru)

FRACTIONATION OF PYROXENE IN THE PROCESS OF HIGH-BAR DIFFERENTIATION OF HIGH-CALCIUM LARNIT-NORMATIVE MELTS CLOSE BY COMPOSITION TO KIMBERLITES. Kogarko L.N., Filina M.I., Bulatov V.K.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (kogarko@geokhi.ru)

Abstract. Obtained the first data on the composition of pyroxene in the process of crystallization of the larnite-normative turiaite, whose composition was similar to the natural dyke rock of the Maimecha-Kotui province. Experiments have shown that melilite nephelinite is characterized by very wide crystallization of melilite, clinopyroxene and olivine, which is a liquidus phase up to 30 kbar, which is significantly higher than the olivine stability field in tholeiitic and alkaline basalts of the same magnesia. Deep high-temperature differentiation of magmatic rich-calcium melts will lead to very rapid depletion of residual liquids by aluminum and the formation of supersaturated liquids. At high pressures, the content of potassium and aluminum increases in pyroxenes, and the potassium distribution coefficient in pyroxenes increases.

Keywords: kimberlite-like melts, phase equilibria, pyroxene, agpaitic magmas

Высококальциевые недосыщенные кремнеземом ларнит-нормативные расплавы являются родоначальными магмами ультраосновных-щелочных формаций мира, включающих мелелитовые породы, ийолиты, мельтейгиты, карбонатиты и нефелиновые сиениты агпайтового и миаскитового ряда. Фазовые равновесия в ходе плавления ларнит-нормативных мелелитовых магм изучены недостаточно в особенности в области повышенных давлений. В литературе имеются некоторые данные по экспериментальному моделированию плавления и кристаллизации расплавов с повышенной концентрацией кальция. Однако они заметно отличаются от природных составов.

В самой крупной в мире ультраосновной-щелочной провинции Полярной Сибири (Маймеча-Котуйская) развита мощная дайковая серия недосыщенных кремнеземом высококальциевых магм – мелелитовых нефелинитов, переходящих в кимберлиты. Среди этих пород очень часто встречаются дайки карбонатитов и карбонат-содержащих фонолитов и трахитов.

В настоящей работе впервые детально исследован состав пироксена в процессе кристаллизации ларнит-нормативного турьяита, состав которого был аналогичен природной дайковой породе Маймеча-Котуйской провинции.

Опыты были проведены на многопуансонном аппарате высокого давления. В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки равен 8 мм. Трубчатый LaCrO₃ нагреватель помещался в MgO + 5 мас. % Cr₂O₃ октаэдр. В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пиррофиллитовые прокладки. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO. Эксперимент проводился при давлении 8 ГПа и 2-х температурах 1300С и 1800 С.

Для исследований из оксидов карбонатов синтезировалось стекло заданного состава. Необходимые количества исходного вещества помещались в капсулы из графита или спектрально чистого железа, либо вместе с дистиллированной водой и оксидом серебра (источник двуоксида углерода) в платиновые и серебряно-палладиевые ампулы в случае опытов с летучими компонентами. Данные опытов, проведенных в сухих условиях, позволили построить диаграмму фазовых равновесий мелелитового нефелинита в координатах температура-давление. Эксперименты показали, что мелелитовый нефелинит характеризуется весьма широкими полями кристаллизации мелелита, клинопироксена и оливина, который является ликвидусной фазой вплоть до 30 кбар, что значительно превышает по давлению поле стабильности оливина в толеитовых и щелочных базальтах той же магнезиальности.

Для оценки эволюции пироксенов использовался Na-Mg параметр предложенный Стивенсоном (Stephenson, 1972) (Рис. 1), который основывается на атомных пропорциях элементов. В процессе кристаллизации происходит изменение состава пироксена - с ростом температуры в пироксенах возрастают содержания алюминия и натрия, в то время как концентрации кремния, магния и железа имеют тенденцию к уменьшению.

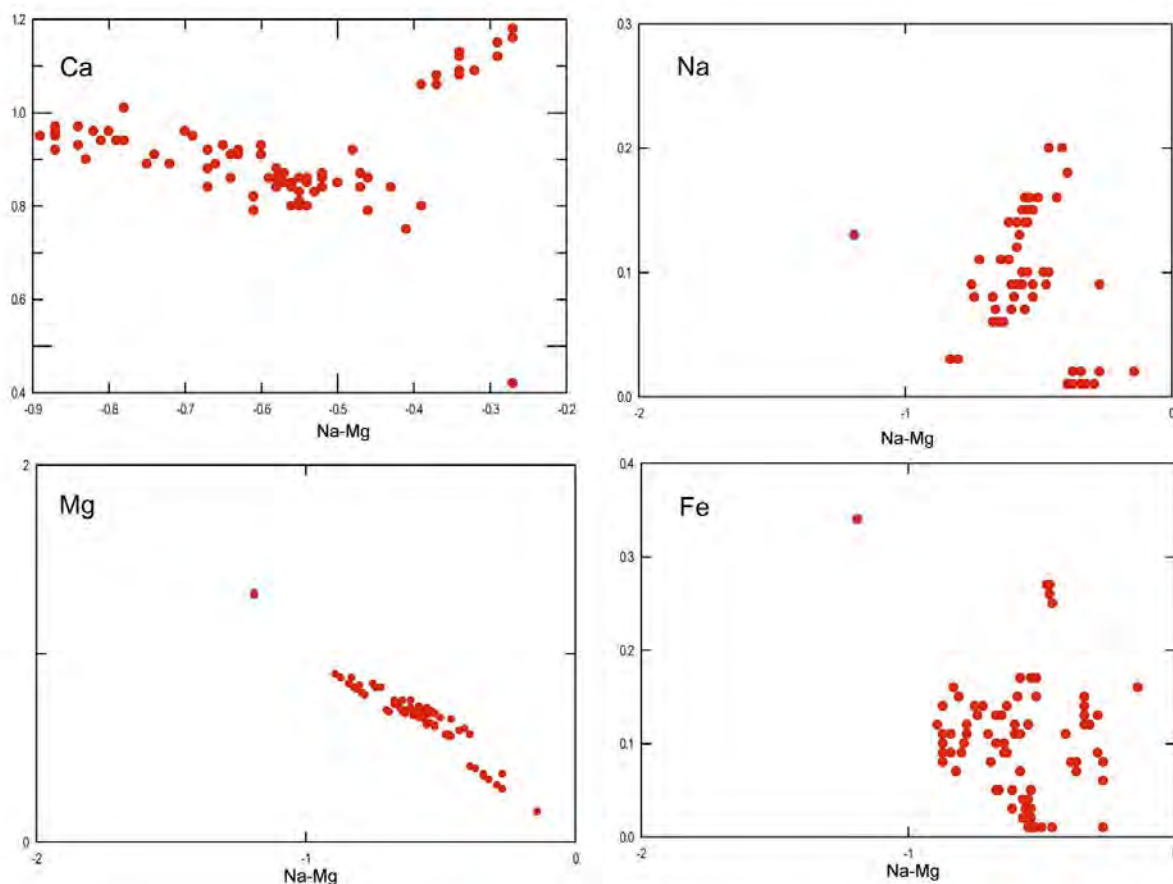


Рис. 1. Вариации состава пироксенов в отношении к (Na-Mg) индексу фракционирования, показанные в виде катионных пропорций на 6 атомов кислорода.

Глубинная высокотемпературная дифференциация магматических высококальциевых расплавов будет приводить к очень быстрому обеднению остаточных жидкостей алюминием и возникновению пересыщенных щелочами жидкостей. При высоких давлениях в пироксенах возрастает содержание калия и алюминия, увеличивается коэффициент распределения калия в пироксенах.

Литература

Stephenson D. (1972) Alkali clinopyroxenes from nepheline syenites of the South Qoroq Centre, South Greenland. *Lithos* 5, 187-201.

УДК 550.41: 552.11

ОЦЕНКА ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ВЫСОКОБАРНЫХ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ПОМОЩЬЮ ЛИКВИДУСНЫХ ТЕРМОБАРОМЕТРОВ.**Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (ekoptev@geol.msu.ru)***ESTIMATION OF OXYGEN FUGACITY IN HIGH-PRESSURE QUENCHING EXPERIMENTS USING LIQUIDUS THERMOBAROMETERS. Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.***M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (ekoptev@geol.msu.ru)*

Abstract. A significant part of the high-pressure quenching experiments is performed without controlling oxygen fugacity. For the development of an olivine liquidus thermobarometer from the INFOREX database, data were collected on the compositions of melts and coexisting olivines from 513 single-atmospheric and 50 high-pressure experiments performed under controlled oxygen fugacity. The processing of this sample by the method of multivariate statistics made it possible to obtain coefficients in the equations for calculating the content of minals in olivine. Among the others, coefficients for $\lg fO_2$ were obtained for each mineral. Then the sample was supplemented by the results of 150 high-pressure experiments with uncontrolled oxygen fugacity. For 136 of them, it was possible to select values of $\lg fO_2$ for which the difference between the experimental and calculated values of the minals was within ± 2 mol%.

Keywords: oxygen fugacity, high-pressure experiments, liquidus thermobarometer, multivariate statistics

Значительная часть высокобарных закалочных экспериментов выполнена без контроля летучести кислорода. В то же время знание этого параметра в ряде случаев необходимо. Мы предлагаем для оценки летучести кислорода использовать уравнения ликвидусных термобарометров для минералов, равновесно сосуществующих в тех закалочных экспериментах, для которых определены составы сосуществующих фаз (включая состав расплава), температура и давление. Ликвидусные термобарометры – это системы уравнений, позволяющие рассчитывать составы твёрдых фаз в равновесии с расплавом известного состава при фиксированных температуре давлении и летучести кислорода. Перебрав ряд подходов к расчёту константы равновесия, мы остановились на следующем виде зависимости константы образования из расплава заданного минерала – компонента твёрдого раствора:

$$\ln K_m^j = \frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + C_m^j T + D_m^j \lg fO_2 + E_m^j \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l, \quad (1)$$

где K_m^j – константа реакции образования минерала m какой-либо кристаллической фазы j ; P – давление в кбар; T – абсолютная температура; fO_2 – летучесть кислорода в барах, $W = \ln((Na + K)Al/Si^2)$, X_i^l – мольная доля i -ого компонента расплава, n – количество учитываемых компонентов расплава. Параметры Al/Si и W (они вычисляются с использованием атомных количеств элементов) предложены (Арискин, Бармина, 2000) для уточнения оливиновых и плагиоклазовых термобарометров соответственно. A_m^j , β_m^j , C_m^j , D_m^j , E_m^j , F_m^j , $J_{m,i}^j$ – коэффициенты при соответствующих переменных, B_m^j – константа. В основу нахождения этих коэффициентов положен принцип использования методов многомерной статистики. Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих параметров:

$$A_m^j \sim \Delta H_m^j / R, \quad \beta_m^j \sim -\Delta V_m^j / R, \quad \left\{ B_m^j + C_m^j T + D_m^j \lg fO_2 + E_m^j \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l \right\} \sim -\Delta S_m^j / R,$$

где ΔH_m^j , ΔV_m^j и ΔS_m^j – энтальпийный, объёмный и энтропийный эффекты реакции образования минерала m минерала j из расплава, R – универсальная газовая постоянная. Рассмотрим процедуру определения летучести кислорода на примере равновесия оливина с расплавом. Из уравнения (1) следует выражение для расчёта содержания минералов, например, для форстеритового.

$$X_{Fo,расч} = EXP(A/T + \beta P/T + B + D \lg fO_2 + \sum J_i X_i + 0.5 \ln a_{SiO_2}^* + \ln a_{MgO}^*), \quad (2)$$

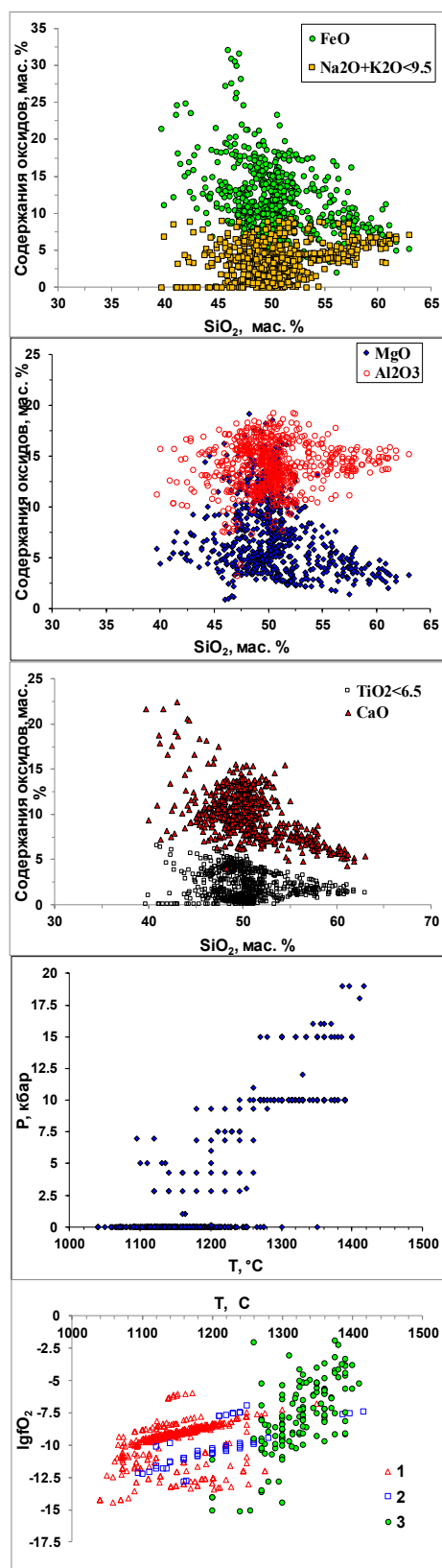


Рис. 1. Характеристика выборки (составы расплавов, P , T , $\lg f_{O_2}$).
1 – одноатмосферные эксперименты с контролируемой f_{O_2} ; 2 – высокотемпературные эксперименты с контролируемой f_{O_2} ; 3 – высокотемпературные эксперименты с подобранной f_{O_2} .

где a^* – активность в расплаве SiO_2 и MgO (вычисляется согласно двухрешеточной модели расплава Нильсена и Дунгана (См. например Френкель и др. 1988)). Для разработки оливинового ликвидусного термобарометра из базы данных ИНФОРЭКС были отобраны данные о составах расплавов и сосуществующих оливинов из 513 одноатмосферных и 50 высокотемпературных экспериментов, выполненных в условиях контролируемой фугитивности кислорода.

Обработка этой выборки методом многомерной статистики позволила получить коэффициенты в уравнениях для расчёта содержаний минералов в оливине. Среди прочих для каждого минерала были получены коэффициенты при $\lg f_{O_2}$. (См. таблицу 1.)

Таблица 1. Параметры уравнения (2) для расчёта состава оливина, равновесного с расплавом.

	Fo	Fa	Тефроит Mn_2SiO_4	Ларнит Ca_2SiO_4	Cr_2SiO_4
A	3117.336	2639.613	4723.176	5849.289	0
B	3.266	20.796	5.359	16.034	-15.953
B	0	-1.065	-1.050	-17.617	3.896
$D(\lg f_{O_2})$	0.0202	-0.0207	0	0.0245	-0.0228
Al/Si	0.188	.150	-0.059	0.432	-0.352
J_{Si}	-0.520	0	-2.984	9.805	-7.297
J_{Ti}	1.124	-1.079	-5.768	7.532	-7.940
J_{Al}	0	-1.345	-1.736	4.805	1.670
$J_{Fe^{3+}}$	-2.033	5.646	1.640	7.252	3.995
$J_{Fe^{2+}}$	0	-1.051	0.905	15.190	-4.009
J_{Mn}	0	0	-129.402	0	0
J_{Mg}	-2.709	-3.273	-4.259	10.663	-4.706
J_{Ca}	0.741	0	-0.008	17.099	-5.144
J_{Na}	-1.404	-1.604	-2.351	15.351	-6.426
J_K	1.910	0	0.287	21.062	-2.507
J_{Cr}	0	0	0	0	-38.831
A	1	0.988	0.957	1	0.958
B	0	0.372	0.017	0	0.0130

В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчётных и экспериментальных значений заметно отклоняются от линии равных значений, причём отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение разностей носит нормальный характер. В этих случаях для улучшения согласования между расчётными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде линейного уравнения: $X_{minal} = aX_{minal}^* + b$, где X_{minal}^* – содержание минерала, рассчитанное по уравнению вида (2), a и b – коэффициенты в уравнении корреляции между экспериментальными и расчётными содержаниями минерала.

Затем выборка была дополнена результатами 150 высокотемпературных экспериментов с неконтролируемой летучестью кислорода. Для 136 из них удалось подобрать такие значения $\lg f_{O_2}$, при которых разница между экспериментальными и расчётными

содержаниями миналов находилась в пределах ± 2 мол.%. В тех же пределах находятся отклонения суммы минеральных миналов от 100%. Полученные значения эффективных $\lg fO_2$ перекрывают весь диапазон используемых экспериментаторами буферов от СОС до ММО (92% значений $\lg fO_2$ лежит пределах от QFM -4.5 до QFM +4.5).

Диапазон давлений в выборке находится в пределах от 1 атм до 19 кбар. Характеристики этой выборки представлены на Рис.1.

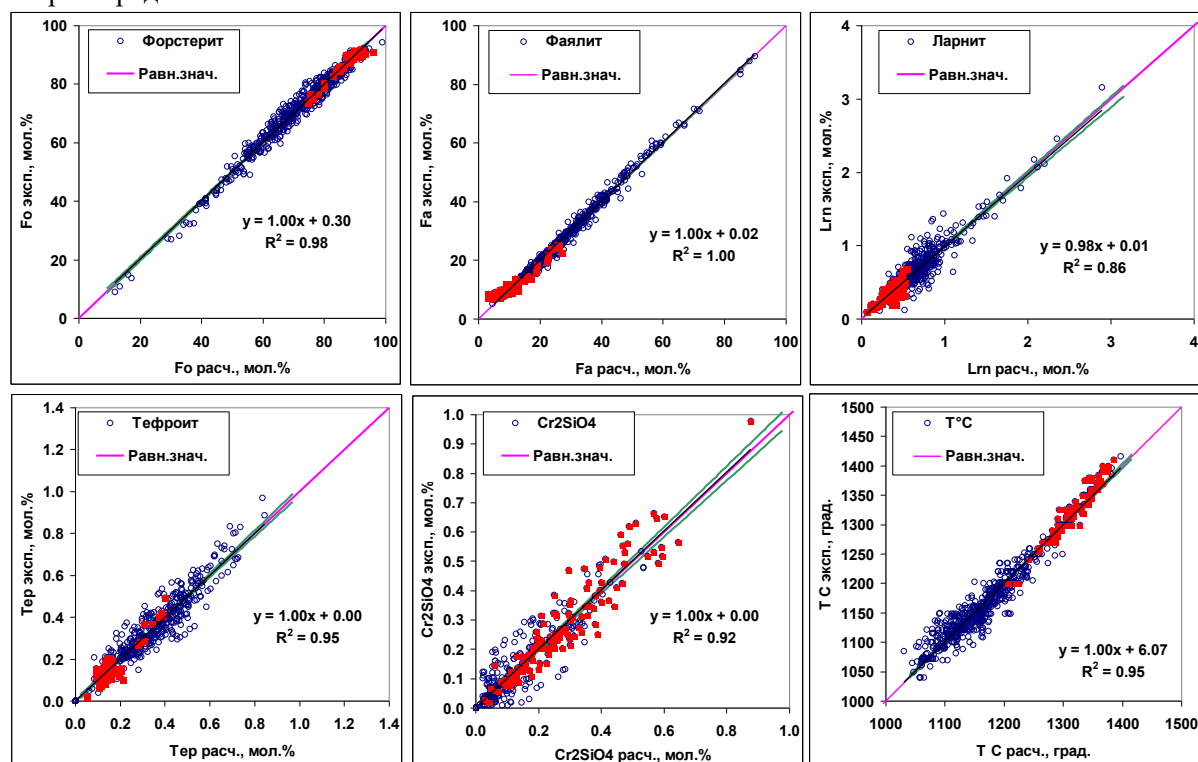


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными и расчётными значениями содержаний миналов и температур ликвидуса оливинов из выборки, представленной на рисунке 1. Зелёными линиями обозначены доверительные интервалы на 95% уровне значимости; красными точками показаны высокобарные эксперименты.

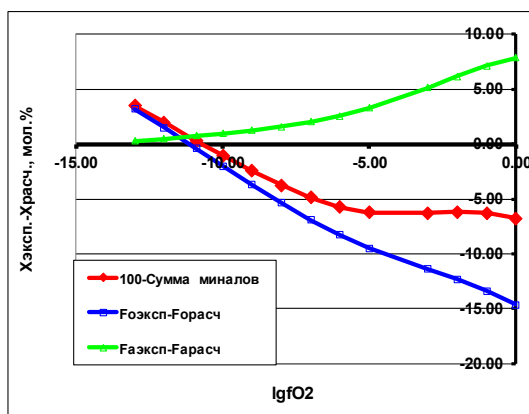


Рис. 3. Зависимость разницы между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (2) содержаниями миналов от подбираемой летучести кислорода.

Характер воспроизведения экспериментальных составов оливина и температур их ликвидуса с использованием уравнения (2) с параметрами из таблицы демонстрирует Рис. 2.

Принцип подбора летучести показан на Рис. 3. По мере уменьшения $\lg fO_2$ разница между рассчитанными по уравнениям вида (2) и экспериментальными значениями содержаний миналов уменьшается. Соответственно и сумма рассчитанных концентраций миналов приближается к 100%. Та летучесть кислорода, при которой достигается совокупный минимум этих разностей, принимается за оценку летучести в эксперименте. Преимуществом такого подхода является возможность определения эффективной летучести кислорода для одного и того же эксперимента по нескольким термобарометрам, если в системе присутствует несколько твёрдых фаз. Главное ограничение – вероятная неравновесность твёрдых фаз и расплава.

Литература

- Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 363 с.
 Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. – М.: Наука, 1988 – 216с.

УДК 550.3+550.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНЫХ ВОЛН В ДУНИТЕ И СЕРПЕНТИНИТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДЫ 300 МПа ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20-850°C (роль водных флюидов в формировании зоны пониженных скоростей в верхней мантии Земли). Лебедев Е.Б.¹, Павленкова Н.И.², Луканин О.А.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва (leb@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE LONGITUDINAL WAVE VELOCITY IN DUNITE AND SERPENTINITE UNDER WATER PRESSURE OF 300 MPa AT TEMPERATURES of 20-850°C (the role of aqueous fluids in the formation zone of low velocities in the upper mantle of the Earth). Lebedev E.B.¹, Pavlenkova N.I.², Lukanin O.A.¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; ²Schmidt Joint Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (leb@geokhi.ru)

Abstract—Longitudinal wave velocities (V_p) in rocks were measured experimentally in dunite (olivinite) and serpentinite at a water pressure of 300 MPa and temperatures of 20–850°C. It is shown that the strong decrease in V_p in dunite (by ~3 km/s) observed within the range of 400–800°C results from penetration of water into rock along microfractures and from the formation of hydrous minerals (mostly serpentine). It is suggested that serpentinization or the formation of similar hydrous minerals in olivine-rich mantle rocks under the influence of deep fluids may result in the formation of zones of low-velocity elastic waves in the upper mantle at great depths (~100 km).

Keywords: *The experiment, pressure, temperature, magmatism, phase equilibrium, seismicity, conductivity, porosity, permeability, fluids, differentiation of planetary matter, oxygen fugacity, thermodynamics, ecology*

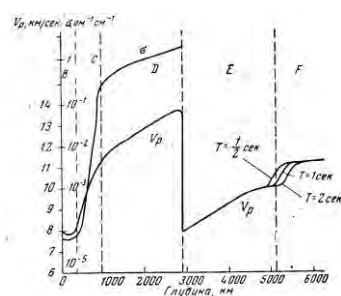


Рис. 1. Скорость упругих волн. Модель Гутенберга.

около 100 км также было установлено наличие слоя пониженных скоростей. Он прослеживался по всему континенту. Это дает основание рассматривать этот слой, как глобальную особенность структуры верхней мантии.

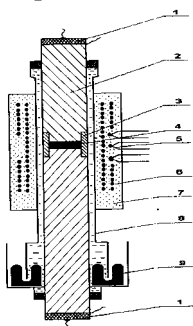


Рис. 2. 1. Пьезоэлектрик, 2. Звукопровод, 3. Гайка, прижимающая образец, 4. Образец, 5. Термодатчик, 6. Печь, 7. Теплоизоляция, 8. Реактор (вода, флюид), 9. Ртутный затвор

Согласно фундаментальным сейсмологическим моделям Б. Гутенберга (1948) в верхней мантии Земли на глубинах 70-100 км выделяется зона пониженных сейсмических скоростей (Рис. 1). Современные глубинные сейсмические исследования подтвердили наличие такой зоны во многих регионах. Наиболее детальные данные были получены в России на сверхдлинных профилях, отработанных с ядерными взрывами. Слои с пониженной скоростью (волноводы) были выделены на этих профилях в пределах древних и молодых платформ на глубине около 100-150 км. При проведении масштабных работ в Северной Америке по регистрации ядерных испытаний (проекты Nevada Test Site, GNOME и Early Rise) на глубине

В результате проведенных экспериментальных исследований сделано важное открытие, Рис. 3, для решения проблемы физико-химической природы волноводов в верхней мантии. Экспериментально показано, что частичная или полная серпентинизация обогащенных оливином мантийных пород в присутствии воды на больших глубинах (10-12 км) сопровождается резким понижением V_p , Рис. 3. Однако эффект серпентинизации или образования подобных водосодержащих минералов в результате взаимодействия водных флюидов с оливином может быть приложен к объяснению природы зон низких скоростей и на значительно больших глубинах около 100 км и ниже, характеризующихся соответствующими P - T условиями.

Для изучения изменений в структуре и

минералогическом составе дунита в процессе экспериментов были проведены закалочные опыты при тех же параметрах (P_{H_2O} , T , время выдержки). Полученные после закалки образцы пород исследовались оптически и на микрозонде Cameca SX100. Установлено, что дунит в температурном интервале резкого снижения V_p испытывает, на первый взгляд, относительно незначительные структурные преобразования (рис. 4). С ростом температуры границы между зернами оливина («микротрещины») расширяются, при этом межзерновое пространство заполняется вновь образованными кристаллами серпентина. При температурах выше 600°C наряду с серпентином образуются кристаллы талька. Таким образом, очевидно, причиной резкого понижения V_p в дуните в диапазоне 400-800°C, является проникновение в породу по границам минеральных зерен воды и относительно быстрое образование в результате ее взаимодействия с оливином водосодержащих минералов, главным образом, серпентина, в котором скорости упругих волн значительно ниже, чем в оливине.

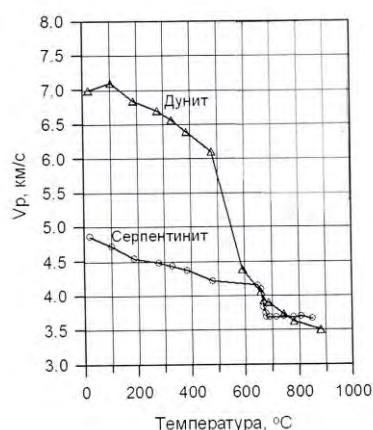
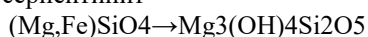


Рис. 3. Зависимость V_p от температуры в дуните и серпентините под давлением воды 300 МПа в интервале температур от 20 до 850°C.

Скорости упругих волн изменяются на три единицы преобразование дунита в серпентинит



Дунит $\rightarrow$ Серпентинит

в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ могут быть устойчивы вплоть до 8 ГПа (т.е. до глубин ~260 км) и 1100 °C (Bowen et al., 1949; Кусков и др., 1970; Ходырев и др., 1986; Yamamoto et al., 1977; Mao et al., 2011). При еще более высоких давлениях в условиях мантии в присутствии воды устойчивой гидратированной фазой становится вадслеит – минеральная модификация оливина, которая характеризуется пониженными скоростями упругих волн по сравнению с оливином (Mao et al., 2011).

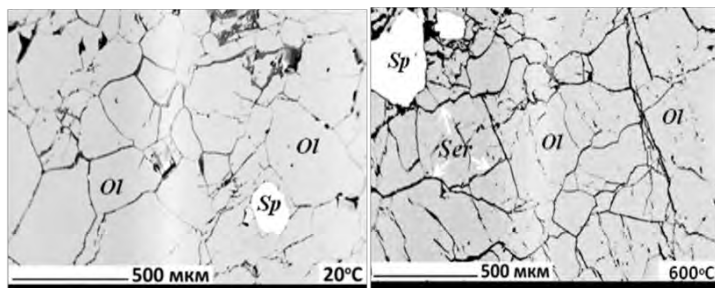


Рис. 4. Микрофотографии шлифов образцов дунита: исходного и после закалочного опыта под давлением воды 300 МПа при 600°C. Ol –оливин, Ser – серпентин, Sp – шпинель. При повышении $T > 400^\circ\text{C}$ пограничные зоны («микротрещины») между кристаллами оливина расширяются и заполняются, главным образом, серпентином, образующимся в результате взаимодействия оливина с водой.

Ранее скоростная неоднородность верхней мантии объяснялась, в основном, изменчивостью температурного режима, так как тектонически активные регионы с высоким тепловым потоком обычно отличаются пониженными скоростями. Такая же зависимость предполагалась и для изменения скоростей с глубиной, и выявленные во многих регионах на глубине 150-300 км зоны

пониженных скоростей интерпретировались как зоны возможного частичного плавления. Вместе с тем оценки изменения температуры с глубиной для Сибирского кратона (Кусков и др., 2014; Павленкова и др., 2014) (Рис. 5) показали что в платформенных условиях с тепловым потоком порядка 30-50 мВт/м² на глубине около 100 км температура должна быть не выше 600°, т.е. ожидать здесь наличие частично расплавленного вещества проблематично.



Рис. 5. Сейсмический разрез земной коры и верхней мантии Сибирского кратона по меридиональному профилю Метеорит [Павленкова Н.И., Павленкова Г.А., 2014].

Условные обозначения: сейсмические границы, слой с пониженной скоростью ($V_p=8,1$ км/с, $H \sim 70$ км; $V_p=8,2$ км/с, $H \sim 150$ км).

В целом проведенные эксперименты подтверждают важную роль в формировании расслоенности верхней мантии процессов преобразования ее вещества под воздействием глубинных водосодержащих флюидов. Это касается не только слоя с пониженной скоростью на глубине 100 км, но, по-видимому, и отражающих границ на большой глубине. Возможной природе мантийных флюидов посвящено много работ, при этом рассматриваются различные процессы их поступления в верхнюю мантию и даются разные оценки возможного их содержания в мантийном веществе. Показано, например, что в зонах субдукции содержание воды может достигать высоких значений (до 10-15 мас.%) на глубинах 200 - 300 км. (Hosker et al.). Предполагается также возможность поступления в зоны серпентинизации (или в более общем случае - в зоны гидратации мантийного вещества) воды вместе с флюидами, образующимися при глубинной дегазации Земли (Летников, 2000).

Основные выводы

1. Экспериментально показано, что под давлением воды 3000 МПа в дуните скорость продольных волн в интервале 400-800 С резко падает (~ на 3 км/с) вследствие проникновения в породу воды и образования при ее взаимодействии с оливином по границам минеральных зерен серпентина.
2. Наблюдаемое сильное снижение V_p в дуните имеет место, когда серпентинизация затрагивает только небольшой объем породы. Поэтому, для того, чтобы вызвать заметный эффект снижения V_p требуются относительно небольшие количества воды.
3. По имеющимся экспериментальным данным серпентин и другие, близкие по составу водосодержащие фазы высокого давления, устойчивы в широкой области P - T условий, характерных для верхней мантии. Предполагается, что образование таких фаз в обогащенных оливином мантийных породах под воздействием глубинных флюидов может быть причиной возникновения зон пониженных скоростей в верхней мантии на глубинах около 100 км и ниже.

Литература

- Кусков О.Л., Пугин В.А., Хитаров Н.И. Геохимия. № 12. 1970. С. 1423-1437.
 Лебедев Е.Б., Павленкова Н.И., Луканин О.А. ДАН. 2017.т.472.№.1. С. 85-88.
 Лебедев Е.Б., Кадик А.А., Зебрин С.Р., Дорфман А.М., 1989. ДАН СССР, том 309, № 5, 1090-1093.
 Летников Ф.А. В кн., ГЕОС, 2000, С. 204-224.
 Павленкова Н.И. Геология и геофизика. 2011, т. 52, с. 1287-1301.
 Павленкова Н.И., Павленкова Г.А. Москва. ГЕОКАРТ: ГЕОС. 2014. 192 с.
 Ходырев О.Ю., Агошков В.М. Геохимия. № 2. 1986. С. 264-269.
 Bowen N. L., Tuttle O. F. Geol. Soc. Amer. Bull., 1949, v. 60. p. 439-460.
 Gutenberg B., 1948. Bull. Seismol. Soc. Amer., 38, 121-148.
 Hacker B.R, Peacock S.M., Abers G.A. and Holloway S.D. J. Geophys. Res., 2003.V. 108, No. B1, 2030, doi. 10.1029/2001JB001129.
 Mao Z., Jacobsen S.D., Frost D.J., McCammon C.A., Hauri E.H. , and Duffy T.S. Amer. Mineral, 2011.V. 96, P.1606-1612.
 Yamamoto K., Akimoto S. 1977. Am. J. Sci. V. 277, p. 288-312.

УДК 552.11

ГРАНАТИЗАЦИЯ ОЛИВИНА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ - МОДЕЛЬ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОГО ПЕРЕХОДА В МАНТИИ ЗЕМЛИ.**Лиманов Е.В.^{1,2}, Варламов Д.А.¹, Кузюра А.В.¹, Литвин Ю.А.¹**¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Черноголовка (limanov.z@gmail.com)**GARNETIZATION OF OLIVINE IN EXPERIMENT – MODEL OF ULTRABASIC-BASIC TRANSITION IN THE EARTH MANTLE.****Limanov E.V.^{1,2}, Varlamov D.A.¹, Kuzyura A.V.¹, Litvin U.A.¹**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, Chernogolovka (limanov.z@gmail.com)

Abstract. The paper presents results of experimental modeling (at diamond formation parameters) transition from upper mantle primitive garnet lherzolite to eclogite. The evolution of ultrabasic paragenesis to basic one became possible due to two peritectic reactions: one of them concerns with a disappearance of orthopyroxene upon interaction with a silicate melt ($\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx}$), garnet appears as a result of the second reaction (olivine with jadeite). Thus, transitional associations up to pure eclogitic ones were obtained from the peridotite mixture $\text{Ol} - \text{Cpx} (= \text{Di}_x\text{Jd}_{1-x})$ in various ratios of the starting components.

Keywords: fractional crystallization, eclogite, peridotite, mantle-carbonatite concept, mantle, partial melting

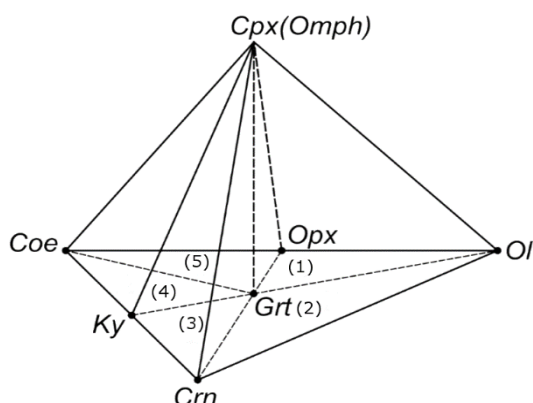


Рис. 1. Фазовые отношения перидотит-эклогитовой системы Ol-Cpx-Crn-Coe верхней мантии (Литвин и др., 2016)

Породы верхней мантии дифференцированы и представлены, главным образом, ультрабазитовыми гранатовыми перидотитами и пироксенитами, которые доминируют над эклогитами в отношении 95:5 об.% соответственно (Рингвуд, 1975). Изредка (около 2%) среди верхнемантийных ксенолитов наряду с безалмазными породами встречаются алмазоносные перидотиты, пироксениты, эклогиты и гроспидиты (Соболев, 1974; Доусон, 1983; Spetsius, Taylor, 2008). При этом алмазоносных эклогитов среди мантийных ксенолитов на 1-2 порядка больше, чем перидотитовых. Обобщение аналитических данных о химических и фазовых составах породообразующих минералов верхней мантии и парагенных включений в алмазах показывает (Литвин, 1991), что они принадлежат к единой многокомпонентной системе-

комплексу оливин $[\text{Ol}=(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$ – гранат $[\text{Grt}=(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ – клинопироксен $[\text{Cpx}=[\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{NaAlSi}_2\text{O}_6]_{\text{ss}}]$ – корунд $[\text{Crn}=\text{Al}_2\text{O}_3]$ – коэсит $[\text{Coes}=\text{SiO}_2]$. Диаграмма-комплекс составов гранат-перидотитовой фазии верхней мантии (рис.1, Литвин и др., 2016) состоит из 2-х ультрабазитовых («оливин-насыщенных») диаграмм-симплексов: (1) перидотит-пироксенитового (Ol-Орх-Грт-Срх) и (2) оливин-эклогитового (Ol-Грт-Срх-Срн), а также сопряженных с ними 3-х базитовых («кремнезем-насыщенных») диаграмм-симплексов: (3) корунд-кианитовых эклогитов (Грт-Срх-Срн-Ку), (4) кианит-коэситовых эклогитов (Грт-Срх-Ку-Сое) и (5) коэсит-ортопироксеновых эклогитов (Грт-Срх-Сое-Орх). Это позволяет исследовать ультрабазит-базитовые петрологические и минералогические объекты верхней мантии в рамках единой физико-химической системы (Рис.2)

Максимальными значениями температур для эволюционирующих расплавов характеризуются термальные барьеры, расположенные на плоскостях Ку-Грт-Срх и Орх-Срн-Срх полей. Второй термальный барьер известен как «эклогитовый термальный барьер» (O'Hara, 1968) указывающий на невозможность перехода от ультрабазитовых к базитовым породам. Однако, если перидотит-пироксенитовый состав оливин-насыщенных пород претерпит изменения и в ходе перитектических реакций лишится оливина и ортопироксена, то фигуративная точка состава из Ol-

Орх-Срх-Грт поля сместится на Грт-Срх прямую биминеральных эклогитов. Оттуда точка состава получит возможность двигаться дальше – в область базитовых эклогитов вследствие насыщения

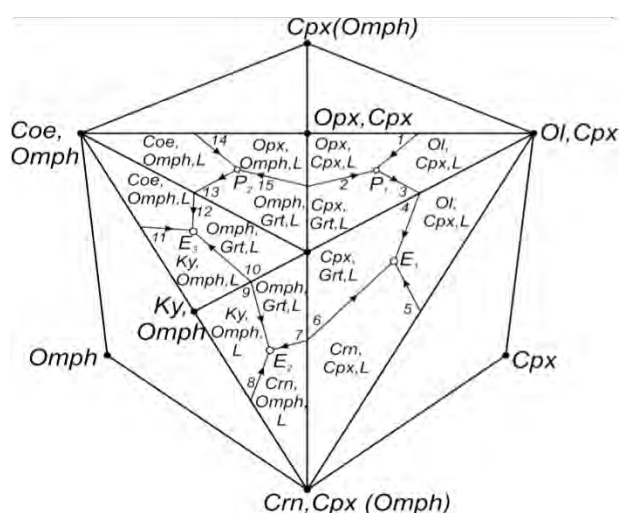


Рис 2. Комплексный ликвидус перидотит-эклогитовой системы Ol-Crx-Crn-Coe в проекции на дивариантное сечение Ol, Crx-Crn, Crx-Coe, Crx (Литвин и др., 2016).

фации верхней мантии установлено (Литвин, 1991), что она характеризуется перитектической невариантной солидусной ассоциацией $L+Ol+Opx+Cpx+Grt$ (ключевая перитектическая реакция $L+Opx \rightarrow Cpx$ с исчезновением Opx), после которой с понижением температуры устойчиво моновариантное равновесие $L+Ol+Cpx+Grt$, переходящее через «точку протыкания» в смежный оливин-эклогитовый симплекс. Экспериментально установлено, что при высоком давлении (выше 4.5 ГПа) оливин в реакции с жадеитовым компонентом перерабатывается в гранат (Gasparik, Litvin, 1997). В дальнейших исследованиях реакция гранатизации оливина была целенаправленно и (Бутвина, Литвин, 2008).

В настоящей работе рассматриваются изменчивые содержания жадеитового компонента в системе $Ol - Crx (=Di_xJd_{1-x})$, исследуемой в равновесном приближении, что позволяет оценить его физико-химическое поведение в режиме фракционной кристаллизации.

Построена диаграмма ликвидусной поверхности Ol-Jd-Di (Рис. 3), где «Срх 327» – конкретный экспериментальный состав перидотитового клинопироксена, близкий к природному аналогу (Литвин, 1991). Эксперименты проводились при давлении в 6 ГПа и температурных пределах от 1200 до 1650°C. Диаграмма ликвидусной поверхности состоит из ликвидусных полей Ol+L, Grt+L и Срх+L, моновариантных кривых Ol+Срх+L, Ol+Grt+L и Срх+Grt+L, а также квазинонвариантной перитектической точкой Ol+Срх+Grt+L (эффект «гранатизации оливина»). Положение неинвариантной перитектической точки на ликвидусе системы Ol-Di-Jd соответствует составу (в мас.%): SiO₂ 47.1, Al₂O₃ 2.75, MgO 33.5, FeO 8.75, CaO 6.15, Na₂O 1.75, что характеризует также состав перитектического расплава.

Фигуративная точка расплава, насыщенного оливином, при понижении температуры перемещается по ликвидусной поверхности в следующем порядке: дивариантное поле $Ol+L \rightarrow$ моновариантная котектика $Ol+Grt+L \rightarrow$ квази-нонвариантная перитектика $Ol+Grt+Cpx/Omph+L$ (исчезает Ol) $\rightarrow$ моновариантная котектика $Omph+Grt+L$ с завершением кристаллизации и формированием биминеральных эклогитов $Omph+Grt$.

остаточных расплавов жадеитовым компонентом с переходом состава системы от оливин-насыщенных пород к кремнезём-насыщенным, что позволяет осуществиться ультрабазит-базитовой эволюции. Физико-химическая возможность парагенетического перидотит-эклогитового перехода может быть реализована в результате фракционной эволюции вещества примитивного гранатового лерцолита верхней мантии.

Экспериментальными исследованиями фазовых отношений при плавлении ультрабазитовой перидотит-пироксенитовой системы в условиях гранат-перидотитовой

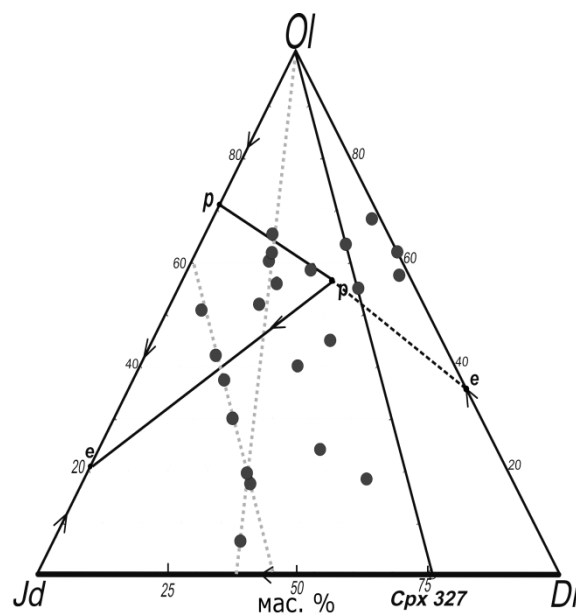


Рис. 3. Поверхность ликвидуса системы Ol – Crx (= DixJd1-x). P – точка перитектики.

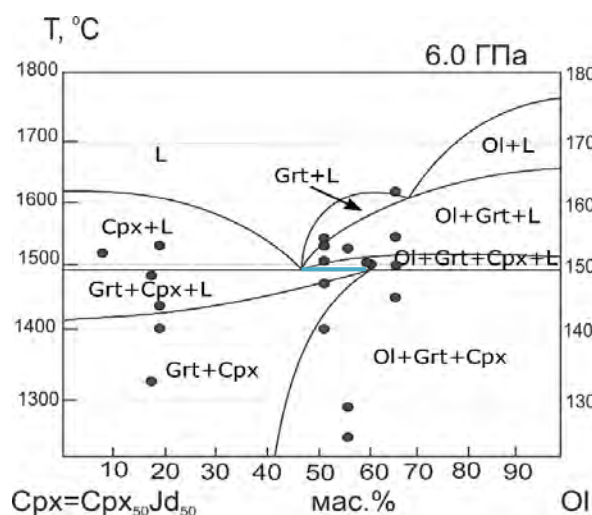


Рис. 4. Политермическое сечение $\text{Cpx}_{50}\text{Jd}_{50}$ – Ol системы Ol – Cpx ($= \text{Di}_x\text{Jd}_{1-x}$). Р – перитектическая реакция исчезновения оливина, характеризующая в субсолидусе переход от $\text{Cpx}+\text{Ol}+\text{Grt}$ ассоциации оливиновых эклогитов к $\text{Cpx}+\text{Grt}$ ассоциации биминеральных эклогитов

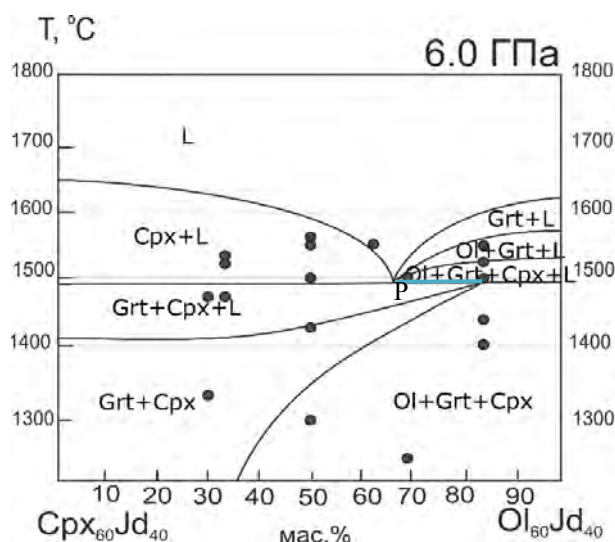


Рис. 5. Политермическое сечение $\text{Cpx}_{60}\text{Jd}_{40}$ – Ol системы Ol – Cpx ($= \text{Di}_x\text{Jd}_{1-x}$). Р – перитектическая реакция исчезновения оливина, характеризующая в субсолидусе переход от $\text{Cpx}+\text{Ol}+\text{Grt}$ ассоциации оливиновых эклогитов к $\text{Cpx}+\text{Grt}$ ассоциации биминеральных эклогитов.

Построены политермические сечения Ol – $\text{Cpx}_{50}\text{Jd}_{50}$ (рис.4), $\text{Cpx}_{60}\text{Jd}_{40}$ – $\text{Ol}_{60}\text{Jd}_{40}$ (Рис. 5), которые раскрывают перитектический физико-химический механизм исчезновения Ol в 4-фазовой перитектике $\text{Ol}+\text{Cpx}+\text{Grt}+\text{L}$ (Рис.2), а также должны продемонстрировать изменение общего состава системы в ходе фракционной кристаллизации. Одновременно с гранатизацией оливина происходит обогащение клинопироксена жадеитовым компонентом с превращением ультрабазитового Cpx в базитовый омфацил Omph. С переходом от перитектической точки $\text{Ol}+\text{Cpx}+\text{Grt}+\text{L}$ (Рис. 2) в сопряженные симплексы корунд-кианитовых или кианит-коэситовых или коэсит-ортопироксеновых эклогитов осуществимо формирование соответствующих разностей эклогитовых пород.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможность ультрабазит-базитовой эволюции в условиях верхней мантии, что говорит о реальных возможностях её реализации в природном веществе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-05-00850, гранта Президента РФ # МД-3464.2017.5.

Литература

- Бутвина В.Г., Литвин Ю.А. (2008) Гранаты в системе форстерит-диопсид-жадеит: разрушение ликвидусного перидотит-эклогитового барьера при дифференциации мантийных магм (эксперимент при 7.0 ГПа). Вестник ОНЗ РАН, 2008, №1(26).
- Доусон Дж. (1983). Кимберлиты и ксенолиты в них. Москва, Мир.
- Литвин Ю.А. (1991). Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. Москва, Наука.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016). Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. Геохимия, 10, 873-892.
- Рингвуд А.Е. (1981). Состав и петрология мантии Земли. Москва, Недра, 584 с.
- Соболев Н.В. (1974). Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука.
- Gasparik T., Litvin Yu.A. (1997). Stability of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa. European Journal of Mineralogy, 9, №2, 311-326.
- Spetsius Z.V., Taylor L.A. (2008). Diamonds of Siberia. Lenoir City, Tranquility Base Press.

УДК 551.14:554.015.4

ГЕНЕЗИС НИЖНЕМАНТИЙНЫХ АЛМАЗОВ И АССОЦИИРУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ.

Спивак А.В., Литвин Ю.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (spivak@iem.ac.ru)

ORIGIN OF LOWER-MANTLE DIAMONDS AND ASSOCIATED MINERALS.

Spivak A.V., Litvin Yu.A.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (spivak@iem.ac.ru)

Abstract. Variable parental media for diamonds and inclusions are represented by completely miscible melts with dissolved elementary carbon of multicomponent (Mg-Fe-Ca-silicate) – (Mg-Fe-oxide) – Na-Mg-Fe-Ca-carbonate – carbon system, that embodied in generalized composition diagram. Physico-chemical mechanism of coincidental nucleation and crystallization of diamonds and associated minerals is realized in silicate-oxide-carbonate melts-solutions oversaturated with carbon in respect to diamond, that initiates the stage for fragmentary mineral capturing by growing diamonds. Bridgmanite peritectic reaction creates effect of “stishovite paradox” giving physico-chemical control over fractional ultrabasic-basic evolution of parental melts with paragenetic transition in formation of diamond-hosted mineral inclusions.

Keywords: lower-mantle diamond, associated mineral inclusions, parental melts-solutions, physico-chemical HP experiment

Первичные включения в алмазах нижней мантии представлены ультрабазитовыми ферропериклаз, бриджманит, Са-перовскит, а также базитовыми магнезиовюстит и стишовит минералами в сопровождении Mg-, Fe-, Са- и Na- карбонатами. По дополнительным данным физико-химических экспериментов и минералогии включений нижнемантийные алмазообразующие расплавы-растворы принадлежат к силикат-оксид-карбонат-углеродной многокомпонентной системе $\text{MgO-FeO-CaO-SiO}_2\text{-(Mg-Fe-Ca-Na-Карбонат)-C}$ (Litvin et al, 2014).

Физико-химические эксперименты при 26 ГПа и теоретические исследования данной работы направлены на обнаружение и доказательства (1) перитектического эффекта «стишовитового парадокса» в алмазообразующей $\text{MgO-FeO-SiO}_2\text{-}\pm\text{CaSiO}_3\text{-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)-C}$ системах и 2) применение физико-химического механизма «стишовитового парадокса» в процессах ультрабазитовой-базитовой эволюции силикат-оксид-карбонат-углеродных материнских растворов-расплавов для сверхглубинных алмазов и генетически связанных с ними минералов. Ожидаемые результаты и выводы являются существенными для построения экспериментально поддерживаемой обобщенной диаграммы состава алмазообразующих сред.

Фазовые отношения при плавлении нижнемантийных исходных силикат-оксидных и алмазообразующих силикат-оксид-карбонат-углеродных систем экспериментально изучены при 26 ГПа с применением аппаратуры высокого давления «многопунасонный» пресс в Баварском Геоинституте (BGI, Германия) (Frost et al., 2004). В качестве исходных материалов использовались смеси оксидов MgO, FeO, CaO, SiO₂, карбонаты MgCO₃, FeCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃ и графит. Точность измерения давления составляла 0,5-1,0 ГПа и температуры ± 50 °С. Фазовый и химический состав экспериментальных образцов исследованы с использованием микросканда CamScan M2300 SEM (VEGA TS 5130M) и Link INCA с энергодисперсионным микроскандом в ИЭМ, Черноголовка, Московская область.

Скорее всего, материнские расплавы-растворы для нижнемантовых алмазов и связанных с ними минералов были сформированы в ультрабазитовых силикат-оксидных породах *in situ* в результате последовательных метасоматических и магматических процессов (Litvin et al, 2014).

Экспериментальные исследования до 26 ГПа демонстрируют конгруэнтное эвтектическое плавление карбонатной системы, полную смесимость многокомпонентных карбонатных расплавов и расширенное *PT*-поле устойчивых карбонатных расплавов (Spivak et al, 2015). Следовательно, алмазообразующая минералогия может быть воплощена в экспериментальной системе $\text{MgO - FeO - SiO}_2\text{-CaSiO}_3\text{-Carb}^* \text{ - C}$, где Carb * - $(\text{MgCO}_3)_{25}(\text{FeCO}_3)_{25}(\text{CaCO}_3)_{25}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{25}$ и все субсолидусные карбонатные фазы $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3 + (\text{Ca,Na}_2\text{,Fe,Mg})\text{CO}_3 + \text{Na}_2(\text{Ca,Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ (Spivak et al, 2015). Это помогает также упростить фазовую диаграмму с использованием карбонатных полей с обобщенным Carb * вместо трех разделенных полей в каждом случае. Участие карбонатного компонента в многокомпонентной алмазообразующей системе обеспечивает полную смесимость силикат-оксид-

карбонатных расплавов, высокую растворимость ультрабазитовых и базитовых минералов, а также алмаза и графита в расплавах, эффективный диффузионный перенос растворенного углерода в расплавах и температуры плавления многокомпонентной материнской среды ниже, чем геотермические значения. Взяты вместе эти свойства создают алмазообразующие расплавы-растворы и обеспечивают основы мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза (Litvin et al., 2016).

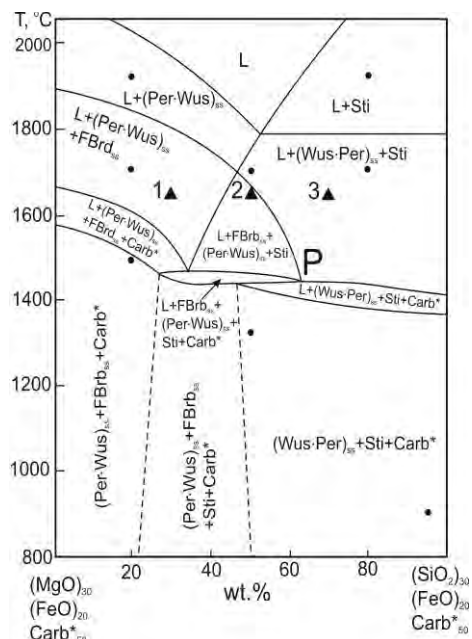


Рис.1. Фазовая диаграмма политермического сечения $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ - $(\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ при 26 ГПа.

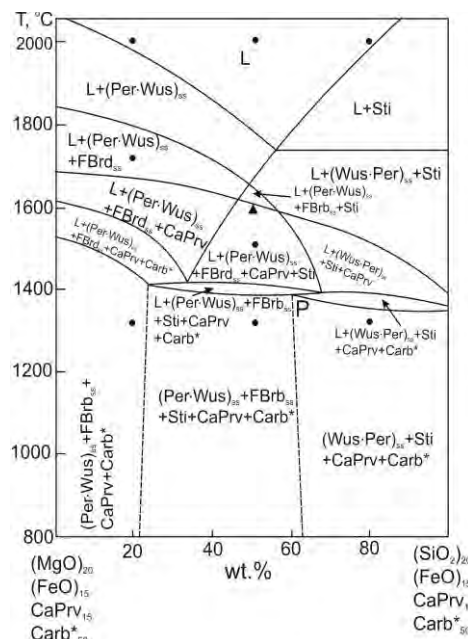


Рис.2. Фазовая диаграмма политермического сечения $(\text{MgO})_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50}$ - $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50}$ при 26 ГПа.

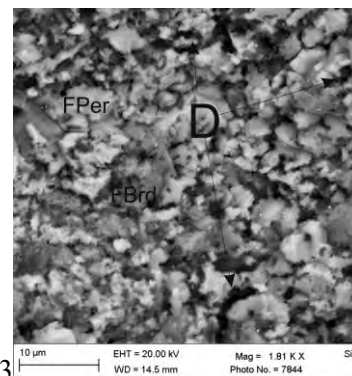
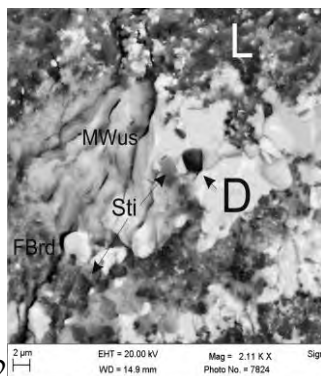
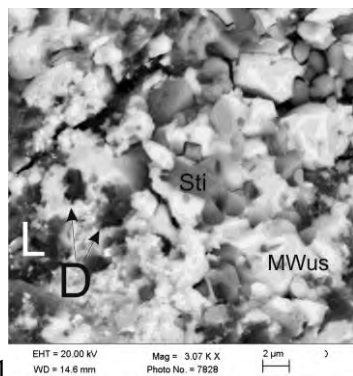


Рис. 3. СЭМ изображения закаленных экспериментальных образцов по кристаллизации алмазов и связанных фаз в пересыщенных углеродом расплавах политермического $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50} - (\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$: (1) $(\text{MgO})_{24}(\text{SiO}_2)_6(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$, (2) $(\text{MgO})_{15}(\text{SiO}_2)_{15}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ и (3) $\text{SiO}_2)_{24}(\text{MgO})_6(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$; показанные на Рис. 1 как черные треугольники

Фазовые отношения при плавлении при 26 ГПа в рамках политермических сечений $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ - $(\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ (ис.1) и $(\text{MgO})_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50}$ - $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50}$ (Рис. 2) демонстрируют перитектическое взаимодействие ферробриджманита с карбонат-содержащим расплавом, что приводит к образованию ассоциации стишовита, магнезиювюститита и карбонатов. В этом случае квазиинвариантный перитектический (P) комплекс состоит из $L + (\text{ферропериклаз FPer} \leftrightarrow \text{магнезиювюстит MWus}) + \text{ферробриджманит FBrd} \pm \text{Ca-перовскит CaPrv} + \text{стишовит Sti} + \text{карбонатные минералы Carb}^*$ (ключевой является карбонатсодержащая реакция $L + \text{FBrd} = \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^*$ с потерей FBrd). На рис. 1 и 2 фазы ликвидуса FPer, Sti и субсолидуса, а также субсолидусные ассоциации $\text{FPer} + \text{FBrd} + \text{Carb}^* \pm \text{CaPrv}$, $(\text{FPer} \leftrightarrow \text{MWus}) + \text{FBrd} + \text{Sti} + \text{Carb}^* \pm \text{CaPrv}$ и $L + \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^* \pm \text{CaPrv}$ демонстрируют ультрабазитовое-базитовое изменение фазовых соотношений. Эксперименты по кристаллизации алмаза и связанных с ним парагенетических минералов при 26 ГПа и 1700 °C в расплавах-растворах углеродсодержащей системы $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ - $(\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$ - C также являются показательными для ультрабазитового-базитового перехода алмазообразующей среды (Рис .3).

Фракционная ультрабазитовая-базитовая эволюция алмазообразующего процесса представлена графически на фазовой диаграмме сингенеза (Рис. 4) для нижнемантийных алмазов и парагенетических включений. Полностью смесимые ультрабазитовые расплавы-растворы, насыщенные растворенным углеродом по отношению к алмазу, характеризуются кривой растворимости алмаза (РА). Эта кривая делит фазовую диаграмму на области ненасыщенных (слева) и насыщенных (справа) углеродных расплавов-растворов по отношению к алмазу. Зарождение и рост кристаллов алмаза протекают при понижении температуры, когда насыщенные углеродом расплавы-растворы автоматически становятся критически перенасыщенными по отношению к алмазу. С последующим понижением температуры кристаллический рост алмазов сопровождается образованием ультрабазитовых парагенетических минералов и их фрагментарным захватом во время роста алмазов. Образование базитовых минералов происходит тогда, когда составы остаточных расплавов-растворов преодолевают перитектические условия и теряют ферробриджманит.

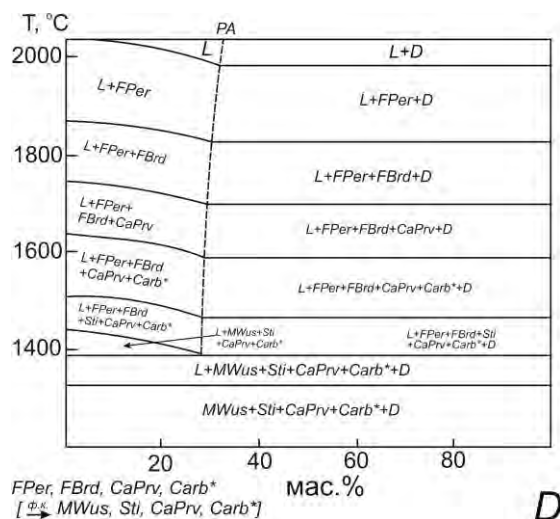


Рис. 4. Диаграмма сингенеза нижнемантийных алмазов и минералов ультрабазитового и базитового парагенезиса в условиях фракционной кристаллизации.

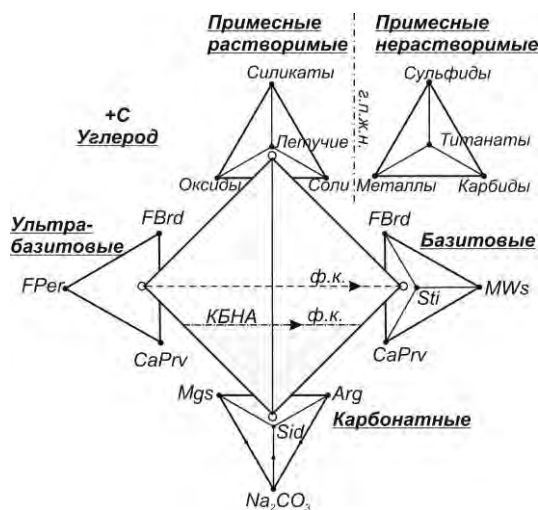


Рис. 5. Обобщенная диаграмма материнских составов нижнемантийных алмазов и первичных включений

Экспериментальная обобщенная диаграмма материнских составов нижнемантийных алмазов и включений (Рис.5) обобщает все генетически важные материалы, вовлеченные в процессы генезиса алмаза. Вершины основного композиционного тетраэдра опираются на вспомогательные тетраэдры основных ультрабазитовых, базитовых, карбонатных и растворимых граничных составов. Тетраэдр ксеногенетических нерастворимых примесей отделяется условной границей полной жидкостной несмесимости. Среда переменного состава образования алмаза и включений располагаются вблизи карбонатного тетраэдра в пределах поля треугольника, ограниченного экспериментальной линией концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА). Диаграмма также демонстрирует: вклад материала нижней мантии в алмазообразующие расплавы, необходимость фракционной кристаллизации для ультрабазитовой-базитовой эволюции и физико-химических основ для генетической классификации включений.

Работа поддержана грантами президента РФ МД-3464.2017.5 и РФФИ 16-05-00850.

Литература

- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libsck C., Duba F., Rubie D.C. (2004). A new large-volume multianvil system. *Phys Earth Planet Inter* 143, 507-514.
- Litvin Yu., Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L. (2014). On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions. *Phys Earth Planet Inter*, 228, 176-185. DOI: 10.1016/j.pepi.2013.12.007.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016). Fundamentals of mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochemistry International*, 54, 10, 839-857. DOI:10.1134/S0016702916100086.
- Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L., Litvin Yu. (2015). Melting relations of multicomponent carbonate $MgCO_3 - FeCO_3 - CaCO_3 - Na_2CO_3$ system at 11 – 26 GPa: application to deeper mantle diamonds formation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42. 817-824, DOI 10.1007/s00269-015-0765-6.

УДК 549.6+552.16:552.48

ТЕРМАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКЛОГИТОВ МАКСЮТОВСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ). Федькин В.В.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (vfedkin@iem.ac.ru)

THERMAL CHARACTERISTIC OF ECLOGITES OF THE MAKSYUTOV COMPLEX (SOUTH URAL). Fedkin V.V.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (vfedkin@iem.ac.ru)

Abstract. New analytical data on the composition and zonality of the main rock-forming minerals from the eclogites of HP-UHP Maksyutov complex (the Southern Urals) make it possible to critically evaluate the physicochemical conditions of its formation and evolution. Maximum temperatures and pressures for $\text{Grt} + \text{Cpx} \pm \text{Pl} + \text{Qz}$ of equilibrium ($T \sim 805-910^\circ \text{C}$, $P \sim 2.5-3.5 \text{ GPa}$), recorded in the compositions of coexisting phases, indicate possible HP-UHP conditions for the formation of the complex in the diamond stability area. Subsequent retrograde and repeated stages of metamorphism occurred at lower parameters typical for the facies of blueschist ($T \sim 450-700^\circ \text{C}$, $P \sim 1.2-1.7 \text{ GPa}$) and greenschist facies ($T \sim 380-470^\circ \text{C}$, $P \sim 0.7-1.3 \text{ GPa}$). There are at least four episodes of progressive and associated regressive metamorphism, with a gradual decrease in its parameters from the south (from the village of Shubino) to the north (to the village of Karayanovo). The presence of opposite zonality in the garnet grains indicates the incompleteness of the processes of establishing of the Grt - Cpx equilibrium and assumes a cyclical, intermittent nature of its crystallization.

Keywords: mafic eclogite, HP-UHP metamorphism, garnet-clinopyroxene geothermometry, Maksyutov complex

Эклогитовые и эклогит-глаукофансланцевый комплексы обычно трассируют зоны сочленения крупных структурно-тектонических элементов земной коры и, как правило, несут черты высокого (HP) и/или сверхвысокого (UHP) давления. Максютровский комплекс является одним из таких примеров, и имеет характерные признаки сверхвысокого (UHP) давления: псевдоморфозы кварца по коэситу, графитовые кубоиды по алмазу, микровключения алмаза в гранате (Chesnokov and Popov, 1965; Dobretsov, and Dobretsova, 1988; Leech, Ernst, 1998, 2000; Bostick et al., 2003).

Для определения конкретных параметров образования эклогитов проведено изучение состава и зональности сосуществующих граната и пироксена - наиболее информативных и консервативных фаз эклогитов. Химическая неоднородность минералов изучалась на микрозонде в их непосредственных контактах, в центрах и краях сосуществующих фаз, в минеральных включениях. Термобарометрические расчеты параметров Grt - Cpx равновесия выполнены на основе Grt - Cpx минералогического геотермометра (Powell, 1985) и Cpx - Pl - Qz геобарометра (Перчук, 1992).

Максютровский комплекс расположен в зоне Главного Уральского Разлома на границе рифейских толщ Суванякского комплекса на западе и Кемпирсайского гипербазитового пояса на востоке. В пределах комплекса выделяется три литолого-тектонические (структурно-вещественные) единицы (Вализер, Ленных, 1988; Lennykh et al., 1995; Dobretsov et al., 1996; Lennykh, Valizer, 1999):

(1) Нижняя «субконтинентальная» эклогит-голубосланцевая серия пород подверглась воздействию высокобарного (HP-UHP) метаморфизма и более позднему повторному метаморфизму при низком давлении глаукофансланцевой и зеленосланцевой фаций.

(2) Верхняя единица состоит из пород океанической коры, включает в себя основные метаофиолиты и связанные с ними графитовые кристаллические сланцы, метаграуваки, с телами и линзами серпентинитов, мраморов и метабазальтовых пород. Породы верхней единицы были подвергнуты голубосланцевому, а затем зеленосланцевому метаморфизму.

(3) Между ними промежуточная Юмагузинская единица - метасадочные породы (в основном кварциты и слюдистые сланцы, без эклогитов) подверглись лишь перекристаллизации в условиях голубосланцевой фации (промежуточный уровень метаморфизма).

Эклогиты приурочены в основном к нижней серии пород, которая состоит из мафических глаукофановых и полевошпат-слюдистых сланцев, кварцитов и содержит многочисленные линзы,

будины и прослои эклогитов, Grt-Px и Ol-Enst пород. Возраст протолита - докембрийский, самые древние датировки более 2 млрд. лет. (Вализер и др., 2011). Максимальные параметры эклогитового метаморфизма соответствуют HP-UHP условиям, в области устойчивости коэсита и алмаза. Последние термобарометрические расчеты, выполненные для жадеитовых эклогитов, показывают начальные параметры их образования при $T > 700$ °C и $P > 4,4$ ГПа; параметры регрессивной стадии при $T > 633-740$ °C и $P > 3,1-3,4$ ГПа и условия второй волны прогрессивного метаморфизма при $T > 450-550$ °C и $P > 1,1-2,2$ ГПа. Последующие ретроградные изменения проходили в условиях фации голубых сланцев ($T \sim 450-700$ °C, $P \sim 1.2-1.7$ ГПа) и зеленосланцевой ($T \sim 380-470$ °C, $P \sim 0.7-1.3$ ГПа) фации. Возраст основного этапа метаморфизма оценивается как раннепалеозойский - $533 \pm 4,6$ млн. лет (Вализер и др. 2013, 2015).

Для детального изучения эклогитов Максютковского комплекса были выбраны наиболее изученные и информативные участки в его южной части от дер. Шубино на юге до дер. Караяново на севере. Результаты Р-Т расчетов Grt+Cpx±Pl+Qz равновесия, выполненные на основе микрозондовых данных, представлены в виде трендов изменения температуры при кристаллизации зональных зерен граната (от центра к краю) в равновесии с клинопироксеном.

Максимально высокий уровень проградного метаморфизма для эклогитов Максютковского комплекса по петрологическим данным и по данным Grt-Cpx термометрии достигал **на участке д. Шубино**: $800-900$ °C и $P = 3,5$ ГПа. Ретроградная ветвь этого этапа в том же районе охватывает интервал температур $910-730$ °C при $P = 3,5$ ГПа. Интервалы обеих трендов практически совпадают, и подтверждают данные Вализера и др. (2015) по жадеитовым эклогитам участка Караяново. В других образцах района Шубино зарегистрировано еще два этапа повторного прогрессивного метаморфизма в интервалах $540-720$ °C и от $410-630$ °C. Включения плагиоклаза в центре идиоморфных зерен граната фиксирует давление начала его кристаллизации - 1.19 ГПа.

Участки Федосеевка и Антинган к северу от села Шубино характеризуются постепенным снижением Р-Т условий как для проградной, так и для ретроградной стадий. Прогрессивные тренды, где нет Pl, показывает максимальные параметры – до 790 °C, наподобие Шубинских эклогитов. В низкотемпературных Pl-содержащих образцах зафиксированы тренды более низких порядков, вплоть до уровня зеленосланцевой фации: $384-453$ °C при $P = 1.0-1.2$ ГПа. Иногда в одном образце можно наблюдать зерна граната с прямой и обратной зональностью, что свидетельствует, с одной стороны, о периодичности (цикличности) процесса его кристаллизации, с другой – о его незавершенности в равновесных условиях. **На участке Антинган** зафиксированы близкие к Федосеевке Р-Т условия образования эклогитов. Слабо измененные эклогиты Антингана не содержат плагиоклаза или признаков сильного диафореза. Grt-Cpx равновесие регистрирует прогрессивные тренды с диапазоном температур от $427-469$ до $570-657$ °C при $P \sim 1,5$ ГПа.

Участок д. Караяново в силу своей доступности и популярности изучен наиболее детально. Эклогиты этого района подвергались неоднократно воздействию прогрессивного и регрессивного метаморфизма, и параметры их образования охватывают широкий температурный интервал: от $310-400$ до $780-900$ °C. Совсем недавно в этом районе Вализером с соавторами (Вализер и др., 2015) были изучены жадеитовые эклогиты, находящиеся в контакте с ультрамафитовыми (Ol-Enst) UHP породами, начальные условия образования которых приведены выше. Специальные исследования эклогитов разного структурного положения и степени вторичных изменений, проведенные в этом районе, показали, что наиболее свежие образцы из будин эклогитов подтверждают максимальные Р-Т параметры. Они соответствуют пику эклогитового метаморфизма: от $680-700$ °C, до $800-900$ °C при $P \sim 3.5$ ГПа - 1й уровень прогрессивного метаморфизма участка Шубино, (Табл.1). В крупных будинах порфиробластические зерна граната обычно имеет стабильную прогрессивную зональность, демонстрируя в равновесии с пироксеном проградные тренды разного уровня. При этом, состав пироксена меняется незначительно, как, в пределах одного образца – $X_{\text{Jd}} = 0.299-0.345$, так и по участку в целом - $X_{\text{Jd}} = 0.22-0.38$. В равновесии с зональным гранатом гомогенные зерна Cpx фиксируют прогрессивные тренды $T = 490-640$ °C и более высокого уровня (до 900 °C) при $P \sim 3.5$ ГПа. Расчеты по программе PERPLE_X, выполненные для этих эклогитов, показывают близкие параметры по температуре, но более низкие значения давления: $T = 650-675$ °C и $P \sim 2.4-2.6$ ГПа.

Образцы из эклогитовых прослоев во вмещающих гранат-слюдистых, Grt-Cpx и Grt-Gln-слюдистых породах показывают близкие, но переменные значения температур Grt-Cpx равновесия. Крупные зерна Grt сохраняют прогрессивную зональность ($620 \rightarrow 770$ °C). На границе с вмещающей породой (Grt+Cpx+Gln+Mu+Qz) наблюдается общая тенденция снижения температур Grt-Cpx равновесия, и в гранате проявляется обратная зональность с параметрами

690→547 °С. В матрице кристаллического сланца мелкие идиоморфные кристаллы граната фиксируют относительно низкие температуры, иногда слабую прогрессивную зональность: 490→560 °С. Присутствие прогрессивной и регрессивной зональности в одном образце, а также зерен с разным уровнем температурного градиента говорит о цикличности процесса формирования комплекса в квазиравновесных условиях. В результате образуются зональные гранаты с несколькими зонами роста. В одних образцах центральная часть зонального зерна имеет регрессивный характер с параметрами кристаллизации 694 °С/1.6 ГПа → 613 °С/1.4 ГПа, а внешняя новообразованная зона образовалась в условиях роста температуры: 629 → 658 °С при $P \sim 1.44 \rightarrow 1.46$ ГПа. В других образцах параметры Grt-Cpx равновесия во внутренней (570 → 750 °С), и во внешней (690 → 790 °С) зонах образуют единый тренд, соответствующий пику эклогитового метаморфизма. Присутствие кислого плагиоклаза в центре зерен граната показывает, что давление в момент начала его кристаллизации было невысоким, а завершение этого процесса происходило уже на более высоком уровне.

Участок Ивановка представлен в основном измененными эклогитами в условиях фации голубых сланцев и зеленосланцевой фации. Это диафторированные образцы с плагиоклазом и инверсионной зональностью граната. Присутствие плагиоклаза позволяет рассчитать давление завершающей стадии метаморфизма – от 0,7 до 1,4 ГПа в температурном интервале 410-680 °С на прогрессивном этапе и при 680-430 °С – на регрессивном. Разнонаправленные тренды хорошо стыкуются между собой и часто присутствуют в одном образце. Крупные разрушенные зерна граната имеют, как правило, регрессивную зональность в интервале температур 670→430 °С. Чем крупнее зерно, тем выше температура Grt-Cpx равновесия в его центральной части. Более мелкие относительно идиоморфные кристаллы граната насыщены включениями клинопироксена и фиксируют противоположный тренд в том же интервале параметров: 420→680 °С и $P=1.2-1.4$ ГПа.

Некоторые выводы и рассуждения. Гранат в эклогитах Максютковского комплекса практически всегда зональный, в то время как состав клинопироксена меняется незначительно $X_{\text{Id}} \sim 22-40$ мол. %, как в пределах одного образца, так и в целом по комплексу. Плагиоклаз, используемый для оценки давления в парагенезисе Grt+Cpx±Pl+Qz, по составу близок к альбиту $X_{\text{Ab}} \sim 0.9-1.0$, скорее всего, метасоматический. По этой причине состав минералов в этом парагенезисе отражает параметры (T_{max} , P_{min}) лишь последних стадий эволюции комплекса. Прогрессивные и регрессивные тренды Grt-Cpx равновесия часто присутствуют в одном образце, иногда разного температурного уровня, фиксируя несколько этапов кристаллизации граната и метаморфической эволюции породы. Все это говорит о незавершенности процессов кристаллизации сосуществующих фаз в процессе эволюции физико-химических условий метаморфизма и о наличии некоего мозаичного равновесия в породе. Иногда проградные и ретроградные тренды в совокупности образуют «согласованные» пары, характеризующие (?) отдельные этапы (циклы) метаморфизма в истории развития комплекса.

По крайней мере, четыре пары прогрессивных (Пр.) и регрессивных (Регр.) трендов выделяются на основе полученных данных (Таблица 1).

(1). Максимально высокий уровень проградного метаморфизма для эклогитов участков Шубино и Караяново: T до 800-900°С при $P = 3,5$ ГПа. Ретроградная ветвь этого этапа в районе Шубино охватывает интервал температур 910-730°С при $P = 3,5$ ГПа;

(2). Второй этап прогрессивного минералообразования отмечается в образцах района Караяново в широком диапазоне $T=500-790$ °С при $P \sim 3,5$ ГПа. Ранее в районе Караяново в жадеитовых эклогитах были получены близкие параметры 633-740°С при $P=3.1-3.4$ ГПа [Вализер и др., 2013, 2015]. В диафторированных (Pl-содержащих) эклогитах второго этапа гранат еще сохраняет свою прогрессивную зональность, которая показывает достаточно высокую температуру в интервале: от 540-550 до 700-750 °С при $P=1.1-1.4$ ГПа. Ретроградные тренды второй группы пород рассчитаны на основе состава фаз Pl-содержащих пород в интервале: $T=750-610$ °С и $P \sim 1.6-1.4$ ГПа. Однако расчетные значения давления могут быть занижены из-за, возможно, неточного использования состава вторичного (?) плагиоклаза.

(3). Третья сопряженная пара проградного ($T=410-680$ °С при $P=1.2-1.5$ ГПа) и ретроградного ($T=680-430$ °С при $P=1,0-1,3$ ГПа) метаморфизма широко проявляется в эклогитах практически всех участков комплекса.

(4). Следы четвертой пары прогрессивного ($T=310-515$ °С при $P=0,9-1,1$ ГПа) и регрессивного ($T=545-310$ °С при $P=0,6-1,0$ ГПа) этапов развития Максютовских эклогитов проявлены в низкотемпературных образцах из района Федосеевки и Караяново. Они описывают условия конечного этапа метаморфической эволюции комплекса на уровне зеленосланцевой фации.

Таблица 1. Этапы (циклы) развития метаморфизма Максютковского комплекса

Этап	Шубино	Федосеевка	Антинган	Караяново	Ивановка	Суммарные Т/Р тренды	Вализер и др., 2015
(1)	1 Пр. 800-900			1 Пр. 460-910		>800/3.5	>700/>4.4
	1 Перп. 910-730					910-730/3.5	533±4.6 Ma
(2)		2а Пр. 640-790		2а Пр. 550-790		550-790/3.5	
	2б Пр. 540-720			2б Пр. 500-750		500-750/2.5	392-485 Ma
				2 Перп. 740-610		740-610/2.5-1.4	740-630/3.4-3.1
(3)		2с Пр. 560-680		2с Пр. 560-690		560-690/1.1-1.5	
		3а Пр. 470-630	3а Пр. 470-660	3а Пр. 470-640	3а Пр. 460-680	460-680/0.7-1.3	
		3 Перп. 690-450		3 Перп. 690-550	3 Перп. 690-430	690-430/1.3-1.0	360-465 Ma
	3б Пр. 410-630		3б Пр. 430-570		3б Пр. 420-620	410-630/1.1-1.3	450-550/1.1-2.2
(4)		4 Пр. 380-450		4th Пр. 310-515		310-515/1.0-1.2	320-335 Ma
		4 Перп. 540-310				540-310/1.2-1.0	300-420/0.8-1.2

Не смотря на обилие изотопных датировок пород Максютковского комплекса (разными методами и по разным минералам) найти четкую связь выявленных температурных ступеней развития комплекса с возрастной шкалой его развития пока не удается. Условно здесь показаны последние данные Вализера с соавторами (Вализер, и др., 2015).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Фулбрайта Института Международного образования (исследовательский грант 2011 г, малый грант 2015 г)

Литература

- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2011) Ультравысокобарическая ассоциация в ультрамафитах Максютковского комплекса (Южный Урал): Докл. АН т.441, № 4, с. 1-4
- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2013) Жадеит-гроссуляровый эклогит Максютковского комплекса, Южный Урал: Литосфера, т.4, с. 50-61.
- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2015) UHPM эклогит Максютковского комплекса (Южный Урал): Докл. РАН, т.461, № 3, с.316-321.
- Перчук А.Л. (1992) Новый вариант омфациит-альбит-кварцевого геобарометра с учетом структурных состояний омфациита и альбита. Докл. АН СССР. 324: 1286-1189.
- Bostick, B., et al. (2003) Positive identification of microdiamond from the Maksyutov Complex, south Urals, Russia. // American Mineralogist v. 88, p. 1709-1717.
- Chesnokov B. V. and Popov V. A. (1965) Increasing Volume of Quartz Grains in the Eclogites of Southern Urals. // Dokl. Akad. Nauk SSSR V. 162 (4), p. 909-910.
- Dobretsov, N. L., and Dobretsova, L. V. (1988) New mineralogical data on the Maksyutovo eclogite-glaucophane schist complex, southern Urals. // Doklady Akademii Nauk SSSR, v. 300, p. 111-116.
- Leech M. L. and Ernst W. G. (1998) Graphite Pseudomorphs After Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Study of Graphite Cuboids from the Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia.//Geochim. Cosmochim. Acta 62, 2143-2154.
- Leech, M. L., and Ernst, W. G. (2000) Petrotectonic evolution of the high- to ultrahigh-pressure Maksyutov Complex, Karayanova area, south Ural Mountains, Russia: structural and oxygen isotopic constraints. // Lithos, v. 52, p. 235-252.
- Powell, R., 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/ geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene Geothermometer revisited. J. Metamorph. Geol. 3, 231-243.

УДК 549.621.95

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ГРАНАТА В СИСТЕМЕ СЕРПЕНТИН-ХРОМИТ-СаО. Чепуров А.А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (achepurov@igm.nsc.ru)

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM-RICH CHROMIUM GARNET IN THE SYSTEM SERPENTINE-CHROMITE-CaO. Chepurov A.A.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (achepurov@igm.nsc.ru)

Abstract. Garnets containing a high amount of chromium and calcium are some of the rarest varieties of this mineral found in natural peridotites and inclusions in diamonds. The experimental modeling of crystallization conditions of calcium-rich chromium garnets in the system serpentine – chromite – Ca-Cr-bearing water fluid at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 °C has been carried out. The newly formed garnet is characterized by a high content of CaO and Cr₂O₃. The chemical composition of the garnets is close to uvarovite-pyrope varieties of the relatively rare paragenesis of garnet wehrlites.

Keywords: хромистый гранат, серпентин, хромит, эксперимент, высокое давление

Гранаты с высоким содержанием хрома (>6 вес.%) и кальция (>8 вес.%) крайне редко встречаются в перидотитах, кимберлитах и включениях в алмазе. Первая достоверная находка граната такого состава во включении в алмазе дала возможность выделить верлитовый алмазосодержащий парагенезис (Соболев и др., 1970). Образование таких гранатов связывают с мантийным метасоматозом в процессах так называемой верлитизации перидотитов. Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены в работах (Harte et. al., 1987; Pearson et. al., 1995; Agashev et. al., 2013;). Кристаллизация хромистых гранатов в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Известно, что наряду с температурой и давлением, летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации различных магм в условиях верхней мантии (Litasov et al., 2013). Целью представленной работы было экспериментальное исследование образования верлитового парагенезиса, включающего высококальциевые хромистые гранаты, в системе ультраосновного состава при взаимодействии природного серпентина, хромита и кальций-содержащего водного флюида.

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). Ячейки высокого давления кубической формы изготовлены из смеси на основе ZrO₂ (ХЧ). Схема ячейки перед опытом показана на Рис. 1. Параметры опытов: давление 5 ГПа, температура 1300°C, длительность 25 часов. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной ±0.2 ГПа и ±25°C, соответственно. Нагревание образцов производили путем плавного повышения температуры в ячейке, а охлаждение образцов осуществляли закалкой. Методические особенности и детали приведены в работе (Чепуров и др., 2012).

Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита) и хромита. Природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна (Россия) имел следующий состав (вес. %): SiO₂ — 41.53; TiO₂ — 0.02; Al₂O₃ — 0.95; FeO — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na₂O — 0.30; K₂O — 0.02; P₂O₅ — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Серпентин для экспериментов был подготовлен в виде тонкозернистого порошка с размером зерен около 5 мкм. Серпентин в качестве модельной среды был выбран из следующих соображений. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является

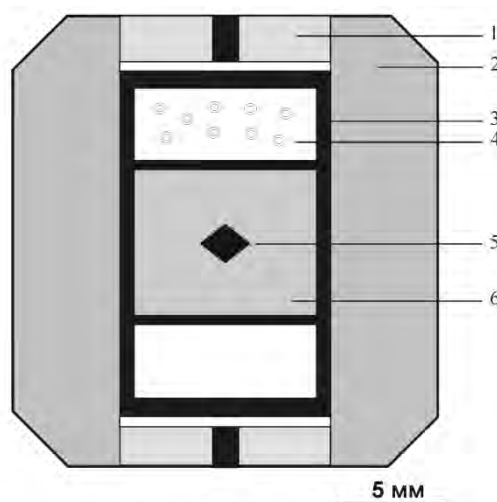


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:
1 – торцевая шайба с электрическим контактом;
2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель;
4 – шайба из смеси ZrO₂ и CaO; 5 – хромит;
6 – серпентин.

серпентинизация. Серпентинит – типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение $Mg/(Mg+Fe)$, для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих Р-Т условиях в гарцбургит – дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец представлял собой модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве. В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1-2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Состав хромита (вес.%): SiO_2 — 0; TiO_2 — 0.67; Al_2O_3 — 6.10; Cr_2O_3 — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29.

Исходный образец опрессовывали в виде цилиндра антигорита с расположенными в центральной части зернами хромита. Образец устанавливался непосредственно в нагреватель и изолировали по торцам графитовыми дисками. Источником кальция служил реактив CaO (ХЧ), добавленный к диоксиду циркония в весовой пропорции 1:19. Из смеси изготовили шайбу, которую установили сверху над образцом серпентина, таким образом, моделируя сторонний источник кальция в системе. Используемая нами открытая схема сборки позволяла водному флюиду, образовавшемуся за счет дегидратации антигорита, взаимодействовать с веществом находящимся в близости к образцу серпентина во время опытов. Ранее было показано, что при Р-Т параметрах наших экспериментов водный флюид участвует в химических реакциях лишь как транспортер компонентов, не приводя к образованию водосодержащих фаз (Чепуров и др., 2012). Составы новообразованных фаз после экспериментов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

После экспериментов в образце диагностировали ассоциацию минералов: оливин+клинопироксен+гранат+шпинель. Оливин занимал большую часть объема образцов. Оливин характеризуется высокой магнезиальностью, и содержит около 3 вес.% FeO . Клинопироксен является диопсидом с содержанием CaO порядка 23 вес.%. Состав шпинели отвечает высокохромистой разновидности (54–60 вес.% Cr_2O_3 ; 14–26 вес.% FeO). Новообразованные зерна граната наблюдали во всем объеме образца. Гранат характеризуется насыщенным зеленым цветом. Для граната характерно высокое содержание Cr_2O_3 и CaO (16–20

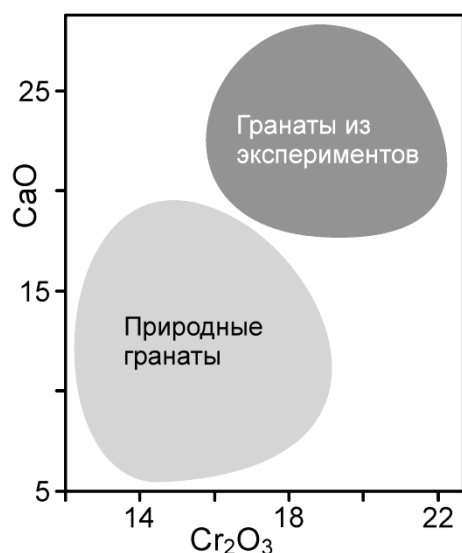
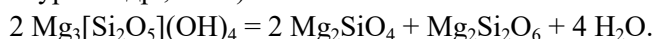


Рис. 2. Соотношение CaO и Cr_2O_3 (вес.%) в гранатах ультраосновной ассоциации и наши экспериментальные данные.

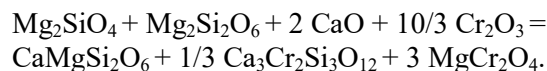
вес.% и 19–25 вес.%, соответственно). На Рис. 2 в координатах Cr_2O_3 - CaO показаны поля составов новообразованных гранатов из данной работы и природных гранатов из кимберлитовых трубок Якутии (Sobolev et al., 1973). Из рисунка видно, что поля составов гранатов из наших экспериментов и природных разновидностей близки.

Проведенные эксперименты наглядно продемонстрировали роль водного флюида как транспортера петрогенных компонентов, в частности кальция и хрома, при метасоматическом преобразовании образцов модельных перидотитов. В начале экспериментов при температуре 700°C начиналась дегидратация серпентина с образованием оливина, ортопироксена и водного флюида по реакции (Чепуров и др., 2010):



Усредненная скорость миграции флюида, обусловленная просачиванием в интерстициях между минеральными зернами, составляет ~1.5 мм/час (Чепуров и др., 2015). В течение опытов флюид, по

всей видимости, распространяется на всю рабочую зону нагревателя, при этом, захватывая петрогенные компоненты, в том числе и CaO , расположенный в сторонней шайбе. Далее флюид переносил захваченные им компоненты и реагировал с продуктами дегидратации серпентина. В результате кристаллизовался высококальциевый хромистый гранат, клинопироксен и хромшпинель согласно схеме:



Химический состав диопсида близок типичным клинопироксенам, характерным для включений в природных алмазах, а новообразованный гранат по составу близок к известным анализам включений высококальциевых хромистых гранатов из включений в алмазах.

Образование уваровитовых гранатов ультраосновной ассоциации, судя по результатам экспериментов, можно связывать с мантийным метасоматозом при участии водного флюида. В результате взаимодействия хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом, транспортирующим даже сравнительно небольшое количество кальция, возникают породы, состоящие из высокомагнезиального оливина, диопсидового клинопироксена, высококальциевого хромистого граната и хром-шпинели. При этом, обсуждаемые реакции должны происходить в системе, обогащенной по Cr_2O_3 и значительно обедненной по Al_2O_3 . Только в этом случае хромит сможет преобразоваться в уваровит, а не в пироп. Ввиду того, что в природных условиях метасоматический флюид, в большинстве случаев, вероятнее всего содержит Al_2O_3 , образование уваровитовых гранатов в мантийных ультраосновных породах является достаточно ограниченным явлением, а находки таких образцов редки.

Благодарности

Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН в рамках проекта № 0330-2016-0012. Исследования фаз были проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Литература

- Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин-гранат-хромдиопсид из якутского алмаза. ДАН СССР, 1970, 192, № 6, 1349-1352.
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Тычков Н.С., Кулаков И.Ю. Экспериментальная оценка реальности просачивания (миграции) летучих компонентов ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) в породах мантийного клина. ДАН. 2015, 464, № 1, 100-104.
- Чепуров А. И., Томиленко А. А., Жимулёв Е. И., Сонин В. М., Чепуров А. А., Ковязин С. В., Тимина Т. Ю., Сурков Н. В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких Р-Т параметрах в процессе разложения антигорита. Геология и геофизика, 2012, 53, № 3, 305-320.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита. ДАН, 2010, 434, № 3, 391-394.
- Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. Lithos, 2013, 160-161, 201-215.
- Harte B., Winterburn P.A. & Gurney J.J. // Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In: Menzies M.A. & Hawkesworth C.J. (eds.). Mantle metasomatism. London: Academic Press, 1987, pp. 145-220.
- Litasov, K.D., Shatskiy, A., Ohtani, E., 2013. Earth's mantle melting in the presence of C-O-H-bearing fluid. In: "Physics and Chemistry of the Deep Earth", editor S. Karato, Wiley, New York, pp. 38-65.
- Pearson D., Shirey S., Carlson R., Boyd F.R., Pokhilenko N., Shimizu N. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, 959-977.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1973, 40, №1, 39-52.
- Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 1995, 268, № 5212, 858-861.

УДК 549.5

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ СВЯЗУЮЩЕЙ МАССЫ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД КИМОЗЕРА (КАРЕЛИЯ). Азарова Н.С., Бовкун А.В.*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (nadiya-azarova@mail.ru)***TYPOMORPHIC FEATURES OF OXIDE MINERALS FROM THE GROUNDMASS OF KIMBERLITE ROCKS OF KIMOZERO (KARELIA). Azarova N.S., Bovkun A.V.***M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (nadiya-azarova@mail.ru)*

Abstract. The results of the survey are reported of quantitative relations, phase and chemical composition of oxide minerals of kimberlite genesis proper from the groundmass of kimberlite rock of Kimozero pipe (Karelia). A typical feature of the composition of microcrystals chromite from Kimozero kimberlites is the extremely low content of magnesium. This feature distinguishes it from chromespinels from the kimberlite genesis itself from the groundmass of Russian and abroad kimberlites, usually containing from 5 to 15 wt. % MgO.

Keywords: Kimozero pipe, kimberlite, groundmass, oxide minerals, ilmenite, spinel

Палеопротерозойские кимберлиты Кимозера, располагающиеся в пределах Карельского кратона, являются одними из наиболее древних коренных алмазоносных пород мира. Возраст их образования соответствует 1986 ± 4 млн. лет (U-Pb датировка мантийных цирконов методом TIMS) (Самсонов и др., 2009). Кимберлиты содержат кристаллы алмаза крупнее 1 мм (Ushkov et al., 1999), но промышленная значимость этих пород до сих пор не ясна.

Кимозерское проявление представлено уплощенной удлиненой (~ 2 км) залежью и серией крутопадающих трубообразных тел, сложенных кимберлитовыми брекчиями, туфами, массивными кимберлитами как минимум двух фаз внедрения (Ушков, 2001; Путинцева, 2002; Путинцева и др., 2009; Устинов и др., 2009). Кимберлиты внедрились в габбро-долериты раннего протерозоя и шунгитоносные терригенные породы людиковия (Онежская палеопротерозойская структура, 2011), слагают в них апофизы, содержат массу их ксенолитов и скиалитов.

Исследованы петрографические особенности, химический и фазовый составы оксидных минералов в нескольких образцах метаморфизованных мелкопорфировых массивных кимберлитов и кимберлитовой брекчии Кимозера, различающихся по содержанию слюды, карбоната и рудных минералов (Рис. 1). Порфировые включения в изученных породах представлены псевдоморфозами серпентина по оливину размером до 4 мм, а также крупными (до 3 мм) зернами алюмомagneзиохромита, Mn-ильменита и амфибола. В связующей массе кимберлитов Кимозера обильны хлорит, серпентин и карбонаты, в малом количестве присутствуют оксидные минералы, апатит, бадделейт, пентландит, монацит и циркон. Кимберлитовая брекчия отличается от других изученных образцов низким содержанием рудных минералов и широкой распространённостью псевдоморфоз рутила и сфена по ильмениту и вторичных оксидов железа.

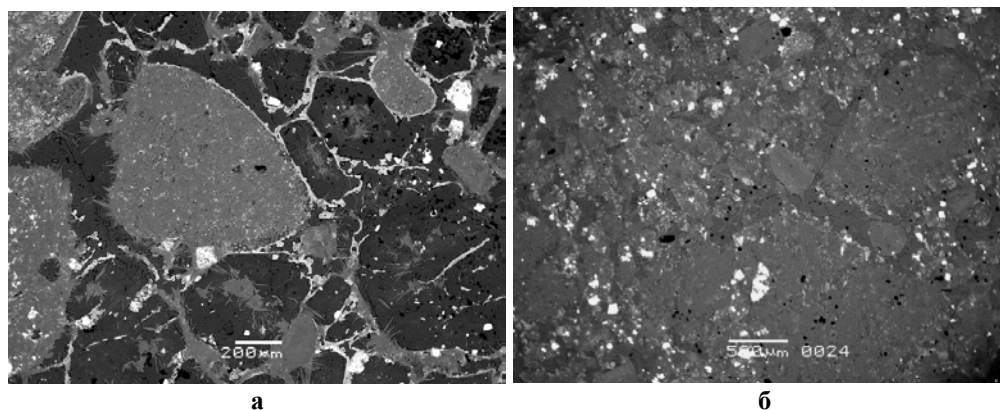
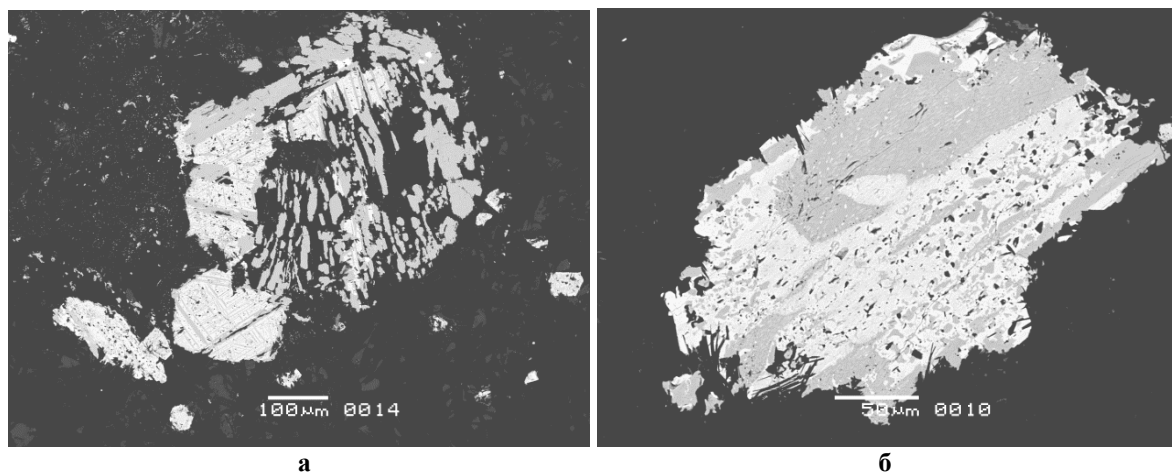


Рис. 1. Общий вид метаморфизованных мелкопорфировых массивных кимберлитов Кимозера. Изображения в отражённых электронах

Оксидные минералы в изученных породах представлены крупными (до 3 мм) зёрнами Мп-ильменита (Рис. 2), алюмомагнезио- и магнезиохромита, а также мелкими (<100 мкм) выделениями Мп-ильменита, хромшпинелидов, титаномагнетита и магнетита.

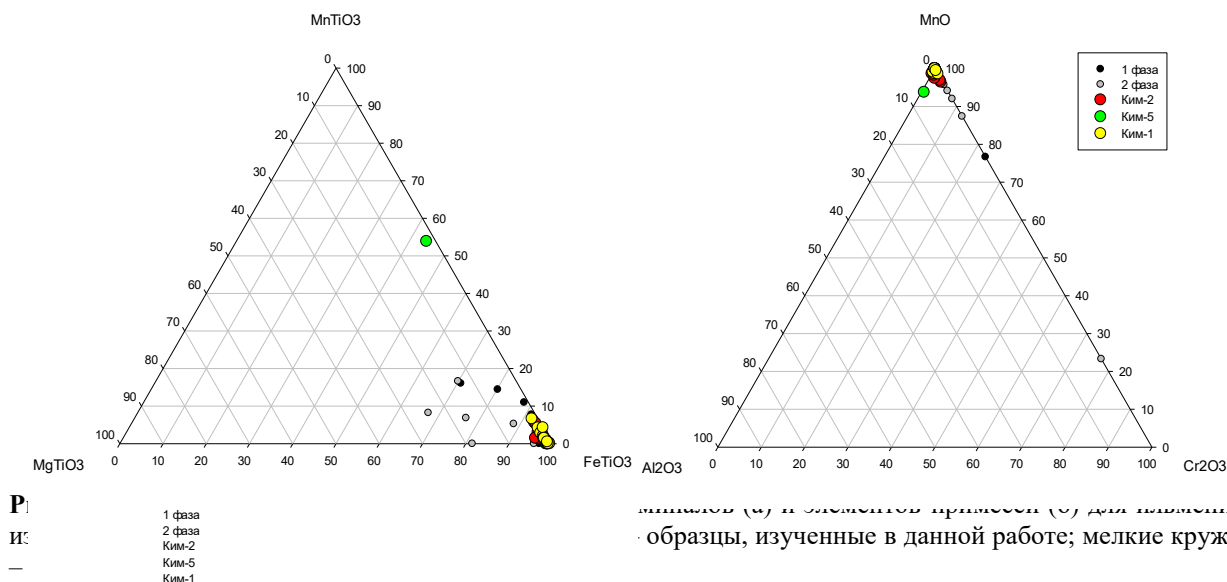
Среди оксидных минералов наиболее распространён Мп-ильменит, а в образце кимберлита, обогащённого карбонатом – шпинелиды. В породах содержащих амфиболы практически отсутствует ильменит, оксидные минералы представлены хромшпинелидами и продуктами изменения ильменита (рутилом и сфеном). Зерна Мп-ильменита (до 4,8 мас.% МпО) в отдельных случаях мелкие зерна обогащены Nb_2O_5 (до 9 мас.%), часто ассоциируют с монацитом и обычно содержат тонкие структуры распада, представленные магнетитом. Состав крупных вкрапленников (до 0,6 мм) ильменита с хорошо выраженными структурами распада и мелких (до 60 мкм) зерен в связующей массе пород сходен. В образце кимберлитовой брекчии (обр. Ким-3) выделения ильменита почти полностью замещены рутилом и сфеном.



а

б

Рис. 2. Зёрна ильменитов со структурами распада в кимберлитовых породах Кимозера. Изображения в отражённых электронах.



Р1

И2

—

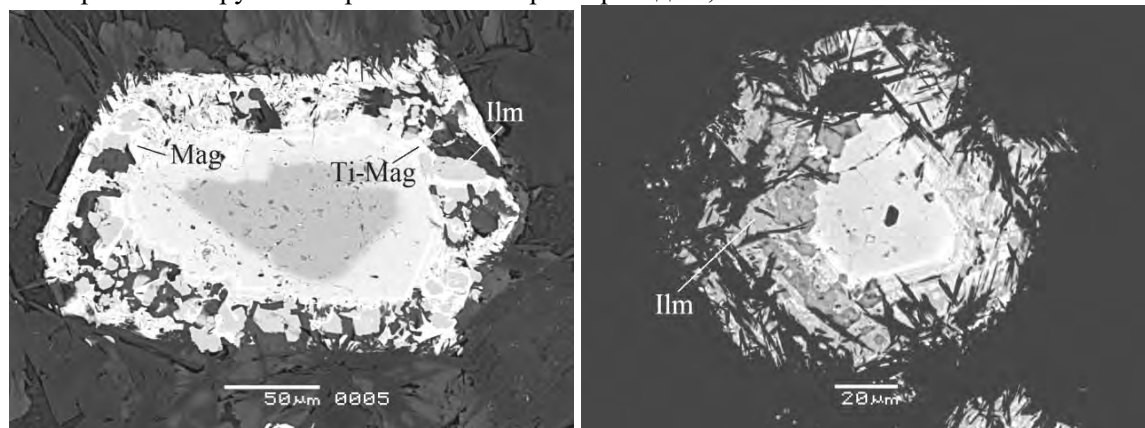
1 фаза
2 фаза
Ким-2
Ким-5
Ким-1

ильменитов (а) и элементов примеси (б) для ильменитов образцы, изученные в данной работе; мелкие кружки

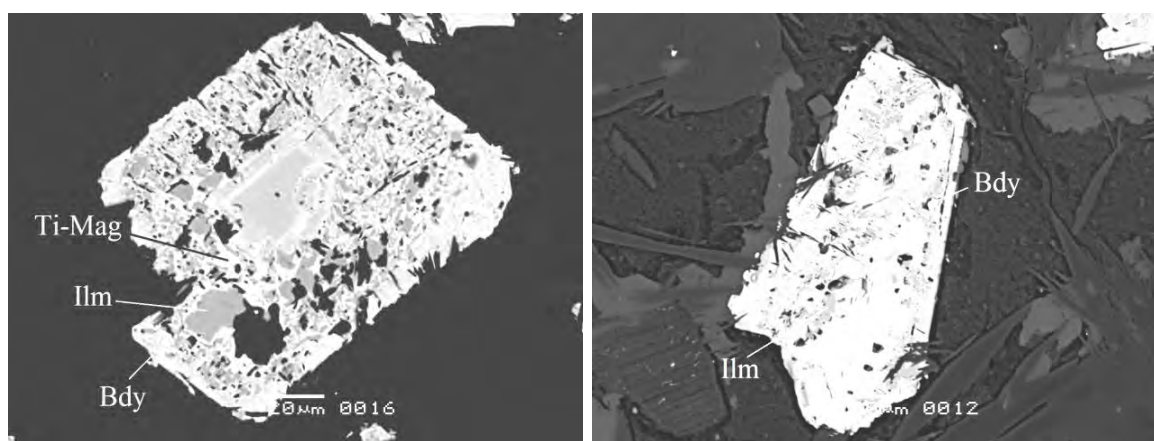
Микрокристаллические хромшпинелиды представлены идиоморфными зональными зёрнами размером до 60 мкм, центры которых сложены Тi-содержащим хромитом (до 51,6 мас.% Cr_2O_3 ; 1,4-5,6 мас.% TiO_2) с содержанием MgO до 0,8 мас.%, переменным количеством Al_2O_3 (до 11 мас.%) и постоянной примесью MnO (до 1,7 мас.%) и ZnO (до 3 мас.%). К краю зерен содержания Cr , Al и Ti уменьшаются, а количество Fe^{3+} увеличивается. Зерна такого хромита обычно окружены широкими (до 40 мкм) каймами, состоящими из мелкозернистого агрегата Мп-ильменита, магнетита и/или Тi-магнетита с включениями бадделита и сульфидных минералов. Кроме того, описанный выше хромит образует каймы вокруг округлых вкрапленников магнезиохромита и алюмомагнезиохромита (до 14,5 мас.% MgO и 61 мас.% Cr_2O_3), имеющих,

вероятно, ксеногенное происхождение. Последние иногда встречаются в виде мелких реликтов внутри зёрен Тi-содержащего хромита бедного магнием. Состав вкрапленников и реликтов магнезиохромита и алюмомагнезиохромита сходен с составом шпинелидов из алмазоносных перцолитов.

Встречаются крупные зёрна магнетита размером до 0,5 мм.



а б



в г

Рис. 4. Хромшпинелиды с магнетит-ильменитовыми каймами (а-в) и зерно магнетита с включением бадделита и ильменита (г) в связующей массе кимберлита трубки Кимозеро. Изображения в отражённых электронах.

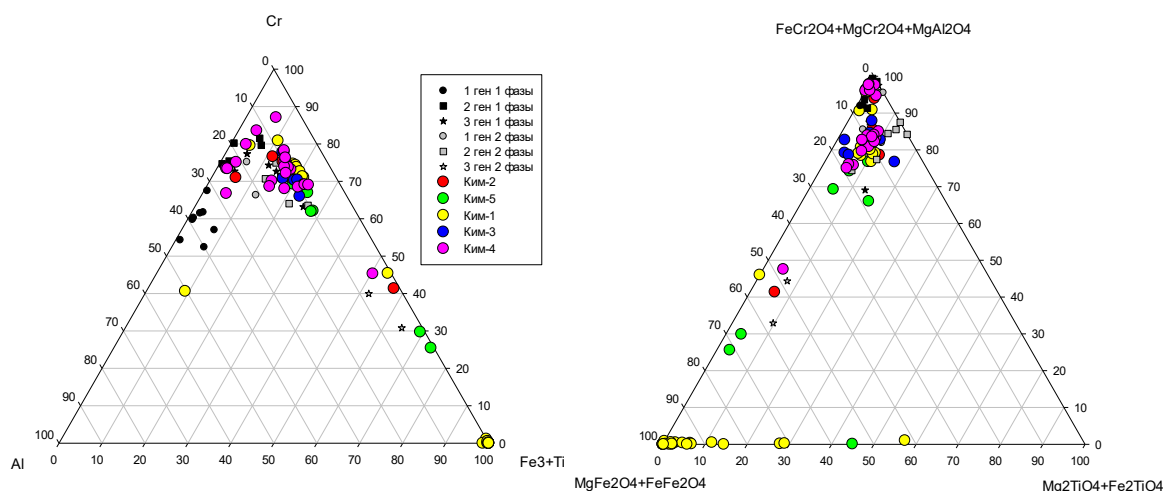


Рис. 5. Диаграммы составов в координатах основных элементов (а) и миналах (б) для шпинелидов из связующей массы кимберлитовых пород Кимозера (крупные кружки – образцы, изученные в данной работе; мелкие кружки – данные Путинцевой и Спиридонова (2017)).

Выводы

Крайне низкое содержание MgO – яркая типоморфная особенность состава микрокристаллического хромита кимберлитов Кимозера, резко отличающая его от хромшпинелидов собственно кимберлитового генезиса из связующей массы кимберлитов России и зарубежья, обычно содержащих от 5 до 15 мас.% MgO. Кроме того, для хромшпинелидов из кимберлитов Кимозера характерны примеси MnO и ZnO. Высокое содержание MnO (1,8- 4,8 мас.%) свойственно и ильмениту этих пород.

Литература

- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия) //Ред. Л.В. Глушанин, А.И. Голубев, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Карел. НЦ РАН.2011. 431с.
- Путинцева Е.В. Геодинамическая обстановка формирования щелочных комплексов Карело-Кольского региона и особенности их металлогении: новая трактовка с позиции мантийных плюмов. В кн.: Мантийные плюмы и металлогения. Петрозаводск-Москва. 2002. С. 183-188.
- Путинцева Е.В., Спиридонов Э.М. Древнейшие в России алмазоносные кимберлиты и метакимберлиты Кимозера, Карелия // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2017. В печати.
- Путинцева Е.В., Житникова И.А., Полякова Е.И. и др. Оценка перспектив алмазоносности Карелии //Минерагения докембрия. Петрозаводск. 2009. С. 203-205
- Самсонов А.В., Ларионова Ю.О., Сальникова Е.Б. и др. Изотопная геохимия и геохронология палеопротерозойских кимберлитов Кимозерского проявления (Карелия). Вкн.: Мат. IV Росс. Конф. изотоп. геохронол. СПб. 2009. С.158-161.
- Устинов В.Н., Загайный А.К., Смит К.Б., Ушков В.В. Раннепротерозойские алмазоносные кимберлиты Карелии и особенности их формирования // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 9. С. 963-977.
- Ушков В.В. Кимозерское проявление алмазоносных кимберлитов в Онежской структуре // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2001. № 3. С. 94—98.
- Ushkov, V.V.; Ustinov, V.N.; Smith, C.B.; Bulanova, G.P.; Lukyanova, L.I.; Wiggers de Vries, D.; Pearson, D.G. Kimozero, Karelia; a diamondiferous Palaeoproterozoic metamorphosed volcanoclastic kimberlite /9IKC-A-00199.

УДК 550.4.02

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОАМПУЛЬНОЙ МЕТОДИКИ С ПЕРИДОТИТОВОЙ АМПУЛОЙ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ФЛЮИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ ПРИ ДОКРИТИЧЕСКИХ И НАДКРИТИЧЕСКИХ P - T . Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF MELTING OF FLUID-CONTAINING UPPER MANTLE AT SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL P - T CONDITIONS WITH THE USE OF MULTI-AMPOULE METHODOLOGY WITH PERIDOTITE AMPOULE. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

Abstract. The existence of critical relationships between silicate melts and aqueous fluid at high P - T is a feature of fluid-containing silicate systems. Platinum and peridotite ampoules, basalt and fluid are proposed to be used to fix the transition from subcritical to supercritical state. Features of the texture and phase composition of quenching samples are an indicator of such a transition. At subcritical P - T inter-grain silicate glass cemented peridotite ampoule and fills its internal part. The absence of intergranular melt in supercritical P - T leads to destruction of peridotite ampoule consisting of relict minerals, quenching products of supercritical fluid melt and reaction phases formed during the interaction of supercritical fluid melt with relict minerals. The complete disintegration of the quench sample, wholly consisting of quenching products of the supercritical fluid melt, is observed at P - T at the second critical endpoint.

Keywords: experiment, melting relations, melts, mantle, fluid, critical relations

Особенностью флюид-содержащих силикатных систем является существование критических соотношений между силикатными расплавами и водным флюидом, обусловленных высокой их взаимной растворимостью. При сверхкритических давлениях (P_k) и температурах (T_k) наблюдается полная смешимость между расплавом и флюидом, а во второй конечной критической точке ($2P_kT_k$) при равенстве P - T солидуса силиката, P_k и T_k 2-х фазного равновесия расплав-флюид – полная смешимость между ликвидусными фазами, расплавом и флюидом, что затрудняет определение солидуса. В большинстве экспериментальных работах использовались «дистанционные» методы исследования, без анализа вещества, в которых переход из докритического в надкритическое состояние фиксировался оптически в «гидротермальных алмазных наковальнях» (Shen, Keppler, 1997), с помощью высокотемпературной рентген-радиографии (Mibe et al., 2007). Возможности первого метода ограничены модельными силикатными системами с низкими T солидуса, такими как Ab, Ne, Jd, дацит, гаплогранит (Bureau, Keppler, 1999). Исключение составляют работы по изучению критических соотношений в системе SiO_2 - H_2O , SiO_2 - MgO - H_2O , эклогит- H_2O , перидотит-базальт- H_2O с использованием закалочного метода, в которых анализировался состав вещества, до- и надкритического флюида, силикатных фаз (Kennedy et al., 1962, Stalder et al., 2001, Kessel et al., 2005, Горбачев, 2000).

Для фиксации перехода системы перидотит-флюид из докритического в надкритическое состояние нами предлагается использовать экспериментальный ансамбль, состоящий из платиновой и перидотитовой ампул и исходной шихты. Перидотитовая ампула, приготовленная путем формовки и спекания перидотита, заполняется исходной шихтой, состоящей из базальта, источника флюида, аксессуарных минералов, помещается в Pt ампулу, которая герметически заваривается. Снаряженную перидотитовую ампулу помещали в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. После закалки ампулу распиливали, в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки приготавливали полированные препараты, которые изучались и анализировались на микрозонде.

Докритические P - T условия. При частичном плавлении перидотита сохранялось исходное строение образца: перидотитовая ампула, заполнена силикатным стеклом, продуктом закалки базальтового расплава. Закалочные образцы характеризуются массивной структурой,

обусловленной тем, что при частичном плавлении межзерновое силикатное стекло - закалочный силикатный расплав, цементирует перидотитовую ампулу и заполняет ее внутреннюю часть. В условиях эксперимента фазовый состав представлен равновесной ассоциацией рестита перидотита и расплавом. Образование закалочных фаз, несмешиваемых расплавов (сульфидных, карбонатных) не изменяют массивную структуру образца. В системе перидотит (ампула) – базальт – сульфид– $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ докритические условия сохраняются до $T=1450^\circ\text{C}$, $P=4$ ГПа, а в экспериментах с H_2O флюидом до $T=1400^\circ\text{C}$, $P=2.5$ ГПа (Горбачев и др., 2008). Структуры и фазовые соотношения закалочных образцов приведены на Рис. 1.

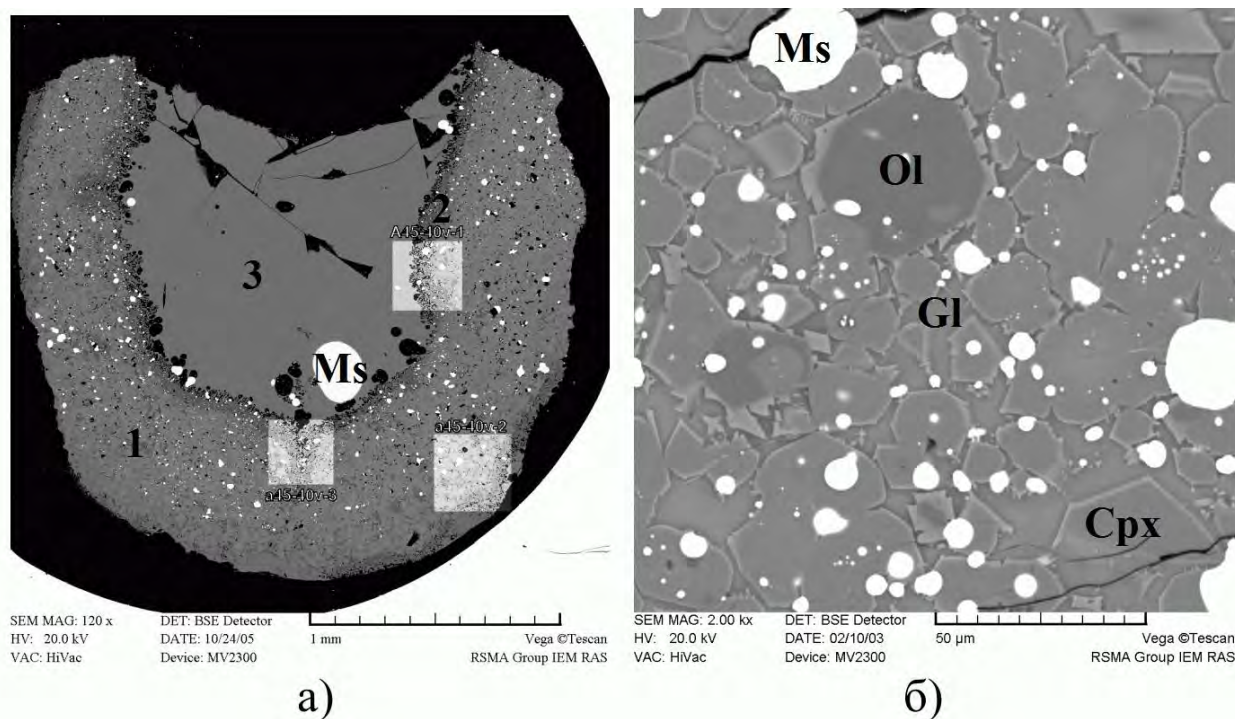


Рис. 1. Система перидотит-базальт- H_2O , $T=1400^\circ\text{C}$, $P=2.5$ ГПа. Микрофотография закалочных образцов во вторичных электронах при докритических Р-Т: а) – перидотитовая ампула, общий вид: 1-перидотитовая ампула; 2-реакционная зона; 3-силикатное стекло. б) текстура и фазовый состав перидотитовой ампулы.

Надокритические Р-Т условия. При критических Р-Т равновесия расплав-флюид закалочное стекло не образуется. Отсутствие межзернового расплава приводит к деструкции перидотитовой ампулы, состоящей из изолированных ликвидусных минералов – оливина, орто- и клинопироксенов. Внутренняя ее часть состоит из продуктов закалки надкритического флюидорасплава в виде рыхлой, несвязанной смеси микролитов силикатов, сульфидных и алюмосиликатных микроглобулей, реакционных фаз, образующихся при взаимодействии надкритического флюидорасплава с минералами рестита перидотита. На Рис. 2 приведены микрофотографии экспериментального образца, характеризующих структуру и фазовый состав в системе перидотит (ампула) – базальт – сульфид – щелочно-водно-карбонатный флюид при 1400°C , 4 ГПа (Горбачев и др., 2008). С взаимодействием надкритического флюидорасплава с минералами рестита перидотита связаны реакционные соотношения $\text{Ol}-\text{Orx}-\text{CaCrx}-\text{KCrx}$ -карбонат, образование флогопита, с закалкой надкритического флюидорасплава образование $\text{Al}-\text{Si}$ глобуль.

Отсутствие признаков частичного плавления, аномальные фазовый состав и структура образцов, растворение реликтовых минералов перидотита, образование реакционных кайм, закалочных фаз свидетельствуют о плавлении перидотита в надкритических условиях, а реакционные соотношения – о высокой реакционной способности надкритических флюидорасплавов.

В системе перидотит (ампула)–базальт–сульфид– H_2O при $T=1400^\circ\text{C}$, $P=4$ ГПа наблюдалась полная дезинтеграция закалочных образцов, состоящих из не связанной смеси микролитов силикатных минералов и их сростков игольчатой, дендритовой формы, с глобулями силикатного

стекла, сульфидов (Горбачев, 2000). Дезинтеграция образцов, отсутствие признаков частичного плавления – межзернового расплава, ликвидусной ассоциации свидетельствуют о критических соотношениях в системе при Р и Т близких к конечной критической точке (Рис. 3).

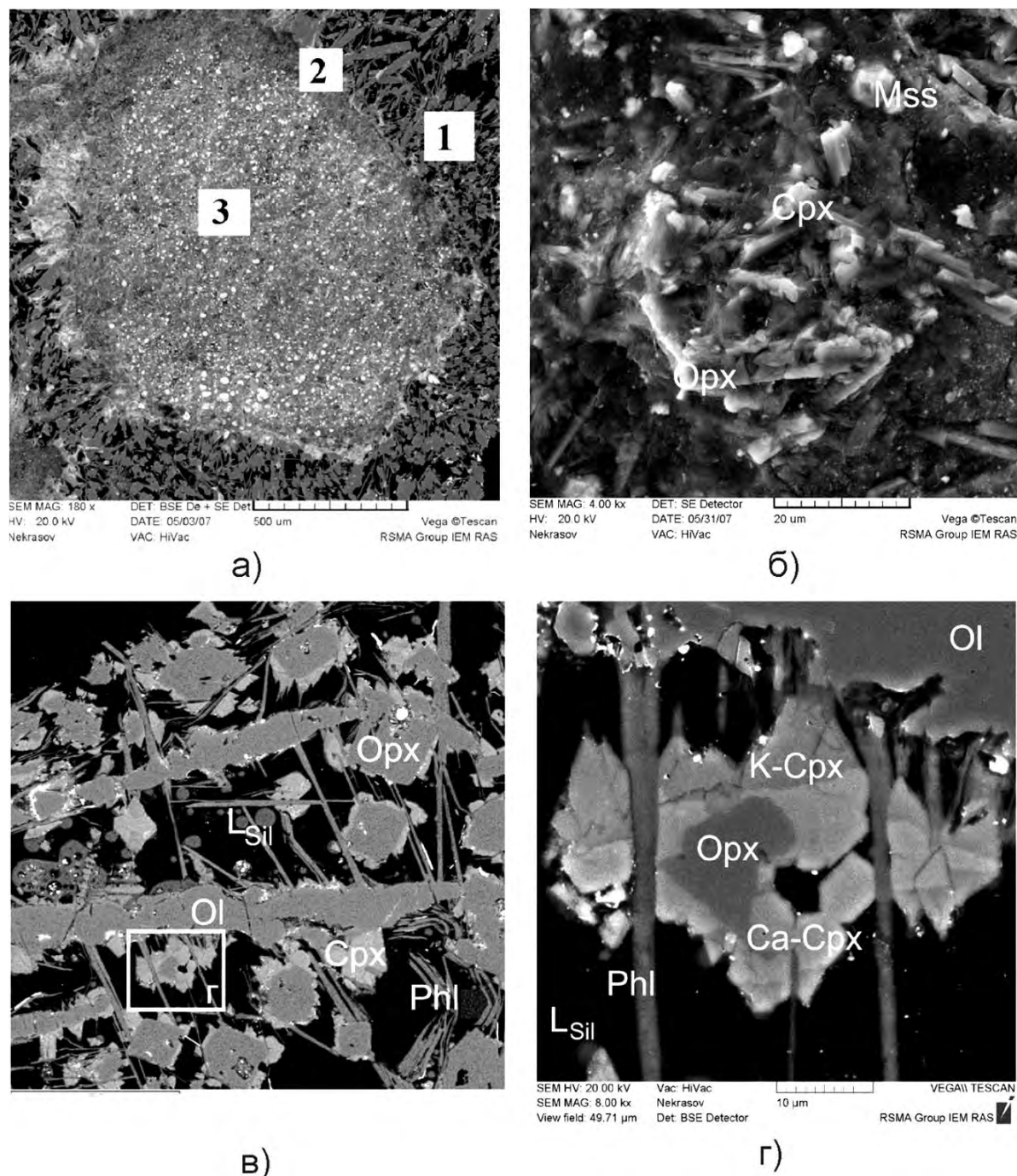


Рис. 2. Система перидотит-базальт- $(\text{K,Na})_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $T=1400^\circ\text{C}$, $P=4.0$ ГПа Микрофотографии закалочного образца в отраженных электронах (Горбачев и др., 2008)

а) продольный разрез ампулы: 1 – перидотитовая ампула; 2 – реакция зона на контакте перидотит-базальт; 3 – внутренняя, базальтовая часть; б) микролиты закалочного надкритического флюидорасплава базальтовой части; в) реакционные соотношения Ol-Opx-CaCrx-KCrx-карбонат-флогопит при взаимодействии надкритического флюидорасплава с минералами рестита перидотита; г) фазовые соотношения рис. 2в, отмеченные квадратом.

Таким образом, предложенная методика может служить тестом перехода флюидсодержащих перидотитовых систем из докритического в надкритическое состояние и определять Р-Т перехода. Кроме того, предложенная методика позволяет изучать особенности фазового состава в ходе частичного плавления флюидсодержащего перидотита при до- и надкритических Р-Т, особенности взаимодействия надкритических флюидов с минералами перидотита.

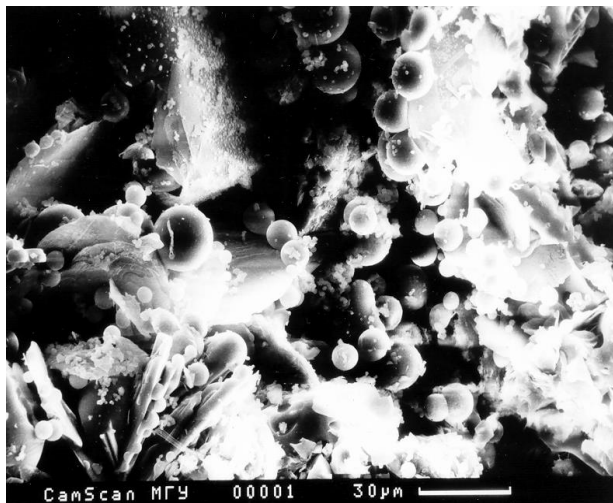


Рис. 3. Система перидотит-базальт-Н₂О при Т=1400°С, Р=4.0 ГПа, близких к конечной критической точке (Горбачев, 2000). Микрофотографии закалочного образца в отраженных электронах. Форма выделений закалочного материала надкритического флюидорасплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00930а.

Литература

- Горбачев Н.С. Надкритическое состояние в водосодержащей мантии (по данным экспериментального изучения флюид содержащего перидотита при Р=40 кбар, Т=1400°С) // ДАН. 2000. 371.3. С. 362-365.
- Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрсов А.Н. Частичное плавление флюидсодержащего перидотита при докритических и надкритических Р-Т условиях: текстурные и минералогические различия. Вестник ОНЗ РАН. №1, 2008. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-8.pdf
- H. Bureau, H. Keppler. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications // Earth Planet Sci. Lett. 1999. 165. p.187-196.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.C. The upper three-phase region in the system SiO₂-H₂O // Am J Sci. 1962. 260(7):501-521.
- Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K. N., Fei Y. and Ono S. Second critical endpoint in the peridotite-H₂O system // J. Geophys. Res. 2007. 112, B03201.
- R. Kessel, P. Ulmer, T. Pettke, M.W. Schmidt, A.B. Thompson. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°С // Earth and Planetary Science Letters, 2005. V. 237. P. 873-892.
- Shen A.H., Keppler H. Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system // Nature. 1997. 386(6618):710-712.
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D. High pressure fluids in the system MgO-SiO₂-H₂O under upper mantle conditions // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V.140. P. 607-618.

УДК 550.4.02

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ Na И K НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДКРИТИЧЕСКИХ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ ЭКЛОГИТ- $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O+CO}_2$ ПРИ $P=4$ ГПа, $T=1200\text{-}1300^\circ\text{C}$. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru, dill@iem.ac.ru)

EFFECT OF CHLORIDE Na AND K ON THE FORMATION OF UNDERCRITICAL CARBONATITES MELTS IN THE ECLOGITE- $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O+CO}_2$ SYSTEM AT $P=4$ GPa, $T=1200\text{-}1300^\circ\text{C}$. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Soultanov D.M.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru, dill@iem.ac.ru)

Abstract. The effect of alkali chlorides on the phase relationships in the eclogite- $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-KCl-H}_2\text{O+CO}_2$ system was studied at $P=4$ GPa, $T=1100\text{-}1300^\circ\text{C}$. The system is characterized by a narrow T interval between solidus ($T<1200^\circ\text{C}$) and liquidus ($T<1300^\circ\text{C}$) of eclogite. A fluid-containing high-Ca carbonate melt is formed throughout the T interval, coexisting in the subliquidus at $T=1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ with Cpx and Grt. Heterophasic mixture of carbonate and silicate phases is formed during its quenching. In the CaO-SiO_2 diagram, their compositions form a linear trend, the extreme members of which are the silicate and carbonate components, isolated at the maximum concentrations of SiO_2 and CaO . The existence of a carbonate melt in chlorine-containing eclogite systems at high pressures and low temperatures can play an important role in the mantle metasomatism of silicate rocks of the submerged subduction zone.

Keywords: eclogites, carbonatites, chlorides, garnet, clinopyroxene, melting relations, melts, mantle

Среди ксенолитов мантийных пород наряду с перидотитами встречаются эклогиты. В нодулях мантийных эклогитов широко проявлены признаки мантийного метасоматоза – воздействия надкритических флюидов, карбонатных расплавов и следов частичного плавления с образованием флогопита, апатита, карбонатов и обогащенных щелочами (до 15 мас. %) силикатных стекол. Главными компонентами метасоматических флюидов и расплавов наряду с H_2O и CO_2 являются соли (карбонаты, хлориды) Na и K. Интерес к исследованию мантийных силикатных систем с хлором при высоких давлениях определяется присутствием хлора в субдукционных флюидах и возможным их влиянием на фазовые соотношения и плавление пород субдуцированной плиты и мантийного клина (Уханов и др., 1988; Becker et al., 2000). Экспериментальные исследования модельных систем с Cl показало, что добавление хлора к карбонатно-силикатным системам снижает температуру солидуса карбонатов, (Сафонов и др., 2009; Литасов и др., 2010). Отмечается также широкая область несмесимости между хлоридно-карбонатными и карбонатно-силикатными жидкостями, которая уменьшается с ростом давления и, возможно, исчезает при давлениях выше 20 ГПа. В настоящей работе экспериментах изучено влияние хлоридов щелочей на фазовые соотношения и состав расплавов, образующихся при плавлении системы эклогит- $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-KCl}$ с $\text{H}_2\text{O+CO}_2$ флюидом при $P=4$ ГПа, в интервале $T=1200\text{-}1300^\circ\text{C}$.

Опыты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-10 в Au и Au-Pd ампулах с использованием многоампульной методики (Горбачев, 1989). Исходные вещества: толеитовый базальт, химический аналог среднего Сибирского траппа, кальцитовый карбонатит Ковдора, реактивы марки хч NaCl, KCl, дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника $\text{H}_2\text{O+CO}_2$ флюида. Исходная концентрация CaCO_3 – 40 мас. %, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl+KCl – 10 мас. % по отношению к силикату, отношение Na/K в хлоридах 0.76. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термпарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла от 8 до 24 час. После закалки ампулу распиливали в продольном направлении, затем ее части в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки в «сухих» условиях приготавливали полированные препараты. Их особенностью было образование в течение первых суток на поверхности образца пленки, состоящей из микрокристаллов хлоридов Na и K, свидетельствующее о разложении и дегазации продуктов закалки щелочного $\text{Cl-H}_2\text{O-CO}_2$ -

содержащего карбонатного расплава (CSFL). Полированные таблетки изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащённом детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE в ИЭМ РАН.

Текстура и фазовые соотношения закалочных образцов зависят от температуры (таблица 1, Рис. 1-4).

Таблица 1. Представительный химический состав (в мас. % оксидов) сосуществующих фаз в системе эклогит-NaCl-KCl+H₂O+CO₂ при T=1200-1300°C, P=4 ГПа.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Сумма
T = 1200°C												
Срх	49.92	0.07	11.37	1.73	н.о.	12.81	22.56	1.40	0.02	0.14	н.о.	100.02
Grt	39.19	0.49	22.31	6.76	0.18	9.45	21.01	0.20	0.00	0.16	н.о.	99.75
Cb	0.00	0.00	0.27	0.92	0.21	3.35	46.96	0.00	0.08	0.00	н.о.	51.79
T = 1250°C												
Срх	47.38	0.31	13.05	1.04	0.02	11.77	23.91	0.89	0.00	0.31	0.00	98.68
Grt	39.91	0.25	21.87	3.38	0.00	8.14	25.32	0.21	0.04	0.29	0.03	99.44
Ap	1.40	0.02	0.22	0.25	0.14	1.92	50.79	1.59	0.32	0.05	30.39	87.09
L _{Сб}	9.30	0.30	2.99	0.47	0.05	4.68	39.63	0.48	0.81	0.00	2.63	61.35
T = 1300°C												
CSFL	14.88	0.65	5.23	1.78	0.26	6.59	42.02	0.60	1.27	0.00	2.95	76.22

При T=1200°C, P=4 ГПа закалочные образцы характеризуются «массивной» текстурой. Они сложены клинопироксеном (Срх), гранатом (Grt), карбонатом Сб (Рис. 1).

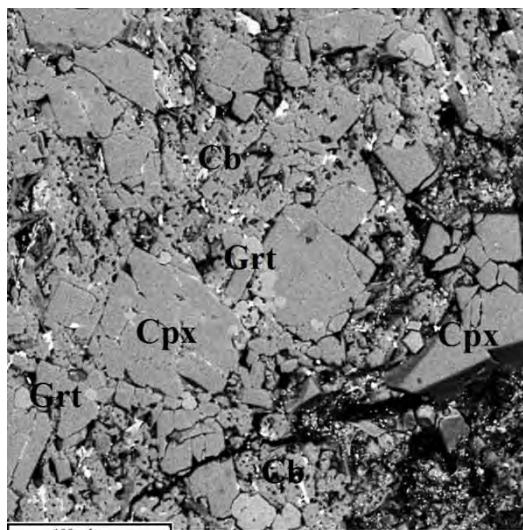


Рис. 1. Микрофотографии экспериментальных образцов во вторичных электронах, характеризующие текстуру и фазовый состав в системе эклогит-NaCl-KCl-H₂O+CO₂ при T=1200°C.

Срх состава Na_{0.1}Ca_{0.83}Mg_{0.66}Fe_{0.05}Al_{0.46}Si_{1.72}O₆ в виде таблитчатых кристаллов, размером до 50 мкм, преобладает среди силикатных фаз. По содержанию Са и Mg близок к диопсиду, характеризуется высоким содержанием глинозема (до 11 мас. % Al₂O₃) и Na (до 1,4 мас. % Na₂O). Grt гроссуляр-пироп-альмандинового состава Ca_{1.67}Mg_{1.04}Fe_{0.42}Al_{1.95}Ti_{0.03}Si_{2.90}O₁₂ встречается в виде овальной формы выделений на контакте с Срх, а также образует микровключения в нем. По соотношению Cr₂O₃-CaO отвечает эклогитовому парагенезису (Соболев, 1974). Карбонат кальцитового состава, микропористый, с примесью оксидов Mg (до 4 мас. %), Fe, Na, K, Si, Al (до 1 мас. %), образует неправильной формы выделения, цементирующие Срх и Grt. Содержание летучих, если судить по отклонению суммы анализа от 100%, порядка 48 мас. %.

Отсутствие силикатного стекла – характерного признака существования силикатного расплава, указывают на то, что температура солидуса (T_c) эклогита в этой системе выше 1200°C. В то же время состав и структура карбоната, его соотношения с Срх и

Grt дают основания считать Сб продуктом закалки карбонатного расплава. Образование в субсолидусе эклогита высоко-Са карбонатного расплава можно объяснить существованием в системе NaCl-KCl-CaCO₃ низкотемпературной (≤ 700°C) эвтектики (Справочник, 1974; Jones, 2013). Низкие содержания Fe, Si, Al - компонентов Срх и Grt можно объяснить низкой растворимостью этих минералов в карбонатном расплаве, а Na, K, Cl - их потерей при его разложении и дегазации.

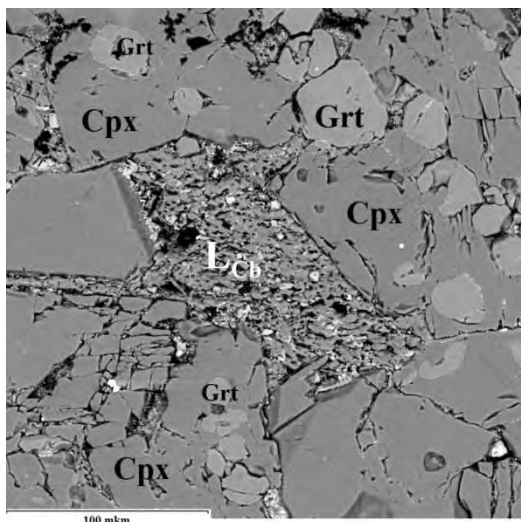


Рис. 2. Микрофотографии экспериментальных образцов во вторичных электронах, характеризующие текстуру и фазовый состав в системе *эклогит-NaCl-KCl-H₂O+CO₂* при $T=1250^{\circ}\text{C}$.

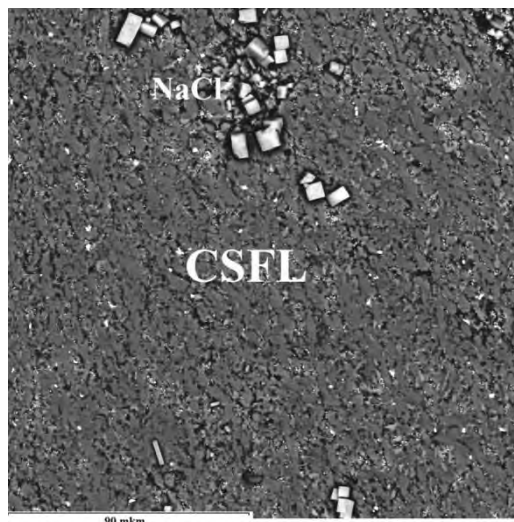


Рис. 3. Микрофотографии экспериментальных образцов во вторичных электронах, характеризующие текстуру и фазовый состав в системе *эклогит-NaCl-KCl-H₂O+CO₂* при $T=1300^{\circ}\text{C}$.

При повышении температуры до 1250°C закалочные образцы представлены ликвидусной ассоциацией $\text{Cpx} + \text{Grt}$, сходной по составу с Cpx и Grt субсолидуса и изолированными участками, состоящими из гетерофазной мелкодисперсной смеси карбонатной и силикатной фаз, апатита, хлоридов Na и K, продуктами закалки карбонатного расплава. Силикатное стекло не наблюдалось. Таблитчатые выделения Cpx состава $\text{Na}_{0.06}\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.62}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{0.54}\text{Si}_{1.68}\text{O}_6$, содержат овальной формы включения Grt , состава $\text{Ca}_{2.01}\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.21}\text{Al}_{1.91}\text{Ti}_{0.01}\text{Si}_{2.95}\text{O}_{12}$, образующего также самостоятельные выделения (рис. 2).

При $T=1300^{\circ}\text{C}$ закалочные образцы представлены гетерофазной смесью карбонатной и силикатной фаз, апатита, хлорида Na, образующихся при закалке карбонатного расплава (Рис. 3).

Отсутствие ликвидусных минералов и силикатного стекла, текстура и состав закалочных фаз, характерных для закалочного карбонатного расплава, свидетельствуют о надликвидусных условиях эксперимента и полной смесимости силикатного и карбонатного расплавов с образованием надкритического карбонатитового расплава. Следовательно, при $P=4$ ГПа критическая температура T_K равновесия карбонатитовый расплав–щелочной силикатный расплав $1250^{\circ}\text{C} < T_K < 1250^{\circ}\text{C}$. При закалке его образуется гетерофазная смесь карбонатной и силикатной фаз, апатита, биотита. На диаграммах парных корреляций CaO-SiO_2 составы закалочных фаз карбонатного расплава образуют линейный тренд, крайними членами которого являются силикатная Si и карбонатная Cb компоненты, выделенные по максимальным концентрациям SiO_2 и CaO соответственно. Состав сосуществующих фаз в системе *эклогит-NaCl-KCl-H₂O+CO₂* в координатах CaO-SiO_2 при $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$, $P=4$ ГПа приведены на Рис.4.

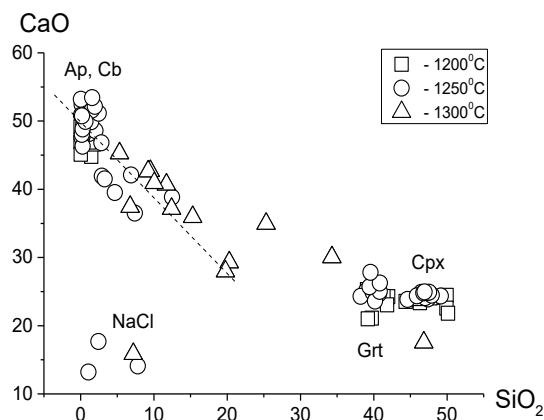


Рис. 4. Состав сосуществующих фаз в системе *эклогит-NaCl-KCl-H₂O+CO₂* в координатах CaO-SiO_2 при $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$, $P=4$ ГПа.

Таким образом, в системе *эклогит-CaCO₃-хлориды щелочей с H₂O+CO₂* флюидом в интервале T $1200-1250^{\circ}\text{C}$ карбонатный расплав сосуществует с Cpx и Grt . Овальная, с признаками растворения форма выделений Grt , присутствие его реликтов в Cpx свидетельствуют о реакционных соотношениях Grt с карбонатным расплавом и Cpx . При $T=1300^{\circ}\text{C}$ существует только надкритический карбонатный расплав. Узкий ($\leq 100^{\circ}\text{C}$) T интервал между солидусом ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) и ликвидусом ($T < 1300^{\circ}\text{C}$) *эклогита* характерен для близэвтектических составов. Существование при высоких давлениях и низких температурах щелочного флюидно-

хлоридно-карбонатного расплава в хлор-содержащих экологитовых системах может играть важную роль в мантийном метасоматозе. Особенно интересны в этом отношении зоны субдукции с характерным для них водно-щелочно-хлоридным типом флюидов, в которых низкотемпературные хлор-содержащие карбонатные расплавы могут существовать даже для РТ условий холодной субдукции в субсолидусе силикатных пород погружающей плиты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00930а.

Литература

- Горбачев Н.С. Флюидно-магматическое взаимодействие в сульфидно-силикатных системах. 1989. М. Изд. Наука.
- Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф. и др. Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // Докл. Акад. Наук. – 2010. – Т.435. – №5. – С.667–672.
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. 1991. М. Изд. Наука.
- Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. 1974. Вып.1. Москва, Изд. Наука. С. 514.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Япаскерт В.О., и др. Несмесимость карбонатно–силикатных и хлоридно–карбонатных расплавов в системе кимберлит– CaCO_3 – Na_2CO_3 – KCl при 4.8 ГПа // Докл. Акад. Наук. – 2009. – Т.424. – №3. – С.388–392
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Наука. СО. Новосибирск, 1974. С. 264
- Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. 1988. М. Изд. Наука. С.286.
- Becker H., Jochum K.P., Carlson R.W. Trace element fractionation during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones // Chem. Geol. – 2000. – V.163. – P.65–99.
- A.P. Jones, M. Genge, L. Carmody. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2013. V. 75. p. 289-322.

УДК 550.4.02

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТОВ Na и K НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КАРБОНАТНЫМ И ЩЕЛОЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВАМИ В СИСТЕМЕ ЭКЛОГИТ - $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ $P=4$ ГПА, $T=1100\text{-}1400^\circ\text{C}$. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru, dill@iem.ac.ru)

EFFECT OF CARBONATES Na AND K FOR THE PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATION BETWEEN CARBONATE AND ALCALIC SILICATE MELTS IN THE SYSTEM ECLOGITE- $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ AT $P=4$ ГПА, $T=1100\text{-}1400^\circ\text{C}$. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Soultanov D.M.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru, dill@iem.ac.ru)

Abstract. In system eclogite+ $\text{CaCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ at $P = 4$ GPa, $T=1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ in "dry" conditions and with H_2O a fluid influence of carbonates of alkalis on phase relations is studied. At melting H_2O -containing eclogite at $T=1100^\circ\text{C}$ it is formed silicate melt, at $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ – unmiscibilities silicate (L_{Si}) and carbonate (L_{Cb}) melts, co-existing with Cpx and Grt. At 1250°C it is observed full miscibility between $L_{\text{Si}}\text{-}L_{\text{Cb}}$. Critical point T_K of equilibrium $L_{\text{Si}}\text{-}L_{\text{Cb}}$ is localised at T more than 1250, and less than 1300°C . In the same system at $P = 4$ GPa, $T=1200^\circ\text{C}$ in "dry" conditions carbonate melt is formed as a result liquation carbonate-silicate melt with formation unmiscibilities L_{Si} and L_{Cb} with Cpx on liquidus.

Keywords: eclogites, carbonates, garnet, clinopyroxene, phase relations, melting, melts, miscibility, equilibrium

Среди ксенолитов мантийных пород наряду с перидотитами встречаются эклогиты. В нодулях мантийных эклогитов широко проявлены признаки мантийного метасоматоза - воздействия надкритических флюидов, карбонатных расплавов и следов частичного плавления с образованием флогопита, апатита, карбонатов и обогащенных щелочами (до 15 мас. %) силикатных стекол. С плавлением метасоматически измененной карбонатизированной верхней мантии связывают формирование щелочных и связанных с ними карбонатитовых магм. Как правило, карбонатиты встречаются в ассоциации с щелочными породами Na ряда, гораздо реже - с обогащенными калием ($\text{Na/K} < 1$) породами (Gupta, Fyfe, 2003). Главными компонентами метасоматических флюидов и расплавов наряду с H_2O и CO_2 являются соли (карбонаты, хлориды) Na и K. Образование KLSil, LCarb при частичном плавлении карбонатизированного эклогита наблюдалось экспериментально (Hammouda, 2003, Сафонов и др. 2009, Kiseeva, Yaxley et.al. 2012). Судя по результатам этих работ, KLSil, LCarb образуются только при низких степенях плавления карбонатизированного эклогита, их стабильность ограничена температурой.

Влияние карбонатов на фазовые соотношения, составы силикатных L_{Si} и карбонатных L_{Cb} расплавов при плавлении эклогита в «сухих» (без добавления флюида) условиях, а также с H_2O и CO_2 флюидом изучено экспериментально при $P=4$ ГПа, $T=1100\text{-}1300^\circ\text{C}$. Опыты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-10 с использованием многоампульной закалочной методики в Pt ампулах. Исходные состав системы: 70 мас.% толеитового базальта СТ-1, химический аналог среднего Сибирского траппа, 30 мас.% карбонатов Ca, Na и K. Состав карбоната – 90 % CaCO_3 (кальцитовый карбонатит Ковдора), 5 мас. % карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 (реактив марки хч), отношение оксидов $\text{Na/K}=0.4$. Источником водного флюида служила дистиллированная вода, ее концентрация ~ 10 мас. % по отношению к силикату. Исходная шихта помещалась ампулу, которая герметически заваривалась. После закалки ампулу распиливали, в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки приготавливали полированные препараты, которые изучались и анализировались микрозонде. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла от 8 до 24 час. Полированные препараты закалочных образцов анализировались на электронном сканирующем микроскопе с детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром в ИЭМ РАН.

Выявлено эффективное влияние температуры, флюида и состава системы на фазовые соотношения и составы силикатных и карбонатных расплавов в эклогитовых системах.

При $T=1100^{\circ}\text{C}$ первыми при плавлении эклогита образуются щелочной силикатный расплав, сосуществующий с клинопроксеном (Cpx), гранатом (Grt) и карбонатом (Cb).

При увеличении T при $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ образуются несмешиваемые силикатный и карбонатный расплавы, сосуществующие Cpx и Grt. Отношение оксидов $\text{Na/K}=0.3\text{--}0.5$ в силикатном расплаве близко к отношению в исходной смеси. В интервале T $1250\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ находится «критическая» точка T_K равновесия L_{Si} и L_{Cb} , выше которой наблюдается полная смешиваемость между ними.

Таблица 1. Химический состав (в мас. % оксидов) сосуществующих фаз в системе *эклогит*- $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{+H}_2\text{O}$ при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=4$ ГПа.

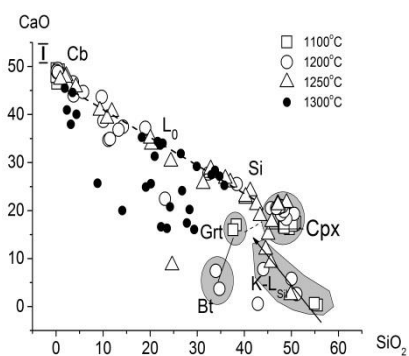
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SrO	P_2O_5	Сумма
Cpx	50.58	0.67	7.78	8.22	0.03	9.40	19.29	2.86	0.06	0.18	0.00	99.11
Cb	0.15	0.00	0.06	0.68	0.00	0.46	49.09	0.04	0.12	0.48	0.34	51.50
L_{Si}	50.03	0.30	15.23	1.65	0.13	0.18	5.77	3.48	8.07	0.59	1.49	86.92
Bt	33.95	3.55	12.01	15.72	0.21	9.99	7.42	0.38	8.07	0.59	1.83	93.75
L_{Cb}	1.27	0.10	0.54	1.69	0.03	0.65	48.34	0.13	0.46	0.57	0.04	53.86

В этой же системе в «сухих» условиях карбонатные расплавы образуются в результате ликвации карбонатизированного силикатного расплава с образованием несмешиваемых силикатной и карбонатной жидкостей, сосуществующих при $T=1200^{\circ}\text{C}$ с Cpx и реликтами хромита (Chr).

Таблица 2. Химический состав (в мас. % оксидов) сосуществующих фаз в системе *эклогит*- $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=4$ ГПа.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Сумма
Chr	0.94	1.05	21.04	38.51	31.19	0.48	6.02	0.33	0.23	0.06	0.03	99.92
Cpx	51.37	0.47	9.40	2.68	6.53	0.23	9.12	14.16	4.73	0.17	0.00	98.93
L_{Si}	53.14	0.13	17.64	0.19	1.70	0.18	0.07	1.73	6.15	8.06	0.11	89.10
L_{Cb}	1.62	0.04	0.73	0.14	12.09	0.71	1.18	21.98	14.08	1.44	0.44	54.71

При закалке карбонатных расплавов образуется гетерофазная смесь карбонатной и силикатной фаз, апатита, биотита. На диаграммах парных корреляций CaO--SiO_2 составы закалочных фаз карбонатного расплава образуют линейный тренд, крайними членами которого являются силикатная Si и карбонатная Cb компоненты, выделенные по максимальным концентрациям SiO_2 и CaO соответственно (Рис.1)



Сходный тренд составов флюидно-расплавных включений наблюдался в волокнистых алмазах Африки, Сибири. Существование такого тренда рассматривается в качестве признака полной смешиваемости силикатной и карбонатитовой компонент надкритического флюидорасплава.

Таким образом, при $P=4$ ГПа температура солидуса H_2O -содержащего эклогита с карбонатами Ca , Na , K $\leq 1150 \pm 50^{\circ}\text{C}$, температура ликвидуса $\leq 1275 \pm 25^{\circ}\text{C}$. Субсолидусная ассоциация представлена Grt, Cpx, Cb. При частичном плавлении первым при $T=1100^{\circ}\text{C}$ образуется высоко-К щелочной силикатный расплав сосуществующий с Cpx, Grt, Cb. С увеличением T и степени частичного плавления при $T=1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ увеличивается доля (до 10%) силикатного расплава, появляется карбонатный расплав, главный минерал ликвидуса - Cpx. Сходство Na/K отношения в силикатных расплавах и в исходной шихте свидетельствует о том, что Na/K отношение в щелочных базальтах при их формирование определяется Na/K отношением в источнике. Несмешиваемые L_{Si} и L_{Cb} стабильны в интервале $T=1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$. В интервале T от 1250 до 1300°C находится «критическая» точка T_K равновесия щелочной силикатный – карбонатитовый расплавы, при достижении которой наблюдается полная смешиваемость между ними. Критическая температура T_K больше 1250 и меньше 1300°C . При $T > T_K$ существует только один карбонатизированный силикатный расплав. При его

закалке образуется гетерофазная смесь карбонатной и силикатной фаз, составы которых образуют линейный тренд, крайними членами которого являются силикатная и карбонатная компоненты. Так как щелочно-хлоридные флюиды характерны для зон субдукции, то образование многокомпонентного агрессивного и подвижного карбонатного расплава при *T-P* параметрах субдуцированной плиты может играть важную роль в метасоматическом преобразовании океанической коры.

Литература

- Gupta A.K., Fyfe W.S. The Young Potassic Rocks. Athens: Ane Books, 2003.
- Hamouda T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V.214. P.357–368.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Япаскурт В.О., Литвин Ю.А. Несмесимость карбонатно-силикатных и хлоридно-карбонатных расплавов в системе кимберлит–CaCO₃–Na₂CO₃–KCl при 4.8 ГПа. Докл. Акад. Наук. 2009. Т.424. №3. С.388–392.
- Kiseeva E, Yaxley G., Herman J., Litasov K., Rosental A., Kamenetsky V. An Experimental Study of Carbonated Eclogite at 3.5-5.5 GPa: Implications for Silicate and Carbonate Metasomatism in the Cratonic Mantle. *J. Petrology.* 2012. V. 53. N. 4. P.727-759. doi:10.1093/petrology/egr078
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991.

УДК 550.4:553.24

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ – ФТОРИДНЫЙ СОЛЕВОЙ РАСПЛАВ ПРИ $T=800-1200^{\circ}\text{C}$ И $P=1-2$ КБАР (В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ). Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Коржинская В.С.¹, Котельникова З.А.², Шаповалов Ю.Б.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, shap@iem.ac.ru)

INVESTIGATION OF REAR AND RARE-EARTH ORE COMPONENTS DISTRIBUTION IN THE SYSTEMS ALUMINISILICATE MELT – FLUORIDE SALT MELT AT $T=800-1200^{\circ}\text{C}$ AND $P=2$ KBAR (IN WATER PRESENCE). Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Korzhinskaya V.S.¹, Kotelnikova Z.A.², Shapovalov Yu.B.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, shap@iem.ac.ru)

Abstract. Melting in the system aluminosilicate (granitic) melt – fluoride salt melt has been experimental investigated at $T=800-1200^{\circ}\text{C}$ and $P=2$ kbar. The trituration of granite (Orlovka, hole 42) previously melting at 1200°C and 4 kbar during 6 h, NaF, oxides of REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) or Nb, Ta, Ti or Zr, Hf, V were used as starting material. Experiments were produced in high gas pressure vessel with duration from 1 to 5 days depending on P - T parameters. Data of phase composition of silicate-salt systems and ore components partition coefficients are presented.

Keywords: experiment, melt, liquid immiscibility, fluoride, partition coefficients

Экспериментально исследовано плавление в системе алюмосиликатный (гранитный) расплав – фторидный солевой расплав при $T=800-1200^{\circ}\text{C}$ и $P=1-2$ кбар. Цели исследования: (1) изучение фазовых равновесий во флюидно-магматической системе в присутствии фторидов натрия и воды (при $T=800, 900$ и 1200°C ; $P = 1 \div 2$ кбар); (2) оценка межфазового распределения рудных элементов (Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Y, La, Ce, Gd, Dy) во фторсодержащей флюидно - магматической системе при указанных P - T параметрах.

Методика опытов

В качестве стартовых материалов применяли порошок гранита (Орловка, скв.42), предварительно наплавленный при 1200°C , 4 кбар в течение 6 час. и NaF. Состав гранитного стекла (мас%): $\text{SiO}_2 - 72.1$; $\text{TiO}_2 - 0.01$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16.14$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.68$; $\text{MnO} - 0.09$; $\text{CaO} - 0.3$; $\text{MgO} - 0.01$; $\text{Na}_2\text{O} - 5.17$; $\text{K}_2\text{O} - 4.28$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.02$; ППП - 0.95; $\Sigma=99.75$; $\text{H}_2\text{O} - 0.18$; F - 0.32. По методу CIPW стекло пересчитано на следующий нормативный состав (мас%): Qz 25.6; Cd - 3.0; Ort - 25.3; Ab - 43.7; Нур - 0.02; Mt - 0.3; Hem - 0.5; Ilm - 0.02; Ap - 0.05; Fl - 0.40. Параметры Вебстера для данного гранита следующие: $A/\text{CNK}=1.159$; $X_{\text{Al}}^{\text{Melt}}=0.209$; $K_{\text{agg}}=0.81$; $C/S=0.0044$; $X_{\text{K}}^{\text{Melt}}=0.345$. В качестве рудных компонентов в навеску загружали небольшое количество (по 1 мг) оксидов REE (La, Ce, Y, Gd, Dy), или Nb, Ta, Ti, или Zr, Hf, V. Применяли два типа загрузки в ампулы: (1) большую часть опытов проводили со стартовой смесью: 50 мг стекла гранита + 5 мг NaF + 5 мг H_2O + (3-5) мг оксидов рудных элементов; (2) часть опытов при 1200°C проводили со стартовым составом: 40 мг стекла гранита + 20 мг NaF + 6 мг H_2O + (3-5) мг оксидов рудных элементов. Опыты проводили на установке высокого газового давления в различных режимах: 1) первоначальная выдержка (1 час.) при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5$ кбар, затем снижение параметров до необходимых условий опыта с выдержкой в течение 5 час.; 2) выдержка опытов при необходимых параметрах в течение 1 суток. Продукты опытов анализировали микрозондовым методом.

Фазовый состав продуктов опытов

При $T = 800^{\circ}\text{C}$ в продуктах опытов присутствует силикатное стекло, с содержанием фтора до 2.5 мас%, мелкие капли фторидной фазы и кристаллическая фаза, состав которой зависит от загрузки рудных компонентов. Так, для редкоземельных элементов (REE) – образуются силикаты редких земель; при загрузке TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 в продуктах опытов встречены кристаллы циркона,

бадделита и гафнона; при загрузке V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 синтезируется пироклор-микролит, содержащий значительное количество тантала. Его формула в пересчете на 4 катиона следующая: $(Na_{0.72}K_{0.10}Ca_{0.92})_{1.74}(V_{0.10}Nb_{1.33}Ta_{0.82})_{2.25}O_6[F_{0.41}(OH)_{1.5}]_{1.91}$. Фазовый состав в общем виде приведен в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов опытов при $T=800, 900$ и 1200°C и $P=1-2$ кбар.

Р, кбар	Загрузка	Фазовый состав продуктов опытов
$T=800^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) ¹⁾ + фторидные капли + крист. силикаты REE
1	(1) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли + крист. пироклора
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + крист. циркона, гафнона, бадделита
$T=900^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли + крист. криолита(?)
1	(1) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F) + криолит
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
2	(1) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
2	(1) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F) + криолит
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
$T=1200^\circ\text{C}$		
1	(1) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
1	(1) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F)
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F)
2	(1) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
2	(1) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F)
2	(2) (Y,...Dy)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли + крист. фторидов
2	(2) (V, Nb, Ta)	Силикат.стекло (F) + фторидные капли + крист. фторидов
2	(2) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + крист. фторидов

1) Силикат.стекло (F) – фторсодержащее стекло гранитного состава; фторидные капли – капли NaF.

При $T = 900^\circ\text{C}$ фазовый состав в опытах с REE представлен силикатным стеклом (F – 2.45 мас% при $P = 1$ кбар и F – 1.57 мас% при $P = 2$ кбар) и фторидными расплавленными фазами, чаще всего следующего состава: $(NaF)_{0.21}Cry_{0.20}Flu_{0.05}[(REE)F_3]_{0.54}$, где Cry – криолит (Na_3AlF_6), Flu – флюорит (CaF_2). При параметрах опытов 900°C и $P = 1-2$ кбар эта фаза представлена расплавом, сосуществующим с алюмосиликатным. Присутствуют также отдельные кристаллы состава $(REE)F_3$. В опытах с загрузкой V, Nb и Ta встречено только фторсодержащее стекло ($F \leq 1.0$ мас.%) – при $P = 1$ кбар, или стекло, не содержащее фтора (при 2 кбар) и кристаллы криолита. В опытах с загрузкой Ti, Zr и Hf присутствует силикатное стекло с небольшим содержанием фтора (F – 0.8 мас% при $P = 1$ кбар и F – 0.2 мас% при $P = 2$ кбар) и расплавная фторидная фаза, состоящая из смеси NaF, криолита и небольшого количества флюорита, которая не содержит элементов данной группы. В целом следует отметить, что при 900°C коэффициент агпаитности (K_{agr}) гранитного стекла возрастает от 1.74 (загрузка REE) до 1.85 (загрузка V, Nb и Ta) и до 1.94 (загрузка Ti, Zr и Hf), в то время как содержание фтора уменьшается от 2.45 мас.% (загрузка REE) до 0.76 мас.% (загрузка Ti, Zr и Hf) – при давлении 1 кбар. Аналогичная картина наблюдается при $P = 2$ кбар: K_{agr} возрастает от 1.66 (REE) до 1.94 (загрузка Ti, Zr и Hf), соответственно, и содержание фтора в стекле уменьшается от 1.57 до 0.23 мас.%. Таким образом, в опытах при 900°C имеет место обратная корреляция коэффициента агпаитности алюмосиликатного стекла и содержания в нем фтора.

При 1200°C в опытах с загрузкой 1 при $P = 1$ кбар образовались две расплавные фазы (алюмосиликатный расплав и фторидный расплав, содержащий REE), а в опытах с V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf присутствует только алюмосиликатный расплав с высоким содержанием фтора 3.9-4.2 мас%. При 2 кбар в опытах с REE и с V, Nb, Ta наблюдаются две расплавные фазы (алюмосиликатный расплав и фторидный расплав), а с Ti, Zr, Hf – один алюмосиликатный расплав с относительно высокой концентрацией фтора – 3.83 мас.%. В экспериментах с увеличенной начальной концентрацией фтора (загрузка 2) и с REE и V, Nb, Ta образуются три расплавные фазы (алюмосиликатный расплав, фторидные капли с рудными элементами и амебовидные капли чистого NaF); в опытах с Ti, Zr, Hf – алюмосиликатный расплав и капли NaF. При 1200°C (загрузка

1) наблюдается схожая с опытами при 900 °С картина: K_{agg} возрастает от 1.25 (REE) до 1.57 (загрузка Ti, Zr и Hf) – при $P=1$ кбар и от 1.13 (REE) до 1.54 (загрузка Ti, Zr и Hf) – при 2 кбар. Однако фтор ведет себя по-другому: в опытах замечена прямая корреляция содержания фтора и щелочности расплава (K_{agg}): так, при $P=1$ кбар K_{agg} возрастает от 1.25 (REE) до 1.57 (загрузка Ti, Zr и Hf), концентрация же фтора возрастает от 1.70 мас.% (REE) до 3.90 мас.% (Ti, Zr и Hf). Сходная картина наблюдается и при повышении давления до 2 кбар. В то же время, используя загрузку 2, мы получили следующие результаты в опытах при 1200 °С: коэффициент агпаитности увеличивается от 1.63 (REE) до 1.86 (Ti, Zr и Hf), в то же время содержание фтора в стекле уменьшается от 1.60 мас.% (REE) до 1 мас.% (Ti, Zr и Hf). Такие вариации составов стекла в присутствии фторсодержащей фазы можно объяснить только изменением фазового состояния сосуществующего фторсодержащего флюида и связанного с этим изменением активности фтора.

Межфазовое распределение рудных элементов

При 800 °С и $P = 1$ кбар в равновесии с алюмосиликатным расплавом присутствуют кристаллические фазы. В опытах с REE встречены силикаты редкоземельных элементов: примерная формула в пересчете на 3 атома (O): $[\text{Na}_{0.16}\text{Ca}_{0.05}(\text{REE})_{0.97}]_{1.18}\text{Si}_{0.71}\text{O}_3$. Рассчитаны коэффициенты разделения элементов $K_i = (C_i^{\text{REE-sil}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$, где C_i – содержание элемента в мас.%; REE-sil – силикаты редких земель, AlSi-melt – алюмосиликатный расплав. Показано, что Na и Si обогащают расплав, в то время как Ca, Y и REE концентрируются в силикатах REE. Для группы REE $K_i = (C_i^{\text{REE-sil}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ нарастает в ряду $\text{Y} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Ce} = 4.14 \rightarrow 7.84 \rightarrow 13.91 \rightarrow 20.30 \rightarrow 21.06$. Наличие в продуктах опытов фазы-насытителя (по группе REE) позволяет оценить предельные содержания оксидов REE в алюмосиликатном стекле (при 800 °С и $P = 1$ кбар): Y_2O_3 – 1.61 мас.%; La_2O_3 – 0.86 %; Ce_2O_3 – 0.94; Gd_2O_3 – 1.49%; Dy_2O_3 – 1.40%. В опытах с добавками оксидов V, Nb, Ta в продуктах опытов в равновесии с алюмосиликатным расплавом встречен пироклор-микролит и мелкие (<1-2 мкм) капельки фторидного расплава. Были рассчитаны коэффициенты разделения ряда элементов между пироклором и алюмосиликатным расплавом. Na и K распределяются в пользу алюмосиликатного расплава, $K_i = (C_i^{\text{Pchl}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}}) = 0.64$ и 0.18 соответственно. F, Ca, V, Nb, Ta – обогащают пироклор (микролит) относительно расплава. Величины $K_i = (C_i^{\text{Pchl}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ нарастают в ряду $\text{V} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Ca} = 2.07 \rightarrow 2.24 \rightarrow 34.47 \rightarrow 73.31 \rightarrow 90.11$. Концентрации оксидов Nb и Ta в алюмосиликатном расплаве, находящемся в равновесии с фазой-насытителем – пироклором (микролитом) составляют 1.11 мас.% и 0.55 мас.% соответственно. В опытах с загрузкой оксидов Ti, Zr, Hf в продуктах опытов встречены фазы ZrSiO_4 , ZrO_2 , HfSiO_4 . Определены предельные концентрации в силикатном расплаве оксидов циркония и гафния (в присутствии фаз-насытителей): 1.35 и 2.47 мас.%.

Для опытов при 900 °С с загрузкой REE были рассчитаны коэффициенты разделения редкоземельных элементов между фторидными (F-ф) и алюмосиликатными (AlSi-melt) расплавами: $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ (Рис. 1). Получены следующие значения (опыты проведены при 900 °С и 1 кбар; в скобках приведены данные для 2 кбар): для Y – 12.3(11.2); для La – 19.2(11.7); для Ce – 13.3(10.5); для Gd – 11.1(8.46); для Dy – 6.10(5.13). Видно, что для 2 кбар значения K_i в среднем на 20% меньше, чем для опытов, проведенных при 1 кбар.

В опытах при 1200 °С значения $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ (для группы REE) практически не зависят от давления (Рис. 1), поэтому ниже приводятся усредненные значения: для Y – 17.7; для La – 19.1; для Ce – 15.5; для Gd – 14.4; для Dy – 10.4. Сравнивая эти данные со значениями, полученными при 900 °С, можно видеть, что значения коэффициентов разделения для La и Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжелых редких земель (включая и Y), значения $K_i = (C_i^{\text{F-ф}})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$ увеличились в среднем на 37 отн.%. В опытах с загрузкой других групп элементов (V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf) при 1200 °С и $P = 1$ кбар (загрузка 1) расплавные фазы фторидов в равновесии с алюмосиликатным расплавом вообще отсутствуют, а при 2 кбар фторидная расплавная фаза (смесь расплава виллиомита и криолита) присутствует только в опыте с V, Nb, Ta (загрузка 1). Эта фторидная фаза не содержит элементов данной группы. В опытах, проведенных при 1200 °С, $P = 2$ кбар (загрузка 2) с рудными элементами групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) фторидная фаза представлена расплавом виллиомита (NaF) и не содержит указанных групп элементов.

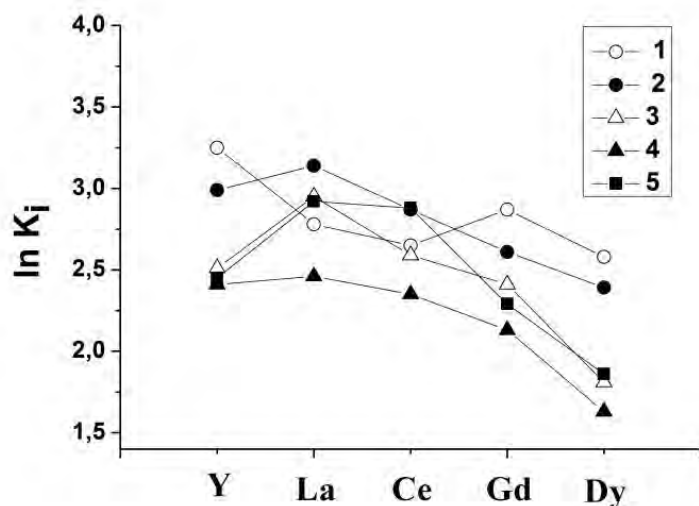


Рис. 1. Распределение REE между F-содержащей фазой (капли) и силикатным стеклом. $K_i = (C_i^{\text{F-фаза}}) / (C_i^{\text{стекло}})$, где C_i – концентрация элемента. 1 – 1200°C, 1 кбар (загрузка 1); 2 – 1200°C, 2 кбар (загрузка 1); 3 – 900°C, 1 кбар; 4 – 900°C, 2 кбар; 5 – 1200 °C, 2 кбар (загрузка 2).

Выводы

1. Изучен фазовый состав продуктов опытов в системе гранитный расплав – фторид натрия при 800÷1200°C и $P = 1 \div 2$ кбар.
2. Получены коэффициенты разделения редкоземельных элементов между гранитным расплавом и фторидной фазой при 900 ÷ 1200°C и $P = 1 \div 2$ кбар. Показано, что REE обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава.
3. Элементы групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

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

Авторы благодарны Н.И. Кузнецову и А. Терехину за инженерно-техническое обеспечение и проведение экспериментов на установках высокого газового давления ИЭМ РАН.

УДК 550.89:553.21

ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.², Янев Й.³, Енчева С.³, Ананьев В.В.⁴

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

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

³Национальный музей «Земля и люди», София, Болгария, ⁴Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)

INVESTIGATION OF LIQUID IMMISCIBILITY IN FLUID-MAGMATIC SYSTEMS. Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.², Yanev Y.³, Encheva S.³, Ananiev V.V.⁴

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Institute of Geology of Ore

Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow, ³National museum "Earth and

People", Sofia, Bulgaria, ⁴Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)

Abstract. Melting in the system trachyrhyolite – water – salt (NaF, Na₂CO₃) has been investigated. Experiments were produced in high gas pressure vessel at special regime. It was obtained the immiscible splitting into two melts: L₂ which forms drops in matrix (L₁). Drops composition is similar to composition of matrix and differs only in content of water, TiO₂ and alkaline and alkaline-earth elements relations. Phase distribution of ore elements (Rb, Cs, Sr, Cr, Fe, Nb, Mo, La, W) has been studied. Based on the analytical data the partition coefficients of the main elements between phases L₁ and L₂ $K=[C_i(L_2)/C_i(L_1)]$ have been calculated. It has been obtained the following partition coefficients of oxides: K₂O – 1.3; Rb₂O – 2.0; Cs₂O – 2.1; SrO – 0.99; FeO – 3.0; Cr₂O₃ – 7.4; Nb₂O₅ – 10; WO₃ – 21; MoO₃ – 26; La₂O₃ – 30.

Keywords: experiment, melt, liquid immiscibility, trachyrhyolite, partition coefficients

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 профессором Й. Яневым.

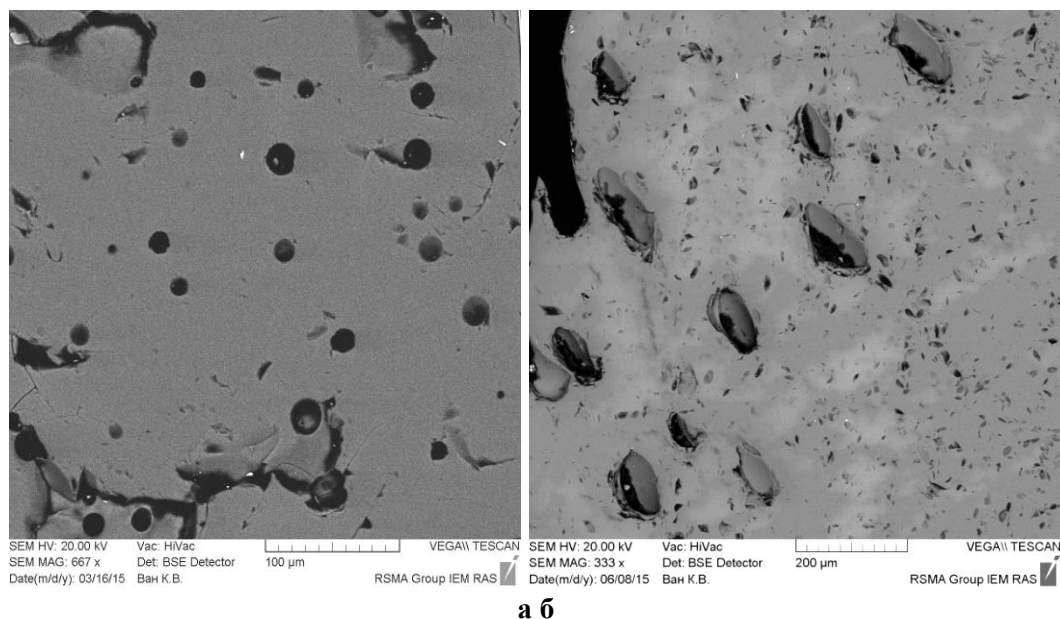
Экспериментально исследовано плавление в системе трахириолит – вода. В качестве стартовых материалов применяли порошок трахириолита состава, мас. %: Na₂O – 2.97(19); MgO – 0.15(6); Al₂O₃ – 11.51(12); SiO₂ – 72.78(13); K₂O – 5.53(11); CaO – 1.05(7); TiO₂ – 0.13(6); FeO – 0.80(29).

Навеску (100 мг порошка трахириолита) загружали в платиновые ампулы, добавляли необходимое количество воды. В качестве индикаторных компонентов в навеску добавляли небольшое количество оксидов и соли следующих элементов: Rb, Cs, Sr, Cr, Fe, Nb, Mo, La, W. Общая сумма добавок не превышала 2.5 мас. % от навески трахириолита. Соотношение навеска/флюид составляло ~7.

Опыты проводили на установке высокого газового давления в специальном режиме: (1) этап – прогрев до 1200°C и 5 кбар, выдержка 6 часов; (2) этап – охлаждение до 1000°C и сброс давления до 1 кбар, выдержка 48 часов; (3) этап – изобарическая закалка.

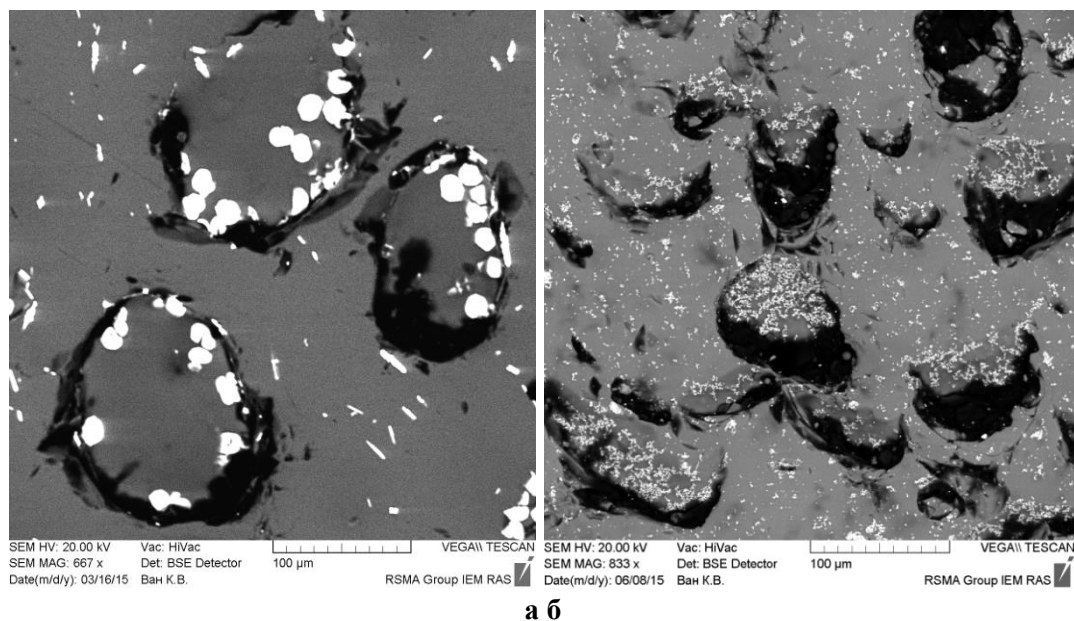
При 1200°C и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами, в результате чего получалось пористое стекло. С понижением параметров до 1000°C и 1 кбар происходила гетерогенизация расплава с образованием жидкостной несмесимости. Показано, что в системе трахириолит – вода жидкостная несмесимость выражена в образовании капель (фаза L₂) в основной массе расплава (фаза L₁) (рис. 1).

Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, оксида титана и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. На рис. 2 показаны стекла, полученные в опытах с добавлением оксидов Nb, La (а) и Cr, Fe (б). Состав основной массы (рис. 2а) (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.



а б

Рис.1. Гомогенное стекло, полученное при плавлении трахириолита при 1200°C и 5 кбар (а) и жидкостная несмесимость, полученная при плавлении трахириолита в условиях, имитирующих вулканический процесс (снижение TP - параметров до 1000 °С и 1 кбар) (б).



а б

Рис.2. Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками La, Nb, Sr (а); и с добавками Cr и Fe (б).

Индикаторные компоненты (Rb, Cs, Sr, Cr, Fe, Nb, Mo, La, W) при возникновении жидкостной несмесимости в расплаве начинали перераспределяться между фазами L_1 и L_2 . На основании аналитических данных были рассчитаны коэффициенты разделения главных элементов между фазами L_1 и L_2 , $K=[C_i(L_2)/C_i(L_1)]$. Получены следующие коэффициенты разделения элементов (оксидов) между фазами: K_2O - 1.3; Rb_2O - 2.0; Cs_2O - 2.1; SrO - 0.99; FeO - 4.2; Cr_2O_3 - 7.4; Nb_2O_5 - 10; WO_3 - 21; MoO_3 - 26; La_2O_3 - 29. (таблица 1; Рис. 3). Показана эффективность процесса экстракции ряда рудных элементов (La, Mo, W, Nb, Cr) в условиях существования жидкостной несмесимости во флюидно-магматических системах.

Полученное в наших опытах расслоение соответствует фазовой диаграмме системы «силикат-летучий» (Жариков, 2005), или расслоению типа L_1+L_2 , характерному для систем PQ-типа (рис. 4). 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 закалывания в приповерхностных условиях. На основании экспериментальных и теоретических данных нами была построена схематическая PX- диаграмма псевдобинарной системы гранит – вода (Рис. 5).

Таблица 1. Коэффициенты межфазового распределения компонентов; $K=[C_i(L_2)/C_i(L_1)]$.

Оксид	6936 $K^{(1)}$	6929 $K^{(2)}$	6937 $K^{(1)}$	6938 $K^{(1)}$	6939 $K^{(1)}$
Na ₂ O	1.37	1.20	0.64	0.71	0.62
MgO	-	0.71	-	-	3.2
Al ₂ O ₃	1.07	1.07	0.92	0.83	0.85
SiO ₂	1.04	1.06	1.03	0.85	1.02
K ₂ O	0.82	0.91	1.26	0.98	1.44
CaO	0.92	0.97	0.94	1.04	0.94
TiO ₂	1.00	-	≈3	0.60	0.64
Cr ₂ O ₃	-	-	-	7.43 ⁽²⁾	-
FeO	1.05	1.02	2.01	4.25 ⁽²⁾	3.32
Rb ₂ O	-	-	1.97	-	-
SrO	1.14	0.84	-	-	-
Nb ₂ O ₅	-	≈10 ⁽²⁾	-	-	-
MoO ₃	-	-	-	-	1.11 ⁽³⁾
Cs ₂ O	-	-	2.15	-	-
La ₂ O ₃	-	≈29 ⁽²⁾	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	1.64 ⁽³⁾

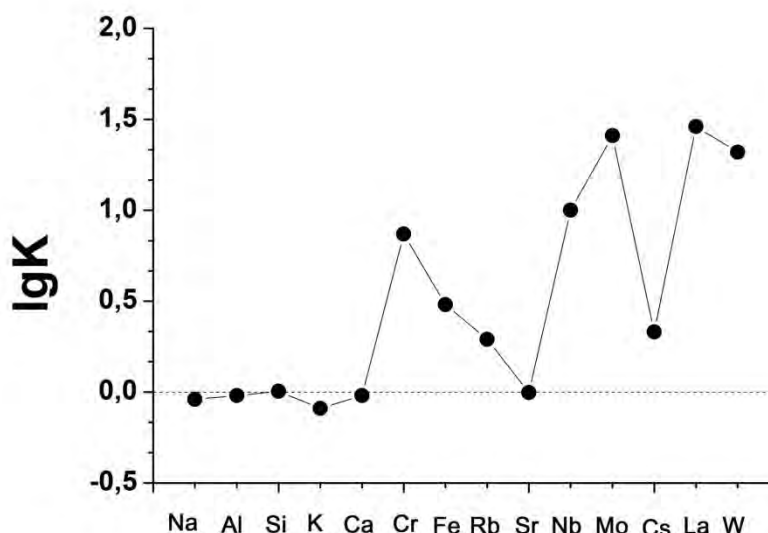
1) $K = (C_i^{L_2})/C_i^{L_1}$, концентрации C_i для оксидов элементов; L_1 – «водная фаза» силикатного расплава; L_2 – капли «маловодного» силикатного расплава.

2) коэффициенты распределения оксидов ниобия и лантана, оксидов хрома и железа рассчитаны с учетом количества кристаллов лантано-ниобатов и хромитов в фазах L_1 ; L_2 .

3) коэффициенты рассчитаны с учетом кристаллов молибдошеелита в фазе L_2 ; коэффициенты распределения молибдена и вольфрама следующие:

$$K = (C_{MoO_3}^{L_2})/C_{MoO_3}^{L_1} \approx 26.3;$$

$$K = (C_{WO_3}^{L_2})/C_{WO_3}^{L_1} \approx 20.9.$$

Рис.3. Коэффициенты распределения (lgK) рудных и петрогенных элементов между фазами L_1 и L_2 .

Выводы

1. При условиях «квази»-вулканического процесса ($T=1200 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$; $P=5 \rightarrow 1$ кбар) в системе трахириолит – вода получена жидкостная несмешимость.

2. Показано, что состав сосуществующих алюмосиликатных фаз почти идентичен (за исключением щелочных элементов). Это позволяет объяснить явление жидкостной несмешимости в рамках строения фазовых диаграмм PQ- типа в области PT параметров ниже точки Q.

3. Экспериментально исследовано распределение ряда элементов (La, Nb, Sr, W, Mo, Cr, Fe, Rb, Cs) между фазами L_1 и L_2 . Показано, что рудные элементы концентрируются преимущественно в фазе L_2 .

4. Полученные данные позволяют оценить вероятность процессов концентрации и накопления рудного вещества в определенных фазах флюидно-магматических систем в процессе их внедрения (подъема).

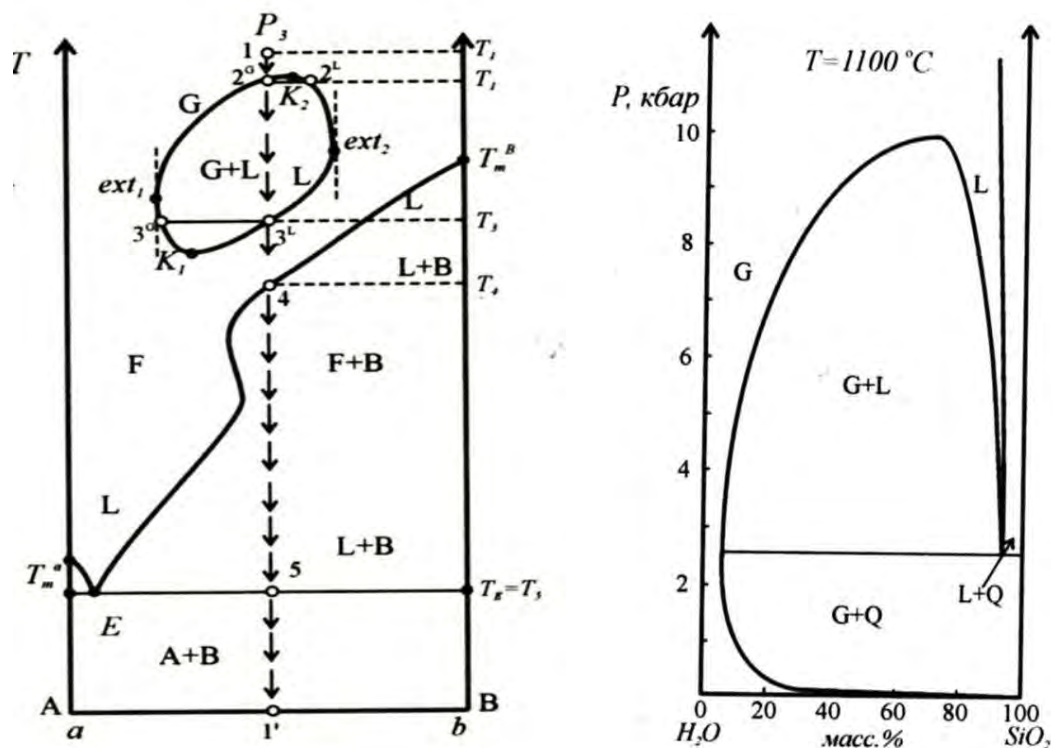


Рис.4. Фазовые TX- и PX-диаграммы систем силикат-летучий (вода) по В.А.Жарикову (2005)

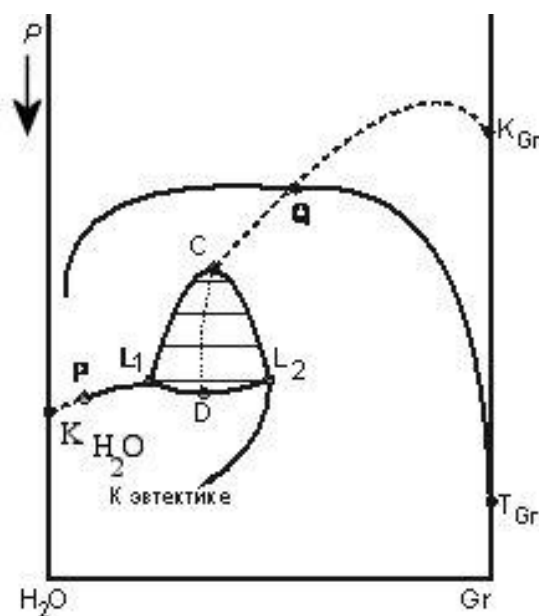


Рис. 5. Схема фазовых равновесий высокотемпературной части псевдобинарной системы вода-условный гранит (Р-Х сечение), построенная с учетом особенностей Р-Q систем с расслаиванием жидкости. Жирные линии – составы жидких фаз, отвечающие трехфазовым равновесиям, пунктир – критические кривые. Тонкие линии – изобарические сечения. Р и Q – нижняя и верхняя критические точки в присутствии твердой фазы; K_{H_2O} и K_{Gr} – критические точки воды и гранита; T_{Gr} – тройная точка гранита; L1 и L2 – равновесия двух жидкостей, газа и твердой фазы Gr; заканчивающиеся в точке C; равновесия двух жидкостей и газа заканчиваются в точке D.

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

Авторы благодарны Н.И. Кузнецову и А. Терехину за инженерно-техническое обеспечение и проведение экспериментов на установках высокого газового давления ИЭМ РАН.

Литература

В.А. Жариков. Основы физической геохимии. М: Изд-во Моск. ун-та: Наука. 2005. 654 с.

УДК 552.16:552.11

ПЛАВЛЕНИЕ БЕЗПЛАГИОКЛАЗОВОГО ГРАНАТ-ДВУСЛЮДЯНОГО МЕТАПЕЛИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 6, 10 И 15 КБАР. Митяев А.С.^{1,2}, Сафонов О.Г.^{2,1}, Варламов Д.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (classic_ten@mail.ru)

MELTING OF PLAGIOCLASE-FREE GARNET-TWO-MICA SCHIST AT PRESSURES 6, 10 AND 15 KBAR. Mityaev A.S.^{1,2}, Safonov O.G.^{2,1}, Varlamov D.A.²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (classic_ten@mail.ru)

Abstract. In order to study of the production of the S-type granite melts in a plagioclase-free source, experiments on partial melting of a garnet-bearing muscovite-biotite-quartz schist (with accessory ilmenite and apatite) were performed at pressures 6, 10 and 15 kbar. Solidus of the rock is determined by the dP/dT-positive reaction muscovite + quartz + (garnet, ilmenite) = biotite + sillimanite + K-feldspar + melt and is located at the P-T parameters of melting of the plagioclase-bearing assemblages. In contrast to plagioclase-bearing two-mica assemblages, melting of the plagioclase-free rock produces ultra-potassic (7-8 wt. % K₂O; K₂O/Na₂O > 8-10) alkali or alkali-calcic granitic melts (MALI > 7) with FeO/(FeO+MgO) > 0.7 and ASI > 1.2. These characteristics are close to those for alaskitic leucogranites developed within the collision zones.

Keywords: *metamorphism, partial melting, two-mica schist, melting relations, S-type granites, leucogranites*

Подавляющая часть высокоглиноземистых (ASI > 1.1) лейкократовых гранитов типа S, включая аляскиты, являются продуктами расплавов, генерирующихся исключительно в коровых условиях, как правило, без контаминации мантийным материалом. Согласно экспериментам (напр. Vielzeuf, Holloway, 1988; Patiño Douce, Johnston, 1991; Gardien et al., 1995; Patiño Douce, Harris, 1998; Pickering, Johnston, 1998), эти расплавы являются продуктом частичного плавления субстратов, содержащих как мусковит, так и биотит. Их образование определяются реакциями плавления без участия флюида (fluid-absent melting) типа $Ms + (Bt_1) + Pl + Qtz = (Bt_2) + Kfs + (Sil) + \text{расплав}$ с довольно пологими dP/dT наклонами и охватывает интервал температур от 700 до 850° (в интервале «коровых» давлений 6-15 кбар). Условия плавления и количество расплава в таких ассоциациях определяются количественными соотношениями Ms/Bt и магнезиальностью ассоциации. Определяющим фактором является также соотношение Pl/слюда, Pl/Qtz, и состав плагиоклаза (Gardien et al., 1995), которые в расплавах фиксируют соотношения (Ab+An)/Kfs/Qtz/H₂O. Реакции, ведущие к плавлению ассоциаций, не содержащих плагиоклаза, ранее не изучались.

С целью изучения процессов образования гранитных расплавов S типа в безплагиоклазовом субстрате проведены эксперименты по плавлению гранат-двуслюдяного сланца из зеленокаменного пояса Гиани (ЮАР), сложенного мусковитом (45 %), кварцем (30 %), биотитом (12 %) и гранатом (10 %) при давлениях 6, 10 и 15 кбар. Валовый состав породы, определенный методов РФА, следующий (мас. %): SiO₂ - 56.57, TiO₂ - 1.76, Al₂O₃ - 21.51, Fe₂O₃ - 10.38, MnO - 0.285, MgO - 0.92, CaO - 1.43, Na₂O - 0.36, K₂O - 5.44, P₂O₅ - 1.05. Повышенные концентрации TiO₂, CaO, P₂O₅ обусловлены присутствием в породе ильменита и апатита. Эксперименты проводились на установке цилиндр-поршень в ИЭМ РАН с использованием ячеек из прессованного NaCl (+ пирекс для опытов выше кривой плавления NaCl) диаметром 3/4 дюйма со вставками из керамики MgO и графитовыми нагревателями. В экспериментах использовались золотые ампулы. Фугитивность кислорода в опытах специально не контролировалась, предполагая, что этот параметр буфировался фазовыми ассоциациями в продуктах опытов.

Продукты экспериментов при 6 кбар и 10 и 15 кбар различаются по фазовому составу. При 6 кбар с расплавом сосуществует герцинит-магнетитовая шпинель (Рис. 1а), но при 10 и 15 кбар устойчив гранат (Рис. 1б). Эти различия в целом согласуются с условиями стабильности альмандинового граната в условиях кислородного буфера QFM (Hsu, 1968). При 15 кбар вместо ильменита становится стабильн рутил, благодаря смещению реакции $3Ilm + Sil + 2Qtz = Grt + 3Ru$ вправо с повышением давления (напр. Bohlen et al., 1983). Солидус породы, по-видимому,

определяется реакцией $Ms + Qtz + (Grt, Ilm) = Bt + Sil + Kfs + \text{расплав}$ (Рис. 1б), которая имеет положительный dP/dT наклон. Плавление начинается между 750 и 800°C при 6 кбар, около 800°C при 10 кбар и около 850°C при 15 кбар, что находится в пределах условий плавления плагиоклаз содержащих двуслюдяных ассоциаций (напр. Patiño Douce, Harris, 1998; Pickering, Johnston, 1998), а также реакции $Mu + Qtz = Kfs + Sil + \text{расплав}$ (Storre, 1972).

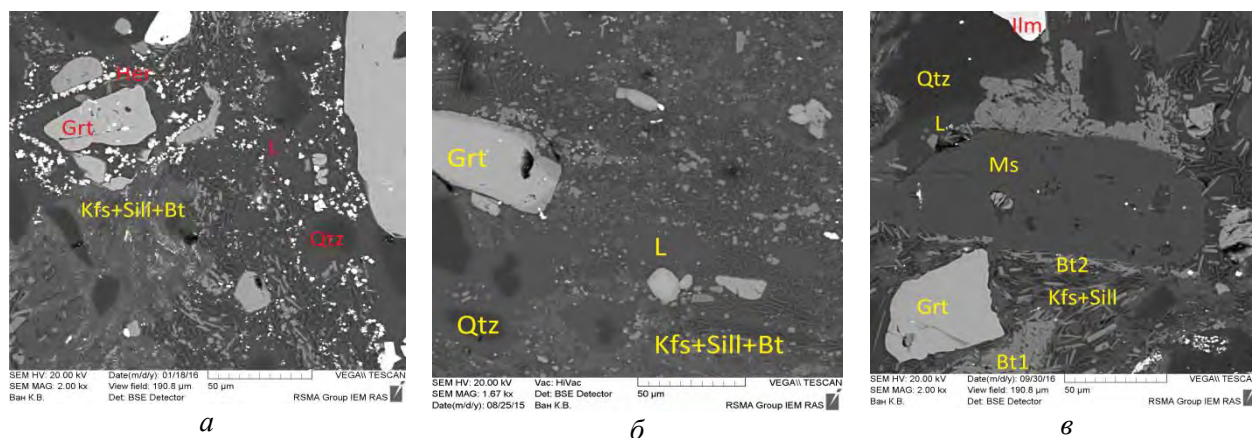


Рис. 1. Фазовые ассоциации при плавлении безплагиоклазового гранат-двуслюдяного сланца. (а) Цепочки зерен герцинит-магнетитовой шпинели, сосуществующие с расплавом, вокруг граната в продуктах опыта при 6 кбар и 800°C. (б) Каймы новообразованного граната, силлиманит, калиевый полевой шпат и расплав в продуктах опыта при 10 кбар и 900°C. (в) Реакция $Ms + (Grt + Ilm) + Qtz = Bt + Kfs + Sil + L$ в продуктах опыта при 10 кбар и 800°C.

В отличие от плагиоклаз содержащих двуслюдяных ассоциаций (Vielzeuf, Holloway, 1988; Patiño Douce, Johnston, 1991; Gardien et al., 1995; Patiño Douce, Harris, 1998; Pickering, Johnston, 1998), плавление ассоциации без плагиоклаза приводит к образованию ультракалиевых (7-8 мас. % K_2O и $K_2O/Na_2O > 8-10$) щелочных или щелочно-известковых расплавов ($MAL > 7$) с отношением $FeO/(FeO+MgO) > 0.7$ и $ASI > 1.2$, характерным для гранитов типа S. Нормативный состав (Kfs, Pl, Qtz) расплавов близок к калиевым гранитам и аляскитам (Рис. 2). При 6 кбар образуются расплавы, более богатые SiO_2 (75 – 77 мас. %), но более бедные Al_2O_3 (12 – 14 мас. %), чем при 10 и 15 кбар (71 – 73 мас. % SiO_2 ; 14 – 15 мас. % Al_2O_3). При этом суммарное содержание K_2O+Na_2O остается близким при всех давлениях. Такие вариации состава могут быть объяснены тем, что при 6 кбар в равновесии с расплавами стабильна шпинель, тогда как при 10 и 15 кбар – гранат. С повышением температуры в расплавах возрастают концентрации CaO и TiO_2 , что определяется поведением аксессуарных минералов – ильменита и апатита. Так увеличение содержания TiO_2 в расплавах с температурой при всех давлениях обуславливается большей степенью участия как Ti -содержащего биотита, так и ильменита в реакциях. Однако содержание TiO_2 в расплавах при 900°C и 10 кбар заметно выше, чем в расплавах при 15 кбар, что определенно связано с появлением рутила при 15 кбар за счет ильменита. Содержание P_2O_5 возрастает с увеличением давления от < 0.1 мас. % при 6 кбар (900°C) до 1.1 мас. % при 10 кбар (900°C), однако при 15 кбар оно понижается до 0.4-0.6 мас. %. Высокие содержания P_2O_5 в полученных расплавах согласуется с данными по растворимости апатита в высокоглиноземистых гранитных расплавах (напр. Pichavant et al., 1992).

В целом проявляется тенденция к тому, что наименее «мафические» расплавы, т.е. содержащие меньшие концентрации $MgO+FeO$ (< 1.5 мас. %), появляются при снижении как давления, так и температуры. Такие расплавы по главным компонентам схожи с расплавами, появляющимися при плавлении плагиоклаз содержащих субстратов, отличаясь от них более высоким нормативным содержанием калиевого полевого шпата (Рис. 2). Таким образом, полученные данные подтверждают вывод (напр. Patiño Douce, Harris, 1998), что лейкократовые граниты типа S (включая аляскиты), характерные для коллизионных обстановок, являются продуктами плавления без участия флюида метасадочных богатых мусковитом субстратов при достаточно низких температурах (менее 800°C) в малоглубинных условиях (< 30 км.).

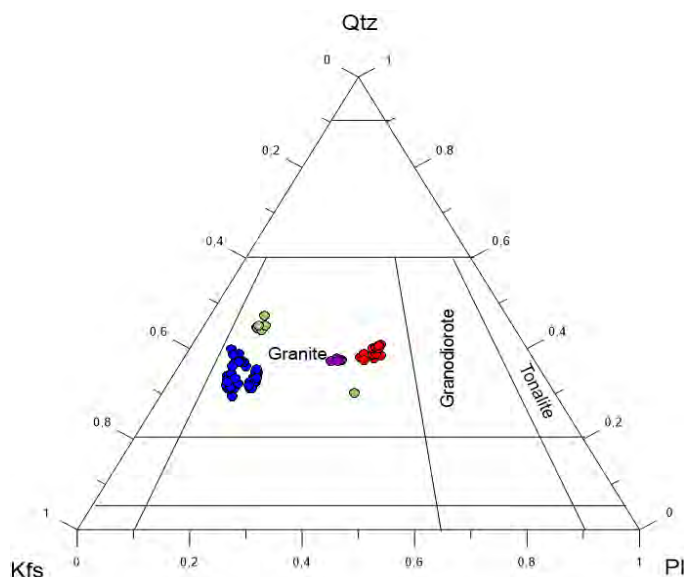


Рис. 2. Сопоставление модальных составов расплавов, образованных при плавлении безплаггиоклазового гранат-двуслюдяного сланца при давлениях 6, 10 и 15 кбар (синие точки), с модальными составами расплавов, полученных при плавлении плаггиоклаз содержащих пород (Patiño Douce, Johnston, 1991 – зеленые точки; Patiño Douce, Harris, 1998 – красные точки; Pickering, Johnston, 1998 – фиолетовые точки).

Литература

- Bohlen S. R., Wall V. J., Boettcher A. L. (1983). Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system $\text{FeO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.*, 68, 1049-1058.
- Gardien V., Thompson A. B., Grujic D., Ulmer P. (1995). Experimental melting of biotite plus plagioclase plus quartz plus or minus muscovite assemblages and implications for crustal melting. *J. Geophys. Res.*, 100, 15581-15591.
- Hsu L. C. (1968). Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-OH : A model for garnet equilibria. *J. Petrol.*, 9, 40-83.
- Patiño Douce A. E., Harris N. (1998). Experimental constraints on Himalayan anatexis. *J. Petrol.*, 39, 689-710.
- Patiño Douce A. E., Johnston A. D. (1991). Phase equilibria and melt productivity in the pelitic system: implications for the origin of peraluminous granitoids and aluminous granulites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 107, 202-218.
- Pichavant M., Montel J. M., Richard L. R. (1992). Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3855-3861.
- Pickering J. M., Johnston D. A. (1998). Fluid-absent melting behavior of a two-mica metapelite: experimental constraints on the origin of Black Hills granite. *J. Petrol.*, 39, 1787-1804.
- Vielzeuf D., Holloway J. R. (1988). Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98, 257-276.
- Storre B. (1972). Dry melting of muscovite+quartz in the range $P_S=7$ kb to $P_S=20$ kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 37, 87-89.

УДК 551.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АПАТИТОМ И ФОСФАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ 0.5 ГПа И 900°C. Расс И.Т.¹, Шмулович К.И.²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва,

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (rass@igem.ru)

TRACE-ELEMENT PARTITIONING BETWEEN APATITE AND PHOSPHATE MELT AT 0.5 GPa AND 900°C. Rass I.T.¹, Shmulovich K.I.²

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

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (rass@igem.ru)

Abstract. Experiments were conducted at 5 kbar, 900°C, and a duration of 9 days using an internally heated pressure vessel. Starting mixtures consisted of CaO, NaPO₃, CaCO₃, NaF, and nepheline and had variable proportions of phosphate, carbonate, silicate, and fluoride. Oxalic acid, water, and a mixture of trace element oxides (La₂O₃+Sm₂O₃+Yb₂O₃+Y₂O₃+ZrO₂+TiO₂+Nb₂O₅) were added to the starting materials. In two experiments with nepheline-absent starting mixtures, numerous grains with the composition CaNa₂PO₄F were observed in quenched sodium phosphate melt. This phase is similar in composition to the mineral nacaphite from the nepheline syenite of the Khibina massif. The partition coefficients of REE between apatite and melt appeared to be an order of magnitude higher than those reported in three previous publications on the carbonatite system. Compared with apatite–silicate melt partitioning, the REE partition coefficients between apatite and various melts produced in nepheline-bearing mixtures appeared to be 1.5–4 times higher, and the partition coefficients of Ti, Zr, and Nb are higher by 1-2 orders of magnitude.

Keywords: apatite, trace elements, phosphate melt, experiment, partition coefficient

Апатит – обычный акцессорный минерал в различных магматических породах, в частности, щелочных силикатных породах и карбонатитах. Эксперименты последних лет по определению коэффициентов распределения между несмесимыми силикатной магмой и магмами другого состава (Veksler et al., 2012) показали, что Ti, Nb, Zr концентрируются в силикатной жидкости по сравнению с карбонатной, и выявили их концентрирование во фторидных или фосфатных, а не карбонатных расплавах, по сравнению с силикатными. Экспериментальные данные по распределению REE при частичном плавлении в системе перидотит-карбонат-фосфат фиксировали несмесимость силикатных и фосфатноносных карбонатитовых расплавов при давлениях 20-30 кбар и температурах 950-1000°C (Ryabchikov et al., 1993), и концентрирование REE и Ti(?) в последних. Геологические исследования Ковдорского щелочно-ультраосновного карбонатитового комплекса (Krasnova et al., 2004), где рудные концентрации Zr, Nb, Ti, REE и Sr сосредоточены в фоскоритах – существенно фосфатных магматических породах, генетически связанных с карбонатитами, исследования пироксенов в фоскорит-карбонатитовом комплексе Сокли (Lee et al., 2006) позволяют предполагать существование несмесиности фосфат-магнетитовой и карбонатитовой магм при меньшей температуре, чем разделение силикатной и карбонатитовой магм, немного превышающей температуры солидуса карбонатитовой магмы. Несмесимость фосфатной (с магнетитом) и карбонатной (с халькопиритом) жидкостей была продемонстрирована в расплавных включениях в апатите карбонатитового массива Мушугай-Худук (Andreeva, Kovalenko, 2003) при 500<T<900°C.

Исходя из предположительного существования существенно фосфатной магмы в процессе эволюции карбонатитового расплава после его отделения от силикатного (согласно многочисленным экспериментальным исследованиям, при 1100-900° и 1-2 кбар), и известного положения, что апатит может содержать REE до целых вес. %% в качестве изоморфной примеси, мы провели эксперимент в модельной фосфат-карбонатной системе с летучими. К настоящему времени опубликованы результаты экспериментальных исследований K_D апатит-расплав с тремя карбонатитовыми расплавами (Ryabchikov et al., 1993; Klemme, Dalpe, 2003; Hammouda et al., 2010) и двумя силикатными (Watson, Green, 1981; Prowatke, Klemme, 2006). Предпринятое нами исследование – определение коэффициента распределения апатит-фосфатный расплав.

Опыты проведены длительностью 9 суток при 5 кб и 900°C в газостате с внутренним нагревом и аргоном как передающей давление средой. Платиновые ампулы размером 20*3*0.1 мм

заполнялись исходными смесями из реактивов и природного нефелина, с различными пропорциями CaO, фосфата, карбоната, силиката и фторида (таблица. 1), с $H_2C_2O_4$ и H_2O . Во все ампулки добавлялось 3-4 мг растертой прокаленной в муфеле при $800^\circ C$ смеси окислов Ti, Zr, Nb, Y, La, Sm и Yb. После опытов крупинки из ампул исследовались энерго-дисперсионным и волновым микросондом.

Таблица 1. Исходные смеси

No.	CaO mol. %	CaCO ₃ mol. %	NaPO ₃ mol. %	NaF mol. %	NaAlSiO ₄ mol. %	H ₂ O mg	H ₂ C ₂ O ₄ mg
2	35.67	0	35.62	28.73	0	4.8	2.8
3	27.82	0	55.44	16.70	0	4.5	0.9
4	0	36.92	25.94	37.22	0	4.7	1.8
5	0	35.86	35.87	28.91	0	5.0	1.9
6	0	27.67	55.32	16.70	0	4.8	2.3
7	0	26.30	26.35	26.49	21.07	5.4	2.2
8	0	22.47	45.26	13.45	18.13	5.1	2.1

Крупинки из ампул 2-6 из исходных безнефелиновых смесей представляют собой агрегаты закаленного расплава и кристаллов апатита (Рис. 1а, б). Их составы представлены в таблице 2. В опыте 4 в закаленном натриево-фосфатном расплаве наблюдаются многочисленные участки неопределенной формы, а в опыте 5 многочисленные длинные кристаллы состава $CaNa_2PO_4F$, идентичного накафиту в нефелиновом сиените Хибинского массива (Khomyakov et al., 1981). Измерены их составы (12 в опыте 4, и 15 в опыте 5, крестики на светлосерых участках).

K_D редких элементов, F и Na между апатитом и натриево-фосфатным расплавом вычислялись в каждом опыте из средних концентраций в апатитах (от 5 до 9 точечных измерений) по отношению к их средним концентрациям (25-48 измерений расширенным зондом) в расплавах.

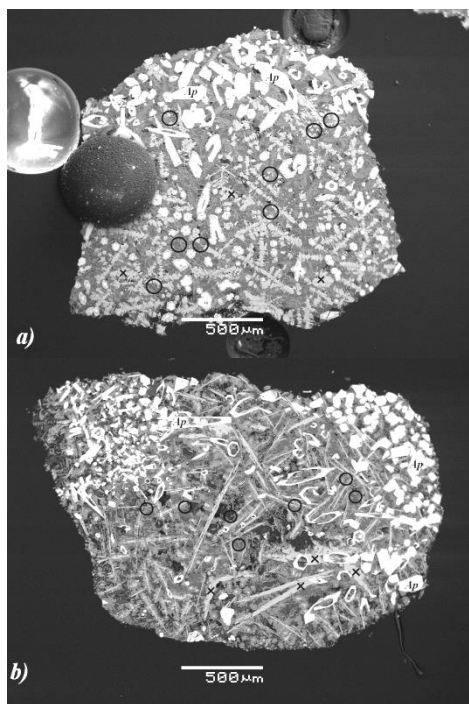


Рис. 1. Микрофотографии закалочных образцов в обратных электронах: белые кристаллы - апатит, круги – места измерения расширенным зондом и светлосерые фазы(?) – безводные фтористые фосфаты Ca и Na. а) опыт 4, б) опыт 5.

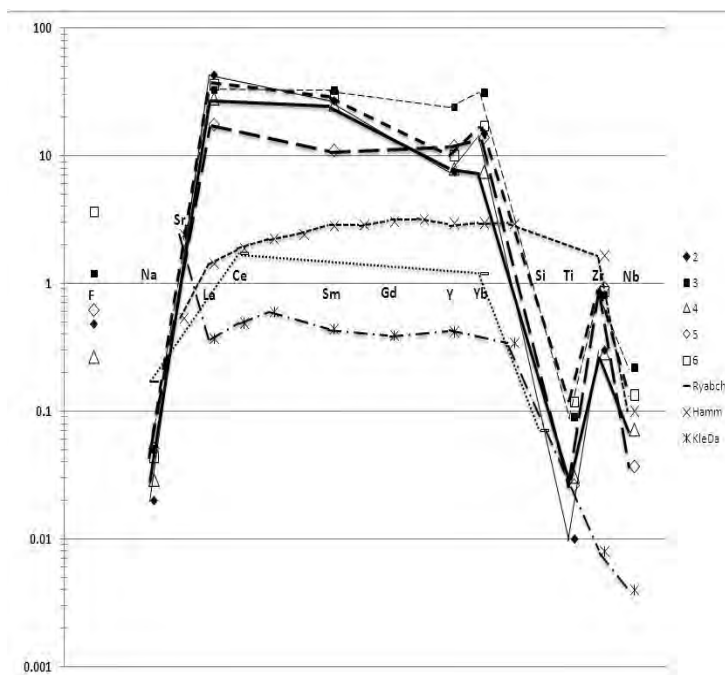


Рис. 2. K_D редких элементов, F и Na Ар/ натриево-фосфатный расплав в опытах 2, 3 – тонкие линии, в опытах 4-6 – толстые, соединяющие соответствующие полые значки 4-6 легенды; и экспериментальные данные определений коэффициентов распределения апатит/карбонатитовый расплав (Ryabchikov et al., 1993; Hammouda et al., 2010; Klemme, Dalpe, 2003).

Таблица 2. Составы экспериментально полученных апатитов и расплавов, вес. %

№ опыта*	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Total- (F=2O)
Состав апатита															
2(7)	53,90	0,96	42,29	4,46	0,00	0,00	0,14	0,19	0,32	0,41	0,32				101,13
3(7)	52,54	1,72	42,00	5,07	0,02	0,04	0,28	0,21	0,44	0,49	0,41				98,23
4(9)	53,95	1,15	40,44	4,25	0,01	0,03	0,15	0,08	0,20	0,23	0,21				98,93
5(7)	52,45	1,64	39,55	4,40	0,01	0,01	0,25	0,16	0,29	0,25	0,18				97,34
6(5)	53,46	1,40	41,83	5,40	0,02	0,02	0,25	0,20	0,34	0,36	0,30				101,31
7(6)	53,68	0,90	41,16	3,80	0,01	0,00	0,14	0,19	0,37	0,35	0,33	0,60	0,34	0,14	100,42
8(3)	53,10	0,59	41,24	3,86	0,00	0,01	0,09	0,25	0,54	0,59	0,47	0,00	0,00	0,02	99,14
Состав расплава															
2(33)	3,16	41,15	50,72	9,21	0,58	0,48	0,48	0,03	0,02	0,01	0,01				101,98
3(25)	3,42	34,48	54,02	4,26	0,22	0,18	0,35	0,01	0,01	0,02	0,01				95,19
4(36)	6,26	40,21	13,52	16,08	0,44	0,38	0,54	0,01	0,03	0,01	0,01				70,71
5(48)	2,10	32,28	21,10	7,15	0,38	0,27	0,27	0,01	0,02	0,014	0,02				60,61
6(25)	1,75	32,12	45,19	1,49	0,17	0,15	0,29	0,02	0,02	0,01	0,01				80,59
7-1(4)	0,98	49,67	3,49	43,84	0,03	0,03	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,37	21,61	0,38	102,03
7-2(15)	3,71	29,6	36,87	9,31	1,05	0,32	0,54	0,02	0,03	0,01	0,02	1,00	13,10	2,07	93,73
7-3(16)	0,51	14,89	5,46	3,36	0,15	0,11	0,20	0,00	0,02	0,02	0,01	40,65	22,00	4,14	90,11
8-1(16)	2,05	20,78	24,33	4,02	0,48	0,23	0,37	0,01	0,01	0,02	0,01	27,32	15,58	2,42	95,94
8-2(13)	0,67	26,15	35,76	0,23	0,01	0,03	0,12	0,02	0,01	0,02	0,02	4,89	3,49	1,11	72,43
8-3(9)	5,81	27,82	37,33	4,47	0,69	0,31	0,84	0,02	0,03	0,02	0,03	6,59	12,16	0,62	94,87

Аналитики: В. Щербаков (МГУ), Е. Ковальчук (ИГЕМ РАН). *В скобках количество анализов.

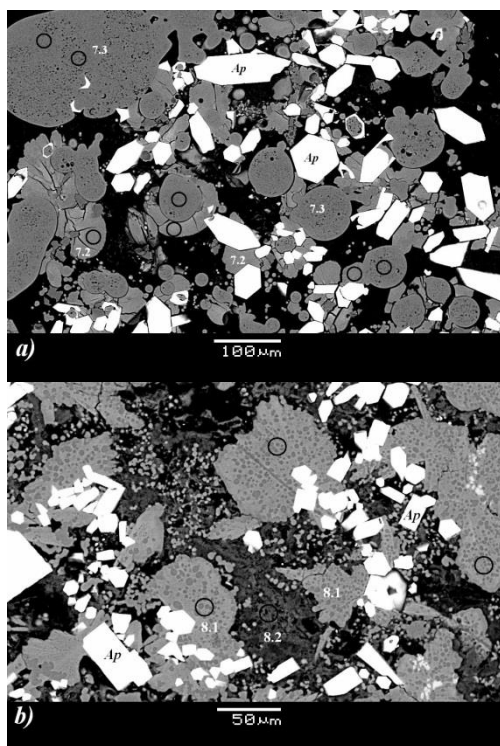


Рис. 3. Микрофотографии закалочных образцов в обратных электронах: белые кристаллы - апатит, кружки – места измерения расширенным зондом различных расплавов (табл.2): а) 7.2 и 7.3 в опыте 7; б) 8.1 и 8.2 в опыте 8.

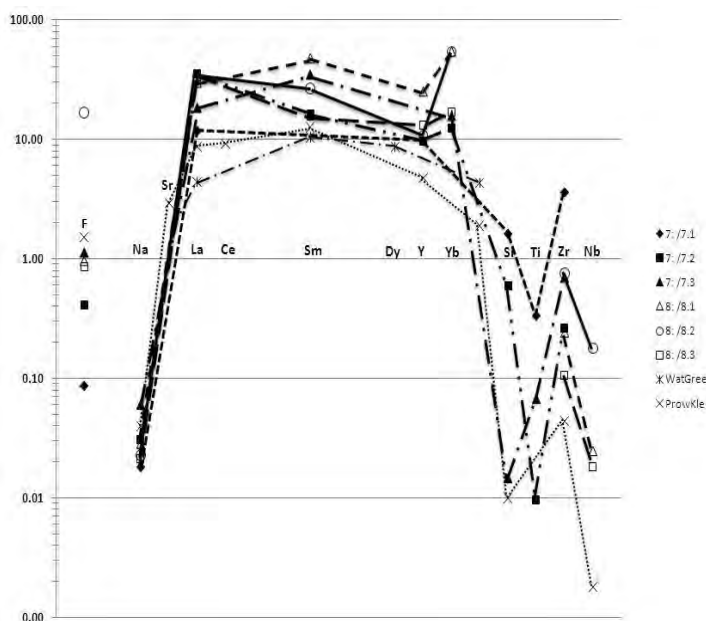


Рис. 4. K_D редких элементов, F и Na между апатитом и разными расплавами в опытах 7 и 8 – толстые линии, соединяющие соответствующие значки легенды; и данные (Watson, Green, 1981; Prowatke, Klemme, 2006) определений коэффициентов распределения апатит/силикатный расплав.

Полученные нами результаты (Рис. 2) K_D REE между апатитом и фосфатным расплавом оказались по меньшей мере на порядок выше определенных в трех опубликованных исследованиях в карбонатитовой системе, а K_D Ti, Zr, Nb оказались несколько выше определенных (Hammouda et al., 2010). Крупинки из ампул 7 и 8, в исходных смесях в которых присутствовал и нефелин (таблица 1), содержат кристаллы апатита, стекла и закаленные расплавы (Рис. 3а, б) разного состава (таблица 2). Составы закаленных расплавов изучались расширенным зондом (в большинстве случаев диаметром 30 μ). K_D редких элементов, F и Na между апатитом и различными (в содержимом этих ампул) расплавами (7.1 – алюмофторидным, 7.2 – алюмо-фтор-фосфатным и 7.3 – алюмосиликатным; 8-1 – алюмосиликофосфатным, 8-2 – фосфатно-карбонатным и 8-3 – алюмофосфатным) вычислялись в каждом опыте также из средних концентраций в апатитах (от 5 до 9 точечных измерений) по отношению к их средним концентрациям (13-18 измерений расширенным зондом) в расплавах. Значения представлены на рисунке 4, в сравнении с K_D Ар/силикатный расплав из доступных публикаций. K_D REE между апатитом и различными расплавами, полученными из нефелинсодержащих исходных смесей, оказались выше в 1.5 – 4 раза опубликованных Ар/силикатный расплав, и Ti, Zr, Nb также выше на 1-2 порядка.

Благодарности. Мы чрезвычайно обязаны О.Г. Сафонову, А.В. Гирнису, Л.С. Мусеевой, Д.Б. Петренко за бесценную помощь на всех этапах работы.

Литература

- Andreeva I.A., Kovalenko V.I. (2003) Magma compositions and genesis of the rocks of the Mushugai-Khuduk carbonatite-bearing alkaline complex (southern Mongolia): evidence from melt inclusions. *Per. Mineral* 72, special issue.
- Hammouda T., Chantel J., Devidal J-L. Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geoch Cosmoch Acta* 2010, 74: 7220-7235.
- Khomyakov A.P., Kazakova M.E., Pushcharovskiy D.Yu. Nacaphite ($\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$) – a new mineral. *International Geology Review* 1981, 23: 739-740.
- Klemme S., Dalpe C. Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt. *Amer. Mineral.*

- 2003, 88: 639-646.
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia D.(2004₂) Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. In: Zaitsev A.N., Wall F. (eds) Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, pp 99-132.
- Lee M.J., Lee J.I., Garcia D., Moutte J., Williams C.T., Wall F., Kim Y. (2006) Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. *Geochem. J.* 40: 1-13.
- Prowatke S., Klemme S. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geoch Cosmoch Acta* 2006, 70: 4513-4527.
- Watson E.B., Green T.H. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planetary Science Letters* 1981 56:405-421.
- Ryabchikov I.D., Orlova G.P., Senin V.G., Trubkin N.V. (1993) Partitioning of rare earth elements between phosphate-rich carbonatite melts and mantle peridotites. *Mineral Petrol* 49: 1-12.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P, Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V. Jeffries T., Dingwell D.B. (2012) Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geoch Cosmoch Acta* 79: 20-40.

УДК 550.41

ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ МАССИВА УИТКОМСТ, ТРАНСВААЛЬ. Соловова И.П.¹, Юдовская М.А.¹, Борисовский С.Е.¹, Зиновьева Н.Г.²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (solovova@igem.ru)

THERMOMETRIC STUDY OF MICROINCLUSIONS IN OLIVINE OF UITKOMST MASSIVE, TRANSVAAL. Solovova I.¹, Yudovskaya M.¹, Borisovskiy S.¹, Zinov'eva N.²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (solovova@igem.ru)

Abstract. The inclusions in the cumulative olivine of ultramafic rocks of the satellite Uitkomst in the Bushveld complex were studied. It is established that the parent melt correspond to high-magnesian (MgO up to 18 wt%) andesibasalt with low water content and increased alkalinity. Its crystallization temperature is close to 1450°C. Coexisting inclusions of the second type have an acid composition and a homogenization temperature in the range of 1170-1210°C. It is shown that initially they were crystalline inclusions of albite. The composition of the melt varies depending on the degree of the alteration of albite, the size of the inclusions, and the temperature of homogenization. The increased concentration of alkali in the melts of primary inclusions and the change in the composition of the altered inclusions of albite is associated with the influence of hot Na-K-H₂O fluid with dissolved petrogenic components during or after the crystallization of the liquidus olivine at the bottom of the magmatic chamber.

Keywords: layered ultramafic complexes, thermometry, parent melt, inclusions, fluid

Изучение расслоенных интрузивов мира показало, что они имеют сложное строение и докембрийский возраст. Состав слагающих их пород варьирует от ультрабазитов до гранитов. С расслоенными комплексами связаны богатейшие месторождения элементов платиновой группы, Cr, V и Cu-Ni сульфидов. Бушвельдский комплекс среди прочих является одним из древнейших (2050 млн. лет), с максимальной площадью выхода и рудопроявления. Однако вопрос о составе и генезисе родоначальных магм Бушвельда до сих пор дискуссионен (Wilson, 2012; Yudovskaya et al., 2013), поскольку составы свежих тонкозернистых краевых силлов в пределах массива крайне разнообразны и не могут рассматриваться в качестве аналогов исходных магм. Для решения этого вопроса исследователи (Harmer, Sharpe, 1985; Barnes et al., 2010; Davies, 1982) использовали программы моделирования первичных магм. Метод экспериментального исследования микровключений в минералах является дополнительным подходом к решению этой проблемы. В свете сказанного изучение пород сателлитного субвулканического силла Уиткомст, генетически связанного с Бушвельдом, представляет особый интерес. Предполагается, что такие силлы являются единственной средой, где расплавные включения могли сохраниться в примитивных породах.

Мы получили первые данные по изучению включений в кумулятивном оливине ультрамафитов, в центральной части разреза силла (Fo 90-92, NiO до 0.50 мас.%, CaO до 0.15 мас.%). Закристаллизованные включения размером 30-50 мкм, согласно классическим критериям, отвечают первичным расплавленным (Рис. 1, серия I, вид при 20°C). С ними сингенетичны комбинированные включения шпинель+расплав (Рис. 1, серия II, вид при 20°C). Расплавные включения содержат идиоморфные дочерние фазы, среди которых проанализированы оливин и ортопироксен. В процессе проведения высокотемпературных экспериментов в них происходило плавление фаз с появлением расплава и обособление флюидной фазы в виде газового пузырька. При максимальной температуре опытов в 1430°C полная гомогенизация включений не достигалась. Аналогичный процесс наблюдался в силикатной части комбинированных включений, что дополнительно подтверждает первичность сосуществующих с ними расплавных включений.

Составы расплава высокотемпературных включений (> 1430°C) характеризуются высоким содержанием MgO, до 18 мас.% (таблица 1). Они практически сухие - концентрация H₂O 0-0.2 мас.%. При SiO₂ 54-57 мас.% расплавы могут рассматриваться как высокомагнезиальные андезитовые или андезибазальтовые и близки к модельным составам первичных магм Бушвельда. Основное отличие состоит в чрезвычайно высокой концентрации щелочей (до 5%) при Na>K. Отмечается низкое содержание CaO, не более 3.6 мас.%.

В кумулятивном оливине присутствуют также включения второго типа. Они по всем характеристикам отличаются от первого типа. Их размер варьирует в пределах 5–50 микрон. Включения часто имеют кристаллографическую огранку (Рис. 2а). Мелкие включения чистые, без признаков кристаллизации, состав отвечает альбиту. При нагревании они не изменяются. Более крупные включения в различной степени мелко закристаллизованы. Из-за малых размеров фазы идентифицированы качественно и отвечают альбиту, Cl-апатиту, сфену (по Si, Ca, Ti), перовскиту (по Ti, Ca), амфиболу, рутилу, ильмениту. Включения гомогенизируются при температуре в интервале 1170-1210°C.

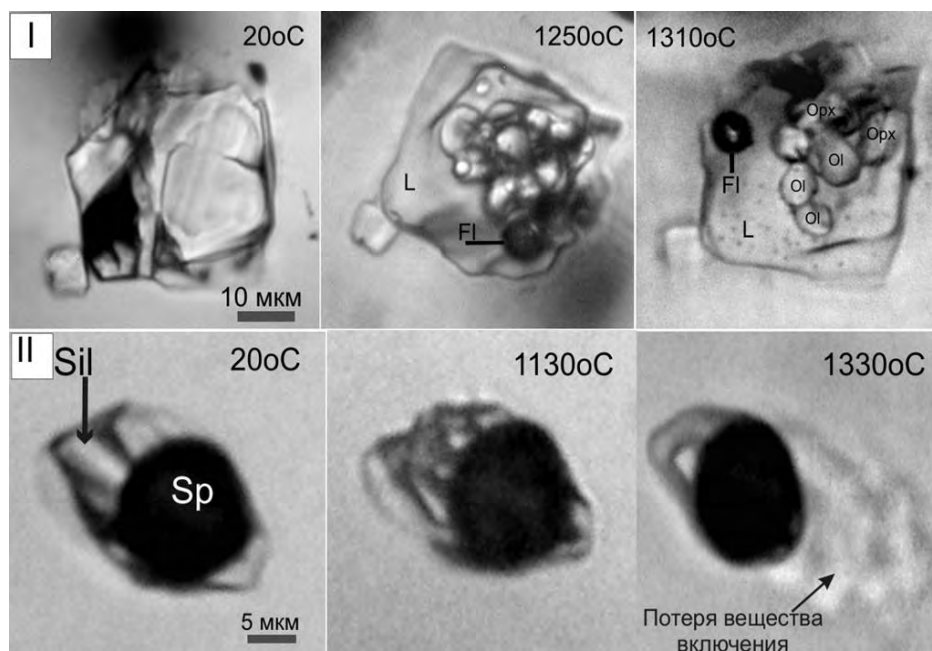


Рис. 1. Вид первичных расплавных (серия I) и комбинированных (серия II) включений в оливине. При температуре 1310°C первичное включение содержит расплав, флюидную фазу и до 20 об.% недоплавленных дочерних кристаллов оливина и ортопироксена. Плавление силикатной части комбинированного включения (серия II) отчетливо фиксируется при 1130°C. Подъем температуры до 1330°C приводит к декрепитации и образованию вокруг вакуоли гало потерь вещества. L – расплав, Fl – флюид, Sp – шпинель, Sil – силикатная часть комбинированного включения, Ol – оливин, Орх – ортопироксен.

Таблица 1. Составы высокотемпературных расплавных включений в оливине ультрамафитов Уиткомст и модельных составов первичных магм Бушвельда, мас. %

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	54.23	55.58	56.90	55.15	54.95	55.24
TiO ₂	0.07	0.25	0.13	0.31	0.34	0.38
Al ₂ O ₃	9.75	12.24	9.48	10.61	11.25	12.13
FeO	9.64	5.66	7.74	9.50	9.61	9.2
MgO	18.05	16.60	17.61	14.63	13.29	12.97
MnO	0.10	0.10	0.14	0.18	0.18	0.15
CaO	3.65	2.52	3.59	6.16	6.39	6.84
Na ₂ O	3.40	3.58	3.17	1.60	1.51	1.75
K ₂ O	1.11	1.46	0.81	0.79	0.85	0.88
Na ₂ O+K ₂ O	4.51	5.03	3.97	2.39	2.36	2.63
T, °C	1360	1325	1365	H&S	B	D

Примечание. 1-3 – изученные расплавные включения; 4-6 – модельные составы первичных магм Бушвельда. H&S – (Harmer, Sharpe, 1985), B – (Barnes et al., 2010), D – (Davies, 1982).

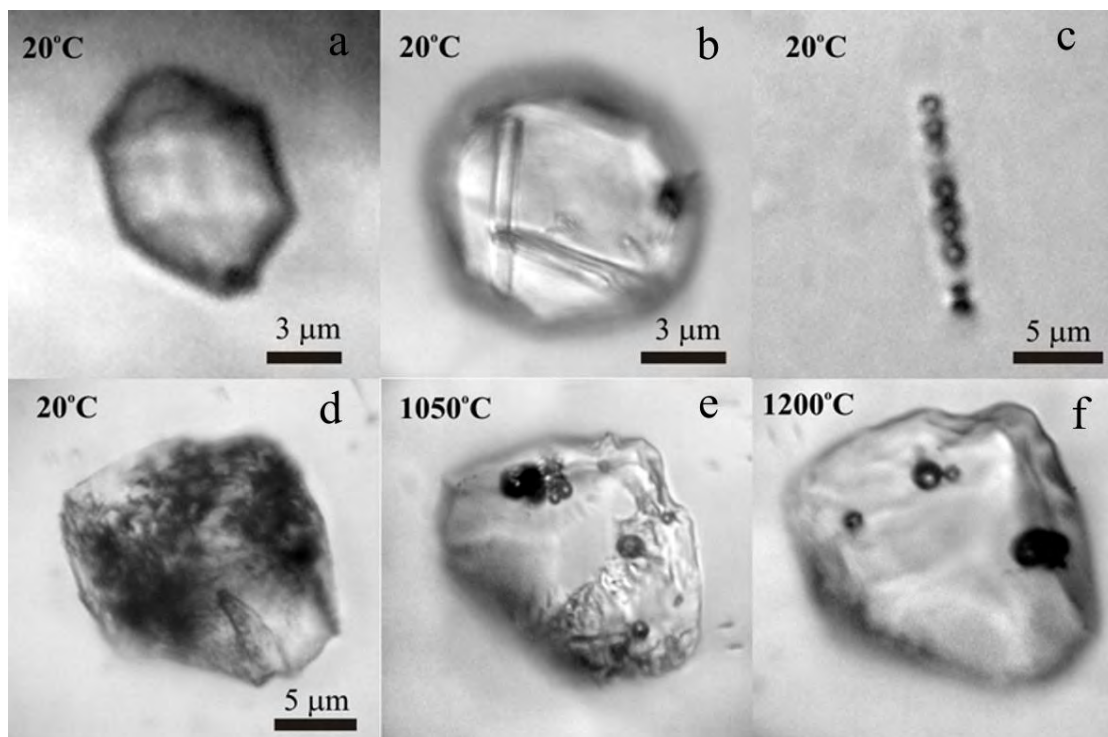


Рис. 2. Вид включений в оливине. а – включение с кристаллографической огранкой без признаков кристаллизации (альбит), б – включение, содержащее единичные кристаллические фазы (Cl-Ar и рудная фаза), с - цепочка флюидных включений в оливине (ув. 1500, масляная иммерсия), d-f – фазовые изменения в природно-закристаллизованном включении кислого состава при нагревании до 1200°C. При 1050°C содержит расплав, недоплавленные дочерние кристаллические фазы и 8 флюидных обособлений в виде газовых пузырьков.

Составы полученных расплавов (таблица 2) характеризуются высокой концентрацией SiO_2 - до 65 мас.%, щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ до 8 мас.%) и Al_2O_3 (до 15.7 мас.%). Определены также заметные количества FeO и MgO . Они содержат не менее 1% воды. Высокое содержание летучих компонентов в расплаве подтверждается не только присутствием во включениях Cl- и H_2O -содержащих фаз, но и поведением включений во время экспериментов - при плавлении дочерних фаз в нем появляется множество пузырьков флюидной фазы (Рис. 2е).

Таблица 2. Составы низкотемпературных включений в оливине, мас.%

	1	2	3
SiO_2	65.03	64.50	64.80
TiO_2	0.15	0.08	0.16
Al_2O_3	15.66	15.04	15.09
FeO	2.96	4.11	4.18
MgO	5.89	7.17	7.36
CaO	2.32	1.89	1.92
Na_2O	6.56	6.53	5.16
K_2O	1.21	1.29	1.27
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	7.77	7.82	6.43

Поскольку все включения содержат аномально высокие концентрации щелочей, мы рассмотрели вариации парных отношений элементов, нормированных по Na (Рис. 3). Обнаружилось, что если высокомагнезиальные включения образуют компактные поля, то включения кислых расплавов, включая альбит, ложатся на единый тренд. Их положение на диаграмме зависит от степени изначальной закристаллизованности и размера включений, а также от температуры гомогенизации.

Иная закономерность обнаружена для отношения K/Na . На единый тренд ложатся расплавы всех включений, как кислых, так и высокомагнезиальных. Такая ситуация возможна в случае воздействия на них Na - K -богатых горячих флюидов, содержащих растворенные в них петрогенные компоненты, или обогащенных летучими расплавов во время или после кристаллизации раннего оливина на дне магматической камеры. Дополнительным подтверждением этому служит присутствие в оливинах субпараллельных цепочек мельчайших ($\leq 1 \mu m$) флюидных включений (Рис. 2с).

Ранее Ли с соавторами (Li et al., 2005) были исследованы включения полифазных агрегатов в шпинелях Меренского рифа Бушвельдского комплекса с аналогичным набором фаз. Оцененный авторами валовый состав включений содержит до 2.6 мас.% H_2O , а изотопный состав ^{18}O свидетельствует о незначительной контаминации коровым материалом и поступлении флюидных потоков в нижней коре, что согласуется с нашими выводами.

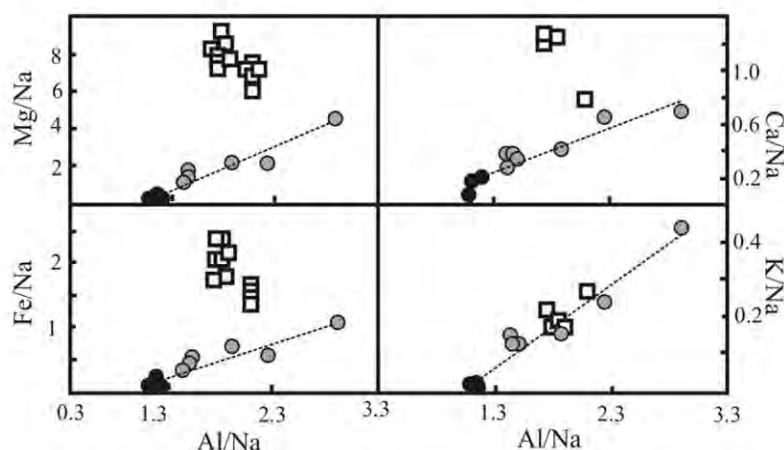


Рис. 3. Парные отношения элементов (мол.), нормированных по Na , для высокомагнезиальных (квадраты) и кислых (серые кружочки), включая альбит (черные кружочки), составов включений в координатах $Me/Na - Al/Na$.

Благодарности. Аналитические данные были частично получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии, Геологический факультет МГУ) при помощи электронно-зондового микроанализатора Superprobe JEOL JXA-8230, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета».

Литература

- Barnes C.-J., Maier W., Curl, E. Composition of the marginal rocks and sills of the Rustenburg Layered Suite, Bushveld Complex, South Africa: Implications for the formation of the platinum-group element deposits. *Econ. Geol.* 2010. 105. 1491-1511.
- Davies G., Cawthorn R. G., Barton J., Morton M. Parental magma to the Bushveld Complex. *Nature.* 1980. 287. 33-35.
- Harmer R., Sharpe M. Field relations and strontium isotope systematics of the marginal rocks of the eastern Bushveld Complex. *Econ. Geol.* 1985. 80. 813-837.
- Li C., Ripley E., Sarkar A., Shin D., Maier W. Origin of phlogopite-orthopyroxene inclusions in chromites from the Merensky Reef of the Bushveld Complex, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. 150. 119-130.
- Wilson A. A. Chill Sequence to the Bushveld Complex: Insight into the First Stage of Emplacement and Implications for the Parental Magmas. *J. Petr.* 2012. 53 (6). 1123-1168.
- Yudovskaya M. A., Kinnaird J. A., Sobolev A. V., Kuzmin D. V., McDonald L., Wilson A. H. Petrogenesis of the Lower Zone Olivine-Rich Cumulates Beneath the Platreef and Their Correlation with Recognized Occurrences in the Bushveld Complex. *Econ. Geol.* 2013. 108 (8). 1923-1952.

УДК 550.89:553.21

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ТРАХИРИОЛИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОНГОЛИИ. Сук Н.И.¹, Котельников А.Р.¹, Перетяжко И.С.², Савина Е.А.²¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru, elen_savina@mail.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING OF TRACHYRHYOLITE FROM CENTRAL MONGOLIA. Suk N.I.¹, Kotelnikov A.R.¹, Peretyazhko I.S.², Savina E.A.²**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru, elen_savina@mail.ru)

Abstract. Experimental study of melting of trachyrhyolite was produced in high gas pressure vessel in presence of 10 wt% H₂O at two regimes: 1) at T=1250°C and P=5.5 kbar during of 6 h; 2) melting at T=1250°C and P=5.5 kbar (duration of 2 h) and then parameters were reduced to T=900°C and P=1 kbar (duration of 4 days). Starting materials were: trachyrhyolites of three types differ by F content (0.58, 2.45, 15.0 wt %) and mixtures of trachyrhyolites with minimum and maximum F content in ratio 1:1, 2:1 and 1:2. It was obtained the immiscible splitting into aluminosilicate and fluoride-calcium melts which was observed when F content in the system was >5 wt%. Study of REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) distribution between immiscible phases shows that REE predominantly concentrate in fluoride melt.

Keywords: experiment, melt, liquid immiscibility, trachyrhyolite, partition coefficients, effusive rocks

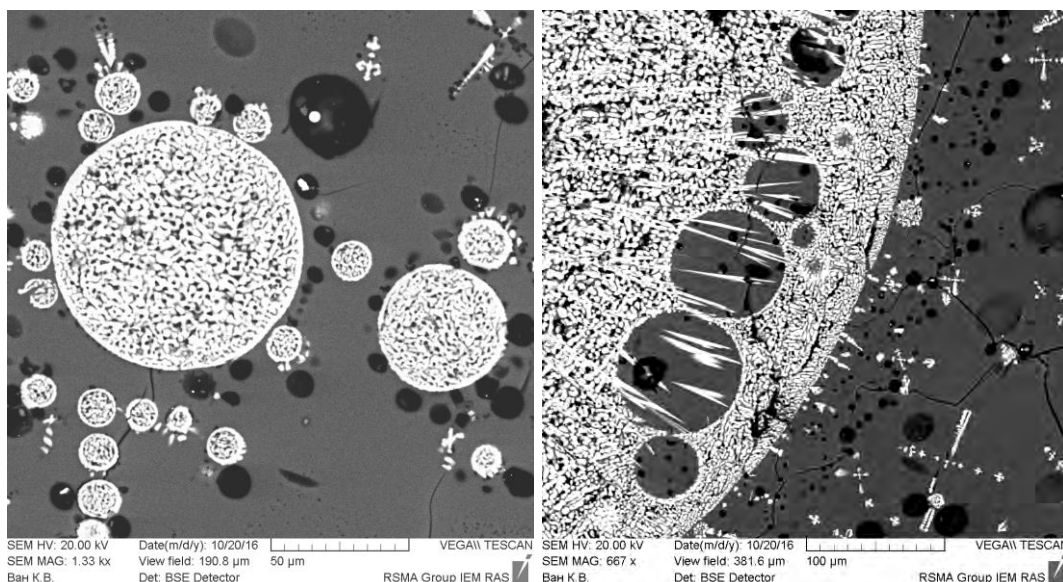
Экспериментально исследовалось плавление трахириолитов, обнаруженных среди эффузивных пород Нилгинской депрессии в Центральной Монголии, относящихся к дзунбаинской свите раннего мела. В трахириолитах одного из покровов обнаружены аномально обогащенные Са и F породы, в которых содержание СаО и F достигают 15-20 и 10-15 мас.%, соответственно. Для экспериментального исследования были выбраны образцы трахириолитов трех типов (таблица 1), различающихся по содержанию фтора (0.58, 2.45 и 15.0 мас.%). Породы в шлифах не имеют признаков вторичных изменений и представлены светло-серыми и светло-сиреневыми порфиловыми породами с фенокристами кварца и полевого шпата (санидина). Минеральный состав выбранных пород одинаков и различается лишь количественным содержанием в них флюорита.

Таблица 1. Составы исходных фторсодержащих трахириолитов Монголии (мас.%).

Окс\№	Мн1354	Мн1120	Мн1247
SiO ₂	48.96	71.62	74.86
TiO ₂	0.15	0.19	0.21
Al ₂ O ₃	7.96	10.99	11.74
Fe ₂ O ₃	0.34	0.67	0.70
FeO	0.30	0.80	0.63
MnO	0.06	0.09	0.05
CaO	22.76	5.27	1.21
MgO	-	0.03	0.05
K ₂ O	3.56	4.75	5.10
Na ₂ O	2.59	3.46	3.60
Li ₂ O	0.0082	0.0097	0.012
Rb ₂ O	0.014	0.022	0.023
P ₂ O ₅	0.05	0.03	0.03
F	15.0	2.45	0.58
H ₂ O ⁻	0.09	0.21	0.11
H ₂ O ⁺	0.90	1.36	1.47
CO ₂	0.17	<0.05	<0.05
Σ(I)	102.51	101.89	100.38
O=2F	6.32	1.03	0.24
Σ(II)	96.19	100.86	100.14

Методика экспериментов

Плавление трахириолитов проводилось на установке высокого газового давления в присутствии 10 мас.% H₂O при двух режимах: 1) T=1250°C, P=5.5 кбар продолжительностью 6 час.; 2) T=1250°C, P=5.5 кбар (выдержка 2 час.), затем параметры снижались до T=900°C, P=1 кбар (выдержка 4 сут.), затем осуществлялась изобарическая закалка. В качестве исходной навески использовался порошок трахириолита трех типов с различным содержанием фтора (0.58, 2.45 и 15.0 мас.%), а также смеси порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2. Эксперименты по изучению межфазового распределения редкоземельных элементов проводились при T = 1250°C, P = 5.5 кбар продолжительностью 6 час., при этом в шихту вводились оксиды REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) в количестве по 1 мг каждого. Состав продуктов опытов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU.



а б

Рис. 1. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5$ кбар. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Экспериментальные результаты

При $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5$ кбар в образце с максимальным содержанием F (15 мас.%) получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы, которые образуют капли одного расплава в другом (Рис. 1). Трахириолиты с содержанием F 0.58 и 2.45 мас.% плавилась с образованием гомогенного стекла.

Вторая серия экспериментов по плавлению трахириолитов была поставлена в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса подъема магмы к земной поверхности и последующего ее извержения ($T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар $\Rightarrow T=900^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар).

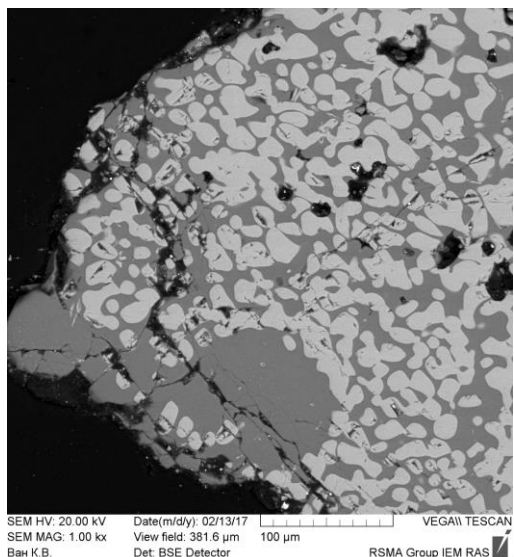


Рис. 2. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная в условиях понижения температуры и давления ($T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар $\Rightarrow T=900^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар). Фотография сделана в отраженных электронах.

В образце трахириолита с максимальным содержанием F также возникала жидкостная несмесимость между силикатным и фторидно-кальциевым расплавами, однако наблюдались более мелкие обособления несмесимых фаз (Рис. 2), что приближало экспериментальные образцы к облику природных трахириолитов.

Для определения минимальной концентрации F, при которой в системе может возникать жидкостная несмесимость, были проведены эксперименты со смесями порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2 при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5$ кбар. Рассчитанные содержания фтора в изученных образцах составляли 7.27, 5.15 и 9.40 мас.% соответственно. Во всех опытах была получена жидкостная несмесимость (Рис. 3). Однако в образце с содержанием F 5.15 мас.% наблюдалось минимальное количество каплевидных выделений фторидной фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что жидкостная несмесимость может возникать в системах при содержании $F > 5$ мас.%.

Изучение распределения REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) между расслоенными фазами при $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар показало, что они концентрируются преимущественно во фторидном расплаве. Предварительные оценки коэффициентов разделения редкоземельных элементов

между алюмосиликатным расплавом и фторидно-кальциевой фазой ($K_i^{REE} = C_i^{LF}/C_i^{Sil}$) показали, что они составляют для Y ~ 20, La – 20-40, Ce – 15-30, Gd – 20-30, Dy – 16-20.

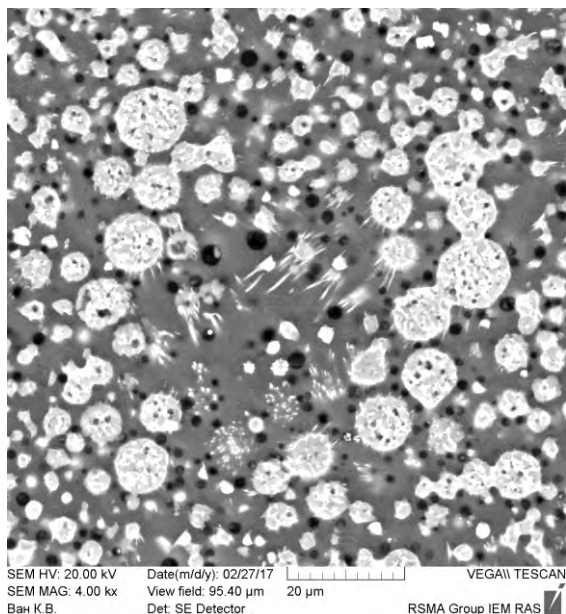


Рис. 3. Жидкостная несмешиваемость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная при плавлении смеси трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорции 1:2 (9.40 мас.% F) при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5$ кбар. Фотография сделана в отраженных электронах.

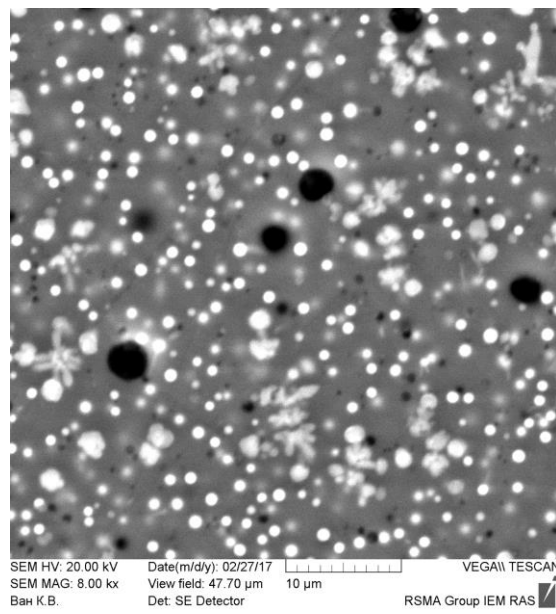


Рис. 4. Результат плавления смеси трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием F в пропорции 2:1 (5.15 мас.% F) при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5$ кбар. Фотография сделана в отраженных электронах.

В образце с минимальным содержанием F (5.15 мас.%) также отчетливо наблюдалась эмульсия в виде капель размером до 1-1.5 мкм, представляющих собой фазу, обогащенную редкоземельными элементами (рис. 4). Ее количество резко уменьшалось с увеличением содержания фтора в системе. Механизм возникновения подобной эмульсии, по-видимому, схож с механизмом возникновения титанатно-силикатной несмешиваемости, полученной нами ранее (Сук, 2007, 2012).

Петрографические наблюдения и данные изучения расплавных включений из минералов трахириолитов свидетельствуют о сосуществовании трахириолитового (алюмосиликатного) и фторидно-кальциевого расплавов как на стадии роста фенокристов минералов в магматическом очаге, так и при извержении лавы. Это хорошо подтверждается проведенными нами экспериментальными исследованиями.

Литература

- Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. Докл. АН. 2007. Т. 414, № 2, С. 249-252.
- Сук Н. И. Жидкостная несмешиваемость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.

УДК 550.843 (543.559)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В МИНЕРАЛАХ КИВАККСКОГО МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОГО РАССЛОЕННОГО ИНТРУЗИВА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ). Шубин И.И.¹, Жаркова Е.В.², Коптев-Дворников Е.В.¹.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (shubin.ivann@mail.ru)

EXPERIMENTAL MEASUREMENT INTRINSIC OXYGEN FUGACITY IN THE MINERALS OF KIVAKK MACHIT-ULTRAMAFITE FILLED INTRUSION (NORTHERN KARELIA). Shubin I.I.¹, Zharkova E.V.², Koptev-Dvornikov E.V.¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (shubin.ivann@mail.ru)

Abstract. The work is devoted to studying the layered intrusion of the Kivakka type and determination of intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of minerals. The Kivakka intrusion is located in North Karelia on the north-western shore of lake Piaozero. It is part of the Olang group of stratified peridotite-gabbro-noritic intrusions, which is part of the sublatitudinal band of basite-hyperbasite massifs. For the experiment, pure grains of olivines (Ol), and orthopyroxenes (Opx) were selected. The intrinsic oxygen fugacity of the measured orthopyroxenes lies in the buffer equilibrium region of wustite-magnetite (WM) and below, while the olivine fO_2 at 800°C lies below the buffer equilibrium quartz-fayalite-iron (QFI), and at 1100°C crosses the quartz-fayalite-magnetite (QFM).

Keywords: *intrinsic oxygen fugacity, olivine, orthopyroxene, Kivakka*

Окислительно-восстановительный режим, мерой которого служит летучесть кислорода, наряду с температурой и давлением, является одним из основополагающих для определения условий формирования и эволюции магматических пород. Этим объясняется повышенное внимание к этой проблеме многих исследователей наук о Земле. Оценить летучесть кислорода можно двумя способами, а именно с помощью термодинамического анализа минеральных равновесий пород глубинного происхождения и непосредственно экспериментальным определением собственной летучести кислорода минералов глубинного происхождения с использованием твердых электролитических ячеек [Sato M.].

Данная работа посвящена экспериментальному измерению летучести кислорода в минералах Киваккского мафит-ультрамафитового расслоенного интрузива, с использованием твердых электрохимических ячеек. Для исследования были выбраны образцы Киваккского мафит-ультра-мафитового расслоенного интрузива, в связи с тем, что данный массив тщательно изучен и имеется огромный каменный и аналитический материал по данному объекту. Полученные результаты эксперимента пополняют базу данных по этому массиву и, возможно, помогут уточнить модель и условия формирования данного массива.

Киваккский мафит-ультрамафитовый интрузив входит в Олангскую группу расслоенных перидотит-габбро-норитовых интрузивов, относящихся к субширотной полосе базит-гипербазитовых массивов [Бычкова Я. В., Коптев-Дворников Е. В.]. Географически данный интрузив расположен на северо-западном берегу озера Пяозеро в Северной Карелии. Вмещающие породы представлены мигматизированными биотитовыми и амфиболовыми гнейсами, гранитогнейсами и гранодиортогнейсами верхнего архея.

Определения собственной летучести кислорода оливинов, ортопироксена проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов в интервале температур от 800°C до 1050°C при давлении 1 атм. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$, собственной летучести кислорода $\pm 0.2 \log fO_2$ [Жаркова Е.В.].

В структуре Киваккского интрузива по минеральному составу можно выделить несколько зон: нижняя приконтактовая, оливинитовая, норитовая, габбро-норитовая, габбро-норитовая с пижонитом, верхняя приконтактовая. Снизу вверх по разрезу наблюдается переход к Расслоенной Серии через переслаивание с обратным порядком смены кумулятивных парагенезисов (от габбро-норитов к оливинитам). Для измерений были взяты образцы из оливинитовой зоны (КВ 410 Ol), из небольшой зоны переслаивания бронзитов и гарцбургитов в верхней части оливинитовой зоны (КВ 419 Opx), норитовой зоны (КВ 420 Ol, Opx и КВ 438 Opx). Результаты измерений приведены (таблица 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов “А” и “В” в эмпирической зависимости $\log fO_2 = A - B/T, K$.

Образец	A	B	r	n	$\log fO_2$
410 Ol	32,921	57979	0,986	7	-11,72
419 OPx	12,510	33286	0,980	7	-12,69
420 Ol	23,881	46858	0,975	7	-11,71
420 OPx	22,300	45025	0,989	7	-11,84
438 OPx	13,128	34195	0,992	7	-14,21

Значение $\log fO_2$ приведено при температуре $1040^\circ C$, r – коэффициент корреляции, n – количество экспериментальных точек.

В результате проведенных экспериментов было показано, что собственная летучесть кислорода измеренных пироксенов лежит в области буферного равновесия вюстит-магнетит (WM), а летучесть кислорода в оливинах при температуре ниже $800^\circ C$ лежит ниже

буферного равновесия кварц-фаялит-железо (QFI), а при температуре выше $1100^\circ C$ пересекает кривую равновесия кварц-фаялит-магнетит (QFM).

Для образца KB 420 была получена температура совместной кристаллизации оливина и ортопироксена, $t = 940,1 \pm 2^\circ C$.

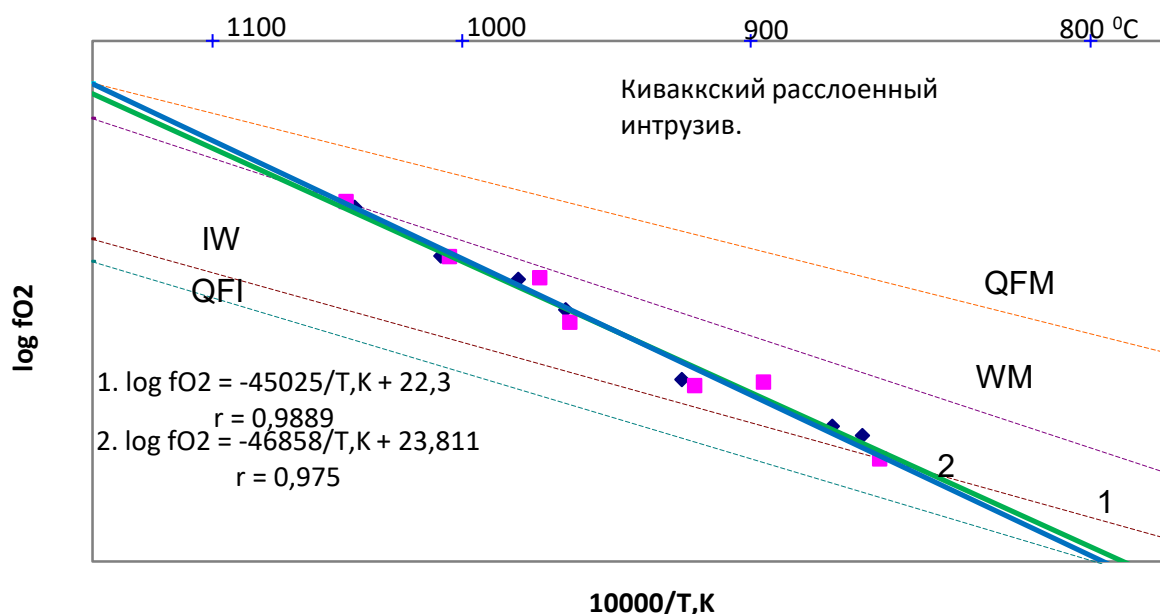


Рис. 1. График зависимости летучести кислорода минералов от обратной температуры для (KB 420).

Полученные значения летучести кислорода (табл.1) сравнили со значениями летучести кислорода, полученными с использованием программы КОМАГМАТ (Коптев-Дворников, устное сообщение). Содержания нормативных пороодообразующих минералов в изученных пробах [Коптев-Дворников и др., 2001], измеренные значения $\log fO_2$ и летучести кислорода, полученные в реалистичной модели формирования Кивакского интрузива приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных данных с модельными.

Обр.	Pl	CPx	OPx	Ol	$\log fO_2$ экс.	$\log fO_2$ мод.
410 Ol	11,5	3,4	14,8	70,2	-5,4	-10,38
419 OPx	58,9	14,9	25,3	0	-9,7	-10,50
420 Ol	20	4,4	50,9	24,6	-7,4	-10,48
420 OPx	20	4,4	50,9	24,6	-7,8	-10,48
438 OPx	58,7	7,2	32,4	0	-9,9	-10,36

Из полученных данных следует, что в породах, сложенных минералами, кристаллизующимися в камере, летучесть кислорода близка к летучести, рассчитанной в реалистичной модели формирования Кивакского интрузива, полученной с использованием программы КОМАГМАТ. В то же время в породах, содержащих интрателлурический оливин летучесть кислорода заметно выше, причём существует эмпирическая связь между содержанием оливина и собственной летучестью кислорода минералов. Наглядно эта связь показана на рис. 2. Корреляция значима с вероятностью не менее 99%.

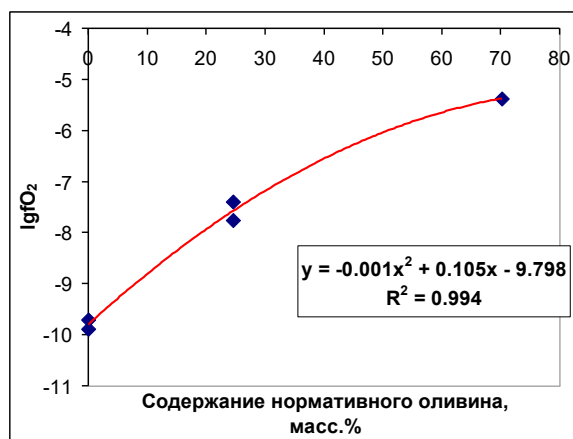


Рис.2. Корреляция между собственной летучестью кислорода и содержанием оливина в породе.

Литература

- Бычкова Я. В., Коптев-Дворников Е. В. Ритмическая расслоенность кивакского типа: геология, петрография, петрохимия, гипотеза формирования. *Петрология*. 2004. Т. 12. № 3. С. 281–302.
- Жаркова Е.В. Определение окислительно-восстановительных условий формирования минералов перидотитовых пород верхней мантии методом электрохимических кислородных ячеек. Дисс. на соискание уч.ст. канд. хим. наук, М.. 1989.
- Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Хворов Д.М. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия), *Петрология*. 2001. Т. 9, № 1. С. 3-27.
- Sato M. Intrinsic oxygen fugacities of iron-bearing oxide and silicate minerals under low total pressure. *Geol. Soc. Am. Mem.* 1972. Vol.135. P.289-307.

УДК 550.112.550.42.552.112

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЛЮИДА В СИСТЕМЕ С-О-S. Салова Т.П.¹, Симакин А.Г.^{1,2}¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, ²Институт физики земли РАН, Москва (salova@iem.ac.ru)**EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE PROPERTIES OF REDUCED FLUID IN THE SYSTEM C-O-S. Salova T.P.¹, Simakin A.G.^{1,2}**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (salova@iem.ac.ru)

Abstract. The experiments were carried out at $P = 2000$ bar and $T = 900-1100$ °C with a dry reduced liquid in the C-O-S system. For the first time demonstrated that the predominant form of sulfur in the restored dry fluid system C-O-S is COS. The experimental evidence of high solubility of platinum in the studied fluid was obtained.

Keywords: reduced carbonic fluid, double-capsule technique, platinum, albite

Нами проведено экспериментальное исследование свойств сухого восстановленного флюида в системе С-О-S при $P = 2000$ бар и $T = 900-1100$ °C. Опыты проводились по двухампульной методики (Simakin et al., 2016). Сухой углекислый флюид образовывался при термическом разложении FeCO_3 и $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$. В состав флюида вводилась сера, выделяющаяся при термическом разложении FeS_2 . В таком флюиде сера присутствует как в элементарном виде, так и в форме COS. COS был зафиксирован (см. Рис.1) методом Рамановской спектроскопии в искусственных флюидных включениях в стекле-ловушке. Поскольку опыты проводились в платиновых ампулах, то при реакции с флюидом образовывались сульфиды платины: PtS_2 ($T=900$, 1000 °C) и PtS ($T=1100$ °C), которые буферировали летучесть серы.

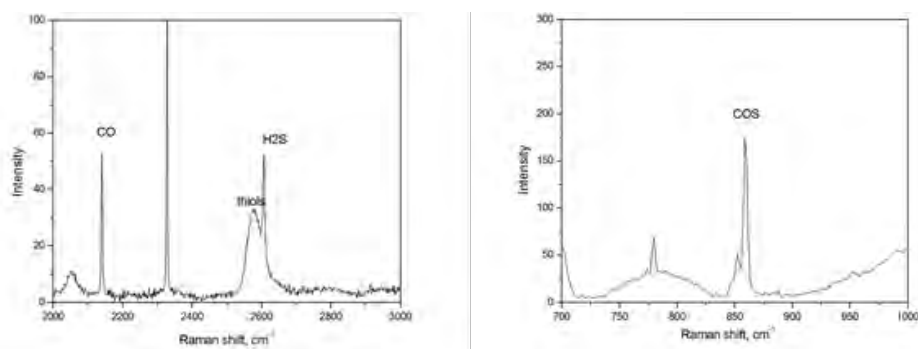


Рис. 1. Примеры измеренных КР спектров серосодержащего флюида, заключенного в пузырьках в стекле-ловушке.

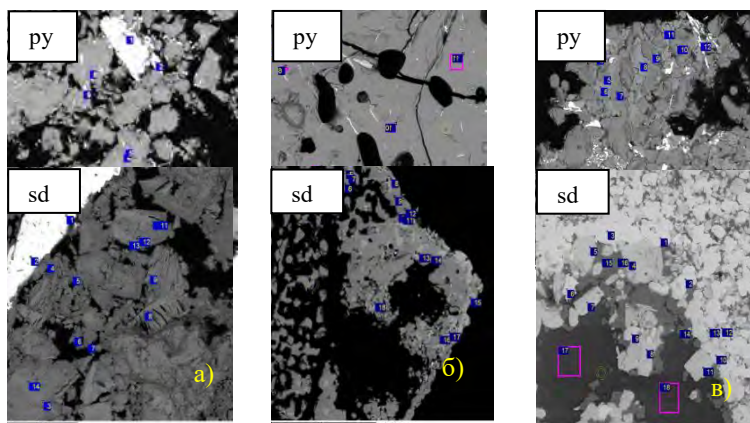


Рис. 2. BSE изображения экспериментальных образцов: **а)** **обр. №79, 900°С.** По пириту: точки 4,6,8-Рo; 1,2,3- PtS_2 ; SS (твёрдый раствор PtS и FeS). По сидериту: точки 1, 2 - Pt, остальные-Mag. **б) обр.№72, 1000°С.** По пириту: точки 4,7,8-Рo; 1,2,3- SS. По сидериту: темносерая фаза - Mag, светлая фаза (13,15,17,18) – Рo. **в)** **обр. №71, 1100°С.** По пириту: точки 5,7,10-Wus; 1,2-PtS; 6,8-Рo. По сидериту: т. 4,5-PtS; 1,2,3-Pt; 14,15-Mag.

В наших экспериментах (см. Рис. 2) образовывался пирротин, как при разложении пирита (FeS_2), так и при реакции флюида с магнетитом (продуктом разложения FeCO_3).

В обоих типах пирротина обнаружено 1.5-2 мас.% платины. В пирротине по пириту также отмечена фаза (фазал - $\text{Fe}_{0.78}\text{Pt}_{0.22}\text{S}_{1.06}$). Опыт только лишь с FeS_2 показал, что в пирротине также образуются ориентированные включения фазы 1, а пирротин содержит платину. При температуре меньше 1100°C сера находится в основном в жидком виде в малой ампуле, а ее пары проникают в большую ампулу. В углеродсодержащем флюиде сера также присутствует в виде: а) COS (обнаружен); б) CS_2 (предполагается, что возможно, в жидкой сере); в) за счет небольшой степени гидратации образовались тиолы (серо-органические соединения); г) H_2S . Результаты такого опыта свидетельствуют о том, что платина достаточно хорошо растворяется в жидкой сере. При разделении сидерита и пирита в разных ампулах в опыте при 1000°C образование пирротина по сидериту не отмечено, однако микронзондовый анализ показал локальные повышенные содержания платины и серы в апосидеритовом магнетите. При этом, платины обнаружено больше, чем в PtS , т.е. происходил ее перенос в виде самородного металла либо в комплексе с CO , либо с COS , в отличие от жидкой серы, в которой она растворяется в виде сульфида.

В эксперименте при $T=1100^\circ\text{C}$ пирротин плавится и при залке расплава образовались: FeS (с содержанием платины ниже предела обнаружения на микронзонде), вюстит и PtS с небольшим содержанием железа. Образование вюstitа связано с тем, что в расплаве пирротина платина растворяется в самородном виде, а при залке связывает серу и в результате ее дефицита образуется вюстит. Температура $T=1100^\circ\text{C}$ близка к критической для серы, поэтому ее содержание во флюиде возрастает. На сидерите обнаружены крупные (с поперечником порядка 20-25 мкм) кристаллы переотложившей платины, в связи с чем, можно предположить, что растворимость металла в субкритическом флюиде резко увеличивается.

На основании полученных экспериментальных данных, были построены диаграммы составов фаз, образовавшихся по разложившимся пириту и сидериту (см. Рис. 3).

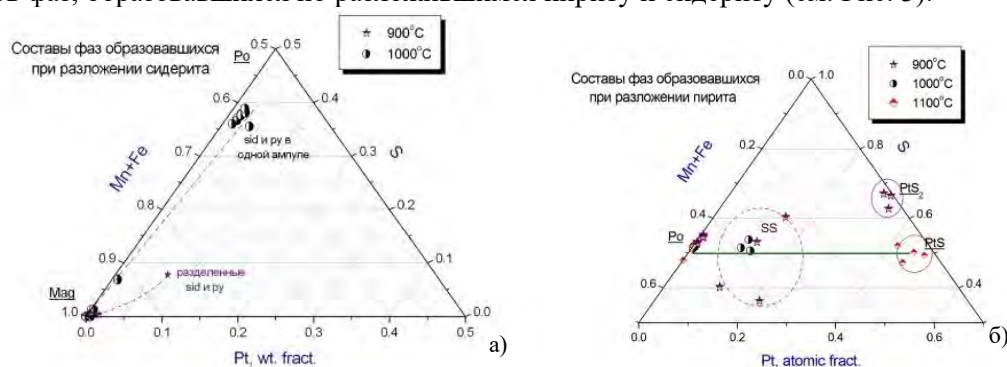


Рис. 3. Составы фаз образовавшихся в экспериментах: а) состав фаз по разложившемуся пириту; б) состав фаз по разложившемуся сидериту.

Надо отметить что, в двух типах пирротина примерно одинаковое содержание платины – 1.5- 2 мас.%. Растворимость платины во флюиде будет оценена после изучения ее содержания в стекле ловушке.

Выводы

Впервые продемонстрировано, что преобладающей формой серы в восстановленном сухом флюиде системы C-O-S с высоким содержанием углерода является COS . Получены экспериментальные свидетельства высокой растворимости платины в изученном флюиде.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Некрасову (Микронзондовый анализ, ИЭМ РАН), С.Исаенко (Раман-спектры, Институт Геологии, Сыктывкар), Р Габитову (анализ платины, MSU, США) за проведенные анализы наших образцов.

Литература

Simakin A.G. Peculiarities of the fluid composition in the dry C-O-S system at PT parameters of the low crust by the data of the thermodynamic modeling.// Petrology, 2014, 22, 50–59.

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛИТА С КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 900°C, 6.5 КБАР.

Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF AMPHIBOLITES WITH CARBONATE-ALKALINE FLUID AT 900 ° C, 6.5 KBAR. Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.

Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

Abstract. The results of studying the compositions of melts and mineral phases formed during the interaction of amphibolite, according to geochemical characteristics close to E-MORB, with H₂O-NaCl±CO₂ at 5-7 kbar, 900°C. The main phases after experiences are presented by amphibole and a quenching melt; the tiny crystals of Fe oxide with Ti impurity are sometimes noticeable. It is shown that increase in molar fractions of NaCl in an initial fluid leads to growth of contents of SiO₂ and (Na₂O+K₂O) in the resulting melts. Andesite-dacites, melted during the dehydration melting of amphibolite, are replaced by trachydacites and trachytes. The compositions of the melts, obtained both in the presence of the H₂O-NaCl fluid and the H₂O-NaCl-CO₂ fluid, are identical in the contents of the petrogenic components, however, among the mineral phases, a phase (Ca_{0.25}Fe_{0.75})CO₃ appears along with the amphibole. The results of the experiments are applicable to models of the formation of alkaline melts in rocks of the oceanic crust.

Keywords: amphibolite, Na-K chlorides, fluid interaction, experimental modeling, metasomatism

В условиях нижней коры хлориды наряду с H₂O и CO₂ являются важнейшими составляющими флюидной фазы. Вне зависимости от генезиса (ювенильные или связанные с ремобилизацией поровых) подобные флюиды влияют на минеральный состав пород и определяют состав выплавляющихся расплавов. Высокие концентрации солей во флюиде способствуют изменению температуры плавления пород (Aranovich, Newton, 1996 и др.), оказывают влияние на составы сосуществующих фаз, растворимость порообразующих минералов, перенос редких и редкоземельных элементов (Newton, Manning, 2010 и др.).

В настоящей работе представлены результаты изучения составов расплавов и минеральных фаз, образующихся при взаимодействии амфиболита, по геохимическим характеристикам близкого к E-MORB, с флюидами H₂O–NaCl±CO₂ при 6.5 кбар, 900°C. Химический состав амфиболита (в мас. %): SiO₂ 47.59, TiO₂ 1.37, Al₂O₃ 13.39, FeO 12.43, MnO 0.06, MgO 7.67, CaO 11.21, Na₂O 3.06, K₂O 0.92, P₂O₅ 0.49, Cl 0.13, сумма 98.32 мас.%. Порода состоит из амфибола (SiO₂ 40.80, TiO₂ 2.17, Al₂O₃ 11.47, FeO# 17.22, MnO 0.19, MgO 9.57, CaO 11.25, Na₂O 2.62, K₂O 1.46, Cl 0.80, H₂O - потери при прокаливании -1.8, сумма 99.35 мас. %), в количестве 70-75 об.% и плагиоклаза An₄₆ (SiO₂ 56.61, TiO₂ 0.04, Al₂O₃ 26.51, CaO 9.46, Na₂O 6.40, K₂O 0.08, сумма 99.10 мас. %), в количестве 25-30 об.%. Состав исходной флюидной фазы задавался варьирующим соотношением соли NaCl (х.ч.), дистиллированной воды и щавелевой кислоты H₂C₂O₄ х 2H₂O (х.ч.), NaCl и H₂O.

В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) последовательно засыпались навеска исходного амфиболита в количестве 25–40 мг, навеска NaCl ± щавелевая кислота, затем заливалась дистиллированная вода. В ампулах создавался избыток флюида по отношению к породе. После заполнения ампулы заваривались, переворачивались и хорошо встряхивались для более равномерного распределения компонентов. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа. Летучесть кислорода не контролировалась, принималась близкой к буферу Ni-NiO (Helz, 1976). Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка. Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в ±7°, погрешность измерения давления – ±10 МПа, скорость закалки – 100°/мин. После опытов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась и промывалась дистиллированной водой для того, чтобы смыть соль с поверхности образцов. Затем каждый из образцов помещался в контейнер, заливался эпоксидным клеем, полировался и анализировался. Составы фаз определялись методом локального рентгеноспектрального микроанализа с

применением сканирующего электронного микроскопа “CamScan MV2300” (VEGA TS 5130MM), оснащенного ЭДС INCA Energy-350, и на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA-II XMU, оснащенный ЭДС INCA Energy 450 (ИЭМ РАН). Ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – до 400 пА, время набора спектра – 70 с для разных фаз, размеры зоны возбуждения 3–4 мкм.

Проведено две серии опытов. Результаты экспериментов по взаимодействию амфиболита с однофазным (водно-солевым, $H_2O-NaCl$) флюидом, где $X_{NaCl}=0.06-0.33$, представлены в опытах серии L, с двухфазным флюидом ($H_2O-NaCl-CO_2$) – в опытах серии N, Соотношение $H_2O-NaCl \pm CO_2$, задаваемое в исходном флюиде, показано на Рис. 1.

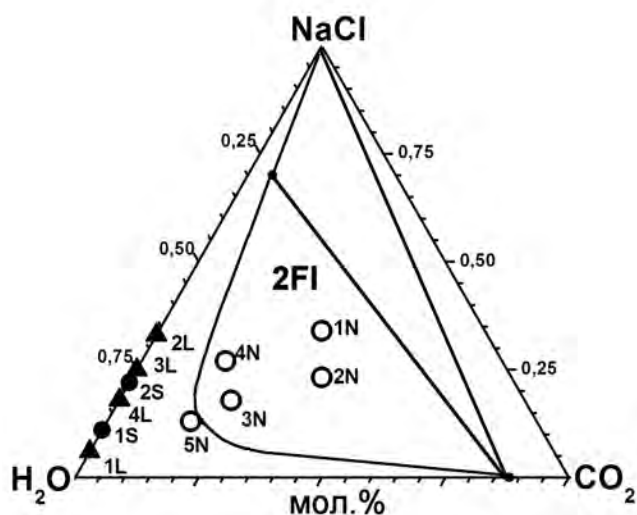


Рис. 1. Состав флюидной фазы, задаваемой в экспериментах на фазовой диаграмме H_2O-CO_2-NaCl при $800^\circ C$ и 9 кбар (Shmulovich, Graham, 2004). Треугольники (серия L) и кружки (серия N) на рисунке – номера опытов.

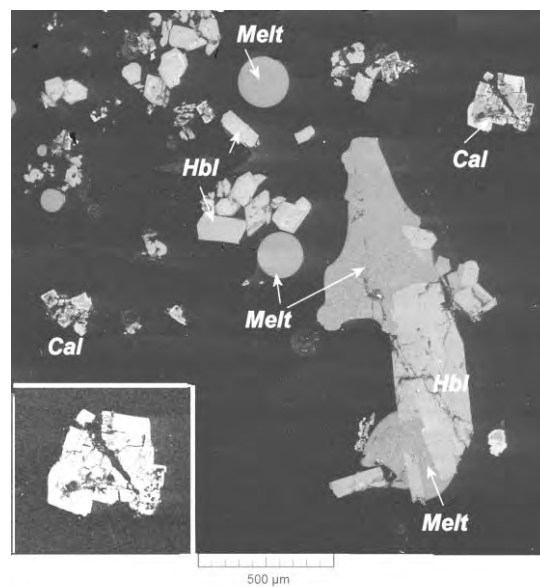


Рис. 2. Фотографии продуктов опыта N-5 в обратно-рассеянных электронах, Hbl – амфибол, Cal – карбонат, расплав (Melt) вокруг кристалла амфибола, а также его сферические формы. Во врезке – зональный карбонат.

Результаты экспериментов

Основные фазы после опытов серии L (исходный флюид – $H_2O-NaCl$) представлены амфиболом, расплавом, биотитом и оксидами Fe. В серии N (исходный флюид – $H_2O-NaCl-CO_2$) наряду с амфиболом расплавом и редким биотитом отмечаются карбонаты (Рис. 2).

При заданных параметрах амфибол остается основной фазой после опытов. Все амфиболы относятся к группе кальциевых амфиболов, в которых $(Ca+Na)B > 1.50$ и $Na_B < 0.50$, близки к паргаситам (Расчет распределения катионов амфиболов по позициям и отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} выполнялись по программе (Schumacher, 1997). железистость минерала ($f \approx 0.1$). Низкая железистость минерала обусловлена предпочтительным перераспределением Fe относительно Mg во флюид и/или расплав, а также в карбонаты в серии N. Как видно на рис. 3, амфиболы из серии L характеризуются более высоким отношением $Ca/(Ca+Na+K)$, чем амфиболы из серии N, что связано с выносом части Ca из амфибола в карбонаты.

Помимо амфиболов после опытов отмечены единичные кристаллы вонзита (Mca) – триоктаэдрической слюды, аналогичной по структуре флогопиту, в котором K почти целиком замещен на Na (с незначительной примесью кальция) (Spear et al., 1981). В состав минерала входит от 0 до 0.3–0.5 мас. % хлора, $TiO_2 = 0.20$ форм. ед., $f \approx 0.05-0.20$.

Во всех опытах наряду с Hbl и Mca появляется расплав, обтекающий амфиболы и развивающийся по трещинам в минералах. Другая форма расплава – сферические образования размером до 200 мкм (Рис. 2). Образование подобных сферул является весьма характерным для опытов по плавлению алюмосиликатов в водно-солевых растворах из-за того, что две жидкости (расплав и флюид) не смачиваются (Newton, Manning, 2008). Химический состав сферических форм и межзернового расплава одинаков, что доказывает его появление вследствие инконгруэнтного плавления амфиболита. В подобных расплавах содержание SiO_2 составляет 57–65 мас. %. В редких случаях наряду с хорошо заметными сферическими формами расплава отмечаются еще мельчайшие (< 10 мкм) капельки среди амфиболов либо на их поверхности.

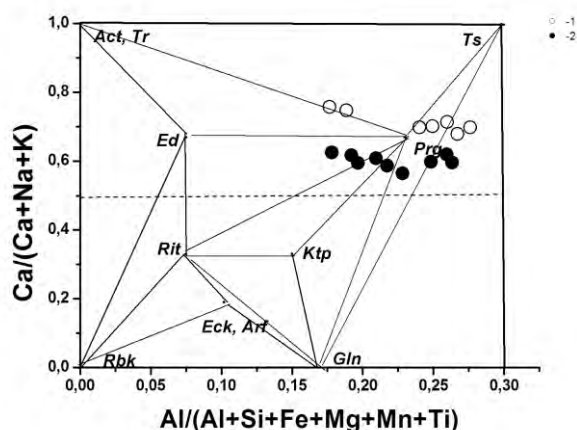


Рис. 3. Соотношение $Al/(Al + Si + Fe + Mg + Mn + Ti)$ – $Ca/(Ca + Na + K)$ в амфиболах: 1 – опыты с исходным флюидом $H_2O-NaCl$, 2 – с флюидом $H_2O-NaCl-CO_2$.

Подобные мельчайшие капельки представляют собой закалочный флюид, т.е., осаждение растворенных элементов амфибола из флюидной фазы при закалке. Состав подобного закалочного флюида характеризуется гораздо более высоким содержанием SiO_2 (68-97 мас.%).

Соотношения $SiO_2 - (Na_2O+K_2O)$ в расплавах, получаемые в экспериментах, показаны на Рис. 3. Как видно из рисунка, содержание Na_2O+K_2O и SiO_2 в расплавах увеличивается с ростом $NaCl$ во флюиде (серия L стрелка на Рис. 4). Андезито-дациты, выплавляемые при дегидратационном плавлении амфиболита, сменяются трахидацитами и трахитами. Расплавы, полученные при варьирующем соотношении H_2O-CO_2-NaCl (серия N) попадают в поле трахидацитов и трахитов.

Все расплавы – кварц-нормативные. По данным (Kazuba, Wendlandt, 2000) расплавы, полученные при взаимодействии щелочного базальта с флюидом H_2O-CO_2 ($X_{CO_2}=0.22-0.49$) при $1025^\circ C$, 7-10 кбар, также попадают в поле трахитов (треугольники на Рис. 4). Таким образом, как видно на Рис. 4, расплавы, полученные при частичном плавлении метабазитов в присутствии $H_2O-NaCl \pm CO_2$ флюидов, отличаются более высоким содержанием щелочей и несколько меньшим содержанием SiO_2 , чем расплавы, полученные в условиях дегидратационного плавления метабазитов, а также плавления с избытком H_2O (Helz, 1976, Beard, Lofgren 1991).

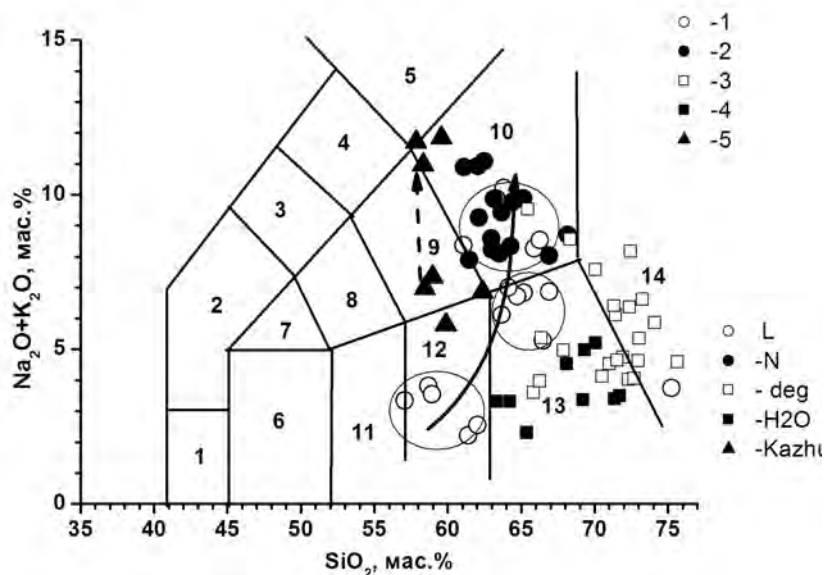


Рис. 4. Соотношение $SiO_2 - (Na_2O+K_2O)$ в расплавах, полученных в экспериментах.

Условные обозначения: 1–2 соответственно опыты серии L и N, 3–4 дегидратационное и водонасыщенное плавление метабазитов (Helz, 1976, Beard, Lofgren 1991); 5– плавление щелочного базальта при взаимодействии с H_2O-CO_2 флюидом (Kazuba, Wendlandt, 2000).

Цифрами на Рис.4 обозначены поля составов: 1 – пикробазальт, 2 – базанит и тефрит, 3 – фонотефрит, 4 – тефритфенолит, 5 – фонолит, 6 – базальт, 7 – трахибазальт, 8 – базальтовый трахиандезит, 9 – трахиандезит, 10 – трахидацит и трахит, 11 – базальтовый андезит, 12 – андезит, 13 – дацит, 14 – риолит. Классификационная диаграмма TAS (Le Bas et al., 1986).

В опытах серии N наряду с амфиболом и расплавом отмечались Fe- Ca карбонаты. Как правило, карбонаты представлены четко выраженными прямоугольниками размером от 50 до 200 (редко) мкм. Как правило, карбонаты неоднородны по составу: на рис. 2 во врезке видно, что края минерала более светлые, что свидетельствует о его более железистых краях вплоть до сидерита $FeCO_3$ относительно центра зерен. Карбонаты в средней части зерен имеют состав $(Ca_{0.25}Fe_{0.75})CO_3$.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что в опытах серии N, проведенных в условиях двухфазного $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ флюида при 900°C , $P=6.5$ кбар, образуются алюмосиликатный расплав, отвечающим трахитам, Fe-Са карбонаты и остаточный раствор. По данным (Safonov et al., 2009 и др.) в области двухфазного флюида происходит сепарация карбонатно-силикатных и хлоридно-карбонатных расплавов. Из карбонатно-силикатного расплава при снижении температуры кристаллизуется твердая фаза силикатного состава (в наших опытах трахидациты и трахиты). Из хлоридно-карбонатного расплава отлагаются твердые фазы карбонатного состава $(\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{CO}_3$. Доказательством кристаллизации данных карбонатов из расплава, а не из раствора служит высокое содержание Fe относительно Са в карбонатах. При переосаждении карбонатов из раствора, в них наблюдалось бы более высокое содержание Са относительно Fe (Budanov, Shmulovich, 2000). Таким образом, подтверждается генетическая связь карбонатитов, в частности сидеритовых карбонатитов и щелочно-базитовых магматических пород, которые описаны в природных комплексах.

Литература

- Aranovich L.Ya., Newton R.C. H_2O activity in concentrated NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200-212.
- Beard J.S., Lofgren G.E. Dehydration Melting and Water-Saturated Melting of Basaltic and Andesitic Greenstones and Amphibolites at 1, 3, and 6. 9 kb// *J Petrology* (1991) 32 (2): 365-401.
- Budanov S. V., Shmulovich, K.I. Experimental measurement of diopside solubility in $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ fluids at 650°C and pressures of 2-7.5 kbar// *Geochemistry International*. 2000. V.30. № 2. P.237
- Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting ranges at $P_{\text{H}_2\text{O}}=5$ kb. Part II. Melt compositions // *J. Petrology*, 1976. 17(2). P. 139-193.
- Kazuba J.P., Wendlandt R.F. Effect of Carbon Dioxide on Dehydration Melting Reactions and Melt Compositions in the Lower Crust and the Origin of Alkaline Rocks// *J. Petrology* 2000. V. 41, № 3. P. 363-386.
- Newton R.C., Manning C.E. Solubilities of corundum, wollastonite and quartz in $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ solutions at 800°C and 10 kbar: Interaction of simple minerals with brines at high pressure and temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 5571-5582.
- Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos*. 2009. v.112 Suppl.1 . P. 260-273
- Schumacher, J.C. The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // *Eur.J.Min.*, 1997. Vol. 9. P. 643-651.
- Shmulovich K.I., Graham K.M. An experimental study of phase equilibria in the systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ at high pressures and temperatures ($500-800^\circ\text{C}$, 0.5-0.9 GPa): geological and geophysical applications// *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146: P. 450-462
- Spear F.S., Hazen R.M., Rumble D. Wonesite: a new rock forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont // *Amer. Mineral.* 1981. V. 66. P. 100-105.

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С H₂O-HCl ФЛЮИДОМ ПРИ 650-750°C, 7 КБАР: ПРИЛОЖЕНИЕ

К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF AMPHIBOLE WITH H₂O-HCL FLUID UNDER ПРИ 650-750°C, 7 KBAR: APPLICATION TO HIGH-TEMPERATURE METASOMATOSIS. Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.

Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka (khodorevskaya@mail.ru, dima@iem.ac.ru)

Abstract. The experiments were carried out at 650°C and a pressure of 5 Kbar by the quenching technique at a high-pressure gas unit with internal heating. The results of the experiments showed that at initial concentrations of HCl below 0.1 mol/l amphibole is preserved after the experiments. In addition to amphiboles, chlorite, quartz, iron oxides and apatite (with a content of Cl = 0.60-1.80 wt.%) are occasionally noted. With an increase in the concentration of HCl to 1-2 mol/l, amphiboles almost completely dissolve. In this case, Ca, Fe, Mg and part of Si and Al from amphibole are reprecipitated in the form of needles and rosettes of a chlorite. Besides, individual crystals of quartz and corundum, and also the colloid aggregates of SiO₂ and Al₂SiO_n·mH₂O are noted. Concentrations of petrogenic elements in quenching solutions are low. Thus, in the weakly permeable areas of the rocks at these parameters, substantial removal by solutions of Ca, Fe, Mg is not carried out, but there is a redeposition of these elements in the form of chlorite.

Keywords: amphibole, fluid interaction, experimental modeling, corundum

Во многих работах (Рябчиков, 1975; Webster, 1997; Aranovich et al., 2013; Manning, Aranovich, 2014) показано, что образование кислых расплавов в присутствии растворов галогенидов щелочей приводит к обогащению флюидной фазы HCl (выше 0.1 mole/kg H₂O) во флюиде вследствие реакций $MeCl_n(Fl) + nH_2O = Me(OH)_n(Melt) + nHCl(Fl)$. Образование HCl при подобных реакциях будет способствовать увеличению растворимости минералов вмещающих пород, переносу растворенных элементов с формированием метасоматических пород. Количественные оценки хлорсодержащей составляющей во флюидной фазе для высоких Т-Р параметров чаще всего приводят на основании соотношения Cl/OH в соответствующих минералах, именно это отношение определяет соотношение между активностью HCl и активностью H₂O при заданных Р-Т параметрах. К сожалению, на настоящий момент только экспериментальные данные по апатиту и биотиту позволяют оценить соотношение активностей H₂O/HCl во флюиде в ограниченном интервале Т-Р (Munoz, 1981). В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия амфибола с растворами HCl 0.05-2 моль/л при 650 и 750°C, Р=7 кбар.

В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) засыпались навеска исходного амфибола в количестве 25–40 мг, затем заливались растворы HCl заданной концентрации. В ампулах создавался ≈ 7-кратный избыток флюида по отношению к минеральной навеске. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа в стенки ампул. Летучесть кислорода не контролировалась и принималась близкой к буферу Ni-NiO (Helz, 1976). Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка. Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в ±7°, погрешность измерения давления ±10 МПа, скорость закалки 100°/мин. Состав исходного амфибола (мас.%): SiO₂ 44.00, TiO₂ 0.95, Al₂O₃ 15.09, FeO# 12.05, MnO 0.13, MgO 12.02, CaO 11.71, Na₂O 1.65, K₂O 0.49, Cl 0.13, сумма 98.32.

После опытов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась из ампулы и промывалась дистиллированной водой для того, чтобы смыть соль с поверхности образца. Затем каждый из образцов помещался в контейнер, заливался эпоксидным клеем, полировался и анализировался методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа «CamScan MV2300» (VEGA TS 5130MM), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350 (ИЭМ РАН). Время набора спектра – 70 с для разных фаз.

Результаты экспериментов: $T=750^{\circ}\text{C}$, $P=7$ кбар

При концентрациях $\text{HCl} = 0.1$ моль/л и ниже исходный чермакит остается основной фазой (Рис. 1а). Состав амфибола в центрах кристаллов близок к исходному, к краям происходит вынос Na, Ca, Fe в большей степени, чем Mg. Вследствие подобного выноса в минерале увеличивается содержание SiO_2 , Al_2O_3 , и понижается железистость от $f = 0,30$ до $f = 0,20$, чермакит превращается в Mg-Hbl.

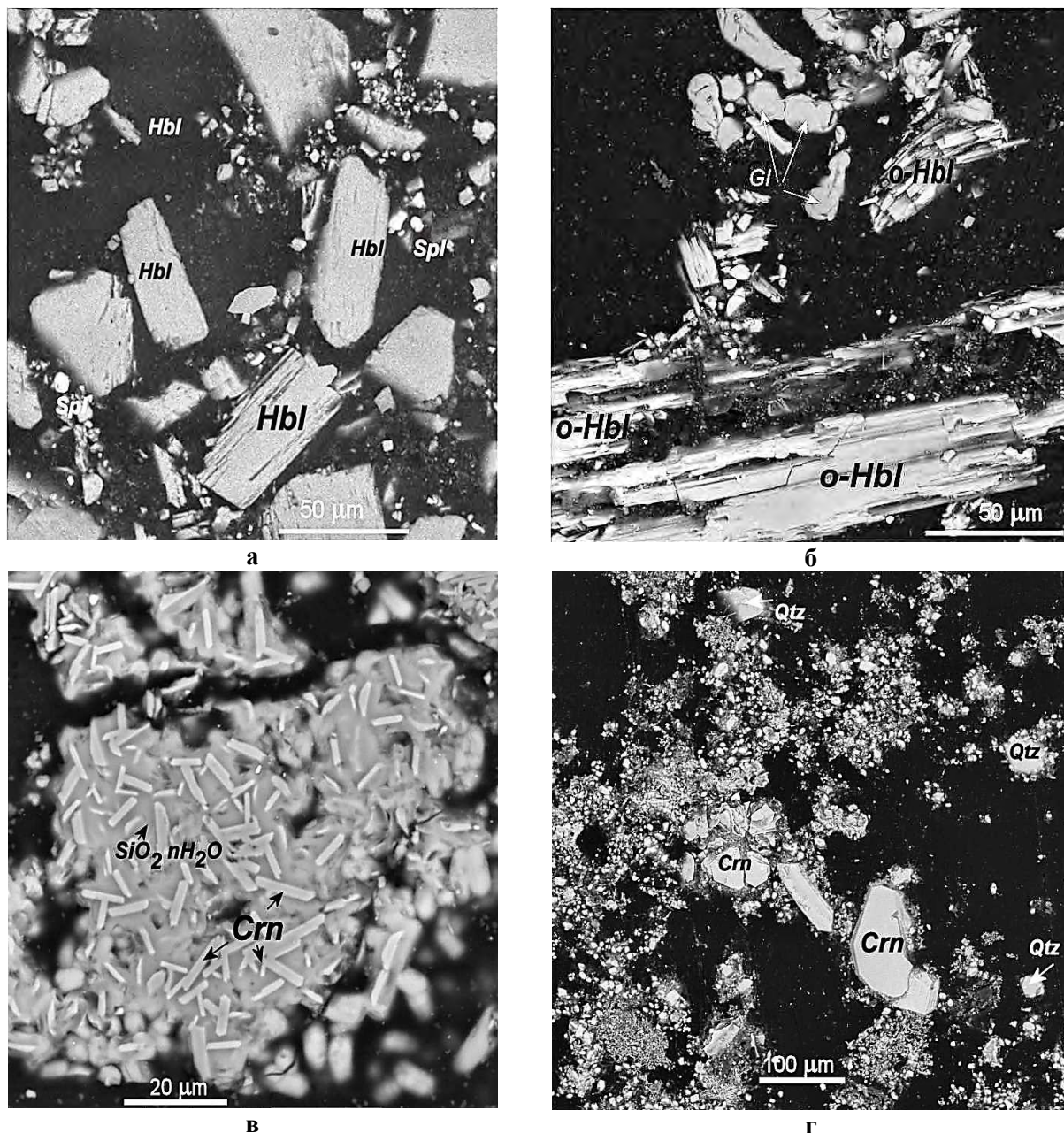


Рис. 1. Фотографии образцов после опытов, проведенных при 750°C , 7 кбар: (а) опыт 1У ($m_{\text{HCl}}=0,1$ моль/л); (б) опыт 2У ($m_{\text{HCl}}=1$ моль/л); (в) опыт 3У ($m_{\text{HCl}}=1,5$ моль/л); (г)- крупные кристаллы корунда, опыт 3П (650°C , 7 кбар). Hbl, o-Hbl –соответственно клино и ортоамфибол, Crn – корунд, Gl – закалочный расплав, Qtz – кварц, Spl – шпинель.

Вынесенные Fe и Mg образуют соответственно ильменит $\text{Fe}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{1.3}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ и шпинель $\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.08}\text{Al}_{1.90}\text{O}_4$, суммарное количество шпинели и ильменита не достигает 1 мас. %. При концентрации $\text{HCl} = 1$ моль/л после опытов Са-амфиболы не отмечаются, сменяясь ортоамфиболами типа жедрита $\text{Mg}_2(\text{Mg}_{2.50}\text{Al}_{1.61}\text{Fe}_{0.90})(\text{Si}_{7.22}\text{Al}_{0.78})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, (Рис. 1б), появляется кордиерит состава $(\text{Mg}_{1.95}\text{Fe}_{0.07})[\text{Al}_{4.05}\text{Si}_{4.86}\text{O}]n\text{H}_2\text{O}$, редкие мельчайшие вкрапленники ильменита. В опыте отмечаются мелкие шарообразные сферы размером 5-10 мкм, в основном содержащие $\text{SiO}_2 \approx 80$ мас. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 12-13$ % и $\text{CaO} \approx 4\%$ со следами хлора.

При дальнейшем увеличении концентрации кислоты ($\text{HCl} \geq 1.5$ моль/л) амфибол полностью растворяется, в продуктах опытов отмечаются мельчайшие шарики $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые местами образуют бесформенные скопления. В подобной, существенно кварцевой, матрице отмечаются многочисленные хорошо выраженные удлиненные кристаллы Al_2O_3 (корунд), размеры которых в данном опыте достигают 20 мкм (Рис.1 в). Кроме того, среди алюмосиликатной матрицы изредка отмечается рутил. Чаще это нитевидные выделения среди коллоидов SiO_2 . Размеры рутила варьируют от <1 до 40 мкм. Очень редко отмечаются единичные кристаллы кордиерита.

Результаты экспериментов: $T=650^\circ\text{C}$, $P=7$ кбар

При 650°C Са-амфиболы сохранялись при $m_{\text{HCl}} < 0.1$ моль/л. Их химический состав подобен составу амфибола в опытах при 750°C . Помимо амфиболов также, как и при 750°C , отмечались сферические формы, в основном мелкие – в диаметре ≈ 10 мкм, единичные сферы достигают 80 мкм. Основные компоненты состава данных сфер представлены (мас.%) SiO_2 51-56, Al_2O_3 20-22, Na_2O 4,4-5 и Са 3-4 со следами хлора. Помимо амфиболов и сферических образований в образце отмечены единичные хлориты, кварц и апатит с содержанием Cl=1,72 мас.%.

При $m_{\text{HCl}} \geq 0.5$ моль/л после опытов среди мелкой массы $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отмечены участки тонковолокнистого силлиманита, встречаются крупные (≈ 100 мкм) кристаллы корунда (Рис. 1г) и кварца. Са амфиболов мало, очень мелкие, оскольчатые. Кроме того, в образце встречаются отдельные кристаллы хлорита и ромбического амфибола, по составу близкого к антофиллиту, кордиерит при 650°C не отмечался.

Таким образом, при $T=650-750^\circ\text{C}$, $P=7$ кбар и повышении концентрации HCl в исходном флюиде Са-амфибол становится неустойчивым: происходит его инконгруэнтное растворение с выносом Fe и Mg, в меньшей степени Al-Si, в раствор и переосаждение темноцветных новообразованных минералов, таких как жедрит-антофиллит, кордиерит и шпинель при $T=750^\circ\text{C}$, $P=7$ кбар, либо хлорит при $T=650^\circ\text{C}$. Алюмосиликатная составляющая кальциевых амфиболов отмечается в виде агрегатов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как видно на Рис. 1в, в такой алюмосиликатной среде за счет повышения концентрации Al создаются благоприятные условия для формирования кристаллов корунда.

Следовательно, наши экспериментальные данные показывают, что корунд может образовываться за счет амфибола при составе флюида, отличающемся повышенной кислотностью, характеризовать которую может соотношение $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$. Расчеты фугитивности HCl и H_2O проводились согласно уравнениям

$$f_{\text{HCl}} = X_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}^* \cdot P_{\text{общ}}; f_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot P_{\text{общ}},$$

где X_{HCl} и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольные доли HCl, H_2O ; γ_{HCl}^* , $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*$ – коэффициенты фугитивности чистых HCl и H_2O , $P_{\text{общ}}$ – общее давление. Принималось, что избыточное количество HCl – H_2O флюида, задаваемое в опытах, буферит соотношение f_{HCl} и $f_{\text{H}_2\text{O}}$, т.е. не приводит к изменению данных соотношений в опытах.

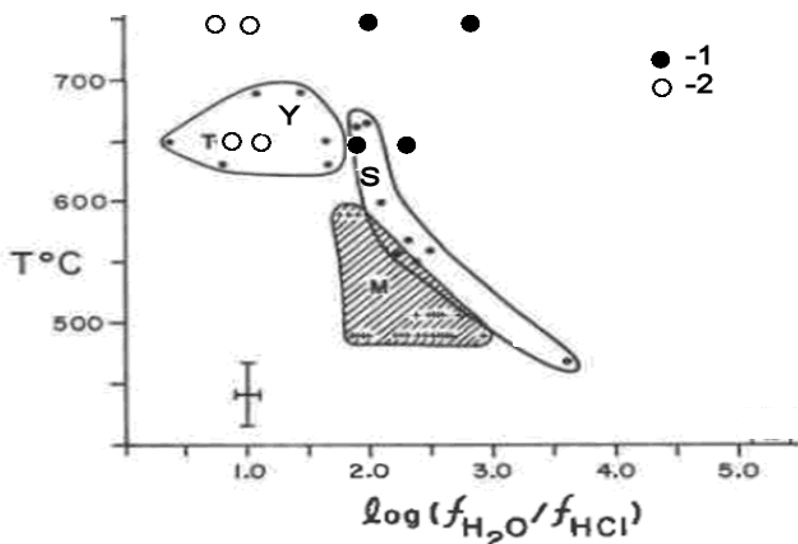


Рис. 2. Соотношение $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ – температура для различных природных комплексов (компиляция Mora, Valley, 1989, рис 7б), 1-2 – данные наших экспериментов: 1 – стабильны Са-амфиболы; 2 – стабильны Crn+Qtz + (Jd-Chl-Crd) ассоциации.

На Рис. 2 (компиляция данных Mora, Valley, 1989; рис 7б) соотношение $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$, рассчитанное для наших экспериментов, показано черными кружками (1) в поле стабильности Са амфибола и светлыми кружками (2) в поле стабильности корундовых ассоциаций без Са-амфибола.

Как видно из Рис. 2, соотношение $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ при которых возникает корунд при 650°C, реализуется в природных условиях, напр. в (Valley et al., 1980).

В природных условиях образования корунда изредка отмечаются в апобазитовых метасоматитах. В частности, на о-ве Кий (юг Белого моря) отмечены единичные небольшие линзы фиштакково-зеленого цвета *Hbl-Zo* пород. В этих породах изредка отмечаются рубиноподобные корунды (вплоть до ювелирных разностей) размером 2х2х0,4 см. Единственным источником глинозема для формирования корунда могут служить вмещающие метагабброиды, отличающиеся повышенным содержанием Al_2O_3 . Данные экспериментов, приведенные в настоящей работе, показывают, что в метабазитах образование корунда возможно в случаях, если флюидная фаза отличается высокой кислотностью. Подобные условия могут создаваться, например, при значительном осушении флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 \pm \text{HCl}$ за счет амфиболизации метагабброидов или при частичном плавлении пород.

Литература

- Munoz J.L., Swenson A. Chloride–hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids // *Econ. Geol.* 1981. V. 76. P. 2212-2221.
- Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting ranges at $P = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases. // *J. Petrology.* 1973. V. 14 P. 249-302.
- Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса // Киев: Наукова думка, 1978, 150 с.
- Valley, J.W., and Essene E. J Calc-silicate reactions in Adirondack marbles: The role of fluids and solid solutions // *Geological Society of America Bulletin.* 1980. Part II. V. 91. P. 720-815
- Mora C.I., Valley J.W. Halogen–rich scapolite and biotite: implication for metamorphic fluid–rock interaction // *Amer. Miner.* 1989. V. 74. P. 721–737.

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Pb И Zn В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА ПРИ ДАВЛЕНИИ ОКОЛО 270 И 510 МПа. Чевычелов В.Ю.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)

PARTITIONING OF Pb AND Zn IN THE PROCESS OF GRANITE MELT CRYSTALLIZATION AT PRESSURE NEAR 270 AND 510 MPa. Chevychelov V.Yu.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. During the preparation of the experiments sample of water-saturated glass contained PbO and ZnO was placed in Pt capsule and sealed. Crystallization was carried out by slow decrease of temperature at two pressures ($P \sim 270$ and ~ 510 MPa): $T = 630 \rightarrow 580^\circ\text{C}$, $P = 285 \rightarrow 255$ MPa and $T = 600 \rightarrow 550^\circ\text{C}$, $P = 520 \rightarrow 500$ MPa. The solid phases, crystallizing in the system, are represented by quartz and feldspars: albite (*Ab*), oligoclase (*Olg*), anorthoclase (*Ancl*) and K_2O enriched feldspar (*Kfs*). A significant influence of pressure on the partitioning of polymetals between the fluid, evolved from the granite melt, and crystallizing feldspars has been established. Thus, at $P \sim 270$ MPa, zinc is preferentially concentrated in the fluid than in the crystalline phases. Lead enters uniformly into different phases. At $P \sim 510$ MPa the contents of polymetals in the fluid decrease by more than an order of magnitude, while the lead content in *Olg* and *Kfs* increases significantly (by a factor of 6-7). At this pressure the lead begin to concentrate mainly in feldspars.

Keywords: *solubility, partitioning, experiment, crystallization, granite melt, fluid, minerals, feldspar, albite, oligoclase, anorthoclase, potassic feldspar, lead, zinc*

В процессе кристаллизации гранитного расплава происходит распределение компонентов между тремя и более фазами: выделяющимся флюидом, образующимися кристаллическими фазами (их несколько) и остаточным расплавом. При экспериментальном изучении этого явления мы столкнулись с серьезными трудностями, связанными с тем, что при температуре выше солидуса кристаллизация кислого расплава протекает крайне медленно, вследствие высокой вязкости расплава. Поэтому эксперименты проводились в субсолидусной, но близосолидусной области при давлении не ниже 250 МПа. В этих условиях нами получена достаточно высокая степень раскристаллизации гранитного расплава (более ~50 об.%) и выделяющийся в процессе кристаллизации флюид был близок к равновесию с кристаллическими фазами и остаточным расплавом.

В ходе подготовки экспериментов столбик водонасыщенного стекла (~1 г), предварительно наплавленного из гранита массива Акчатау и содержавшего по ~0.4-0.5 мас.% PbO и ZnO, помещали в заваренную Pt ампулу. Кристаллизация проводилась путем медленного понижения температуры при двух давлениях ($P \sim 270$ и ~ 510 МПа): $T = 630 \rightarrow 580^\circ\text{C}$, $P = 285 \rightarrow 255$ МПа и $T = 600 \rightarrow 550^\circ\text{C}$, $P = 520 \rightarrow 500$ МПа. Эксперименты проводились на экзоклавной гидротермальной установке при величине f_{O_2} , близкой к буферу Ni-NiO. Для извлечения, выделившегося при кристаллизации флюида из межкристаллических пор, применялась изохорическая закалка, при которой с уменьшением температуры давление сбрасывалось с такой скоростью, чтобы поддерживался максимально допустимый свободный объем ампулы. После опыта основная часть раствора находилась в свободной от образца части ампулы и легко извлекалась под действием внутреннего давления при осторожном прокалывании стенки ампулы тонкой иглой.

После опыта в центральной части штабиков закалочных образцов наблюдалось образование больших полостей, стенки которых были сложены достаточно крупными кристаллами полевых шпатов и кварца, размером до 50-100 мкм. Химический состав кристаллических фаз и закалочного стекла определяли с помощью микрозондового анализа в два этапа: вначале с помощью энергодисперсионного спектрометра определяли общий валовый состав фазы, а затем в этой же точке (размер зонда около 5 мкм), используя кристалл-дифракционный спектрометр, более точно определяли содержания Pb и Zn. Кристаллизующиеся в системе твердые фазы представлены кварцем и полевыми шпатами: альбитом (*Ab*), олигоклазом (*Olg*), анортоклазом (*Ancl*) и обогащенным K_2O полевым шпатом неопределенного нами вида (*Kfs*). В кварце примеси свинца и цинка не обнаружены. В остаточном расплаве содержания полиметаллов уменьшаются до 0.2-0.3 мас.% PbO и ZnO. Значения pH закалочных растворов составляли ~4.0 при $P \sim 270$ МПа и ~6.0 при $P \sim 510$ МПа. Эти величины хорошо согласуются с выявленной ранее закономерностью уменьшения кислотности флюида с увеличением давления (Chevychelov, Chevychelova, 1997). Поля расплава

(стекла), остающегося после кристаллизации, имеют довольно значительные размеры от 50 до 1000 и более мкм. Несмотря на некоторую неоднородность этих остаточных расплавов по содержаниям К, Na, Са, и частично по Fe и Al, концентрации полиметаллов в них довольно постоянны (около 0.2-0.3 мас.%). Эти концентрации вдвое ниже, чем в исходном (0.4-0.5 мас.% PbO и ZnO) расплаве. Исключением являются лишь несколько составов остаточного расплава, в которых увеличение содержания PbO коррелирует с увеличением СаО.

В таблице 1 приведены содержания Pb и Zn во флюиде, полевых шпатах, а также коэффициенты распределения полиметаллов между этими фазами. Наверное, правильнее называть их «эффективными» коэффициентами распределения, так как они рассчитаны по данным, полученным из неравновесных по своей сути экспериментов.

Установлено существенное влияние давления на распределение полиметаллов между выделяющимся из гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами. Так при $P \sim 270$ МПа цинк предпочтительнее концентрируется во флюиде, чем в кристаллических фазах, за исключением *Kfs*; а свинец равномерно входит в разные фазы - коэффициенты его распределения близки к единице. При $P \sim 510$ МПа содержания полиметаллов во флюиде уменьшаются более чем на порядок, одновременно содержания свинца в *Olg* и *Kfs* существенно (в 6-7 раз) увеличиваются. При таком давлении полиметаллы начинают концентрироваться, главным образом, в полевых шпатах (за исключением Zn в *Ab*), причем в большей степени в *Olg* и *Kfs*. Можно отметить отрицательную корреляцию между содержаниями PbO (ZnO) и SiO₂ в составе полевых шпатов, которая, вероятно, отражает изменение содержания анортитового компонента.

Свинец-содержащий полевой шпат состава PbAl₂Si₂O₈ (аналог анортита), в котором свинец полностью замещает кальций, был синтезирован авторами публикаций (Scheel, 1971; Bruno, Facchinelli, 1972; Vambauer et al., 1974) несколькими способами. Например, из смеси окислов в платиновых тиглях при $T=1150^{\circ}\text{C}$, $P=0.1$ МПа и длительности опытов 12 ч, а также методом гидротермального синтеза из геля при $T=520^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=120$ МПа и длительности опытов 120 ч. В экспериментальных работах В.К. Тароева с соавторами (1990; 1997) показано, что вхождение Pb в калиевый полевой шпат весьма ограничено и не превышает 0.33 (0.5) мас.% PbO в гидротермальных окислительных условиях (буфер Cu-Cu₂O) при T до $\sim 500^{\circ}\text{C}$ и $P=100$ МПа, а в восстановительных условиях (буфер Ni-NiO) содержание PbO < 0.05 мас.%. Хотя известно, что в природных условиях наиболее высокие концентрации Pb (до 1-2 мас.%) характерны для амазонитов (КПШ). В работе (Тароев и др., 1997) также оценен коэффициент распределения $Pb_{\text{fluid/Kfs}} D_{\text{Pb}}$, который в условиях буфера Cu-Cu₂O составляет $\sim 1.25 \pm 0.3$.

В то же время нам неизвестны, и в сводке (Vambauer et al., 1974) не приводятся экспериментальные или природные данные о пределах вхождения цинка в полевые шпаты. Хотя можно предположить, что он также замещает кальций в структуре полевых шпатов. Полученные результаты дают возможность оценить пределы этого вхождения. В изученных нами условиях при $P \sim 500$ МПа в полевые шпаты (*Olg*) может входить до ~ 0.5 мас.% ZnO.

Таблица 1. Концентрации Pb и Zn в кристаллизующихся полевых шпатах и выделяющемся из расплава флюиде и «эффективные» коэффициенты распределения Pb и Zn (при исходном 0.1*n*HCl+1*n*NaCl растворе и длительности опытов ~ 12 -13 суток)

	$T=630 \rightarrow 580^{\circ}\text{C}$, $P=285 \rightarrow 255$ МПа		$T=600 \rightarrow 550^{\circ}\text{C}$, $P=520 \rightarrow 500$ МПа	
	Pb	Zn	Pb	Zn
<i>fluid</i> C, мас.%	0.27 $\pm$ 0.07	0.23 $\pm$ 0.05	0.02 $\pm$ 0.01	0.016 $\pm$ 0.005
<i>Ab</i> C, мас.%	0.25	0.04	0.4	< 0.015
<i>Olg</i> C, мас.%	-	-	1.76	0.24
<i>Ancl</i> C, мас.%	0.28	0.03	-	-
<i>Kfs</i> C, мас.%	0.3	0.24	1.76	0.08
<i>fluid/Ab</i> D	1.1	6	0.05	> 1.1
<i>fluid/Olg</i> D	-	-	0.01	0.07
<i>fluid/Ancl</i> D	1	8	-	-
<i>fluid/Kfs</i> D	0.9	1	0.01	0.2

По-видимому, в наших экспериментах свинец может присутствовать в структуре полевых шпатов в виде «свинцового анортитового» комплекса-минала (PbAl₂Si₂O₈), либо заменяя два атома калия с образованием одной катионной вакансии в *Kfs* (PbAl₂Si₆O₁₆). Цинк в этих условиях скорее остается в расплаве или в *Olg*, минимально входя в *Ab*. Экспериментально полученное наименьшее, среди полевых шпатов, содержание Zn в *Ab* хорошо согласуется с природными геохимическими данными (Антипин и др., 1984). Можно предположить, что недостаток Zn по балансу масс связан с

образованием его собственных минералов типа франклинита $(\text{Zn,Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$ или цинкита $(\text{Zn,Mn})\text{O}$. Природные геохимические данные свидетельствуют, что полевые шпаты при кристаллизации кислых магматических пород концентрируют Pb лучше других минералов. В то время как Zn при этом преимущественно накапливается в слюдах и амфиболах, замещая двухвалентные магний и железо (Антипин и др., 1984).

Рис. 1 показывает влияние давления на распределение полиметаллов. Обращает на себя внимание заметная разница в поведении Pb и Zn в данной системе. С уменьшением давления коэффициенты распределения Pb и Zn возрастают, но в разной степени: для Pb на 1.5-2 порядка, а для Zn в ~5 раз. Если во флюиде концентрации этих элементов близки между собой, то в полевых шпатах может содержаться много больше Pb, чем Zn. Такому преобладанию Pb способствует увеличение анортитового компонента и рост давления. Так при ~510 МПа содержание Pb в полевых шпатах на 1-2 порядка больше, чем во флюиде; а содержание Zn в Ab близко к его содержанию во флюиде и существенно возрастает лишь в Olg и Kfs, хотя и в меньшей степени, чем для Pb.

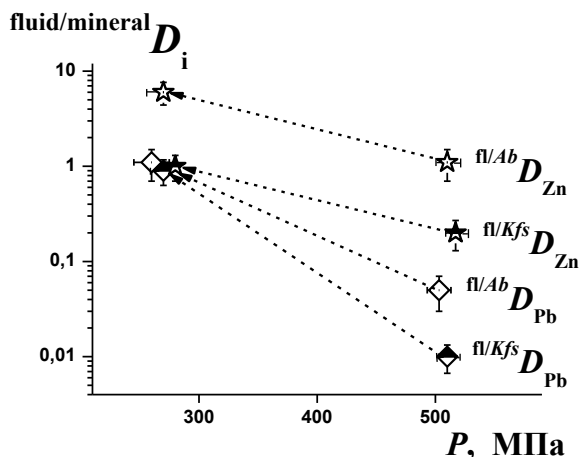


Рис. 1. Влияние давления на «эффективные» коэффициенты распределения Pb и Zn между отделившимся от гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами

совместно, образование рудоносных флюидов, связанных с лейкократовыми гранитами, по механизму $\text{solid} \rightarrow \text{fluid}$ на постмагматическом этапе представляется менее предпочтительным, по сравнению с образованием высокотемпературного рудоносного магматогенного флюида в результате взаимодействия $\text{melt} \rightarrow \text{fluid}$, при котором поведение Pb и Zn является более сходным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-05-03393-а, и программы ОНЗ РАН «Комплексные исследования по актуальным проблемам наук о Земле».

Литература

- Антипин В.С., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д. Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах. М.: Наука, 1984. 254с.
- Тароев В.К., Таусон В.Л., Пискунова Л.Ф., Абрамович М.Г. Получение кристаллов калиевого полевого шпата и изучение вхождения в него свинца в гидротермальных условиях // Геология и геофизика. 1990. № 2. С.66-75.
- Тароев В.К., Таусон В.Л., Суворова Л.Ф., Пастушкова Т.М., Пройдакова О.А., Баранкевич В.Г. Распределение свинца между калиевым полевым шпатом и флюидом щелочного состава в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при температуре 500°C и давлении 100 МПа // Докл. Академии Наук. 1997. Т. 357. № 6. С.815-817.
- Bambauer H.U., Kroll H., Nager H.E., Penttinghaus H. Feldspat-Mischkristalle - eine Übersicht // Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 1974. V. 97. P.313-345.
- Bruno E., Facchinelli A. Al, Si configurations in lead feldspar // Ztschr. Kristallogr. 1972. Bd. 136. S.296-304.
- Chevychelov V.Yu., Chevychelova T.K. Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl and major elements between aqueous fluid and melt in the systems granodiorite (granite, leucogranite) – H_2O – NaCl – HCl // N.Jb. Miner. Abh. 1997. V. 172. No 1. P.101-115.
- Scheel H.J. Lead feldspar //Ztschr. Kristallogr. 1971. Bd. 133. S.264-272.

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cl, H₂O И CO₂ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ T = 1000°C И P = 200 МПа. Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)

PARTITIONING OF Cl, H₂O AND CO₂ IN FLUID-MAGMATIC SYSTEMS AT T = 1000°C AND P = 200 MPa. Chevychelov V.Yu., Korneeva A.A.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of H₂O–CO₂–Cl-containing fluids of various concentrations (0, 3, 10, and 23 wt % of HCl and from 0 to ~8–15 wt % of CO₂) in dacite, phonolite, and rhyolite melts at 1000°C and 200 MPa was studied in experiments. It was shown that the Cl concentration in the melt increased substantially from rhyolite to phonolite and dacite (up to 0.25, 0.85, and 1.2 wt %, respectively). The introduction of CO₂ into the system resulted in an increase in the Cl content in the melt composition by 20–25%. One may suppose that Cl reactivity in a fluid increases in the presence of CO₂ to cause growth of the Cl content in the melt. The introduction of CO₂ into the system considerably affects the content of H₂O in aluminosilicate melts as well. Thus, the addition of CO₂ decreases the H₂O content in the melt by ~0.5–1.0 wt %. The decrease in the H₂O content in an aluminosilicate melt is probably caused by fluid dilution with CO₂ resulting in a decrease in the H₂O mole fraction and fugacity in the fluid.

Keywords: solubility, partitioning, experiment, aluminosilicate melt, dacite, phonolite, rhyolite, fluid, volatile component, carbon dioxide, water, chlorine

Летучие компоненты: H₂O, CO₂ и Cl являются одними из наиболее характерных для различных магматических процессов. Отделение летучих от магматического расплава обыкновенно бывает связано с падением давления и кристаллизацией расплава при подъеме магмы из глубин земной коры и магматических извержениях. Такое отделение летучих компонентов может являться движущей силой этих процессов. Углекислый газ и иные соединения углерода, как поднимающиеся с магмой из глубины, так и образующиеся при ассимиляции силикатным расплавом карбонатных пород, могут оказывать значительное воздействие на изменение общей растворимости в магме других летучих компонентов, например Cl (Dallai et al., 2011; Behrens et al., 2009). В настоящее время подобные процессы слабо изучены.

Известны единичные исследования влияния отдельных летучих компонентов на растворимость H₂O–Cl-содержащего флюида в магматических расплавах. Так, например, добавление F увеличивает содержание Cl в фонолитовом расплаве от 0.5 до 0.7 мас.% при T = 850°C и P = 200 МПа (Chevychelov et al., 2008). В то же время добавление S при тех же P–T условиях снижает содержание Cl в риодацитовом расплаве от ~0.8 до ~0.7 мас.% (Botcharnikov et al., 2004). Последний эффект объясняется уменьшением содержания Fe в расплаве за счет его связывания с S.

По литературным данным дацитовые расплавы отличаются более высокой растворимостью CO₂, за счет содержания как молекулярного CO₂, так и карбонатных комплексов, по сравнению с риолитовыми с преобладанием молекулярной CO₂ или базальтовыми расплавами с доминированием карбонатной формы (Behrens et al., 2004a; 2004b; Botcharnikov et al., 2007). При увеличении содержания воды в составе расплава отношение мол. CO₂/карбонат-ион в закалочном стекле существенно уменьшается (Botcharnikov et al., 2005).

Таблица 1. Составы исходных алюмосиликатных расплавов (нормированы на 100%).

Расплав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	A/CNK ^a
Дацитовый	66.7	0.8	16.7	4.1	1.4	3.6	4.0	2.7	1.05
Фонолитовый	57.5	-	21.8	2.2	0.2	3.0	5.7	9.6	0.87
Риолитовый	76.2	0.1	12.8	0.8	-	0.7	4.6	4.8	0.91
Андезитовый (Botcharnikov et al., 2007)	57.44	1.06	17.53	7.20	4.31	7.42	3.32	1.61	0.85

^a A/CNK – мольное отношение Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O) в расплаве

Нами экспериментально исследована растворимость H_2O - CO_2 - Cl -содержащих флюидов различной концентрации (0–3–10–23 мас.% HCl и от 0 до ~8–15 мас.% CO_2) в синтезированных дацитовом, фоновитовом и риолитовом расплавах (табл. 1) при $T=1000^\circ\text{C}$, $P=200$ МПа, $\log f_{\text{O}_2} \sim (\text{Ni-NiO})+3.5$ и длительности опытов - 5 суток. Хлор исходно вводили в виде водных растворов HCl , а CO_2 - в виде щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. В Pt ампулу загружали ~5 мг водного раствора HCl , ~1.0–1.5 мг щавелевой кислоты и ~50 мг порошка, предварительно синтезированного алюмосиликатного стекла. Эксперименты проводили в сосудах высокого газового давления с внутренним нагревом.

После опыта содержание газообразного CO_2 в ампуле определяли методом потери веса. Ампулу взвешивали, замораживали в жидком азоте, прокалывали иглой, ждали ее нагрева до комнатной температуры и взвешивали снова. Подобным образом определяли количество закалочного водного хлоридного раствора в ампуле. Проколотую иглой ампулу взвешивали, затем 3 мин. выдерживали при 110°C , ждали ее охлаждения до комнатной температуры и взвешивали снова. Состав стекла и содержание в нем Cl определяли методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, используя энергодисперсионный и волновой спектрометры. Видимой раскристаллизации алюмосиликатного стекла - не обнаружено. Содержание H_2O в стекле определяли с помощью метода Karl Fischer titration. Возможное содержание CO_2 в стеклах было оценено по литературным данным (Behrens et al., 2009). Можно предположить, что суммарное CO_2 содержание было низким, менее 0.1 мас.%. Так как наши эксперименты были проведены в водонасыщенных условиях и, как показано ниже, содержание H_2O в расплавах составляло 4.5–6 мас.%. Мольные доли H_2O , CO_2 и Cl во флюиде рассчитывали с учетом баланса масс. Более подробно методика проведения подобных экспериментов и условия анализа полученных закалочных фаз описаны в работе (Chevychelov et al., 2008).

Полученные в экспериментах с H_2O - CO_2 - Cl флюидами результаты сопоставлены с нашими данными из аналогичных экспериментов с H_2O - Cl -содержащими флюидами и литературными экспериментальными данными по андезитовому расплаву (Botcharnikov et al., 2007) (таблица 1, Рис. 1).

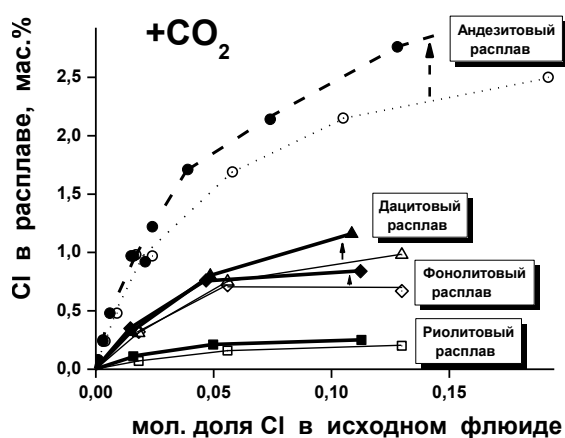


Рис. 1. Влияние CO_2 и состава расплава на содержание в нем Cl . Дацитовый, фоновитовый и риолитовый составы – наши данные; андезитовый расплав – по данным (Botcharnikov et al., 2007). Значки для разных составов расплава и флюида - на Рис.2. Толстые линии – эксперименты с CO_2 - H_2O - Cl флюидами, тонкие линии – эксперименты с H_2O - Cl флюидами.

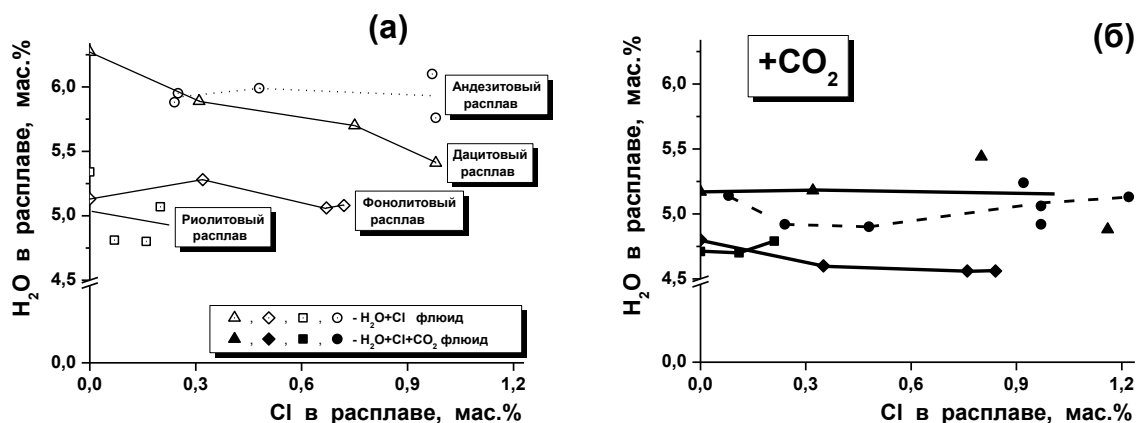


Рис. 2. Влияние CO_2 и состава расплава на содержание в нем H_2O . (а) – эксперименты с H_2O - Cl флюидами, (б) – эксперименты с CO_2 - H_2O - Cl флюидами. Другие условные обозначения см. на Рис. 1.

Показано, что содержание Cl в расплаве существенно возрастает от риолитового (до 0.25 мас.%) к фанолитовому (до 0.85 мас.%), дацитовому (до 1.2 мас.%) и андезитовому (до 2.8 мас.%) составам, что в первую очередь связано с увеличением содержания Ca и, возможно, Mg и Fe в составе расплава. Ранее нами было установлено, что повышение содержаний двухвалентных щелочноземельных элементов и, особенно Ca, в составе расплава вызывает наиболее сильное увеличение содержания Cl в расплаве (Чевычелов, Сук, 2003) и был предложен возможный механизм вхождения Cl в структуру гранодиоритового расплава (Чевычелов и др., 2003).

При введении CO₂ в систему содержание Cl в составе расплава возрастает во всех исследованных составах по сравнению с системой без CO₂ (Рис. 1). При малом количестве Cl в наших экспериментах CO₂ увеличивает содержание Cl в расплаве на 5-10 отн.%. С ростом общего содержания Cl во флюиде это увеличение усиливается. Так при мольной доле Cl во флюиде более 0.10, содержания Cl в расплаве в системе с CO₂ возрастают уже на 20-25 отн.% по сравнению с данными из опытов без CO₂. Можно предположить, что в присутствии CO₂ возрастает активность Cl во флюиде, что вызывает увеличение содержания Cl в расплаве.

Введение CO₂ в систему оказывает заметное влияние также и на содержание H₂O в алюмосиликатных расплавах (Рис. 2). Так при добавлении CO₂ содержание H₂O в расплаве уменьшается на ~0.5-1.0 мас.%. Снижение содержания H₂O в алюмосиликатном расплаве при добавлении CO₂ вероятно объясняется разбавлением флюида углекислым газом, в результате чего мольная доля и фугитивность H₂O во флюиде уменьшаются.

Следует отметить, что при более низком содержании H₂O в системе и недосыщенных водным флюидом расплавах, растворимость CO₂ в фазах системы и, вполне вероятно, влияние CO₂ на поведение других летучих компонентов могут существенно измениться, возможно, в сторону увеличения.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-05-03393-а и программы ОНЗ РАН «Комплексные исследования по актуальным проблемам наук о Земле».

Литература

- Чевычелов В.Ю., Симакин А.Г., Бондаренко Г.В. О механизме растворения хлора в модельном водонасыщенном гранодиоритовом расплаве: использование методов ИК спектроскопии // *Геохимия*. 2003. № 4. С. 443-458.
- Чевычелов В.Ю., Сук Н.И. Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1 – 3.0 кбар // *Петрология*. 2003. Т. 11. № 1. С. 68-81.
- Behrens H., Misiti V., Freda C., Vetere F., Botcharnikov R.E., Scarlato P. Solubility of H₂O and CO₂ in ultrapotassic melts at 1200 and 1250°C and pressure from 50 to 500 MPa // *American Mineralogist*. 2009. V. 94. P. 105-120.
- Behrens H., Ohlhorst S., Holtz F., Champenois M. CO₂ solubility in dacitic melts equilibrated with H₂O-CO₂ fluids: Implications for modeling the solubility of CO₂ in silicic melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004a. V. 68. No 22. P. 4687-4703.
- Behrens H., Tamic N., Holtz F. Determination of the molar absorption coefficient for the infrared absorption band of CO₂ in rhyolitic glasses // *American Mineralogist*. 2004b. V. 89. P.301-306.
- Botcharnikov R.E., Behrens H., Holtz F., Koepke J., Sato H. Sulfur and chlorine solubility in Mt. Unzen rhyodacitic melt at 850°C and 200 MPa // *Chemical Geology*. 2004. V. 213. No 1-3. P. 207-225.
- Botcharnikov R., Freise M., Holtz F., Behrens H. Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models // *Annals of Geophysics*. 2005. V. 48. No 4/5. P. 633-646.
- Botcharnikov R.E., Holtz F., Behrens H. The effect of CO₂ on the solubility of H₂O-Cl fluids in andesitic melt // *Eur. J. Mineral.* 2007. V. 19. P. 671-680.
- Chevychev V.Yu., Botcharnikov R.E., Holtz F. Partitioning of Cl and F between fluid and hydrous phonolitic melt of Mt. Vesuvius at ~850-1000°C and 200 MPa // *Chemical Geology*. 2008. V. 256. No 3-4. P. 172-184.
- Dallai L., Cioni R., Boschi C., D’Orlando C. Carbonate-derived CO₂ purging magma at depth: Influence on the eruptive activity of Somma-Vesuvius, Italy // *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. V. 310. No 1-2. P. 84-95.

УДК 552.11; 550.42.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДНОГО ФЛЮИДА В МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ФТОРОМ. Шекина Т.И.¹, Алферьева Я.О.¹, Русак А.А.¹, Котельников А.Р.², Граменицкий Е.Н.¹, Зиновьева Н. Г.¹, Бычков А.Ю.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru)

CHANGE IN THE MELT COMPOSITION DEPENDING ON THE CONCENTRATION OF WATER FLUID IN THE MODEL GRANITE SYSTEM WITH FLUORINE. Shchekina T.I.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Rusak A.A.¹, Kotelnikov A.R.², Gramenitskiy E.N.¹, Zinovyeva N.G.¹, Bychkov A.V.¹.

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru)

Abstract. The experiments were carried out in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H with the same reference composition for the main components at T = 800°C, P = 1kbar, but for different water contents 10, 20, 40% by weight of H₂O based on the weight of the charge of the support composition. In the system under investigation, at a temperature of 800 ° C, a pressure of 1 kbar and a water content of 10-40% the phase equilibrium of the aluminosilicate (L) and aluminum fluoride salt (LF) melts is stably reproduced. It was found that an increase in the water content in the system leads to a decrease in the Si content, an increase in F, and an increase in the Na / K ratio in the silicate melt. From these data it follows that as the water content in the system increases, there is a tendency to reduce the immiscibility field of the aluminosilicate and aluminous fluoride melts and to increase their mutual solubility.

Keywords: immiscible silicate and aluminofluoride phase, melt, concentration, fluid, cryolite

Целью данной работы является изучение влияния содержания воды в модельном расплаве гранитного состава на растворимость в нем солевого алюмофторидного расплава. Поставлена серия экспериментов при T=800C и p=1 кбар с исходным составом 1 (см. таблицу 1) и различным количеством воды: 10, 20 и 40 мас.% от сухой навески состава 1.

Таблица 1. Исходный состав 1 (мас.%).

Si	Al	Na	K	Li	F	O
23.76	9.19	5.74	7.37	1.54	20.40	32.00

Опыты проводились в платиновых ампулах закалочным методом на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. Размеры ампул в длину составляли от 15 до 25 мм; внешний диаметр- 3,0 мм; толщина стенок - 0,2 мм. Точность поддержания давления составляла ±30 бар, температуры – ±5°C. Для каждой ампулы проводился контроль массы до и после проведения опыта. Эксперимент признавался удачным, если расхождение массы не превышало 0,001 г.

Эксперимент с 10мас.% воды проводился на установке УВД с воздушной закалкой на кафедре петрологии МГУ. Падение температуры в ампуле от 800 до 100°C происходит примерно в течение 20 мин. Эксперименты с 20 и 40 мас.% воды проводились в институте ИЭМ РАН, г. Черноголовка на установке с более быстрой закалкой с выбрасыванием ампулы в холодную зону реактора. Это позволяет сбросить температуру ампулы с 800 до 100°C в течение нескольких секунд.

В качестве исходных веществ для опытов использовали реактивы SiO₂, NaAlO₂, AlF₃, NaF, K₂AlF₆, LiF, Al₂SiO₅, Al₂O₃. Масса твердой навески составляла 60-100 мг. Соотношение реактивов задавалось таким образом, чтобы при параметрах экспериментов реализовалось равновесие алюмофторидного и кварцнормативного алюмосиликатного расплавов. Состав полученного алюмосиликатного расплава близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов.

Содержания главных компонентов и фтора в продуктах экспериментов определяли с помощью микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, объединяющей

энергодисперсионный «INCA-Energy 350» и волновой дифракционный спектрометр « INCA-Wave 500» и на волновом микроанализаторе «Superprobe JXA-8230» на кафедре петрологии МГУ. Содержания Si, Al, Na, F определяли энергодисперсионным спектрометром по специальной методике, разработанной в лаборатории. Для минимизации статистических погрешностей измерения концентрации легких элементов, в частности фтора и натрия, были проведены методические работы по оптимизации профилей анализируемых элементов. Осуществлялась калибровка с использованием эталонов природных силикатов, фторидов и алюмофторидов – хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{Si}_{14}$), криолита (Na_3AlF_6), криолитионита ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$), MgF_2 , полевых шпатов. Ускоряющее напряжение при этом составляло 10 кВ при токе 2 нА. По полученной методике приборная погрешность при измерении фтора составила $\pm 1\%$ от концентрации элемента.

Анализы стекол и других продуктов опытов, содержащих закалочные фазы, проводили либо расфокусированным зондом с диаметром пучка не менее 5 мкм, либо сканированием по квадратным площадкам со стороной квадрата 10 мкм и более. При такой методике анализ характеризует валовой состав фазы в условиях опыта.

В качестве продуктов экспериментов получены следующие фазы: алюмосиликатное стекло, кварц и продукты закалки алюмофторидного расплава, подобные изученным при меньших содержаниях воды (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2016). Алюмосиликатное стекло является фазой, занимающей значительный объем образца и включающей в себя все остальные фазы (Рис.1). Алюмосиликатное стекло эксперимента с воздушной закалкой (10 мас.% воды) содержит небольшое количество мелких закалочных фаз. В экспериментах с быстрой закалкой стекло не содержит закалочных фаз и представляет собой однородную хорошо поддающуюся полировке фазу.

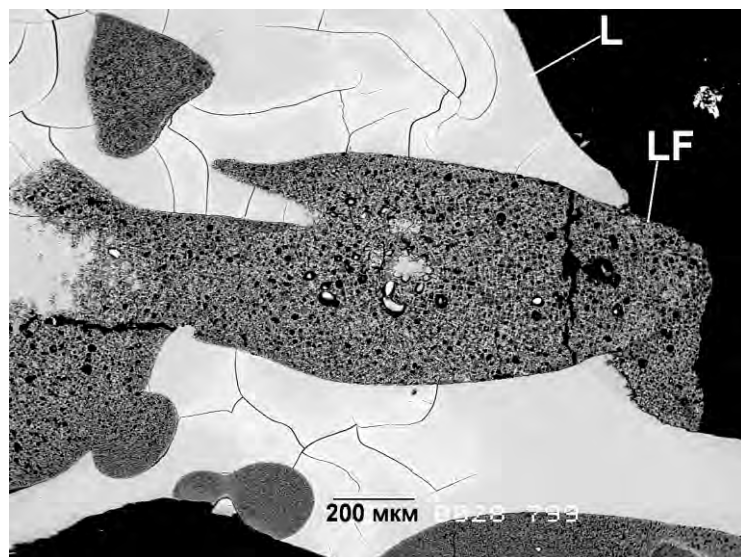


Рис.1. Алюмосиликатное стекло (L) и продукты закалки алюмофторидного расплава (LF) эксперимента с исходным содержанием воды 40 мас.%.

Алюмофторидный расплав плохо поддается закалке, поэтому в продуктах опытов он является агрегатом закалочных кристаллов, представленных криолитом, криолитионитом, LiF, хиолитом и др. Размер закалочных фаз составляет доли микрон в опытах с быстрой закалкой и 1-10 мкм в опытах с воздушной закалкой. Истинным составом фторидного расплава (исключая содержание

воды) в условиях опытов является валовой состав всей смеси закалочных фаз. Продукты закалки алюмофторидного расплава, как правило, формируют округлые, овальные выделения (глобули) с вариациями размеров поперечного сечения от 5 мкм до 3 мм. Полученные алюмосиликатные стекла имеют кварцнормативный состав и коэффициент агпаитности близкий к 1 (Таблица 2).

Таблица 2. Состав фаз опытов (мас.%).

Исходное содержание воды	Фаза	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	F	O=2F	Sum
10	L	66.27	13.76	2.59	7.88	0.11	7.32	3.08	94.85
	LF	1.64	18.04	24.58	8.31	0.38	60.03	25.28	87.71
20	L	60.12	13.47	3.79	9.07	0.02	10.33	4.35	92.44
	LF	3.14	23.07	24.41	10.39	0.64	55.32	23.29	93.67
40	L	58.79	13.90	4.23	9.17	0.03	11.51	4.85	92.79
	LF	3.49	22.06	23.73	9.54	0.58	57.13	24.06	92.48

Состав стекол в зависимости от исходного количества воды в системе закономерно изменяется. С ростом содержания воды в стекле уменьшается количество SiO_2 , увеличивается – Na_2O , K_2O , F. В сосуществующем алюмофторидном расплаве намечается увеличение количества SiO_2 (Рис.2).

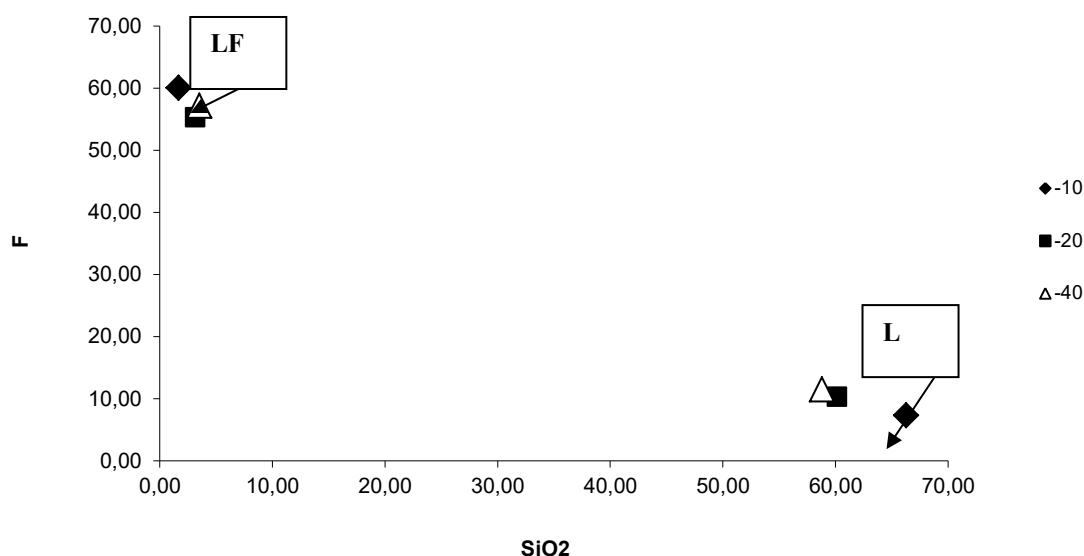


Рис. 2. Изменение содержания SiO_2 и F (мас.%) в алюмосиликатном и алюмофторидном расплавах при изменении содержания воды (10, 20, 40) в исходной навеске.

В результате проведенных экспериментов делается вывод о том, что с ростом содержания воды в системе наблюдается тенденция к уменьшению поля несмешиваемости алюмосиликатного и алюмофторидных расплавов и увеличение их взаимной растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-0089).

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. № 7. 2011. С. 713-728.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 2005. 186 с.
- Щекина Т.И., Котельников А.Р., Русак А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю. Первые результаты по распределению редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами и водным флюидом. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2016 : М., ГЕОХИ РАН, с. 72-73.

УДК 549.057+549.514.51+552.578.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОМАНИКИТОВ С ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ.

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (balvlad@iem.ac.ru)

INTERACTION OF DOMANIKITES WITH HYDROTHERMAL SOLUTIONS: EXPERIMENT USING FLUID INCLUSIONS. Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. Experimental study of the domanikites interaction of with hydrothermal solutions together the simultaneous growth of quartz crystals with fluid inclusions indicates the possibility of using the proposed methodology for estimating the oil and gas potential of bituminous rocks. This study also establishes the composition and phase states of generated hydrocarbons in a wide range of temperatures and pressures.

Keywords: domanikites, hydrocarbons, fluid inclusions, hydrothermal solutions

В последние годы во многих странах уделяется большое внимание нетрадиционным источникам углеводородов (УВ), в том числе сланцевой нефти и сланцевому газу (Дмитриевский и Высоцкий 2010, Мельников и др., 2008). Обычно для предварительной оценки нефтегазового потенциала пород используют пиролиз, аквапиролиз и другие геохимические и аналитические методы (Lewan, 1985). Они дают хорошие результаты, но не позволяют непосредственно наблюдать за изменением состава и фазовых состояния УВ при повышенных и высоких температурах и давлениях. Но именно эти данные являются важными для выяснения форм нахождения и миграции жидких и газовых УВ в земных недрах, а также в ходе проведения добычных работ. Мы полагаем, что указанная проблема может успешно решаться экспериментально с использованием т.н. синтетических флюидных включений, захваченных кварцем при выращивании его в гидротермальных растворах при взаимодействии с потенциально нефтегазоносными породами (Балицкий и др., 2007). В представленной статье приводятся новые экспериментальные данные, направленные на решение указанной проблемы.

Опыты проводили гидротермальным методом температурного градиента с использованием жаропрочных автоклавов объемом 280 мл. Автоклавы нагревали в шахтных электрических печах, снабженных двумя независимыми нагревателями. Точность измерения температуры составляла ± 2 °С. Давление в автоклавах задавали коэффициентами заполнения, определяемыми по Р-V-T диаграммам соответствующих растворов. В качестве объекта исследований были выбраны битуминозные кварцево-карбонатно-глинистые породы Волго-Уральской нефтегазовой провинции – доманикиты. Обломки пород размером 5–8 мм в поперечнике с добавлением кварцевой шихты помещали в нижней (более горячей) зоне автоклава. В качестве затравок использовали кварцевые стержни ZY-ориентации, которые подвешивали в верхней (менее горячей) зоне автоклава. В опытах использовали водные растворы 3,2 мас. % NaOH. Температура верхнего и нижнего торцов автоклава составляла 320 и 350 °С соответственно, а давление – 80 МПа. После завершения опытов, длившихся 45 суток, из автоклавов извлекали выращенные кристаллы, измененные породы, остаточные растворы и новообразованные жидкие УВ. Диагностику твердых фаз проводили на основе рентгенограмм и микрозондовых анализов. Жидкие и газовые УВ характеризовали ИК спектрами поглощения и хроматограммами. Из кристаллов изготавливали полированные пластинки толщиной 0,5–2,0 мм, в которых методами современной термобарогеохимии изучали захваченные флюидные включения (Мельников и др., 2008).

Результаты исследований показали, что обломки породы после опытов полностью или частично превратились в глиноподобный материал. В нем постоянно присутствуют выделения твердых битумов размером от сотых долей до нескольких миллиметров в поперечнике. Во всех автоклавах после опытов зафиксировано остаточное газовое давление до 0,3–0,5 МПа. Газ представлен в основном CH_4 с незначительной примесью C_2H_6 , C_3H_8 и CO_2 . На поверхности

остаточного раствора присутствовала маслянистая жидкость от светло-желтого до желто-оранжевого цвета. Локальные ИК-спектры поглощения и хроматограммы этой жидкой фазы практически не отличаются от обычной сырой нефти.

Выращенный кварц имеет весьма дефектное строение и содержит многочисленные водно-углеводородные включения. Они присутствуют как в затравочном стержне, так и новообразованном кварце. В затравочном стержне включения образованы в каналах травления дислокаций и имеют веретенообразную и трубчатую форму. Длина их достигает 1,5–2,0 мм при диаметре до 0,030 мм. Состав и объемные соотношения фаз во включениях представлены как: $L1 > G$, $L1 \geq G > L2$, $L1 \geq G > L2 \geq SB$, $L1 \geq G > SB > L2$, $L2 \geq L1 \geq G$, $L2 \geq L1 > G \geq SB$ и $L2 > L1 \geq G \geq SB$, где (здесь и ниже): L1 – водный раствор, G – газ (метан, пары воды и жидких УВ), L2 – жидкие УВ, SB – твердые битумы (рис. 1). Очевидно, что одновременное формирование включений с таким разнообразием фаз и их объемных соотношений происходило в гетерогенных флюидах.

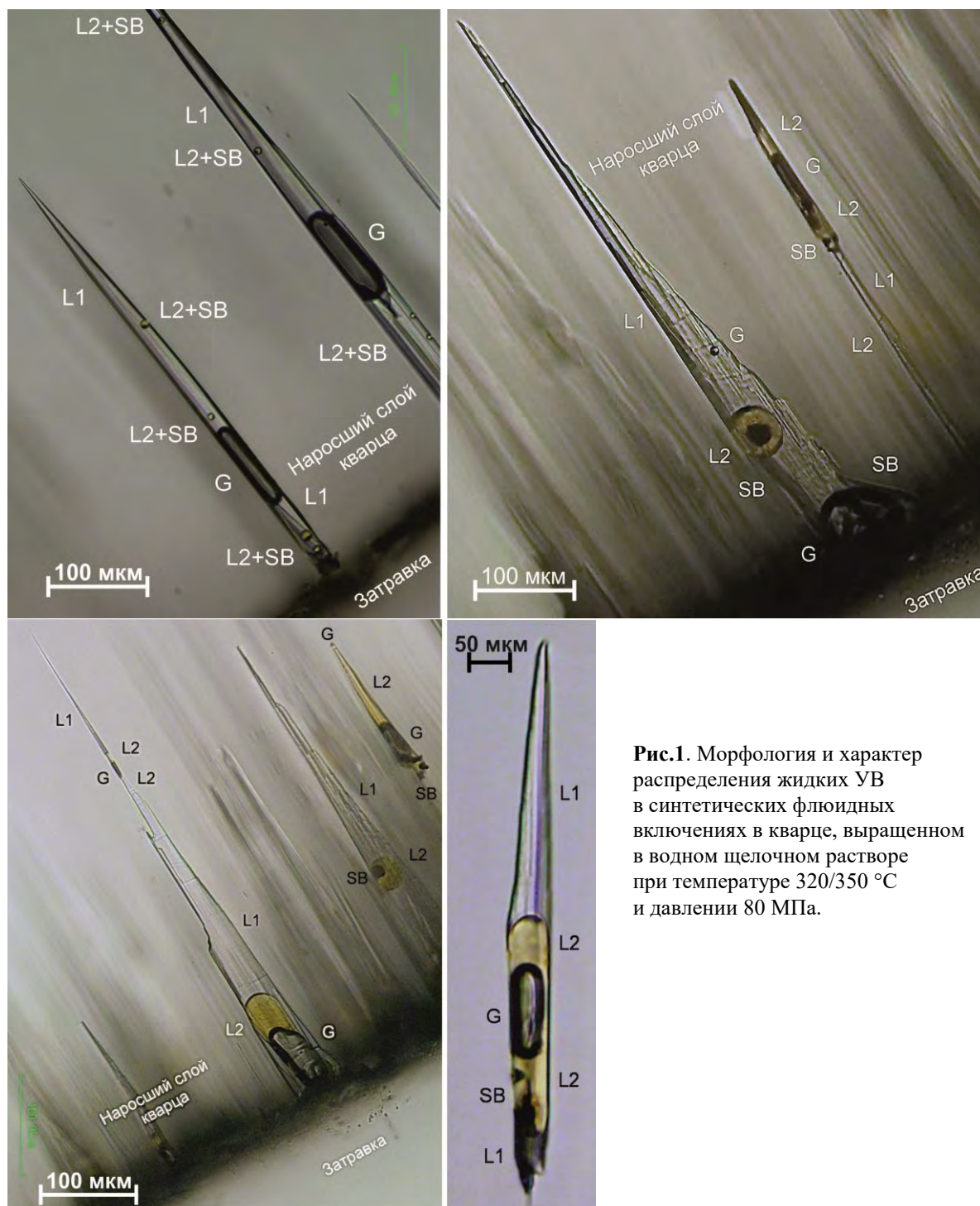


Рис.1. Морфология и характер распределения жидких УВ в синтетических флюидных включениях в кварце, выращенном в водном щелочном растворе при температуре 320/350 °С и давлении 80 МПа.

Включения в новообразованном кварце сосредоточены в основном в секторе роста базисного пинакоида. Они характеризуются в основном конусовидной и трубчатой формой; и реже – овальной и неправильной формой; Размеры включений не превышает десятых долей миллиметра. Как правило, они четырехфазные с существенным преобладанием фаз водного раствора и газа, в основном метана, над жидкими УВ и твердыми битумами.

Включения обоих типов изучены термометрически в интервале температур от 25 до 400 °С и давлений от 0,1 до 90 МПа соответственно. Наиболее разнообразное изменение состава и объемных соотношений фаз при нагревании и охлаждении фиксировалось во включениях, образованных в затравочных стержнях. Полная гомогенизация достигалась во включениях с долей жидких УВ не более 10 об. %. В противном случае включения взрывались при температурах 330–370 °С, не достигнув гомогенизации. Твердые битумы при нагревании включений обычно оставались неизменными. Состав и состояния других фаз подвергались существенным изменениям.

Таким образом, экспериментальные исследования по взаимодействию доманикитов с гидротермальными растворами с одновременным выращиванием кристаллов кварца с флюидными включениями свидетельствуют о возможности использования предложенной методики для оценки нефтегазового потенциала битуминозных пород и одновременного установления состава и фазовых состояний генерируемых углеводородов в широком диапазоне температур и давлений.

Литература

- Балицкий В.С., Прокофьев В.Ю., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Пентелей С.В. Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти и их совместной миграции. *Петрология*, 2007, Т.15, № 3. С. 227 - 240.
- Дмитриевский А.Н., Высоцкий В.И. *Вестник ОНЗ РАН*. М.: 2010. Т. 2. С. 1–7.
- Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н. *Термобарогеохимия*. М: Академический проект, 2008. 244 с.
- Цветков А.Д., Цветкова Н.Л. *Сланцевые углеводороды (Библиографический обзор)*. Ярославль: ООО Аверс Плюс, 2012. 297 с.
- Lewan M.D. // *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, 1985. Series A315. P. 123–134.

УДК 548.52:549.07

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВОДЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОСТОЯНИЕ ВОДНО-НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ: ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ. Балицкий В.С.¹, Балицкая Л.В.¹, Пиронон Ж.², Пентелей С.В.³

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Университет Лотарингии, Нанси, Франция, ³Деневр, Франция (balvlad@iem.ac.ru)

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND WATER ON THE PHASE COMPOSITION AND STATE OF WATER-OIL SYSTEMS: EXPERIMENT USING SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS. Balitsky V.S.¹, Balitskaya L.V.¹, Pironon J.², Penteley S.V.³

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²University of Lorraine, Nancy, France, ³Deneuvre, France (balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. The article presents new experimental data on the effect of bulk water-oil ratios, as well as elevated and high thermobaric parameters on the composition and state of hydrocarbons. The use of synthetic gas-liquid inclusions in quartz during the investigation allowed direct observation of changes in the phase composition and states of water-hydrocarbon fluids and estimated the possible depths of oil in the earth's interior.

Keywords: oil, hydrocarbons, synthetic fluid inclusions

Хорошо известно, что нефть при повышении температуры по мере увеличением глубины залегания нефтесодержащих пород или прогрева их за счет внедрения магматических тел подвержена в той или иной степени метаморфизму. Согласно геолого-геохимическим и экспериментальным исследованиям, деструктивные изменения нефти имеют направленный и необратимый характер и обусловлены, главным образом, процессами ее крекинга. В конечном итоге это приводит к образованию двух полярных соединений – метана и графита, между которыми заключена вся совокупность различных типов газовых и жидких углеводородов. Это, вероятно, находит отражение в часто наблюдаемой вертикальной зональности распределения нефтегазовых месторождений различных типов в земных недрах (Соколов, 1948; Добрянский, 1961; Конторович, 1991; Самвелов, 1995; Балицкий и др., 2013).

Вместе с тем, многие вопросы метаморфического преобразования нефти, особенно такие, как выяснение влияния температуры и давления на ее поведение, состав и фазовые состояния, а также и возможные максимальные глубины нахождения в земных недрах до настоящего времени окончательно не решены, и требуют дальнейших исследований. В представленной работе мы попытались выяснить некоторые из указанных вопросов на основе разработанных нами в последние годы новых подходов и методов изучения водно-углеводородных систем с использованием синтетических флюидных включений в кристаллах кварца (Балицкий и др., 2015, 2016).

Выращивание кристаллов кварца проводили одновременно с осуществлением водно-углеводородного взаимодействия. Для опытов использовали автоклавы объемом 50, 100 и 280 мл гидротермальным методом температурного перепада. Кварц с обильными флюидными включениями рос на затравочных стержнях ZX-, ZY- и X-ориентации размером 2x4x140 и 2x4x210 мм. Разделительная диафрагма в автоклавах отсутствовала. В результате выращенные кристаллы приобретали клиновидную форму за счет увеличения пересыщения и соответственно скорости роста в направлении от дна до устья автоклава. В качестве исходных растворов использовали смеси чистой воды и растворов 3, 5 и 7,0 мас. % NaHCO₃, 3,0 и 5,0 мас. % Na₂CO₃ и 10,0 мас. % NH₄F с нефтью из месторождений Сев. Кавказа и Татарстана и Франции. Опыты проводили при температурах от 240 до 600 °С и давлениях до 150 МПа. Доля нефти в водно-нефтяных смесях составляла от 0,1 до 40 об. %. Включения захватывали флюид (гомо- или гетерогенный) при термобарических параметрах экспериментов. Изучение включений проводили методами оптической и флуоресцентной микроскопии, микротермометрии и локальной, в том числе высокотемпературной ИК-спектроскопии, а также хроматографии, рентгенометрии и микрозондового анализа.

В результате было установлено следующее. В водно-углеводородных включениях с составом от существенно водных ($L1 \geq G > L2$) до существенно нефтяных ($L2 \gg L1 \approx G$), где (здесь и ниже) L1 – водный раствор, L2 – нефть и G – газовые УВ и водяной пар, сформированных при

температурах ниже 300°C и давлениях выше насыщенного пара, никаких признаков крекинга при продолжительности опытов, по крайней мере, до 120 суток, не обнаружено. Остаточная нефть полностью сохраняет исходный состав; новообразованные твердые битумы; метан и др. газовые УВ во включениях отсутствуют (Рис.1).

Однако уже при температурах выше 310–320°C нефть подвергается необратимым изменениям с выделением твердых битумов и газовых УВ, в основном CH_4 , обогащаясь легкими и средними нефтяными фракциями (Рис. 2). В интервале температур 350–380°C нефть практически полностью переходит в твердые битумы и метан. Вероятно, это отражает один из возможных путей формирования чисто газовых месторождений. Когда же объем нефти уступает объему водного раствора, повышение температуры приводит вначале к полному растворению в нем нефти и газовых УВ с образованием гомогенных, в том числе сверхкритических водно-углеводородных флюидов (Рис. 3).

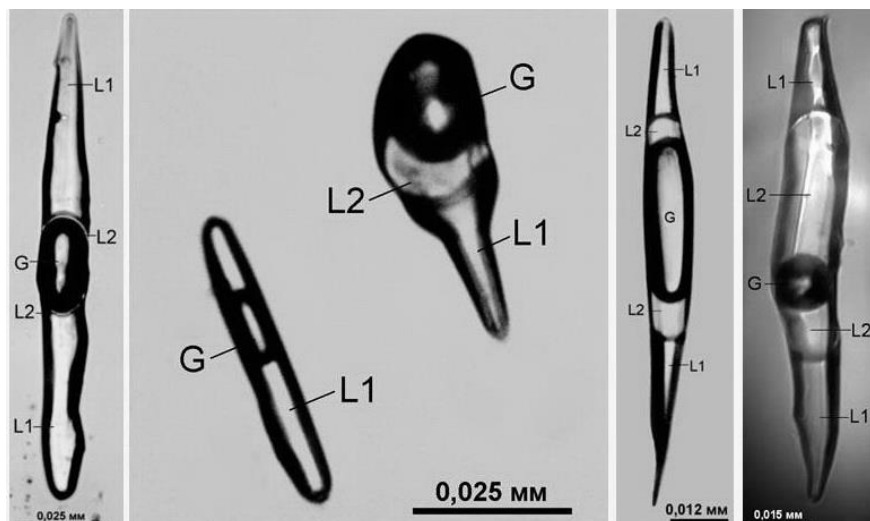


Рис. 1. Существенно водные и водно-нефтяные включения в кварце, выращенном при температурах 240/280–290/310°C и давлениях 7–15 МПа, соответственно, в присутствии нефти (слева направо: 2, 5, 15, 20, 40 об. %). Продолжительность опытов от 30 до 60 суток. Фазы во включениях: L1 – водный раствор, L2 – жидкие УВ, G – газ. Захваченные во включениях жидкие УВ имеют однородное строение. В них отсутствуют твердые битумы; в локальных ИК-спектрах газовой фазы отсутствуют полосы поглощения, типичные для метана и др. газовых УВ.

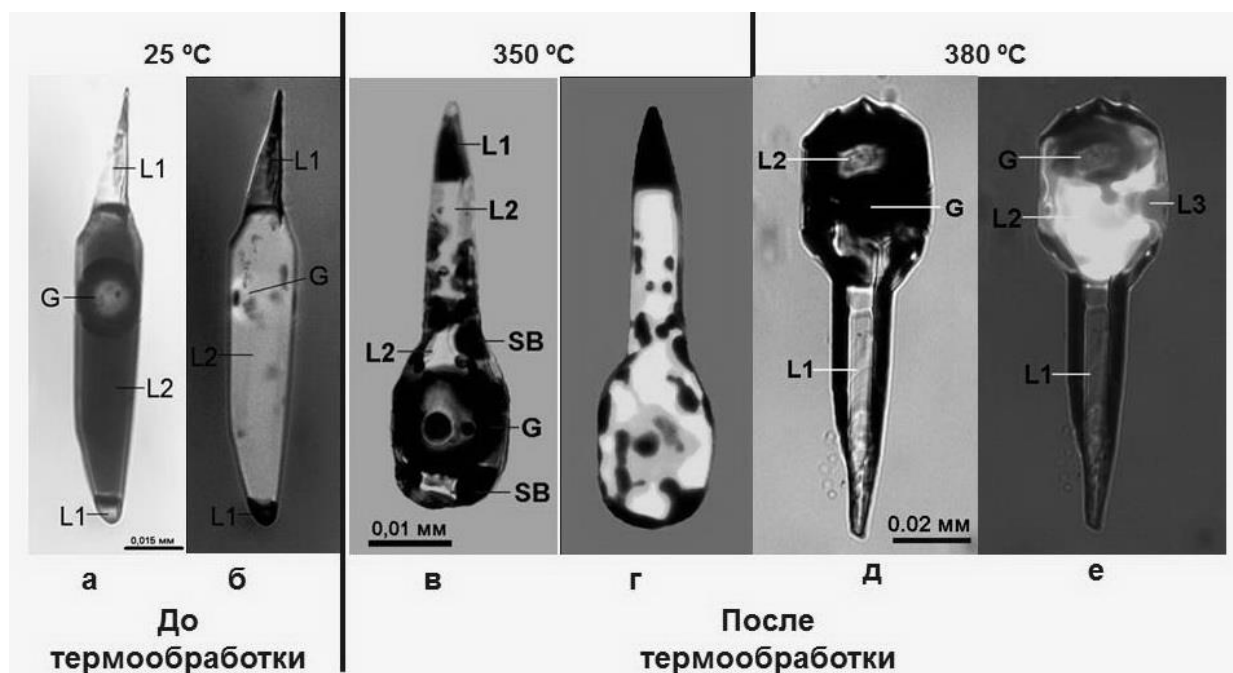


Рис. 2. Состав, соотношения фаз и характер флуоресценции в УФ свете первичного низкотемпературного существенно нефтяного включения (а, б) и вторичных включений после автоклавной обработки при 350 (в, г) и 380 °C (д, е) и давлениях 100 МПа.

Это сохраняет жидкие углеводороды от дальнейшей деструкции с превращением в твердые битумы и углеводородные газы и допускает возможность миграции нефти в земных недрах в виде гомогенных, в том числе сверхкритических водно-углеводородных флюидов. Понижение термобарических параметров приводит в этом случае к гетерогенизации флюида с выделением жидких и газовых УВ. С учетом реальных термоградиентов, существующих в осадочно-терригенных толщах, полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать, с одной стороны, распад нефтяных залежей с соотношением фаз $L2 \gg L1 \approx G$ на твердые битумы (вплоть до графита) и сухой газ на глубинах 12-14 км. С другой стороны, при соотношении фаз $L1 > L2 \geq G$ существует реальная возможность формирования нефтяных залежей на глубинах 16-24 км (Рис. 5).

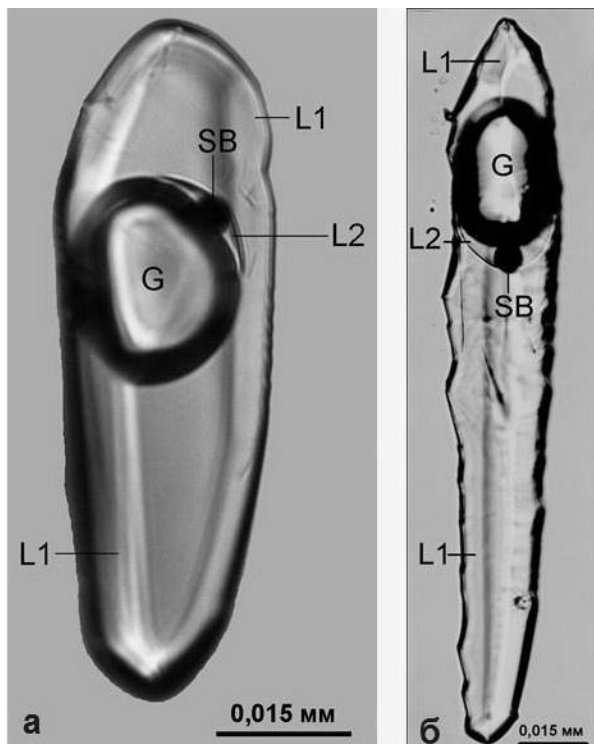


Рис. 3. Водно-углеводородные включения, образованные в кварце, выращенном в водно-нефтяных растворах при температурах 330–380 °С и давлении до 50–60 МПа, соответственно
Условия образования включений:
а – раствор 5 мас. % Na_2CO_3 +10 об. % нефть; температура 330/350°С, давление ~35 МПа. б – раствор 5 мас. % Na_2CO_3 +10 об. % нефть; температура 350/380°С, давление ~80 МПа. Все включения содержат оторочку жидких УВ (L2) на границе водной (L1) и газовой (G) фаз, а также отдельные капли жидких УВ. В жидких УВ постоянно присутствуют сферические выделения твердых битумов (SB). В газовой фазе постоянно присутствуют газовые УВ, в основном метан, а жидкие УВ обогащены, согласно хроматограммам, легкими фракциями нефти.

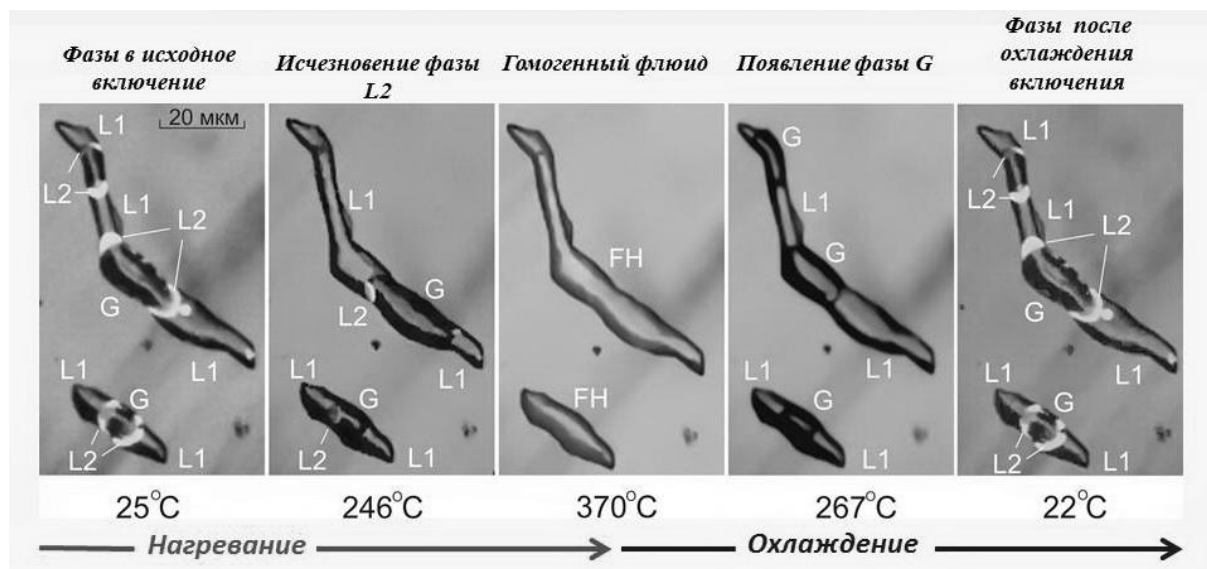


Рис 4. Объемные соотношения фаз: $L1 > G > L2 \gg SB$. Фазы во включениях: L1 – водная, G – газовая, в основном CH_4 и CO_2 , L2 – нефтяная, SB – твердые битумы. Условия образования включения: температура – 490/500°С, давление – 120 МПа, раствор – 7 мас. % NaHCO_3 + 10 об. % нефть, продолжительность – 15 суток.

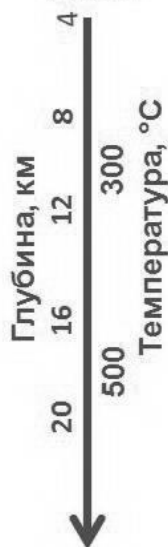
Влияние температуры (глубины) и объемных соотношений фаз на метаморфические превращения нефти

Соотношение фаз
 $L1 \geq G > L2$

Соотношение фаз
 $L2 >> L1 \approx G$

До 300°C никаких превращений в нефти не фиксируются. Однако уже на глубинах 3,5 – 9 км при температурах 100 – 290°C нефть обогащается легкими фракциями, метанизируется, образуя залежи легкой нефти и газоконденсатов и газа.

В интервале 320-380°C в нефти возрастает доля легких фракций и метана, в подчиненном количестве образуются твердые битумы, формируются залежи легкой нефти и газоконденсатов. При более высоких температурах (400 - 500 °C) и давлениях насыщенного пара происходит массовое выделение легких фракций, газовых УВ, CO₂ и твердых битумов вплоть до графита.



В интервале температур 320-350°C в нефти возрастает доля легких фракций, появляются твердые битумы, УВ газы, в основном метан, и CO₂. При 350-380°C доля жидких УВ резко сокращается с одновременным увеличением доли CH₄, CO₂ и твердых битумов, которые выше 450-500 °C полностью замещают жидкие УВ. Формируются залежи сухого газа (CH₄), происходит графитизация твердых битумов.

Рис. 5. Схема превращений (метаморфизма) нефти в водно-кварцевом окружении при повышенных и высоких температурах и давлениях до 120 МПа.

Литература

- Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. Экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеводородных флюидах (в связи с выяснением причин проявления вертикальной зональности в размещении углеводородов в земных недрах). Сверхкритические флюиды. Теория и практика. № 2. 2013. С. 39-60.
- Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Пентелей С.В., Пиронон Ж., Баррес О. Синтетические флюидные включения как источник информации о нефтегазоносности битуминозных сланцев и фазовом состоянии углеводородов в широком диапазоне температур и давлений. ДАН. 2015. Т. 460. № 4. С. 432-435.
- Балицкий В.С., Пентелей С.В., Пиронон Ж., Баррес О., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах. ДАН, 2016, том 466, № 4, с. 454–458.
- Добрянский А.Ф. Химия нефти. Л. Гостонизбат, Ленинградское отделение. 224с.
- Конторович А.Э. Общая теория нафтидогенеза. Базисные концепции, пути построения. Теоретические и региональные проблемы геологии нефти и газа. Новосибирск, 1991, с. 29-44.
- Самвелов Р.Г. Геология нефти и газа. 1995, № 9, с. 5-15.
- Соколов В.А. Очерки генезиса нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948, 460 с.

УДК 553.876+661.693.2

**ВЫРАЩИВАНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ И ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА.
Балицкий В.С.¹, Балицкий Д.В.², Пушаровский Д.Ю.³, Балицкая Л.В.¹, Сеткова Т.В.¹,
Некрасов А.Н.¹**

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, ²Деневр, Франция, ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (balvlad@iem.ac.ru)

**GROWTH AND SOME PROBLEMS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF
GERMANIUM OXIDE AND HIGH GERMANIUM QUARTZ. Balitsky V.S.¹, Balitsky D.V.²,
Pushcharovsky D.Yu.³, Balitskaya L.V.¹, Setkova T.V.¹, Nekrasov A.N.¹**

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Deneuvre, France, ³M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. Methods for growing single crystals of quartz-like germanium oxide and high-germanium quartz have been improved; the external morphology, internal structure and piezoelectric characteristics crystals have been studied. The main problems of industrial development of crystals are related to finding the optimal thermobaric parameters and seed sections, which ensure the growth of homogeneous crystals.

Keywords: quartz, germanium oxide, hydrothermal solution, piezoelectric characteristics

Доклад посвящен созданию новых пьезоэлектрических материалов – кварцеподобного оксида германия (ОГ) и высокогерманиевого кварца (ВГК). Кристаллы ОГ характеризуются самыми высокими пьезоэлектрическими модулями среди кварцеподобных материалов, а кристаллы ВГК с содержанием оксида германия 10–15 мас. % сохраняют пьезоэлектрические свойства до температур 750–850 °С в то время, как обычный кварц трансформируется в гексагональную непьезоэлектрическую модификацию при 573 °С. Помимо традиционных областей применения в радиотехнике и электронике кристаллы ВГК могут явиться основой для изготовления дистанционных высокоточных термодатчиков, удаленных на громадные расстояния, а также сенсоров, регулирующих подачу горючего в цилиндры двигателей внутреннего сгорания. Последнее приобретает особое значение в связи с проблемой защиты окружающей среды от окиси и закиси углерода – основных газов, вызывающих парниковый эффект в земной атмосфере.

Выращивание кристаллов ОГ проводили в сольвотермальных растворах при температурах 120–150 °С на монокристаллических затравках обычного кварца, используя испарительно–рециркуляционный метод (Балицкий и др., 2000). Рост кристаллов ВГК осуществляли, подобно кристаллам кварца, в гидротермальных растворах методом температурного перепада с использованием жаропрочных автоклавов. В качестве минерализатора использовали фторид аммония, а в качестве шихты – смесь обычного синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия. Затравками служат монокристаллические кварцевые пластинки, параллельные граням тригональной призмы $a\{11\bar{2}0\}$ и тригональной пирамиды $s\{11\bar{2}1\}$, а также узкие стержни ZY-ориентации (Балицкий и др., 1994, 2004, Balitsky et al., 2005, 2007).

В ходе исследований установлено, что кристаллы ОГ могут выращиваться только до температур 140–150 °С. При более высоких температурах шихтовой оксид германия вначале постепенно, а выше 180 °С практически мгновенно трансформируется в трудно растворимую рутиловую модификацию и это полностью прекращает рост кристаллов. При использовании кристаллизаторов объемом до 3-х л вес выращенных кристаллов составляет 100–200 г (Рис. 1). Изучение кристаллов позволило впервые определить их пьезоэлектрические и другие характеристики и установить, что они являются лучшими, чем у всех других кварцеподобных соединений. Однако присутствие многочисленных дефектов в кристаллах требует дальнейшего усовершенствования методики их выращивания.

Трансформация шихтового оксида германия в труднорастворимую рутиловую модификацию не позволяет выращивать кристаллы ВГК при температурах, принятых при росте обычного чистого кварца, т.е. при 340–350 °С. Тем не менее, при 530–620 °С и давлениях 120–150 МПа растворимость оксида германия рутиловой модификации достигает таких величин, которые позволяют получать кристаллы ВГК с содержанием оксида германия 10–15 мас. %. Толщина

наросшего слоя кристаллов на одну сторону от затравки достигает 7–8 мм, а вес – 50–100 г (Рис. 2). Основные пьезомодули кристаллов (d_{11} и d_{14}) на 20–30 % выше, чем у чистого природного и синтетического кварца; их добротность – не менее $5 \cdot 10^6$. Температура превращения кристаллов ВГК в гексагональную (непьезоэлектрическую) модификацию, по данным ДТА, составляет 700–840 °С при содержаниях оксида германия 10–15 мас. %, т.е. увеличивается по сравнению с обычным кварцем на 125–275°С.

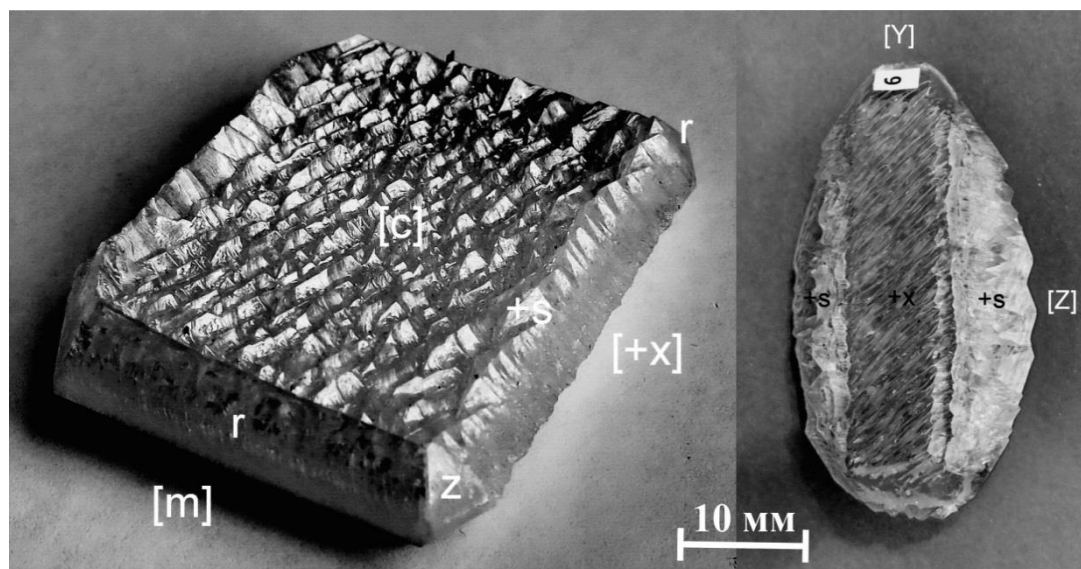


Рис. 1. Кристаллы кварцеподобного оксида германия, эпитаксиально выращенного на кварцевых подложках, параллельных граням базисного пинакоида (слева) и тригональной призмы (справа).



Рис. 2. Блок кристалла высокогерманиевого кварца, сложенный секторами роста тригональной дипирамиды и тригональной призмы $\langle +s \rangle$ и $\langle +x \rangle$ с содержанием GeO_2 12 – 15 масс. %, и его поперечный срез (справа). В центре среза –затравка, вырезанная из обычного синтетического кварца, подверженная интенсивной трещиноватости, вызванной различием объемов элементарной ячейки затравочного (чистого) и новообразованного Ge-содержащего кварца.

Кристаллы Ge-содержащего кварца, выращенного во фторидных (безщелочных) растворах, характеризуются существенно более высокой стабильностью электрических свойств и большей устойчивостью к воздействию ионизирующей радиации, чем кристаллы природного и синтетического кварца, полученные в традиционных щелочных средах. Это обусловлено практически полным отсутствием во фторидном кварце щелочных ионов. С этим же связано значительное уменьшение диэлектрических потерь фторидного кварца по сравнению со щелочным кварцем, и практически полное исчезновение релаксационного максимума тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), характерного для природного и синтетического кварца, выращенного в щелочных растворах (Рис. 3). Зависимость логарифма удельного сопротивления от температуры у кварца, выращенного во фторидной (безщелочной) среде, в отличие от щелочного кварца имеет строго прямолинейный характер (Рис. 4). Это, учитывая существенное повышение температуры альфа-бета перехода кристаллов ВГК, по сравнению с чистым кварцем, может позволить дистанционно определять температуры до 700–850°С объектов, удаленных на громадные расстояния.

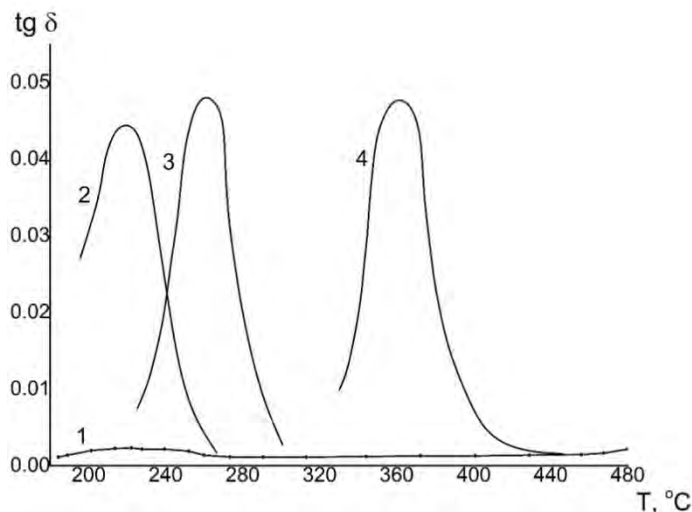


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов кварца на частоте 1 кГц: 1 – кварц, выращенный во фторидных растворах; 2 – природный бразильский кварц; 3,4 – кварц, выращенный в щелочном (содовом) растворе (скорости роста 0.15 и 0.5 мм/сут соответственно; $T = \text{const}$).

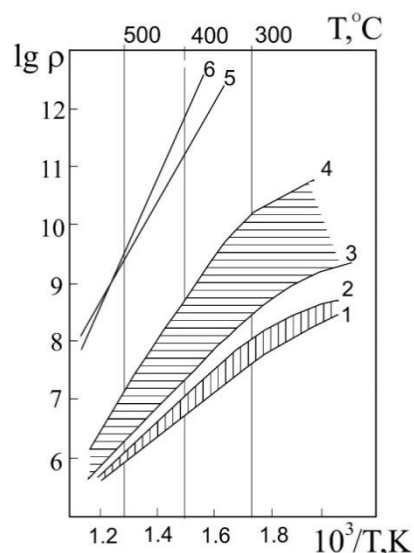


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов кварца в направлении оси Z: 1,2 – бразильский кварц с примесью Li и Na соответственно; 3,4 – кварц выращенный в щелочной среде; скорости роста $V_{кр} = 0.15$ и 0.5 мм/сут. соответственно; 5,6 – кварц выращенный в растворе NH_4F , без примесей и с примесью Ge соответственно.

Другие важные результаты исследований кристаллов ВГК связаны с установлением влияния различных физико-химических и ростовых факторов на внешнюю морфологию и внутреннее строение выращенных кристаллов ВГК, а также на захват и распределение в них примеси германия. Однако в целом выращенные кристаллы все еще не достигают однородности, необходимой для создания на их основе полноценных пьезоэлектрических элементов. Таким образом, нахождение условий повышения однородности выращиваемых кристаллов является актуальной задачей дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Московской области (гранты № 14-42-03654 и № 17-05-00976а).

Литература

- Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Писаревский Ю.В., Сильвестрова О.Ю., Филиппо Э. Выращивание и пьезоэлектрические свойства монокристаллов диоксида германия со структурой кварца. Кристаллография. 2000. Т.45. № 1. С.151-153.
- Балицкий В.С., Сорокина С.Л., Чичагов А.В., Бондаренко Г.В. Выращивание кристаллов высокогерманиевого кварца в гидротермальных растворах. В кн. Экспериментальные проблемы геологии. Ред. академик В.А. Жариков. 1994. М. Наука. С. 625-627.
- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В., Самохвалова О.Л. Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // ДАН. 2004. Т. 396. № 1. С. 89-92.
- Balitsky V.S., Balitsky D.V., Nekrasov A.N., Balitskaya L.V. Growth and characterization of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solution single crystals with quartz structure // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 275. p. 807-811.
- Balitsky V., Detaint J., Armand P., Papet Ph., Balitsky D. Piezoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ crystals // IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the 21st European Frequency and Time Forum. Switzerland. 29 May – 1 June, 2007. ISBN 1-4244-0647-1. p. 704 - 710.

УДК 550.84+350.41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОВЕЛЛИТА CaMoO_4 В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 573 К. Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Новиков М.П., Плясунов А.В.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (dadze@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF SOLUBILITY OF POWELLITE CaMoO_4 IN WEAKLY ACIDIC SOLUTIONS AT 573 K. Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Novikov M.P., Plyasunov A.V.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow region (dadze@iem.ac.ru)

Abstract. Solubility of powellite CaMoO_4 was studied in dilute HCl or HClO_4 solutions (from 10^{-4} to ~ 0.03 m) at 573 K and ~ 100 bars. The obtained experimental data for CaMoO_4 are satisfactorily reproduced with species HMoO_4^- and $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{aq})$, which Gibbs energies were calculated earlier (Dadze et al., 2017) from data on solubility of MoO_3 in acid solutions, demonstrating an internal agreement of solubility values for these phases.

Keywords: powellite CaMoO_4 ; solubility; acidic solutions; modeling

Изучена растворимость повеллита CaMoO_4 в разбавленных растворах HCl или HClO_4 (от 10^{-4} до ~ 0.03 m) при температуре 573 К и давлении ~ 100 бар. Кристаллический молибдат кальция получен спеканием CaCO_3 и MoO_3 в эквивалентных пропорциях. Усредненное по 4-м микронзондовым (Tescan VEGA TS 5130MM) анализам атомное отношение Са:Мо в синтезированном повеллите равно $(0.981 \pm 0.014):1.0$. Опыты проводились в титановых автоклавах из сплава ВТ-8, предварительно пассивированных 20% азотной кислотой при 673 К в течение суток. Автоклавы помещались в безградиентную зону вертикальной цилиндрической печи. Контроль температуры осуществлялся с помощью терморегулятора Минитерм-300. Колебания температуры в течение опытов составляли ± 2 К. Давление в автоклавах задавалось коэффициентом заполнения по PVT – данным воды. Продолжительность опытов составляла 4-7 дней. Навеска CaMoO_4 помещалась в титановый контейнер, который подвешивался на обтюратор в верхней части автоклава. Состав твердых фаз до и после опытов контролировался рентгеноструктурным анализом, который показал, что после опытов в твердой фазе присутствовал только кристаллический CaMoO_4 . Концентрацию молибдена в растворах определяли колориметрическим методом (Марченко, 1971) на приборе Specol-11 при $\lambda=453$ нм и контролировали методом потери веса. Растворимость повеллита увеличивается с ростом концентрации кислоты, см. Рис. 1.

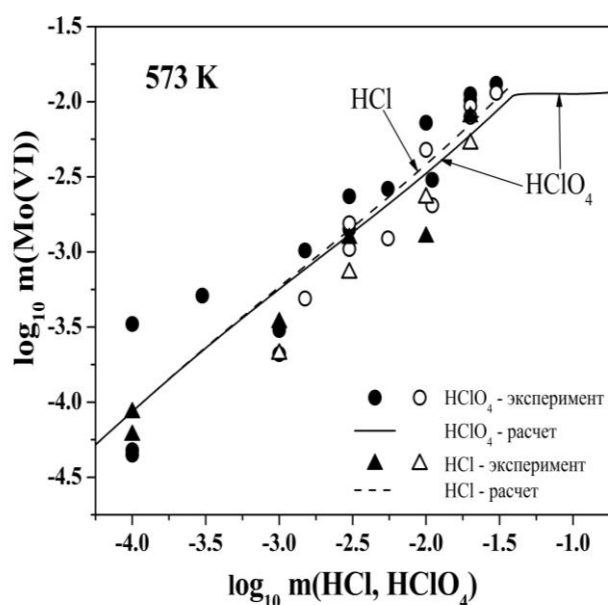


Рис.1. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) величины растворимости MoO_3 в растворах кислот. Залитые символы – данные химического анализа, незалитые символы – данные по потере веса.

Моделирование полученных результатов проводилось с использованием программы HCh (Shvarov, 2008). Энергии Гиббса компонентов раствора H^+ , OH^- , Cl^- , HCl(aq) , ClO_4^- , Ca^{2+} , CaOH^+ рассчитаны по модели HKF (Tanger and Helgeson, 1988), CaCl^+ , $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ – взяты из (Arcis et al., 2014), HMoO_4^- , $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{aq})$ взяты из (Dadze et al., 2017). Термодинамические свойства CaMoO_4 при 298,15 К рекомендованы в работе (Gamsjäger and Morishita, 2015), температурная зависимость теплоемкости до 1200 К рассчитана по данным работы (Жидикова и Ходаковский, 1984). Согласно расчетам, повеллит стабилен вплоть до концентраций кислот $\sim 0,04$ м, при больших концентрациях стабильной фазой является триоксид молибдена MoO_3 . Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются формами HMoO_4^- и $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{p-p})$, энергии Гиббса которых вычислены ранее из данных по растворимости MoO_3 в растворах кислот, демонстрируя внутреннюю согласованность величин растворимости этих фаз.

Данная работа поддержана грантом РФФИ №15-05-0225.

Литература

- Жидикова А.П., Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства ферберита, гюбнерита, шеелита и повеллита // В: Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования (под ред. Л.В.Таусона). Наука. Новосибирск. 1984. с. 145-156
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов // 1971. М. Мир.
- Arcis H., Zimmerman G.H., Tremaine P.R. Ion-pair formation in aqueous strontium chloride and strontium hydroxide solutions under hydrothermal conditions by AC conductivity measurements // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. 16, 17688-17704
- Gamsjäger H., Morishita M. Thermodynamic properties of molybdate ion: reaction cycles and experiments // Pure Appl. Chem. 2015. 87. 461–476
- Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Novikov M.P., Plyasunov A.V. Solubility of MoO_3 in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid // Fluid Phase Equil. 2017. 440. 64-76
- Shvarov Yu.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows // Geochem. Int. 2008. 46. 834–839
- Tanger IV J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Amer. J. Sci. 1988. 288, 19-98.

УДК 550.4; 552.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. Ермина О.С., Бычков А.Ю., Стенников А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (oermina6@yandex.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE TRANSFORMATION OF ORGANIC SUBSTANCES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS. Ermina O.S., Bychkov A.Y., Stennikov A.V.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (oermina6@yandex.ru)

Abstract In recent years, the development of non-traditional sources of hydrocarbon raw materials is actively developing. The purpose of this work is to identify the patterns of oil generation from organic substances that have not been affected by diagenesis and catagenesis. Four series of experiments on the hydrothermal conversion of sapropel precipitation at 300 ° C and the saturated vapor pressure of water were performed. The effect of various minerals, the duration of exposure and the composition of the solution was studied.

In the course of the work, the following patterns were revealed. The duration of the experiments increases the yield of oil. The formation of oil from sapropel depends on the method of preparation of the sample. Sediment pressing promotes an increase in oil yield. The influence of minerals and solutions of different composition was studied. The addition of calcite, solutions of NaCl and HCl promotes the formation of oil.

В последние годы активно развивается разработка нетрадиционных источников углеводородного сырья. Добыча сланцевых нефти и газа привела к «сланцевой революции». Было показано, что при термальном воздействии на органическое вещество можно увеличить количество извлекаемых углеводородов. Такие работы преимущественно проводились для керогена, органического вещества осадочных пород, которое уже прошло через ряд процессов диагенеза и катагенеза. Эти процессы привели к изменению состава исходного органического вещества.

В органической геохимии разработаны теории преобразования органического вещества осадочных пород преимущественно с использованием эмпирических данных. Эти теории показывают закономерности изменения состава разных типов органического вещества при диагенезе и катагенезе в связи с происхождением нефти и газа. Для гидротермального воздействия на органическое вещество пока теории нет. Отдельные работы показывают превращения керогена при нагреве, пути преобразования исходного органического вещества осадков не были исследованы.

В данной работе был выбран тип исходного органического вещества – современные пресноводные озёрные отложения (сапропель).

Цель работы — выявление закономерностей генерации нефти из органического вещества, не подвергшегося диагенезу и катагенезу, при гидротермальном воздействии.

Опыты проводились в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ имени М.В.Ломоносова. Исследование пиролитических характеристик продуктов экспериментов – на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых. Всего проведено 4 серии экспериментов по гидротермальному преобразованию сапропелевых осадков (отложения озера Вильно (Кенозерский национальный парк, Архангельская обл.), которые нам предоставили Н.М. Корятская и В.П. Шевченко) различной продолжительности. Все эксперименты проводились при температуре 300°C и давлении насыщенного пара воды. Эта температура была выбрана нами исходя из предшествующих работ, где изучалась температура максимального выхода углеводородов (Бычков, Калмыков и др., 2015). Первая серия (S 1) — с различными минеральными фазами и водой и без минеральной фазы с водой, вторая (S 2) и третья (S 3) — кинетические серии с водой, а четвертая (S 4) — с водными растворами различных солей. Затем твердая фаза была отдана на пиролиз.

Пробы для экспериментов были извлекались из пакетов при помощи дистиллированной воды, затем смешивались в один объем. Получилась проба ≈ 1,5 л. Для серий экспериментов S 1 и S 3 сапропель спрессовали.

Для серии экспериментов S 1 были выбраны минералы: кальцит и цеолит. Проводились они в автоклавах объема 120 мл. Каждый из автоклавов заполнялся в определенных пропорциях. Без минеральной фазы: сапропель : вода в массовом соотношении 2:5. С минеральной фазой: мин. фаза : сапропель : вода в массовом соотношении 1:4:10.

Эксперименты S 2, S 3 и S 4 проводились в автоклавах объемом 20 мл. Они заполнялись в

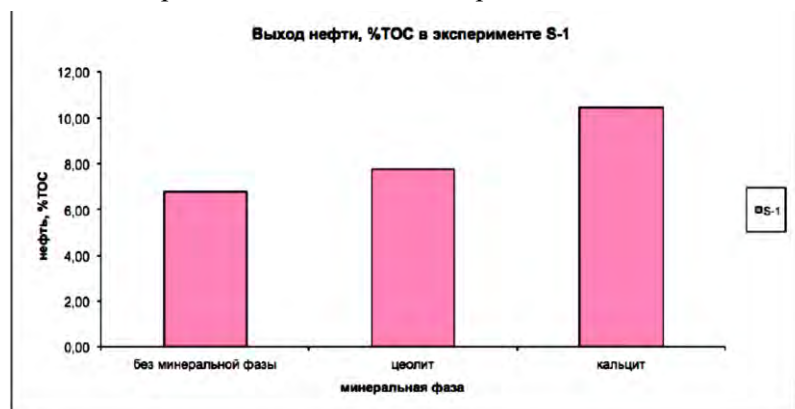


Рис. 1. Изменение выхода нефти при гидротермальном воздействии на сапропель в зависимости от минеральной фазы с пересчётом на ТОС.

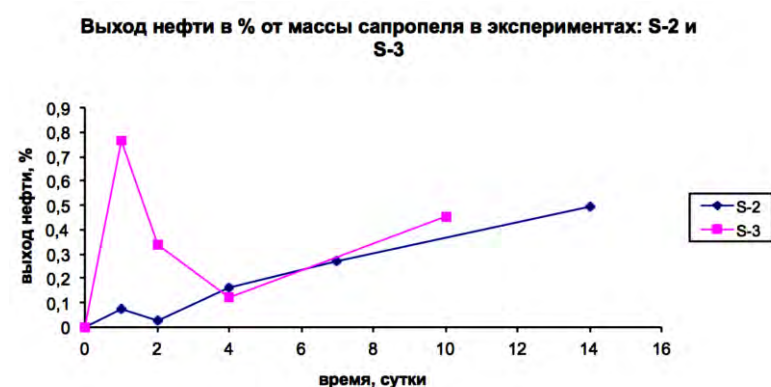


Рис. 2. Изменение выхода нефти при гидротермальном воздействии на сапропель в зависимости от продолжительности воздействия с пересчётом на ТОС.

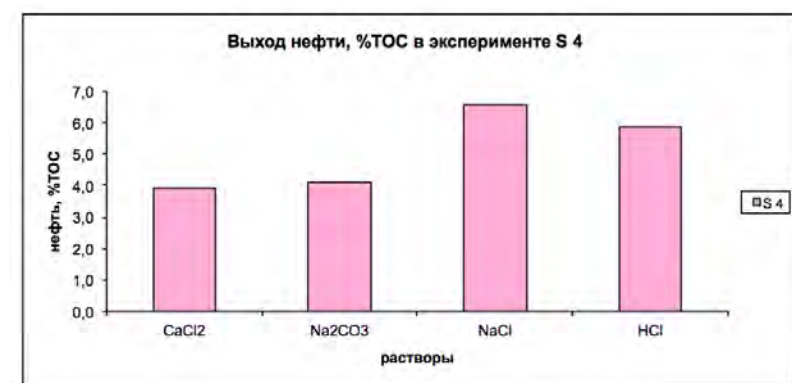


Рис. 3. Изменение количества выхода нефти при гидротермальном воздействии на сапропель в зависимости от различных растворов с пересчётом на ТОС

углерода в породе (ТОС) и данных экспериментов была построена гистограмма зависимости процента выхода нефти от минеральной фазы (S 1) (Рис. 1). Из нее видно, что наибольший выход нефти пришелся на образец с добавлением кальцита.

Так же на основе данных пиролиза об общем содержании углерода в породе (ТОС) и данных экспериментов был построен график зависимости процента выхода нефти от продолжительности экспериментов (S 2, S 3) (Рис. 2). Из него видно, что выход нефти растёт

пропорции: сапропель : вода/раствор в массовом соотношении 4:5.

Затем автоклавы закрывались и ставились в печь при температуре 300°C на определенное время. Потом вынимались и охлаждались водой или на воздухе. Далее автоклавы вскрывались. При этом всегда выделялся газ с характерным запахом. После этого, в лаборатории кафедры геохимии под тягой проводились следующие действия. В автоклавы заливалось 5 или 10 мл гексана в зависимости от объема самих автоклавов, затем содержимое вымывалось дистиллированной водой в стаканы объемом 200 мл. Вода частично сливалась из стаканов. Органический слой с водным раствором переносился в делительную воронку, где раствор нефти в гексане отделялся от водного раствора. Раствор нефти в гексане переносился в предварительно взвешенные стаканы объемом 15 мл и упаривался под тягой. Твердая фаза отделялась от водного раствора с помощью колб и бумажных фильтров. И также оставлялась сушиться под тягой. Через 2 дня стаканы с нефтью взвешивались, данные заносились в таблицу и рассчитывался процент полученной нефти. Потом все переносилось в соответствующие сосуды или пакеты, подписывалось и ставилось храниться под тягой.

На основе данных пиролиза об общем содержании

при увеличении продолжительности эксперимента у непрессованного сапропеля, а у прессованного сапропеля количество нефти после первого дня эксперимента падает, а после 4 дня начинает расти. Но изначально выход у спрессованного сапропеля больше, чем у непрессованного.

И для серии экспериментов S 4 на основе данных пиролиза об общем содержании углерода в породе (ТОС) и данных экспериментов была построена гистограмма зависимости процента выхода нефти от растворов (Рис. 3). На ней мы видим увеличение выхода нефти у образцов, которые изменялись в хлоридных растворах. Причём самый большой выход наблюдается у образца с NaCl.

Воспользовавшись результатами пиролиза, мы нанесли тренды кинетических серий на диаграмму зависимости водородного индекса (НИ) от T_{max} (Рис. 4). Отсюда видно, что органическое

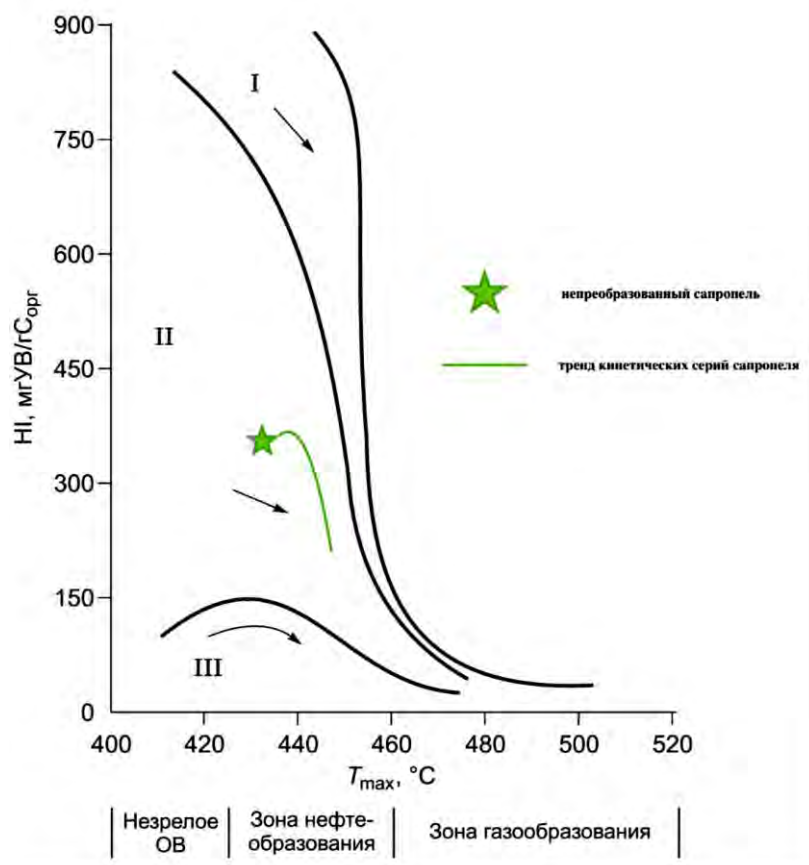


Рис. 4. Диаграмма зависимости НИ от T_{max} с трендом кинетических серий.

вещество, взятое для опытов, дает кероген II типа. Тренд изменения пиролитических параметров керогена соответствует эмпирическим закономерностям.

В ходе работы были выявлены следующие закономерности образования нефти из органического вещества. При гидротермальном воздействии на органическое вещество при 300°C и давлении насыщенного пара воды происходит образование синтетической нефти.

Продолжительность экспериментов увеличивает выход нефти. Образование нефти из сапропеля зависит от способа приготовления образца. Прессование осадка способствует увеличению выхода нефти. Исследовано влияние минералов и растворов разного состава. Добавка кальцита, растворов NaCl и HCl способствует образованию нефти.

Автор выражает благодарность научному руководителю Бычкову А. Ю. за помощь в написании курсовой работы, за предоставление материалов, помощь в проведении экспериментов и за обучение методикам, а также аспиранту МГУ Стенникову А. В. за помощь в проведении экспериментов.

Литература

Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженской свиты при гидротермальном воздействии // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2015, № 4, с. 34-39.

УДК: 550.8.014

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF + HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (Ta, Nb, Mn, Fe) ПРИ РАСТВОРЕНИИ ТАНТАЛИТА ПРИ $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ БАР (БУФЕР Co-CoO). Коржинская В.С.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (vkor@iem.ac.ru)

EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION (HF + HCl) ON THE BEHAVIOR OF METALS (Ta, Nb, Mn, Fe) AT DISSOLUTION OF TANTALITE AT $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ BAR (Co-CoO BUFFER). Korzhinskaya V.S.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (vkor@iem.ac.ru)

Abstract. We present new data on the solubility of natural tantalite $(\text{Mn,Fe})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ in mixed fluids (HF + HCl), which allowed estimating the equilibrium metal contents (Ta, Nb, Mn, Fe) in solutions at $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ bar in the presence of an oxygen buffer Co-CoO. The initial HF concentration varied from 0.01 m to 2 m, and the HCl concentration remained constant and was 0.5 m. It is concluded that in (HF + HCl) solutions, tantalite dissolves incongruently with a predominant release into a solution of Mn and Fe in comparison with Ta and Nb. The comparison is made on content of tantalum in pure solutions of HF, HCl in the concentration range of 0.01 - 2 m and in mixed solutions (HF + 0.5m HCl).

Key words: experiment, tantalite, solubility, mixed fluoride-chloride solutions

Для определения количественной оценки роли постмагматических процессов в образовании редкометальных месторождений тантала и ниобия нами проводятся систематические экспериментальные исследования по растворимости минералов Ta и Nb (колумбита, танталита, пироклора) в гидротермальных условиях, так как имеющиеся в литературе экспериментальные данные явно недостаточны для решения этого вопроса. Ранее нами было проведено исследование растворимости танталита во фторидных и хлоридных растворах, что актуально для месторождений тантала, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми гранитами (апогранитами) [Zaraisky et al., 2010; Коржинская и др., 2014]. Данная работа посвящена исследованию поведения Ta, Nb, Mn и Fe при растворении танталита во флюидах смешанного состава (HF + HCl).

Нами получены новые данные по растворимости природного минерала танталита $(\text{Mn, Fe})_2(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ в смешанных флюидах (HF + HCl) при $T = 550^{\circ}\text{C}$ и $P = 1000$ бар в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Для экспериментов отобраны монокристаллы танталита из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющие состав по данным микрозонда CamScan: Ta_2O_5 - 17,70%; Nb_2O_5 - 58,99%; MnO - 13,51%; FeO - 4,42%; TiO_2 - 2,59%; SnO_2 - 1,54%; WO_3 - 1,24% вес. (среднее из семи анализов). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску - рентгенофазовым и микрозондовым методами анализа.

Полученные результаты по поведению металлов Ta, Nb, Mn и Fe при растворении танталита представлены на Рис. 1, 2. Концентрационная зависимость равновесного содержания Ta в (HF + HCl) растворах приведена на Рис. 1. Здесь же для сравнения показаны данные содержания тантала в чистых HF и HCl растворах. Как видно из диаграммы, концентрационная кривая имеет слабо выраженную положительную зависимость. Установлено, что в области низких исходных концентраций, в (0.01 m HF+0.5 m HCl) растворе, равновесная концентрация тантала очень мала, достигает значений $1.44 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O , что на порядок ниже, чем в чистой 0.01m HF [Zaraisky et al., 2010] и совпадает с содержанием тантала в чистой HCl. С ростом концентрации HF содержание тантала в равновесном растворе незначительно растет и достигает значений $n \cdot 10^{-6}$ в растворе (2 m HF+0.5m HCl). При этом содержание Ta на 4 порядка ниже, чем в 2 m HF и всего на 1 порядок выше, чем в HCl [Коржинская и др., 2014].

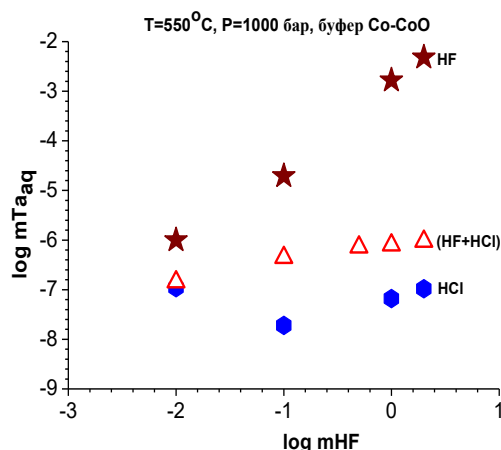


Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания тантала в HF, HCl и (HF + HCl) флюидах при растворении природного танталита при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

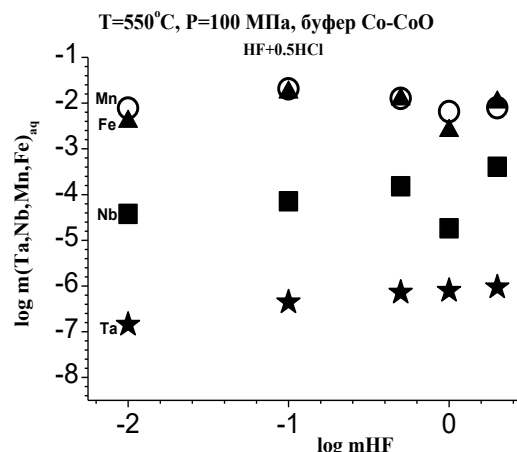


Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания металлов (Mn, Fe, Nb, Ta) в (HF + HCl) флюидах при растворении природного танталита при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

Проведен сравнительный анализ равновесных содержаний металлов: Nb, Ta, Mn и Fe при растворении природного танталита в смешанных (HF + 0.5m HCl) растворах при 550°C , 1000 бар (Рис. 2.). Установлено, что содержания Mn и Fe в смешанных (HF + HCl) растворах значительно выше, чем ниобия и тантала. В (0.01 m HF + 0.5 m HCl) равновесное содержание Mn составляет $7.74 \cdot 10^{-3}$, а Fe – $3.94 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O . В (2 m HF + 0.5 m HCl) растворе равновесные концентрации марганца и железа сопоставимы и составляют $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O , что на 2,5 порядка выше содержания Nb и на 4,5 - содержания Ta. Аналогичная картина наблюдалась и в хлоридных растворах, где содержание Mn и Fe для всех хлоридных растворов заметно более высокое, нежели тантала и ниобия и почти одинаково для обоих металлов [Коржинская, 2014]. Таким образом, как для чистых хлоридных растворов, так и для смешанных (HF + HCl) природный танталит и синтетический Mn-танталит растворяются резко инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb.

На основании проведенных экспериментальных исследований получены сравнительные характеристики поведения металлов Nb, Ta, Mn и Fe при растворении природного минерала танталита от изменения концентрации смешанных растворов состава (m HF + 0.5 m HCl) при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ бар в присутствии буфера Co-CoO. Сделан вывод, что гидротермальный транспорт металлов Ta и Nb в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только концентрированными фторсодержащими растворами.

Полученные данные однозначно указывают, что для растворимости и переноса Ta и Nb водными флюидами благоприятствует участие кислых фторидных растворов, высокая концентрация фтора и восстановительные условия. Отложение минералов Ta и Nb из растворов с образованием их месторождений может происходить в результате: нейтрализации кислых фторидных растворов; уменьшения концентрации фтора и возрастания фугитивности кислорода.

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и гранта РФФИ:15-05-03393-а.

Литература

- Zaraisky G.P., Korzhinskaya V. and Kotova N., 2010. Experimental studies of Ta_2O_5 and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa // *Mineralogy and Petrology*, v. 99, p. 287–300. (doi: 10.1007/s00710-010-0112-z).
- В. С. Коржинская, Н. П. Котова, чл.-корр. Ю.Б. Шаповалов. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах// Доклады Академии наук. 2014. Том 459. № 2. С.С. 194-197.
- Коржинская В.С. Влияние состава флюида на поведение Mn и Fe при растворимости колумбита-танталита // *Экспериментальная геохимия*. 2014. Т. 2. № 3. С. 309-313.

УДК: 550.8.014

ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА, ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА В СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (HF + HCl) ПРИ $T = 550^{\circ}\text{C}$ И $P = 1000$ БАР.
Коржинская В.С., Котова Н.П.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)

BEHAVIOR OF NIOBIUM AND TANTAL OXIDES, PYROCHLOR AND TANTALITE IN MIXED AQUEOUS SOLUTIONS (HF + HCl) AT $T = 550^{\circ}\text{C}$ AND $P = 1000$ BAR.
Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district
(vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)

Abstract. Experimental solubility of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 , as well as natural minerals of pyrochlore ($\text{Ca, Na}_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH})$) and tantalite ($\text{Mn, Fe}(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$) has been investigated in (HF + HCl) mixed fluids. The initial HF concentration varied from 0.01 m to 2 m, and HCl concentration remained constant and was 0.5 m. The data obtained allowed us to estimate the equilibrium contents of niobium and tantalum in (HF + HCl) solution at $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ bar under Co-CoO oxidizing conditions. A comparative analysis of Nb and Ta equilibrium contents is carried out.

Keywords: experiment, tantalite, pyrochlore, tantalum and niobium oxides, solubility, mixed fluoride-chloride solutions

Получены новые данные по растворимости оксидов ниобия (Nb_2O_5) и тантала (Ta_2O_5), а также природных минералов пироклора ($\text{Ca, Na}_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$) и танталита ($\text{Mn, Fe}(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$) в смешанных растворах (HF + HCl) при $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m.

Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску - рентгенофазовым и микронзондовым методами анализа.

Результаты экспериментов по растворимости оксида ниобия и пироклора в (HF + HCl) растворах представлены на Рис. 1. Анализ полученных данных показал, что для низких концентраций фторидов: (0.01 m HF + 0.5 m HCl) и (0.1 m HF + 0.5 m HCl), равновесное содержание ниобия при растворении Nb_2O_5 ниже примерно на 1 порядок, чем у пироклора. При высоких концентрациях F-иона в (1 m HF + 0.5 m HCl) растворимость оксида ниобия становится больше растворимости пироклора, и в растворе (2 m HF + 0.5 m HCl) составляет $n \cdot 10^{-1}$ моль/кг H_2O [Коржинская, Котова, 2016]. Такие концентрации вполне достаточны для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида тантала и природного танталита в смешанных растворах (HF + HCl) (Рис. 2) показало, что для низких концентраций фторидов (0.01 m HF + 0.5 m HCl) растворимости оксида тантала и танталита совпадают. Но с ростом концентрации HF равновесное содержание Ta для Ta_2O_5 резко возрастает и в растворе (2 m HF + 0.5 m HCl) достигает значений 10^{-2} моль/кг H_2O , что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом. Это можно объяснить присутствием Mn и Fe в танталите, которые образуют хорошо растворимые комплексы с Cl-ионом.

Анализ результатов экспериментов по растворимости оксидов ниобия и тантала в смешанных фторидно-хлоридных растворах (Рис. 3) показал, что в области низких содержаний фтора растворимость ниобия превышает растворимость тантала примерно на 1-1.5 порядка. Однако, при высоких содержаниях F-иона (1 и 2 m растворы) тренды зависимости растворимости оксидов Nb и Ta в смешанных растворах становятся сопоставимыми, и растворимость оксида ниобия и тантала достигает 10^{-1} и 10^{-2} моль/кг H_2O соответственно.

Установлено, что при растворении пироклора в (HF + HCl) растворах в области низких концентраций HF (0.01 m HF + 0.5 m HCl) равновесная концентрация ниобия достигает значение 10^{-4} моль/кг H_2O . В области высоких концентраций F-иона содержание Nb возрастает на два порядка и составляет 10^{-2} моль/кг H_2O . При растворении танталита в (HF + HCl) растворах с

ростом концентрации HF содержание Ta незначительно растет и в растворе (2 m HF + 0.5 m HCl) достигает значений 10^{-6} моль/кг H_2O , что на 4 порядка ниже, чем содержание Nb в смешанном фторидно-хлоридном растворе той же концентрации (Рис. 4). Таким образом, как для чистых хлоридных растворов, так и для смешанных (HF + HCl) природный танталит и синтетический Mn-танталит растворяются резко инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta.

Полученные нами экспериментальные результаты дают основание утверждать, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальный транспорт этих рудных металлов в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только концентрированными фторсодержащими растворами.

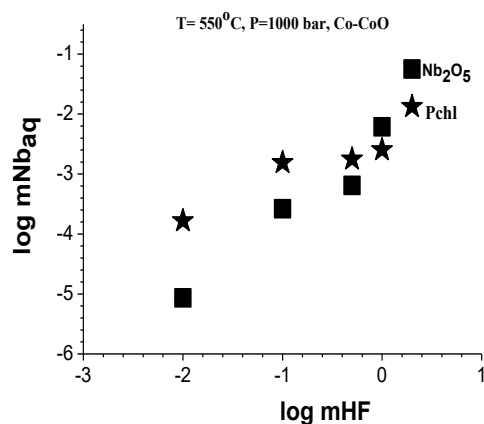


Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания ниобия в (HF+HCl) флюидах при растворении Nb_2O_5 и природного пирохлора ($T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар, буфер Co-CoO)

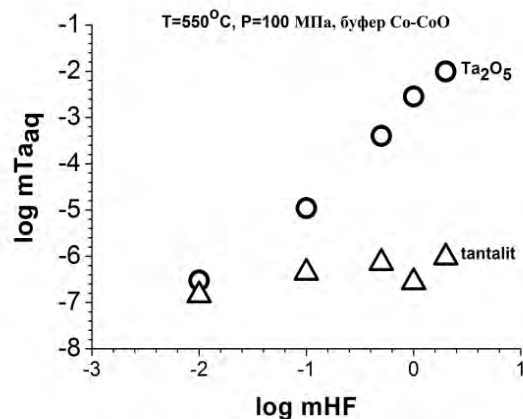


Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания тантала в (HF+HCl) флюидах при растворении Ta_2O_5 и природного танталита ($T = 550^\circ C$, $P = 100$ МПа, буфер Co-CoO)

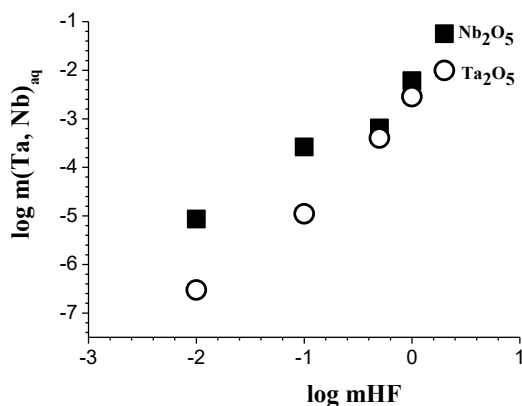


Рис. 3. Концентрационная зависимость содержания Nb и Ta при растворении Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в (HF + HCl) растворах ($T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар, буфер Co-CoO).

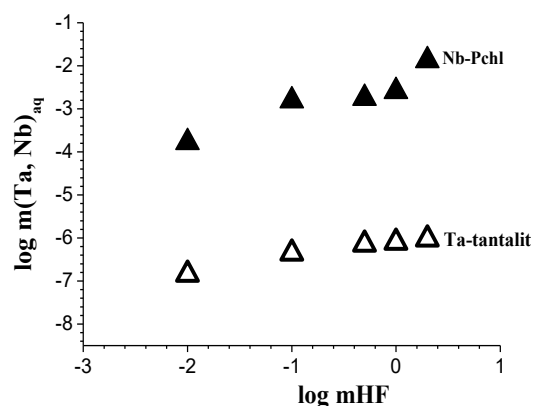


Рис. 4. Концентрационная зависимость содержания Nb и Ta при растворении пирохлора и танталита в (HF + HCl) растворах ($T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар, буфер Co-CoO).

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и гранта РФФИ: 15-05-03393-а.

Литература

Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF + HCl) на поведение ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия при $T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO). В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, С. 132 – 134. <http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/ 2016/Труды ВЕСЭМПГ-2016.pdf>

УДК 550.8.014

РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ $T = 550-850^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА.

Котельников А.Р.¹, Коржинская В.С.¹, Котельникова З.А.², Сук Н.И.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
(kotelnik@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru., sukni@iem.ac.ru)

PYROCHLORE SOLUBILITY IN FLUORIDE SOLUTIONS AT $550-850^{\circ}\text{C}$, $P=1$ KBAR IN PRESENCE OF SILICATE MATERIAL. Kotelnikov A.R.¹, Korzinskaya V.S.¹, Kotelnikova Z.A.², Suk N.I.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The experimental results of natural pyrochlore $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ behavior in KF solutions in quartz presence at $550-850^{\circ}\text{C}$, 1 kbar are presented. It has been estimated that at $T=550^{\circ}\text{C}$ and $P=1$ kbar quartz presence decreases Nb content in solution 3 orders of magnitude more. Investigation of fluid inclusions in quartz shows that in experiment condition the reactions of KF high temperature hydrolysis take place and phase of silicate glass (water solution-melt) forms as a result of interaction with quartz. This phase of alkaline glass is concentrator of Nb (Nb_2O_5 up to 16 wt %). Partition coefficient of Nb between glass and fluid is about 500 in favor of the glass. It has been shown that phase of alkaline solution-melt can be effective concentrator of ore component (Nb) at last low temperature stages of rare metal granites crystallization.

Keywords: experiment, pyrochlore, solubility, fluoride solutions, fluid inclusions

Для оценки влияния кварца (самого распространенного минерала рудных редкометалльных гранитоидных комплексов) на растворимость пироклора $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ были проведены специальные эксперименты (с кварцем и без кварца). Опыты длительностью 7-15 суток проводили при 550, 650 и 850°C и давлении 1 кбар в растворах LiF (0.08 М); NaF (1 М); KF (0.5 и 1 М) на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором и в «газовых бомбах». Точность регулировки температуры составляла $\pm 5^{\circ}\text{C}$; давления ± 50 бар. В качестве стартовых материалов использовали кварц (м-е Перекатное, Алдан) и природный пироклор следующего состава (пересчет на 4 катиона с учетом баланса зарядов): $(\text{Na}_{0.92}\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.06})_{1.93}(\text{Ti}_{0.04}\text{Nb}_{2.02})_{2.06}\text{O}_6[\text{F}_{1.02}(\text{OH})_{0.18}]_{1.20}$. Для оценки фазового состояния флюида применяли метод синтетических флюидных включений в кварце. Закалочный раствор после опыта анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методом на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердая навеска анализировалась на электронном микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) и рентгенофазовым методом.

Фазовое состояние флюида.

Опыты с растворами LiF (концентрация 0.08 М). При давлении 1 кбар и температурах 550, 650°C флюид находился в гетерогенном состоянии: в образцах встречены двухфазные газ+жидкость (Г+Ж) и трехфазные газ+жидкость+кристалл (Г+Ж+К) включения. Двухфазные включения гомогенизируются в жидкость. В трехфазных включениях при нагревании образуется еще одна жидкая фаза, скапливающаяся вокруг газового пузырька, что свидетельствует о том, что плотность ее ниже, чем у остаточной жидкости (Рис.1, 2).

Опыты с раствором NaF (концентрация 1М). В отличие от растворов LiF при давлениях 0.5 и 1 кбар и температуре 550°C флюид находился в гомогенном состоянии: обнаружены только двухфазные Г+Ж включения. При повышении температуры до 650°C взаимодействие флюида с твердыми фазами привело к осаждению небольшого количества твердых фаз. Ход гомогенизации двухфазных включений близкритический, что свидетельствует о приближении параметров опыта к критической точке системы.

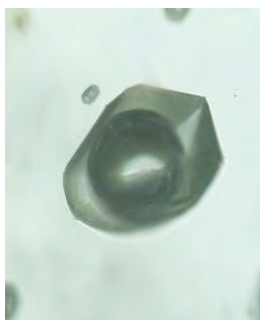


Рис.1. Двухфазные и трехфазные включения в кварце



Рис.2. Расслоение жидкости на две фазы при нагревании включения. Слева – комнатная температура, справа 352°C.

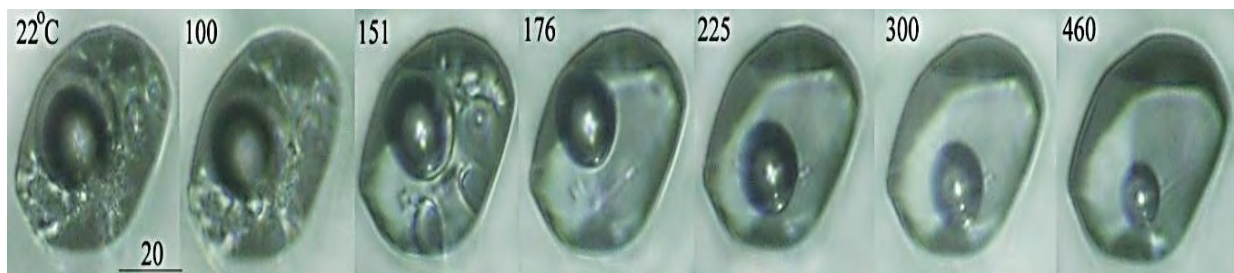


Рис.3. (Г+Ж₁+Ж₂+К) включения, синтезированные из 1М раствора KF при 550°C и 1кбар.

Опыты с раствором KF (концентрация 0.5÷1М). При 550°C и 1кбар в случае исходной концентрации раствора 2.9 мас.% (0.5М) флюид гомогенен: встречены только Г+Ж включения. Если при тех же РТ-условиях концентрация исходного раствора повышается до 1М (5.8 мас.%), то флюид гетерогенизируется, о чем свидетельствует образование разнотипных включений (рис. 3). Многофазное включение (Рис. 3) показано при разных температурах; гомогенизация при нагревании до 500°C не достигнута, хотя все кристаллы (К) растворились, и газовый пузырек (Г) существенно уменьшился. Наряду с (Г+Ж₁+Ж₂+К) включениями, встречаются включения (Г+Ж), что свидетельствует о негомогенности флюида.

Растворимость пирохлора

Экспериментально установлено, что при $T=550^{\circ}\text{C}$ присутствие кварца существенно снижает содержание Nb в растворах KF (более чем на 3 порядка). Для температур 650° и 850°C наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок: при 650°C содержание ниобия в 1 м KF составляет без кварца – $2.91 \cdot 10^{-5}$, а в присутствии кварца – $1.59 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H₂O; при 850°C содержание Nb составляет без кварца – $2.38 \cdot 10^{-4}$, а с кварцем (или с гранитным расплавом) – $2.39 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H₂O. Измерение pH растворов до и после опытов показало, что для 550°C исходный раствор 1м KF после опыта подщелачивается, что снижает растворимость пирохлора; для 650°C – pH смещается в кислую область, но всего на полпорядка (таблица 1); для 850°C – pH после опыта сдвигается в кислую область существенно: (pH д/о = 7.32, а pH п/о = 1.901). Можно предположить, что за счет флюидно-магматического взаимодействия при $T = 850^{\circ}\text{C}$ существенно увеличивается концентрация HF во флюиде (Рис. 4, 5).

Исследование флюидных включений в кварце показало, что при условиях опытов протекают реакции высокотемпературного гидролиза KF: $\text{KF} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \downarrow + \text{HF} \uparrow$, при этом происходит взаимодействие с кварцем: $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, с образованием фазы силикатного стекла (водного раствора-расплава). Фазовый состав продуктов опыта по изучению растворимости пирохлора в присутствии кварца (гранита) приведен в таблице 1.

Фаза силикатного стекла, синтезированная в опытах по растворимости пирохлора при 650 и 850°C и давлении 1 кбар (в растворе 1М KF) показана на Рис.6 и 7. Эта фаза щелочного стекла является концентратором Nb (Nb₂O₅ до 16 мас.%). Коэффициент распределения Nb междустеклом и флюидом равен ≈ 500 (в пользу стекла). Состав фаз приведен в таблице 2. Показано, что фаза щелочного силикатного раствора-расплава может служить эффективным концентратором рудного

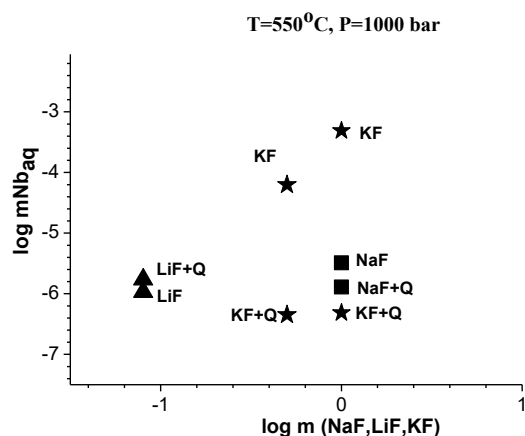


Рис. 4. Растворимость пирохлора в растворах 0.08M LiF; 0.5 и 1M NaF; 0.5 и 1M KF при 550°C и P=1кбар (в присутствии кварца и без него)

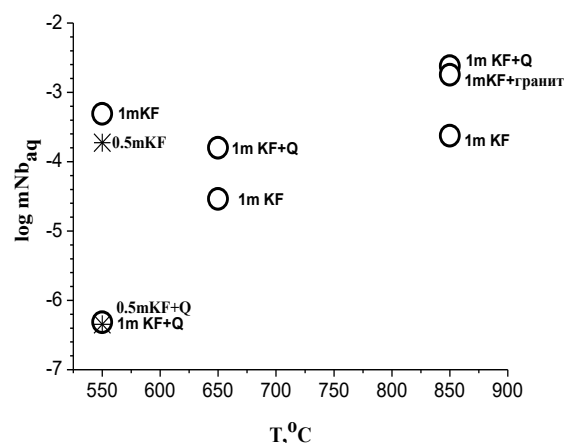


Рис. 5. Растворимость пирохлора в растворах 0.5 и 1M KF при 550, 650 и 850°C и P=1кбар (в присутствии кварца и без него)

Таблица 1. Фазовые соотношения в опытах по растворимости пирохлора в присутствии кварца (гранита) при P=1кбар.

T, °C	Загрузка исходная	Раствор	pH д/о	pH п/о	Продукты опытов
550	Qz(крист.)+ Pchl ¹⁾	1M KF	7.3	8.2	Qz + Pchl + fluid
550	Qz(крист.)+ Pchl ¹⁾	0.5M KF	6.7	7.5	Qz + Pchl + fluid
650	Qz(крист.)+ Pchl ¹⁾	1M KF	7.3	6.9	Qz+Pchl+Sil.glass+fluid
850	Qz(крист.)+ Pchl ¹⁾	1M KF	7.3	1.9	Pchl+Sil.glass+fluid+ph.A
850	Гранит + Qz(крист.)+ Pchl ¹⁾	1M KF	7.5	6.1	Sil.glass+Pchl+fluid

1) фазы: Pchl – пирохлор; Qz – кварц; Sil.glass – силикатное стекло; ph.A – KNbSi_2O_7

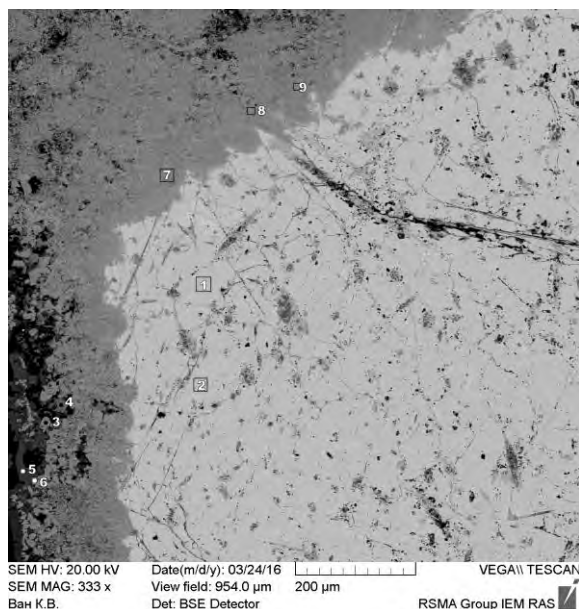


Рис. 5. SEM- фотография. Светлое – пирохлор, темное – силикатное стекло (650°C, 1 кбар)

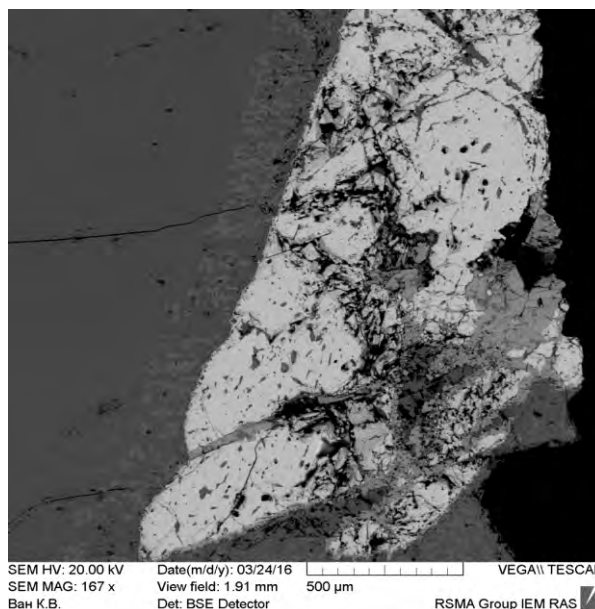


Рис. 6. SEM- фотография. Светлое – пирохлор, темное – силикатное стекло (850°C, 1 кбар)

компонента (Nb) на последних низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометальных гранитов. На основании полученных результатов можно наметить следующую схему процесса рудогенеза фтористых гранитов с Nb-Ta типом оруденения (табл.3).

Выводы

1. Показано значительное влияние присутствия кварца на растворимость пироклора в водных растворах фторидов щелочных металлов в гидротермальных условиях.

2. Методом синтетических флюидных включений в кварце изучен фазовый состав флюида при параметрах опытов.

3. Показано, что при температуре 650°C и выше образуется фаза силикатного расплава (за счет гидролиза фтористого калия).

4. Фаза силикатного щелочного расплава концентрирует в себе ниобий (до 17 мас.% Nb₂O₅) и может служить фазой – концентратором рудных элементов при образовании месторождений тантало-ниобатов.

Таблица 2. Состав фаз в опытах по растворимости пироклора в присутствии силикатной фазы.

Оксид	850°C, 1 кбар, 1М KF (Pchl+Qz)			850°C, 1 кбар, 1М KF (Pchl+Qz+гранит)			650°C, 1 кбар, 1М KF (Pchl+Qz)	
	Pchl	Sil.glass	Ph.A.	Pchl	Sil.glass	Ph.A.	Pchl	Sil.glass
F	5.46	2.16	-	5.41	3.02	-	4.82	0.98
Na ₂ O	6.90	1.28	-	7.66	2.81	-	7.55	0.36
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	10.13	-	-	-
SiO ₂	-	57.75	39.05	-	55.18	38.90	-	71.35
K ₂ O	1.75	14.18	16.04	-	15.53	15.93	1.20	10.69
CaO	14.76	0.21	-	13.84	0.87	-	15.28	-
TiO ₂	1.15	0.14	-	1.26	-	-	0.40	0.26
SrO	1.47	1.19	-	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	71.74	15.78	44.62	69.94	6.02	45.52	72.11	8.16
Σ	103.23	92.70	99.71	99.21	93.56		101.36	91.80
Σ(2F=O)	100.07	91.45	-	97.13	92.33	-	99.34	91.39

Ph.A – пересчет на 4 катиона с поправкой на 7 атомов (O): K_{1.023}Nb_{1.023}Si_{1.967}O₇.

Таблица 3. Возможная схема процесса рудогенеза.

РТ-параметры	Порода (расплав): фазовое состояние в присутствии избыточного флюида (типа KF + H ₂ O)	Поведение рудных элементов (Nb, Ta)
T<650°C; P<1 кбар	Полная кристаллизация гранитного расплава (включая щелочную силикатную фазу), кристаллизация рудных минералов тантало-ниобатов	Рудные элементы находятся в виде минералов тантало-ниобатов
↑		
T~800°C; P<1 кбар	Субликвидусные условия, начало кристаллизации полевых шпатов, наличие жидкой фазы щелочного силикатного (квазигранитного) расплава	Рудные элементы концентрированы в фазе щелочного силикатного расплава
↑		
T<900°C; P~1 кбар	Расплав (или два расплава) в условиях отделения флюида от силикатного расплава («ретроградное кипение»), гетерогенизация флюида на жидкую и паровую фазу. Расплав и флюид поднимаются вверх. Реакции гидролиза флюида с образованием щелочной силикатной фазы: KF + H ₂ O → HF↑ + KOH; 2KOH+SiO ₂ →K ₂ SiO ₃ +H ₂ O («тяжелый флюид»)	Перераспределение рудных элементов в системе силикатный расплав – щелочной силикатный расплав в пользу щелочного расплава («тяжелого флюида»)
↑		
T~900°C; P≤2÷3кбар	Гранитный расплав (обогащенный F, Li, K) с флюидом (в субнасыщенном состоянии в расплаве). Подъем расплава вверх (при одновременном снижении РТ-параметров), при этом возможна гетерогенизация расплава	Присутствуют в фазе силикатного (гранитного) расплава

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

УДК 550.42

ФЛЮИДНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ВОДА–СОЛЬ–КВАРЦ.

Котельникова З.А.¹, Котельников А.Р.²

¹Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии РАН, Москва,

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская обл. (kotelnik@iem.ac.ru)

FLUID IMMISCIBILITY IN SYSTEMS WATER–SALT–QUARTZ.

Kotelnikova Z.A.¹, Kotelnikov A.R.²

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

²Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, Moscow district. (kotelnik@iem.ac.ru)

Abstract. The phase relations in the systems H₂O–SiO₂–KF(±NaF, KCl) were studied at 10–20 MPa and 700–800°C by synthetic fluid inclusions method. Fluid inclusions were synthesized in a quartz by the method of cracks healing from solutions, containing mixtures of KF + KCl and KF + NaF salts under pressures of 1 or 2 kbar and 700, 750 or 800°C.

The results of the study of synthetic inclusions indicate a heterogeneous state of the fluid in the experimental regime and a change in the composition of the fluids during the experiment. After all the experiments the presence of a glassy phase in the inclusions was noted. The solid phase with decreasing solubility with increasing temperature is detected in the inclusions. The results of experiments in the presence of KF + NaF solutions showed that at higher temperatures the number of inclusions of heterogeneous capture increases. In parallel, the water content in the glassy phase decreases.

Keywords: fluid immiscibility, synthetic fluid inclusions

Водно-солевые флюиды играют важнейшую роль в процессах корового минералообразования. При изучении особенностей природных минералообразующих флюидов важно оценить соленость и фазовое состояние флюида, а также его компонентный состав. Экспериментальные исследования в совокупности с изучением природных флюидных включений позволяют расшифровать наблюдения фазовых превращений во включениях при изменении температуры. Особенности строения бинарных водно–солевых систем типа NaCl–H₂O далеко не во всех случаях возможно использовать для моделирования природных флюидов, поскольку они не отражают все варианты равновесий, имеющих место в присутствии солей второго (P–Q) типа, или при увеличении числа компонентов. Являясь одним из элементов-минерализаторов, фтор привлекает особенное внимание исследователей, поскольку возможно активное участие его в транспортировке рудного вещества. Так, было экспериментально показано, что растворимость некоторых рудных компонентов в присутствии фторидных растворов резко повышается по сравнению с хлоридными растворами или водой. Немногочисленные определения концентрации фтора в природных флюидных включениях обычно свидетельствует о концентрациях фтора не выше 0.5 мас.%, ряд исследователей допускает содержание фтора 1–2 мас.%

Эксперименты при повышенных температурах и давлениях показали, что для систем H₂O–SiO₂–соль±(NaAlSi₃O₈) в присутствии NaF (соль II типа) характерно взаимодействие силикатной фазы (кварца и альбита) с флюидом. Кроме того, при определенных РТ-условиях в многокомпонентных системах возможны равновесия не двух, а трех или более некристаллических фаз (Котельникова, Котельников, 2010). В их числе – фаза, в состав которой может входить до 50–70 мас. % кремнезема и 10–30 мас. % воды. Включения, захватившие эту фазу, выглядят подобно природным расплавленным включениям стекла, хотя параметры захвата были существенно ниже солидусных. Как низко-, так и высокоплотная несмесимая флюидная фаза, существующая при параметрах верхней гетерогенной области, в случае изоляции при снижении температуры и давления способна, в свою очередь, расслаиваться на несмесимые жидкости. Таким образом, возможно многостадийное протекание процессов гетерогенизации.

Калий является вторым по распространенности элементом в растворах природных флюидных включений, а в некоторых случаях он доминирует. Выявление особенностей фторсодержащих флюидов с калиевой спецификой (соль I типа) и сравнение их с полученными ранее результатами по NaF-содержащим системам поможет понять химизм взаимодействия силикатных и флюидных компонентов при гетерогенных равновесиях.

Экспериментальная изученность обсуждаемых граничных бинарных, а тем более тройных и более сложных систем, содержащих компоненты с разными диаграммами состояния, недостаточна. Экспериментальные исследования при повышенных температурах ограничивались изучением поверхности кристаллизации солей в присутствии пара для нескольких пар солей. Для изученных систем эвтоническая кривая непрерывна, имеет максимум по давлению и характеризуется положительным температурным коэффициентом для обеих солей (Равич, 1974; Валяшко, 1990). Отсутствуют данные о поведении критических кривых, стабильных областей расслаивания.

Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ изучены параметры точки **Q**, и положение трехфазной области в окрестностях точки **P** (Kennedy et. al., 1962). Это система второго типа, осложненная явлениями расслаивания жидкости в присутствии пара. Система $\text{H}_2\text{O}-\text{KF}$ описывается диаграммой первого типа без расслоения.

В данной работе рассмотрены результаты экспериментального изучения свойств KF ($\pm\text{NaF}$ и KCl)-содержащих флюидов методом синтетических флюидных включений при 600 - 800°C и $P=1$ и 2 кбар. Включения появлялись при залечивании специально созданной системы трещин в присутствии растворов известной концентрации при заданных температуре и давлении и рассматривались как своеобразные пробоотборники флюида в режиме опыта. Наличие в образце после опыта одного или нескольких типов включений свидетельствует о гомогенном или гетерогенном состоянии флюида соответственно (при P и T опыта). При комнатной температуре во включениях могли присутствовать газ, жидкость, кристаллы и стеклоподобная фаза, имеющая с водным раствором границу в виде мениска, т.е. являющаяся жидкостью и называемая в дальнейшем «стеклом».

Проведенные эксперименты показали:

При температурах 700 и 750°C и давлениях 1 и 2 кбар флюид, содержащий обе соли: KF и KCl , в отличие растворов одной соли – KF или KCl , находится в гетерогенном состоянии.

Помимо твердой фазы в режиме опыта сосуществовали две, а возможно и три некристаллические фазы: стеклообразная, низко- и высоконцентрированная. Фаза, представленная в двухфазных включениях, имеет самую низкую концентрацию солей и при этом плотность ее выше критической, так как гомогенизация происходит в жидкость. Поскольку растворимость обеих солей, входящих в состав флюидообразующей смеси, повышается при нагревании, они относятся к соединениям, водные растворы которых имеют диаграммы состояния первого типа. В гетерогенном состоянии для них характерны равновесия жидкости и пара. В нашем случае паровая фаза отсутствует (поскольку нет включений, гомогенизирующихся в газ), в наличии только более плотные жидкости, что характерно для систем второго ($P-Q$) типа. Кроме того, во включениях отмечены твердые фазы, растворимость которых снижается при росте температуры. Это также является особенностью солей второго ($P-Q$) типа. Эти наблюдения приводят к заключению о том, что в процессе эксперимента флюид изменил свой состав, что могло произойти только в результате взаимодействия его с кварцем. Очевидно, что стеклообразная фаза также образовалась при этом химическом взаимодействии. Появление подобных соединений возможно и без участия солей в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в присутствии щелочи (Бутузов, Брятов, 1956). Ни в одном из включений в процессе нагревания не наблюдалось расслоение жидкости.

Сравнение результатов опытов, проведенных при разных температурах и давлениях, приводят к заключению, что изменение параметров опыта привело к другому ходу химических реакций, в результате которых образуются иные соединения, имеющие другую природу.

Снижение доли фтора в исходном для опыта флюиде вдвое ($X_F=0,25$) при тех же PT -условиях ($T=750^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар) также изменяет характер химического взаимодействия флюида с кварцем, что нашло отражение в свойствах синтезированных флюидных включений.

Таким образом, можно заключить, что получены подтверждения имеющихся на сегодняшний день экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что в случае увеличения компонентности флюидно-силикатных систем возможность гетерогенизации флюида увеличивается. Кроме того, оказалось, что флюид, содержащий соли KF и KCl химически взаимодействует с кварцем. При этом изменение PT -параметров опыта или содержания фтора в исходном флюиде привело к образованию других по составу продуктов химических реакций.

Результаты изучения включений, синтезированных при температурах 750 и 800°C из растворов, содержащих KF и NaF , показали, что флюид находился в гетерогенном состоянии. При $T=750^\circ\text{C}$ относительно небольшой разброс значений измеренных температур гомогенизации и

плавления льда свидетельствует о том, что существовали условия, когда захват комбинированных включений не являлся частым случаем, т.е. менее плотная фаза, захватываемая в газо-жидкие включения, имела возможность обособиться в пузыри, сравнимые по размеру с размерами флюидных включений. В многофазных включениях встречается стеклообразная фаза. Если эти включения охлаждать, она не замерзает, а при нагревании из нее начинают выделяться флюидные пузырьки, что свидетельствует о высоком содержании воды.

После опыта при $T=800^{\circ}\text{C}$ величина разброса термобарогеохимических измерений включений значительно увеличивается, что может свидетельствовать о повышении вязкости среды и, как следствие, - увеличении количества включений с признаками гетерогенного захвата. Также можно заключить, что стеклообразная фаза стала менее водной, поскольку при нагревании в ней не наблюдалось образования флюидных пузырьков, как это было в опыте при $T=750^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, в режиме всех проведенных опытов флюид находился в гетерогенном состоянии и претерпевал изменения своего состава в результате взаимодействия с кварцем. При повышении температуры и давления, а также изменении соотношений содержания солей, ход химических реакций изменился. После всех опытов во включениях отмечалось присутствие стеклообразной фазы.

Большое разнообразие включений с разным фазовым составом и поведением при нагревании свидетельствует о резко неоднородной флюидной среде в режимах опытов. Это может быть вызвано двумя причинами: невозможностью обособления несмешиваемых фаз или очень длительным временем, необходимым для осуществления такого обособления. При этом в присутствии калий-фторидно-хлоридных растворов повышение доли включений гетерогенного захвата происходит при более низкой температуре (750°C) по сравнению с фторидными калий-натровыми растворами (800°C). Несмешиваемые жидкости могут иметь разную структуру: истинного раствора или какой-либо дисперсной системы. Кроме того, истинный раствор при необходимых условиях может перейти в дисперсное состояние и наоборот. Преимущественно гетерогенный захват заставляет предположить нахождение флюида при параметрах опытов в виде дисперсных систем. О возможных следах существования микроэмульсий несмешиваемых алюмо-силикатного и фторидно-кальциевого расплавов сообщается в работе (Перетяжко и др., 2007).

Если сравнить результаты изучения флюидных включений, синтезированных из калий-фторидно-хлоридных растворов, можно заметить, что во всех опытах в результате взаимодействия флюида с кварцем образуется стеклообразная фаза. Эта фаза является водно-силикатно-солевой по составу (Котельникова, Котельников, 2010). Однако в экспериментах при более низких параметрах она, по-видимому, содержит меньше воды, поскольку при нагревании не отмечается пузырение стекла, как это имеет место в опытах при $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар. Следует отметить, что соединения, отщепляющие воду, образуются при всех изучаемых РТ-условиях, – об этом свидетельствует появление новой жидкой фазы при нагревании некоторых включений. Кроме того, образуется водосодержащее вещество, обладающее низкой (ниже 350°C) температурой плавления, а также соединение, обладающее отрицательным температурным коэффициентом растворения.

Во всех опытах среди многофазных включений есть такие, которые содержат только кристаллы, жидкость и пар. Это свидетельствует о том, что в режиме опыта присутствовала высоконцентрированная жидкость, захваченная такими включениями. Помимо этого в равновесии находились низкоплотная и низкоконтрированная жидкость, представленная двухфазными газ+жидкость включениями, и водно-силикатно-солевая (стеклообразная) фаза, т.е. сосуществовали три некристаллические фазы.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что фторсодержащие водные флюиды, независимо от того, в какой форме F присутствует – в виде соли первого или второго Р-Q-типа, – способны активно взаимодействовать с силикатной составляющей, что приводит к изменению химического состава флюида, образованию водно-силикатно-солевой фазы с высоким содержанием воды и, в конечном счете, - при изучаемых параметрах, - к установлению фазовых равновесий, характерных для систем второго Р-Q-типа.

Процесс расслоения жидкости может происходить вплоть до низких ($220\text{--}250^{\circ}\text{C}$) температур. Флюидная несмешиваемость является эффективным механизмом межфазового разделения компонентов. Если же гетерогенизация протекает в несколько стадий, разделение вещества между несмешиваемыми фазами будет еще более существенным. Некоторые авторы указывают на то, что в высоконцентрированной и высокоплотной фазе способны концентрироваться в значительных количествах различные компоненты, в том числе и рудные. Если такая фаза могла пространственно

обособиться и эволюционировать в дальнейшем самостоятельно, то при снижении P - T – параметров обособившаяся флюидная фаза, в свою очередь, также могла испытать гетерогенизацию. Интересным и важным фактом является то, что она обогащается одновременно и силикатным и рудным веществом. В результате этого возможно появление низкотемпературной высокопродуктивной фазы, существование которой может объяснить совместный перенос рудных и жильных минералов.

Литература

- Бутузов В.П., Брятов Л.В. (1957) Исследование фазовых равновесий части системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ при высоких температурах и давлениях. // Кристаллография 2 (5), 670–675.
- Валяшко В.М. (1990) Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 270 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. (2010) Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат–соль–вода. Геология рудных месторождений 52(2), 157–171.
- Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Царева Е.А., Сапожников А.Н. (2007) Несмесимость фторидно-кальциевого и алюмосиликатного расплавов в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье). Докл. РАН 413(2), 244–250.
- Равич М.И. (1974) Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 151 с.
- Kennedy G.C., Wasserburg C.J., Heard. H.C., Newton R.C. (1962). The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. // Amer.J.Sci. 260(7), 501–521.

УДК 548.58+549.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 100$ МПа. Котова Н.П.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(kotova@iem.ac.ru)*

EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF FLUID COMPOUND (HF + HCl) ON TANTALUM OXIDE SOLUBILITY AT $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 100$ MPa. Kotova N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotova@iem.ac.ru)

Abstract. New data on the solubility of tantalum oxide in mixed fluids (HF + HCl) at $T = 550^{\circ}\text{C}$ and $P = 100$ MPa in the presence of the oxygen buffer Co-CoO are obtained. The initial HF concentration varied from 0.01 m to 2 m, and the HCl concentration remained constant and was 0.5 m. The limiting contents of tantalum in hydrothermal fluids of different composition are determined and the comparative characteristics of Ta's behavior depending on the concentration and composition of the solution are obtained. It is established that in the region of low initial concentrations of solutions (0.01 m HF + 0.5 m HCl) the equilibrium concentration of Ta is only 10^{-6} mol / kg H_2O , and in the region of high fluid concentrations (2 m HF + 0.5 m HCl) it increases to 10^{-2} mol / kg H_2O ,

Key words: experiment, oxide tantalum, hydrothermal solubility, mixed fluids

Получены новые данные по растворимости оксида тантала в смешанных флюидах (HF+HCl) при $T = 550^{\circ}\text{C}$ и $P = 100$ МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m.

Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Оксид тантала брали в виде реактива Ta_2O_5 (марка ч) предварительно очищенный путем перекристаллизации его в гидротермальных условиях при 550°C и $P = 1000$ бар в 0.1 m HF. Растворы заданной концентрации готовились из соответствующих реактивов марки о.с.ч. на бидистиллированной воде. Длительность опытов составляла 15 суток. После окончания опыта ампулы взвешивали, вскрывали и после центрифугирования раствора извлекали твердую навеску. Закалочный раствор после центрифугирования анализировали на ниобий, тантал и серию элементов (Mn, Fe, Ti, W, Sn, K, Na, Li и др.) прецизионными методами индукционно-связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами. Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения минерала и для определения химического состава новообразованных фаз, твердые продукты опытов изучали с помощью рентгеновской дифракции и электронного рентгеновского микроанализатора (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM))

В результате экспериментального исследования определены предельные содержания (растворимости) тантала в гидротермальных флюидах различного состава и получены сравнительные характеристики поведения Ta в зависимости от концентрации и состава раствора (Рис. 1). Установлено, что в области низких исходных концентраций растворов (0.01 m HF + 0.5 m HCl) равновесная концентрация Ta составляет лишь 10^{-6} моль/кг H_2O , а в области высоких концентраций флюида (2 m HF + 0.5 m HCl) она возрастает до 10^{-2} моль/кг H_2O . Таким образом можно утверждать, что при $T = 550^{\circ}\text{C}$ и $P = 1000$ бар концентрационная зависимость равновесного содержания тантала при растворимости оксида тантала имеет положительный характер.

На Рис. 1 показаны также тренды растворимости оксида тантала в чистых фторидных и хлоридных растворах, полученные нами ранее (Zaraisky et al, 2010; Коржинская и др., 2014). Как и в случае растворимости оксида ниобия (Korzhinskaya et al, 2016) тренд зависимости растворимости оксида тантала от концентрации F- иона в смешанных фторидно-хлоридных растворах занимает промежуточное положение между трендами растворимости оксида тантала в чистых фторидных и хлоридных растворах. Добавка Cl- иона к фторидным растворам низкой концентрации снижает растворимость оксида тантала примерно на 1-1.5 порядка, а при высоких содержаниях F-иона (1 и 2 m растворы) тренды зависимости растворимости оксида тантала во фторидных и смешанных растворах становятся сопоставимыми. Растворимость оксида тантала достигает 10^{-2} моль/кг H_2O .

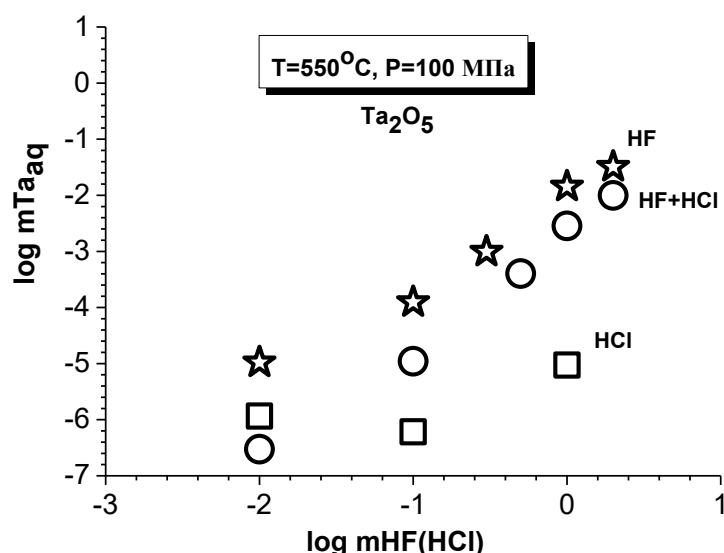


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости Ta_2O_5 в смешанных растворах $\text{HF}+\text{HCl}$ при $T=550^\circ\text{C}$ и $P=100\text{ МПа}$ (буфер Co-CoO).

Полученные результаты будут использованы при решении фундаментальных проблем генезиса редкометальных месторождений Ta , Nb и Li , связанных с альбитизированными и грейзенизированными литий-фтористыми гранитами, так как на основании вида полученных концентрационных кривых можно судить о максимально возможной величине концентрации тантала в водном флюиде на ранней постагматической стадии после его отделения от кристаллизующего гранитного расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 15-05-03393-а и Программы ОНЗ РАН №2.

Литература

- Zaraisky George P., Korzhinskaya Valentina S., Kotova Nataliya P. 2010. Experimental Studies of Ta_2O_5 and Columbite-Tantalite Solubility in Fluoride Solutions at $T=300-550^\circ\text{C}$ and $P=50$ and 100 MPa , J. Mineralogy and Petrology, V.99, Numbers 3-4, 287-300
- В.С. Коржинская, Н.П. Котова, член-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов. 2014. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах. Доклады Академии Наук, , том 459, N2, 194-197
- Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. 2016. "Experimental study of fluid composition ($\text{HF}+\text{HCl}$) influence on niobium behavior when dissolving pyrochlore and niobium oxide at $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000\text{ bar}$ (Co-CoO buffer)", Experiment in Geosciences. Vol. 22. No .1. 61-63

УДК 548.58+549.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА НИОБИЯ В РАСТВОРАХ NaF И LiF. Котова Н.П.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (kotova@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN NaF AND LiF SOLUTION. Kotova N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotova@iem.ac.ru)

Abstract. The dependence of Nb₂O₅ solubility as a function of temperature was investigated in NaF solutions with concentrations 0.01 and 1 m and LiF solutions with concentrations 0.03 and 0.1 m from 300 to 550 °C and 100 MPa under Co-CoO oxidizing conditions. Comparison of the experiments results on Nb₂O₅ solubility in NaF and LiF aqueous solutions showed that the temperature dependence of Nb₂O₅ solubility is weakly expressed, while dependence of Nb₂O₅ solubility on the fluorides concentration is positive, which agrees with the previous experimental studies of Nb₂O₅ solubility in fluoride solutions.

Key words: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, temperature, fluoride solutions

Изучена температурная зависимость растворимости оксида ниобия при T = 300, 400, 500 и 550°C, P = 100 МПа во фторидных растворах NaF с концентрацией 0,1 и 1,0 m и в растворах LiF с концентрацией 0,03 и 0,1m в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при T = 300°C составляла 30 суток, при T = 400 и 500°C - 21 сутки, при T=550°C - 15 суток. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах с последующей закалкой по методике, используемой ранее при изучении растворимости оксидов ниобия и тантала во фторидных и хлоридных растворах (Котова, 2016; Коржинская и др., 2014).

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.

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).

Исследования показали, что в растворах 0, 1 m NaF при повышении температуры от 300°C до 500°C содержание ниобия в растворе увеличивается с $10^{-3.3}$ моль/кг H₂O до $10^{-2.4}$ моль/кг H₂O, и остается на том же уровне с ростом температуры до 550°C. В растворах 1 m NaF с ростом температуры от 300 до 550° C равновесное содержание ниобия практически не изменяется, оставаясь на уровне $10^{-2.4}$ моль/кг H₂O (Рис. 1).

Анализ результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах 0, 03 и 0,1 m LiF показал, что тренды зависимости растворимости оксида ниобия от температуры сопоставимы (Рис. 2). Температурная зависимость растворимости Nb₂O₅ в растворах NaF и LiF наблюдается только в температурном диапазоне 300 - 400° C. При повышении температуры от 300 до 400 ° C содержание ниобия в растворе увеличивается на 1 порядок величины с 10^{-4} до 10^{-3} моль/кг H₂O, а затем практически не изменяется при повышении температуры до 550° C.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в растворах NaF при всех изученных температурах оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. В твердых продуктах опытов обнаружены различные новообразованные фазы. В 0,1 m растворе NaF при T=300°C в качестве новой фазы образуется NaNb₆O₁₅F. При T= 400, 500 и 550°C оксид ниобия полностью замещается на NaNb₆O₁₅F, и образуется еще одна новая фаза, которая является структурным аналогом соединения Ca_{0.4}H_{1.2}Nb₂O₆H₂O (кубическая сингония). В 1 m растворе NaF также образуется структурный аналог Ca_{0.4}H_{1.2}Nb₂O₆H₂O.

В растворах LiF при всех выбранных температурах оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава.

Экспериментально установлено, что в растворах NaF и LiF наблюдается положительная концентрационная зависимость содержания ниобия, в то время как температурная зависимость

растворимости Nb_2O_5 в интервале изученных температур 300-550°C, $P=100$ МПа, буфер Co-CoO слабо выражена.

Полученные результаты могут служить объективной основой для оценки возможности массопереноса ниобия гидротермальными растворами в природных условиях, так как на основании вида полученных концентрационных кривых можно судить о максимально возможной величине концентрации Nb в водном флюиде на ранней постмагматической стадии после его отделения от кристаллизующего гранитного расплава. Полученные данные однозначно указывают, что растворимости и переносу Nb (также как и для Ta) водными флюидами благоприятствует участие кислых фторидных растворов. Отложение минералов Nb из растворов с образованием их месторождений может происходить в результате: нейтрализации кислых фторидных растворов; уменьшения концентрации фтора. Изменение температуры и давления при выбранных Т-Р условиях мало влияет на растворимость минералов.

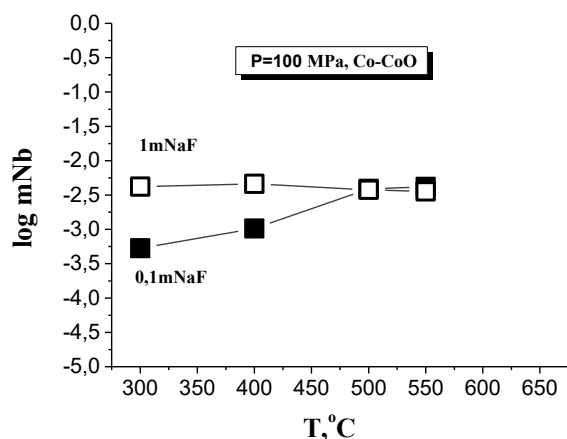


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах NaF при $P = 100$ МПа (буфер Co-CoO).

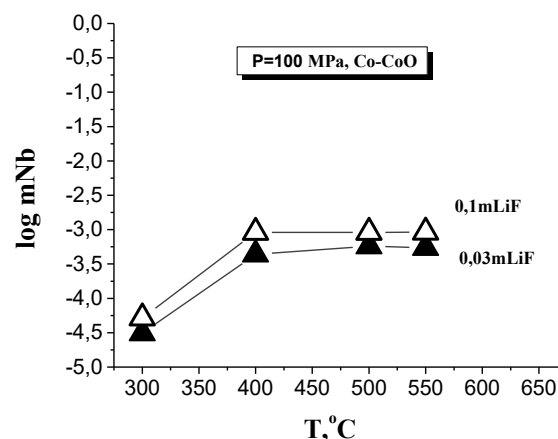


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах LiF при $P = 100$ МПа (буфер Co-CoO).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 15-05-03393-а и Программы ОНЗ РАН №2.

Литература

- Котова Н. П. 2016. Экспериментальное исследование влияния концентрации фторидов и давления флюида на растворимость оксида ниобия при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 50$ и 100 МПа, буфер (Co-CoO). В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. С. 57. <http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты ВЕСЭМПГ-2016.pdf>
- Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. 2014. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах, Доклады Академии Наук, Т. 459, № 2, 194-197

УДК 549.07+553.21/.24

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Pt И Pd В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ. Липко С.В.¹, Таусон В.Л.¹, Балаклеяский Н.С.², Шерметова М.А.², Логинов Б.А.²

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, ²Национальный исследовательский институт МИЭТ, Москва (lipko@igc.irk.ru)

SURFICIAL NON-AUTONOMOUS PHASE FORMATION CONDITIONS AND THEIR EFFECT ON DISTRIBUTION OF Pt AND Pd IN MULTI-COMPONENT HYDROTHERMAL SYSTEMS. Lipko S.V.¹, Tauson V.L.¹, Balakleyskiy N.S.², Shermetova M.A.², Loginov B.A.²

A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, ²National Research Institute MIET, Zelenograd, Moscow (lipko@igc.irk.ru)

Abstract. The surficial non-autonomous phases (SNAPs) are formed more probably in the multi-component systems. The crystals of bornite, galena, magnetite, pyrite and chalcopyrite were synthesized in multi-phase associations in the system ZnS-PbS-Cu₂S-Fe-S with Pt and Pd micro-admixtures under hydrothermal conditions. The surface of crystals obtained was studied by the methods of X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The SNAP morphological parameters and superficially bound trace elements are studied. SNAP morphology is shown to be dependent on the concentration of mineralizer in solution. XPS showed two forms of Pt and Pd presence being the elemental and oxidized ones. The trace element contents are mainly dependent on their possibility to be included into NAP.

Keywords: non-autonomous phase, multi-component system, magnetite, hydrothermal crystal growth, Pt, Pd, AFM, XPS

Введение. Ранее было показано, что поверхностные неавтономные фазы (ПНФ) играют активную роль, как при росте кристалла, так и в процессе распределения элементов-примесей в содержащих их минеральных системах (Таусон и др., 2014). В свою очередь, структурные характеристики, состав и свойства ПНФ во многом определяются средой, поскольку эти фазы, в определенном смысле, являются переходными между маточным раствором и объемом кристаллической фазы. Также установлено, что на пирите формируется пирротиноподобная ПНФ состава $\text{Fe}^{2+}[\text{S}, \text{S}_2, \text{S}_n]^{2-}$, способная концентрировать анионные ($\text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и катионные примеси, в том числе благородные металлы. ПНФ на магнетите представлена оксигидроксидной фазой, подобной гидромагнетиту (Таусон и др., 2016), на галените – сульфосилхлоридной фазой (Tauson et al., 2005). Морфологические особенности и химический состав ПНФ зависят от летучести кислорода и серы в системе, ее компонентности и других факторов. В настоящей работе изучены ПНФ, образующиеся на кристаллах минералов, растущих в сложных многофазных системах при разных концентрациях растворителя. Показана роль ПНФ в концентрировании благородных металлов.

Методы эксперимента и анализа. Применяли традиционную методику гидротермального термоградиентного синтеза при 450°C и давлении 1 кбар с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава. Использовали растворы на основе хлорида аммония. В систему ZnS-PbS-Cu₂S-Fe-S добавляли по 1% благородных металлов (Pt, Pd), чтобы после опыта изучить их распределение в поверхности полученных кристаллов. Составы исходной шихты и раствора, а также полученные в опытах фазы указаны в таблице 1. Минеральный состав продуктов определяли рентгенофазовым анализом.

Анализ полученных кристаллов проводили с использованием следующих методов и приборов. Рентгено-дифракционный анализ (РДА) выполняли методом порошка на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы “BRUKER”. Микроскопический анализ поверхности осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 отечественного производства (завод ПРОТОН, Зеленоград). Кристаллы галенита изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), с применением зондов - кантилеверов из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления зонда 10 нм, при этом максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY была около 2.5 нм, по направлению Z – около 1 нм. Кристаллы

магнетита ввиду наличия у них небольшой электропроводности изучались более высокоразрешающим методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с применением зондов в виде платиновых игл, при этом максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости ХУ достигала около 0,5 нм, по направлению Z – около 0,2 нм. Химическое состояние благородных металлов в поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS-3000 фирмы “Riber”.

Таблица 1. Экспериментальные условия и полученные фазы в опытах по синтезу кристаллов в системе ZnS-PbS-Cu₂S-Fe-S (+Pt, Pd) – NH₄Cl - H₂O при 450°C и давлении 1 кбар

№	Состав исходной шихты, мас.%					Состав раствора	Полученные фазы*
	ZnS	PbS	Cu ₂ S	Fe	S		
1	30	30	20	20	-	5%NH ₄ Cl	Bor, Mt, Sph, Gn
2	30	30	20	20	-	10%NH ₄ Cl	Mt, Sph, Bor, Cpy, Gn
3	30	30	20	20	-	10%NH ₄ Cl+ 2%K ₂ Cr ₂ O ₇	Sph, Mt, Gn
4	30	30	10	15	15	5%NH ₄ Cl	Py, Cpy, Sph, Gn, Mt
5	30	30	10	15	15	10%NH ₄ Cl	Py, Sph, Gn, Bor
6	30	30	10	15	15	10%NH ₄ Cl+ 2%K ₂ Cr ₂ O ₇	Gn, Sph

*Bor – борнит, Cu₃FeS₄; Mt – магнетит, Fe₃O₄; Sph – сфалерит, (Zn,Fe)S; Gn- галенит, PbS; Cpy – халькопирит, CuFeS₂; Py – пирит, FeS₂.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В опытах получены кристаллы сульфидов и магнетита, не превышающие, как правило, 2 мм в диаметре, причем существенных различий в размере кристаллов разных фаз не наблюдалось. На примере кристаллов галенита (Рис. 1) и магнетита (Рис. 2) можно видеть, что повышение концентрации минерализатора от 5 до 10 мас.% вызывает упорядочение структуры ПНФ. Основные параметры, характеризующие морфологию поверхности, также заметно меняются (таблица 2). Эти данные свидетельствуют в пользу образования ПНФ в процессе роста, контролируемого пересыщением, различным для 5 и 10%-ного раствора. Однако близость размеров кристаллов в опытах говорит о том, что это влияние не кинетического характера. То есть оно связано не со скоростью роста, а с изменением состава и структуры ПНФ, посредством которой этот рост, собственно, и осуществляется. При кристаллизации в равновесии с раствором находится не объем кристалла, а его поверхностный слой. Этот слой структурно реконструирован и химически модифицирован в ПНФ, неотделимую от матричного кристалла. Измененное состояние слоя объясняется тем, что твердая фаза в равновесии с пересыщенным раствором характеризуется более высоким значением химического потенциала по сравнению твердой фазой в насыщенном растворе. Избыток химпотенциала может реализоваться как в изменении структуры поверхностной фазы (например, степени упорядоченности или типа полиморфной модификации), так и в изменении ее химического состава (например, поглощении примеси, несовместимой с объемной структурой). Если в системе совместно образуются несколько фаз, то именно ПНФ, а не объемные их части будут находиться в локальном равновесии. Относительная устойчивость подобных систем диктуется принципом непрерывности фазообразования на сосуществующих минеральных поверхностях (Таусон, 2009), согласно которому ПНФ на разных объемных фазах способны приспосабливаться друг к другу при изменении физико-химических условий роста. В этом возможная причина сохранения в парагенезисах фаз с более высокой и более низкой растворимостью. Тяжелые металлы переносятся в гидротермальных растворах в форме комплексных соединений. На поверхности растущего кристалла эти комплексы могут либо распадаться, либо реагировать с веществом поверхности. При распаде вещество будет хаотически выпадать на поверхности всех совместно образующихся фаз. Но в случае, если комплекс реагирует с поверхностью, становится возможным отбор компонентов путем формирования ПНФ, имеющей общие структурные и химические элементы, как с матрицей, так и с данным комплексом. Только определенный комплекс способен “дорастивать” ПНФ до некоторого критического размера, что и является элементарным микроскопическим процессом роста кристалла в такой сложной ассоциации.

С увеличением толщины слоя ПНФ наступает момент, когда теряется диффузионная связь прилегающих к матричной поверхности участков слоя с пересыщенным раствором, и тогда часть слоя трансформируется по типу когерентного или полукogerентного твердофазного

превращения в структуру матричного кристалла. При этом примеси, с ним структурно несовместимые, обособливаются в форме нано- и микровключений на дефектах, порах и других несовершенствах переходной зоны. ПНФ имеет дополнительные возможности по аккомодации несовместимых элементов, поэтому примесь частично остается в ее составе, но «избыточная» ее часть выводится из граничного слоя на поверхность, образуя собственные фазы. Если относить концентрацию только к поверхностному слою ПНФ, то содержания благородных металлов возрастают, но при этом они все же, как правило, не достигают значений, достаточных для уверенного определения их химических форм методом РФЭС. Такие данные удалось получить для Pt и Pd на кристаллах магнетита (Рис. 3), синтезированных в присутствии небольшой добавки хрома, который играл роль индикатора состава ПНФ. Формы Cr (III) подтверждают ее оксигидроксидный характер. Таким образом, в отличие от общепринятого мнения о восстановлении БМ на минеральных поверхностях до нейтрального состояния (Jean, Bancroft, 1995), в гидротермальных ростовых системах фиксируется наличие двух форм каждого из элементов Pt и Pd на магнетите – Me(0) и Me(II). Это показывает, что имеет место не только восстановительная адсорбция, как при низких, близких к нормальным условиям P , T -параметрах, но и поглощение этих элементов ПНФ в химически связанной форме. В отношении магнетита следует обратить внимание на одно важное обстоятельство. Добавляя в систему Mn и вызывая кристаллизацию твердых растворов $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, можно препятствовать образованию ПНФ, вплоть до ее исчезновения с поверхности. Причина этого в обогащении поверхности марганцем, что подтвердил послойный анализ методом ЛА-ИСП-МС (Таусон и др., 2016). То есть на поверхности остается слишком мало железа для формирования Fe-оксигидроксидной (подобной гидромагнетиту) поверхностной фазы.

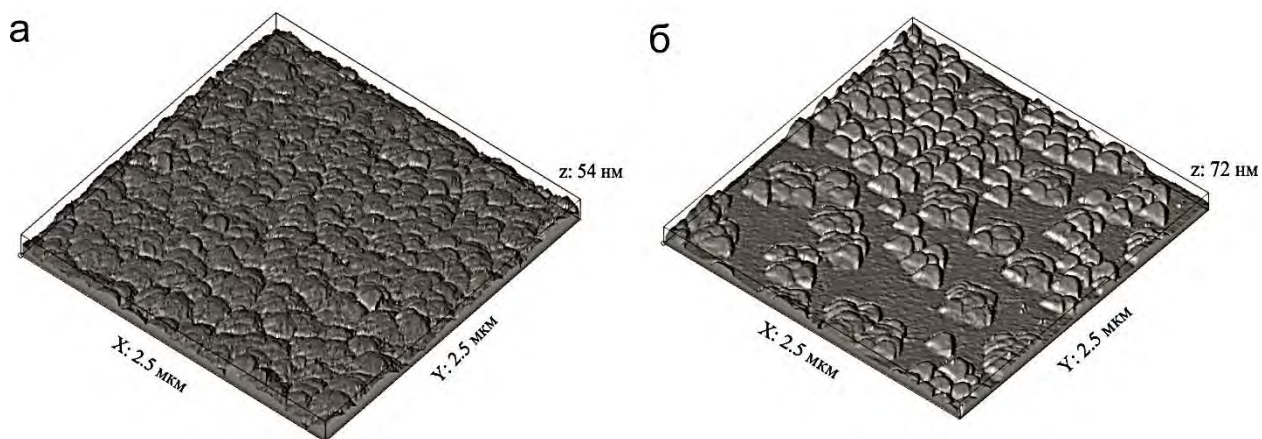


Рис. 1. АСМ изображения поверхности кристаллов галенита из опыта с 5 (а) и 10%-ным (б) раствором минерализатора NH_4Cl

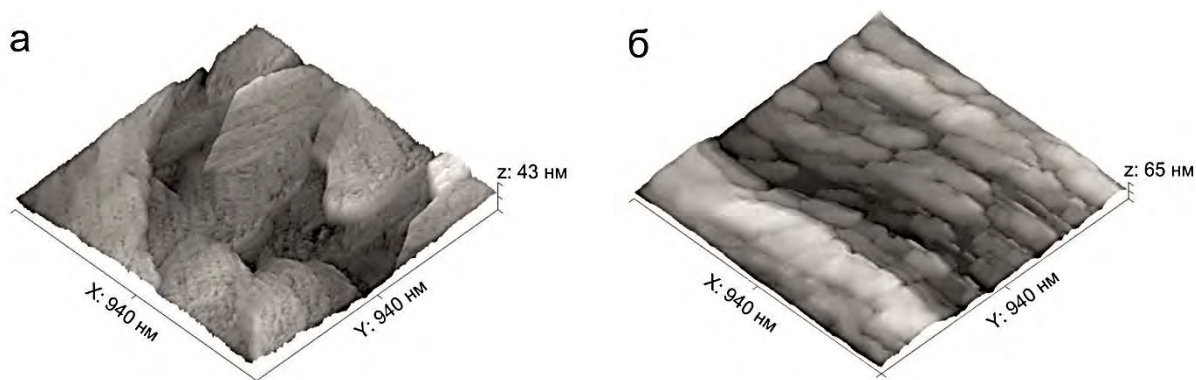
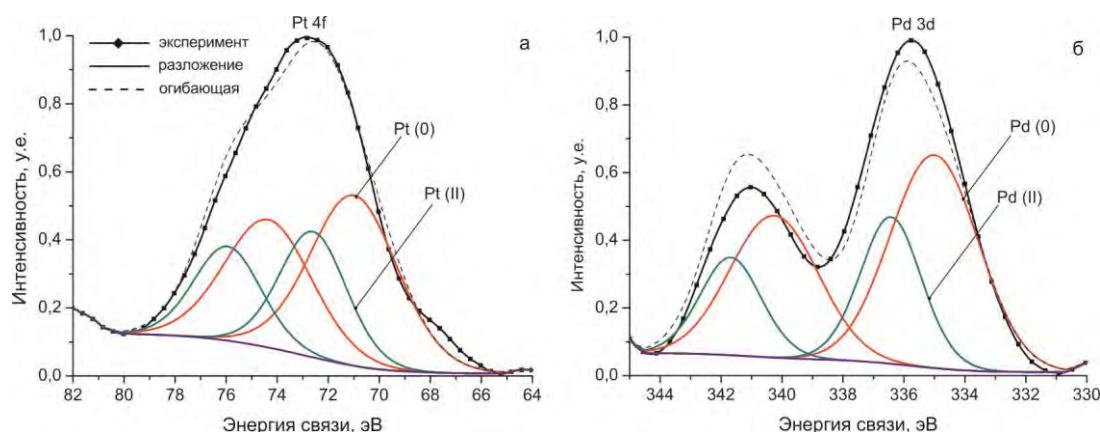


Рис. 2. СТМ изображения поверхности кристаллов магнетита, полученных в 5 (а) и в 10%-ном (б) растворе минерализатора

Таблица 2. Характеристики поверхности кристаллов галенита и магнетита, полученных в растворах с разной концентрацией минерализатора

	$h_{\text{макс}}, \text{ нм}$	$h_{\text{сред}}, \text{ нм}$	$Ra, \text{ нм}$	$Rms, \text{ нм}$	$S_{\text{пов}}/S_{\text{топ}}$
Gn(a)	54.0	29.6	4.5	4.7	1.1
Gn(б)	72.0	36.8	9.5	10.8	1.1
Mt(a)	43.0	21.6	5.0	6.2	1.2
Mt(б)	65.0	34.0	10.0	12.0	1.2

$h_{\text{макс}}$, $h_{\text{сред}}$ – максимальная и средняя высота поверхности; Ra , Rms – средняя и среднеквадратичная шероховатость поверхности; $S_{\text{пов}}/S_{\text{топ}}$ – отношение полной поверхности к топографической.

**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt 4f и Pd 3d кристаллов магнетита. Фиксируются две валентные формы платины и палладия – Me(0) и Me(II).

Заключение. Развитие ПНФ сильно зависит от физико-химических условий и химического состава среды, что позволяет говорить о типоморфизме и типохимизме минеральных поверхностей.

Работа поддержана грантами РФФИ №№ 15-05-05767, 15-05-00612.

Литература

- Таусон В.Л. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // Доклады АН. 2009. Т. 425. № 5. С. 668-673.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю., Логинов Б.А. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах // Доклады АН. 2014. Т. 455. № 2. С. 210-215.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В., Липко С.В., Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Брянский Н.В., Арсентьев К.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомagnetите // Геохимия. 2016. № 2. С. 165-181.
- Jean G.E., Bancroft G.M. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 979-987.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. № 4. P. 599-610.

УДК 549.514.51; 549.08; 553.430

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ЗОЛОТО-МОЛИБДЕН-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕСЧАНКА, ЗАПАДНАЯ ЧУКОТКА, ПО СОДЕРЖАНИЮ ПАРАМАГНИТНЫХ ТИТАНОВЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ. Прудникова А.Д., Кошуг Д.Г., Вяткин С.В., Нагорная Е.В.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва

(nasemina@gmail.com)

THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF VEIN QUARTZ ESTIMATED FROM OF THE CONCENTRATION OF THE TITANIUM PARAMAGNETIC CENTER IN QUARTZ: A CASE STUDY OF THE PESCHANKA PORPHYRY COPPER–MOLYBDENUM–GOLD DEPOSIT, WESTERN CHUKCHI PENINSULA, RUSSIA. Prudnikova A.D., Koshchug D.G., Vyatkin S.V., Nagornaya E.V.

Moscow State University, Moscow (nasemina@gmail.com)

Abstract. The concentration of the Al and Ti paramagnetic impurity centers in pre-ore and ore-stage quartz at the Peschanka porphyry copper–molybdenum–gold deposit were determined using electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). The $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$ concentration in pre-ore and ore-stage quartz varies from 29 to 124 and from 13 to 101 at. ppm, respectively. The contents of the $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ and $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ centers reach 20 and 6.3 at. ppm, respectively. Pre-ore quartz associated with the formation of biotite–potassium feldspar–quartz alteration and ore-stage quartz associated with the formation of quartz–sericite rocks followed by the ore deposition differ considerably in the Ti center content, especially the $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ center. The $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ concentration is much higher in the pre-ore quartz (>2 at. ppm) than that in the ore-stage quartz related to copper mineralization (<2 at. ppm). The $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ concentration also decreases from pre-ore to ore-stage quartz. Taking the data we obtained into account, the formation temperature of pre-ore and ore-stage quartz estimated from a titanium-in-quartz geothermometer is 590–470°C (average 520°C) and 510–310°C (average 430°C), respectively.

Keywords: порфировые месторождения, кварц, ЭПР

Введение. Метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко применяется при изучении кварца из месторождений различного типа от пегматитовых до гидротермальных [Гамянин и др. 1999, Гурбанов и др. 1999]. Однако публикаций по изучению структурных дефектов в кварце порфировых месторождений методом ЭПР не было найдено.

В настоящей работе впервые с помощью спектроскопии ЭПР изучены примесные Al- и Ti-центры в кварце предрудной и рудной стадий одного из крупнейших в России золото-молибден-медно-порфирового месторождения Песчанка на Чукотке. Методом LA-ICP-MS определено содержание этих же примесей в рудоносном кварце. С использованием геотермометра TitaniQ оценена температура образования кварца обеих генераций, произведено сравнение температур, оцененных по данным ЭПР-спектроскопии и LA-ICP-MS.

К главным структурным дефектам в кварце относятся ионы Al^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , замещающие Si^{4+} в кислородных тетраэдрах, а также связанные с ними ионы H^+ , Li^+ , Na^+ , располагающиеся интерстициально в каналах структуры кварца и играющие роль компенсаторов заряда [Weil, 1984].

Геология месторождения. Au–Mo–Cu порфировое месторождение Песчанка, расположенное на Северо-Востоке России в 250 км к юго-западу от г. Билибино (Чукотский АО). Месторождение локализовано в восточной части интрузирующего верхнеюрские вулканогенно-осадочные отложения крупного многофазного Егдыкгычского плутона, сложенного монцодиоритами, и прорванного телами кварцевых монцодиорит-порфиров, с которыми пространственно и парагенетически связано оруденение. Возраст плутона ~140 млн лет, что соответствует раннему мелу [Бакшеев и др., 2016]. Рудные минералы образуют вкрапленность в серицитизированных биотит-калишпат-кварцевых и кварц-серицитовых метасоматитах и входят в состав жил и прожилков. Главными рудными минералами являются пирит, борнит и халькопирит; молибденит.

Результаты исследования. При изучении катодоллюминесценции кварца месторождения Песчанка выявлены, по крайней мере, две генерации кварца, характеризующиеся разной интенсивностью люминесценции. Предрудный кварц I с большей интенсивностью люминесценции слагает зерна с тонкой ритмичной зональностью. Рудоносный кварц II со

значительно меньшей интенсивностью свечения выполняет трещины в кристаллах первой генерации, обрастает их на контакте с прожилками сульфидов, а также обрастает и замещает обломки зерен кварца I в самих прожилках.

Методом ЭПР спектроскопии в кварце обеих генераций обнаружены парамагнитные центры $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$, $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ и определены их концентрации.

Содержание $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$ центров в кварце месторождения Песчанка колеблется от 29 до 124 at.ppm. Максимум распределения концентрации $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$ центров в кварце находится в области 70–80 at.ppm при средневзвешенной величине 76 at. ppm, тогда как в кварце II, сопряженном с сульфидной минерализацией, этот максимум приходится на диапазон 60–70 at.ppm при средневзвешенном значении 65 at. ppm.

Для кварца I свойственно высокое содержание $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ центров (от 2 до 6,3 at.ppm), а концентрация $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ центров достигает 20 at.ppm. Кварц II характеризуется гораздо более низким содержанием $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ и $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ (до 2,2 и 5 at.ppm соответственно).

Отношение $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0/[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ для кварца I варьирует от 0,2 до 0,9 при средневзвешенной величине 0,43; для кварца II – от 0 до 3,4 при средневзвешенной величине 0,60. Отношение концентрации парамагнитных центров $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0/[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^0$ для кварца I варьирует от 2,5 до 12,5 (средневзвешенная величина 7,2), для кварца II в существенно более широком диапазоне – от 4,5 до 333,1 (средневзвешенная величина 60,8). Отношение Al/Ti, рассчитанное по содержанию Al и суммарной концентрации Ti после их перевода из at. ppm в ppm, изменяется от 1,4 до 7 для кварца I и от 2,5 до 188 для кварца II.

Методом LA-ICP-MS были определены концентрации Al, Ti и Li в рудоносном кварце. Концентрация Al в рудоносном кварце колеблется от 55,6 до 982,8 ppm со средневзвешенным значением в 142 ppm, Ti от 13,0 до 233,3 ppm со средневзвешенным 88,3 ppm, Li от 0,5 до 15,7 ppm, средневзвешенное значение 3,0 ppm.

Обсуждение результатов. Полученные результаты с высокой степенью надежности указывают на существенное отличие кварца предрудной и рудной стадий формирования месторождения Песчанка: разная интенсивность катодолюминесценции, различное содержание $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ - и $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - центров и соотношение концентрации парамагнитных центров $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$ и $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^0$.

Источником титана для изовалентного замещения кремния в структуре предрудного кварца является магматический биотит, нередко содержащий до 5 масс. % TiO_2 [Нагорная, 2013]. При последующем гидротермальном процессе Ti, содержащийся в биотите, образует собственную нерастворимую в данных условиях фазу – рутил. В результате этого концентрация титана во флюиде снижается, что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации титановых парамагнитных центров в новообразованном рудном кварце. Однако следует учесть, что в рудном процессе происходит не только образование нового кварца с низкой концентрацией Ti, но и «очищение» от Ti предрудного кварца в результате перекристаллизации.

Высокое содержание Ti, как, впрочем, и Al, измеренное методом LA-ICP-MS, объясняется захватом при анализе микровключений Al и Ti- содержащих минералов, вероятнее всего рутила, в случае с Al – полевого шпата.

Диапазон температуры гомогенизации флюидных включений в предрудном и рудоносном кварце месторождения Песчанка составляет 590–300 °C [Николаев и др., 2016]. При изучении флюидных включений в цитируемой статье разделение кварца по генерациям не проводилось.

Температура кристаллизации кварца оценена с помощью геотермометра TitaniQ [Huang, Audétat, 2012], с использованием концентрации Ti, измеренной методом ЭПР и LA-ICP-MS. В первом случае диапазон температуры кристаллизации для кварца I составляет 590–470 °C (средневзвешенное значение 520 °C), а для кварца II – 510–310 °C (средневзвешенное значение 430 °C). Температурный интервал кристаллизации рудоносного кварца, оцененный по данным LA-ICP-MS, составляет 445–790 °C, средневзвешенное значение 660 °C.

Если вхождение Ti в кварц зависит от температуры, давления и его концентрации в системе, то вхождение алюминия в кварц зависит еще и от наличия ионов компенсаторов гетеровалентного замещения кремния на алюминий. Наиболее существенное влияние на концентрацию Al в кварце оказывает присутствие лития в минералообразующем флюиде, который выступает основным ионом-компенсатором для $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ - центра [Кошут, 1998]. Содержание примесного алюминия в кварце обеих генераций практически одинаково и невелико (несколько десятков at. ppm). Таким образом, можно предположить, что в минералообразующем флюиде изменяется соотношение Li и H, в частности снижается доля Li из-за его предпочтительного вхождения в структуру мусковита.

Закключение. В результате исследований методом ЭПР установлены различия содержания примесных парамагнитных Ti^{3+} - центров в жильном предрудном и рудоносном кварце золото-молибден-медно-порфинового месторождения Песчанка. Для предрудного кварца I характерно высокое содержание $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ - центров (от 2 до 6,3 at. ppm), а концентрация $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - центров достигает 20 at. ppm. Кварц II, сопряженный с сульфидной минерализацией, характеризуется существенно более низким содержанием $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ и $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ (до 2,2 и 5 at. ppm соответственно).

Измеренная концентрация структурной примеси титана позволила оценить температуру кристаллизации обеих генераций кварца. Полученный по данным ЭПР-спектроскопии температурный интервал (510–310°C) практически идентичен таковому, определенному по флюидным включениям (590–300°C), в то время как по данным LA-ICP-MS диапазон температуры кристаллизации рудоносного кварца составляет 445–790 °C, что существенно выше температуры гомогенизации флюидных включений. Данный факт позволяет предположить, что использование данных ЭПР-спектроскопии для расчета температуры более корректно, нежели LA-ICP-MS.

Литература

- Бакшеев И.А., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И. Минералогия и изотопный возраст магматических пород, руд и метасоматитов пофирово-эпитеpmальных систем Баимской рудной зоны // Научно-методические основы прогноза, поисков и оценки месторождений цветных и благородных металлов, алмазов - состояние и перспективы. Тез. докл. М: ЦНИГРИ. 2016. С. 10 – 11.
- Гамянин Г.Н., Кошуг Д.Г., Курасова С.П., Ловская Е.В., Чернуха Ф.П. Кварц как индикатор формационной принадлежности рудных месторождений (на примере Верхояно-Колымской складчатой области). Записки ВМО. 1999. № 2. С. 22 – 31.
- Гурбанов А.Г., Чернуха Ф.П., Кошуг Д.Г., Курасова С.П., Федющенко С.В. ЭПР спектроскопия и геохимия порообразующего кварца из пород разновозрастных магматических формаций Большого Кавказа как индикатор наложенных процессов. Геохимия. 1999. № 6. С. 589 – 604.
- Кошуг Д.Г. Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии): Автореф. докт. дисс. М., 1998. 48 с.
- Нагорная Е.В., Минералогия и зональность молибден-медно-порфинового рудного поля Находка, Чукотка. Автореф. дисс. ктм-н. М: МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ . 2013 27 с.
- Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Бакшеев И.А. и др. Первые данные о зональном распределении флюидных включений в рудообразующей системе медно-порфинового месторождения Песчанка (Северо-Восток России) // Докл. АН. 2014. Т. 459, № 6. С. 738–741.
- Huang R., Aude' tat A. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 84. P. 75–89.
- Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Miner. 1984. Vol. 10. P. 149–165.

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНКОНГРУЭНТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF-HF ПРИ 800°C И 200 МПа. Редькин А.Ф., Котова Н.П.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская обл. (redkin@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC MODELING OF PYROCHLORE INCONGRUENT SOLUBILITY IN NaF-HF SOLUTIONS AT 800° AND 200 MPa. Redkin A.F., Kotova N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow District, Russia (redkin@iem.ac.ru)

Abstract. The pyrochlore (NaCa)Nb₂O₆F solubility was studied in NaF solutions with concentration from 0.1 to 16 m and 1.0 m NaF + HF (0.01-0.3 m) solutions at 800 C and 200 MPa. The formation constants of predominant Nb⁵⁺ species were calculated using the HCh and Optima-A software. The thermodynamic calculations provided indicate that pyrochlore solubility in NaF solutions is 1-1.5 orders of magnitude more than that of microlite.

Keywords: *experiment in NaF-H₂O system, incongruent solubility, pyrochlore, fluorite, microlite, immiscibility region*

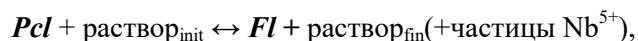
Формы переноса рудных компонентов, механизмы их накопления и разделения во вмещающих породах имеют важное значение для построения моделей формирования месторождений. Особый интерес представляют растворы, содержащие высокие концентрации фторидов, в которых наблюдается флюидная несмесимость, приводящая к резкому изменению растворимости рудных минералов. Для гидротермальных растворов, равновесных с расплавами состава Li-F гранитов, главным компонентом является NaF. Флюидная несмесимость в системе NaF-H₂O, согласно имеющимся экспериментальным данным (Котельникова, Котельников, 2008), имеет место при T> 750-780°C и давлении около 200 МПа. Это послужило основой для выбора параметров проведения опытов. Пироксид, наряду с колумбитом, является важнейшим ниобий-содержащим минералом. В пироксиде (NaCa)Nb₂O₆F, в отличие от колумбита (FeMn)Nb₂O₆, нет элементов переменной валентности (Fe, Mn), что освобождает нас от необходимости задания постоянного парциального давления O₂ (или H₂) при исследовании растворимости рудного минерала. Поэтому, большая часть опытов была выполнена в газовом сосуде. Обладая низкой растворимостью в гидротермальных растворах, пироксид не может существенно изменить кислотно-основные свойства гидротермального раствора и повлиять на границы несмесимости в системе NaF-H₂O.

Ранее нами (Редькин и др., 2016) установлены границы несмесимости в системе NaF-H₂O при 800°C, особенности гидролиза фторида натрия и определены концентрации Ta в растворах, равновесных с микролитом и флюоритом. В связи с этим, исследование растворимости Nb-пироксидов в растворах NaF имеет важное значение для сравнения поведения ниобия и тантала во фторидных растворах.

Материалами служили пироксид (Pcl), полученный гидротермальным синтезом из эквимолекулярной смеси состава NaF·CaCO₃·Nb₂O₅ в опытах при 800°C, P=200 МПа в 1 m NaF длительностью 7 дней и флюорит (Fl), полученный из реактива CaF₂ путем перекристаллизации в 0.1 m HF при 500°C, 100МПа в течение 2-х недель, последующей сушке при 100 °C и отжиге на воздухе при 500 °C.

Все эксперименты проводились в Pt ампулах объемом 0.5-0.7 см³. В Pt ампулу вводили 10-15 мг пироксидов, 1-5 мг CaF₂, NaF от 0 до 100 мг и 0.15 мл H₂O. Разбавленный в 25-35 раз раствор после опытов анализировали методами ICP-AES, ICP-MS в сертифицированной лаборатории ИПТМ РАН. Твердые фазы исследовали методами XRD, REM (CamScan, Vega-II) в лаборатории физических исследований ИЭМ РАН.

Нами исследовалось равновесие между пироксидом и флюоритом или реакция инконгруэнтного растворения пироксидов с образованием флюорита, которую можно в обобщенном виде представить следующей реакцией:



где $\text{раствор}_{\text{init}}$ и $\text{раствор}_{\text{fin}}$ – компоненты исходного и конечного раствора (HF, NaF, H₂O), которые нужно ввести для сохранения баланса масс всех элементов.

Исследования охватывали две гомогенные области (HS-I-гомогенный раствор “низких” концентраций NaF и HS-II-высококонцентрированный раствор NaF), а также область несмесимости флюидных фаз L₁ (флюид умеренной плотности) и L₂ (плотный флюид), находящуюся между HS-I и HS-II. В работе (Redkin et al., 2015) в деталях рассмотрено влияние концентрации соли на растворимость рудного компонента в гомогенных растворах и в области флюидной несмесимости.

Влияние концентрации NaF на содержание Nb в растворах, равновесных с *Pcl* и насыщенных *Fl*, показано на рис 1 квадратными символами. Область флюидной несмесимости в системе NaF-H₂O при 800°C, P=200 МПа, находится в следующем интервале массовых концентраций NaF {5.0 < C_{NaF} < 25.7} (показана на Рис. 1 вертикальными пунктирными линиями). В области флюидной несмесимости концентрации Nb и NaF соответствуют кажущимся величинам, т.е. тем концентрациям ниобия и NaF, которые будут после смешения двух флюидных фаз L₁ и L₂.

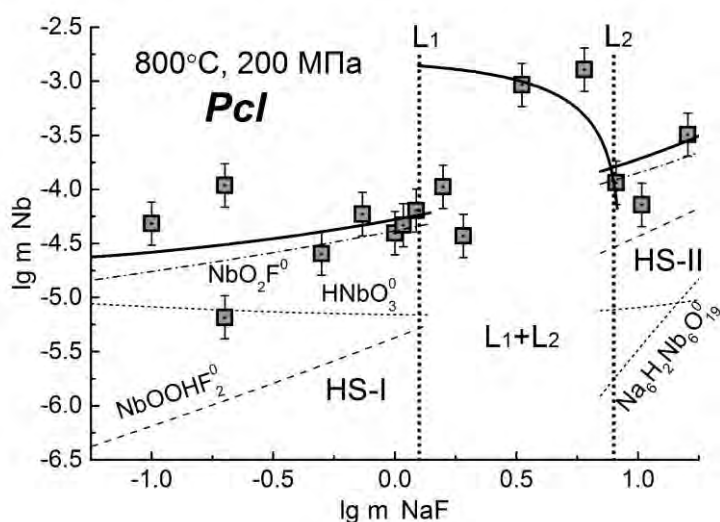


Рис. 1. Влияние *m* NaF на содержание Nb в растворах, равновесных с *Pcl* и *Fl* при 800°C и P=200 МПа (экспериментальные и расчетные данные). Линиями показаны тренды изменения *m* Nb от *m* NaF.

Условные обозначения:

HS-I – гомогенный раствор в области низких концентраций NaF,
HS-II – гомогенный раствор в области высоких концентраций NaF,
L₁+L₂ – область несмесимости флюидных фаз L₁ и L₂ в системе NaF-H₂O.

Используя программу OPTIM-A (Shvarov, 2015) и экспериментальные данные по инконгруэнтной растворимости *Pcl* в гомогенных областях HS-I и HS-II, была решена обратная термодинамическая задача: были найдены наиболее вероятные частицы Nb⁵⁺ и рассчитаны их константы устойчивости. Наилучшая сходимость расчетных и экспериментальных данных была получена при использовании следующих частиц ниобия: HNbO₃⁰, NbO₂F⁰, NbOOHF₂⁰ и Na₆H₂Nb₆O₁₉⁰. Данные частицы выбраны по аналогии с частицами тантала (Redkin et al., 2015, Редкин и др., 2016). Для идентификации частицы NbOOHF₂⁰ были использованы результаты экспериментов в растворах 1.0 *m* NaF + HF (0.01-0.3 *m*) (Рис. 2). Термодинамические расчеты показывают, что основной вклад в валовую концентрацию Nb в исследованных гомогенных растворах вносит частица NbO₂F⁰. В растворах NaF, содержащих NaF > 10 *m*, мольная доля Nb в виде частиц NbOOHF₂⁰ и Na₆H₂Nb₆O₁₉⁰ не превышает 20 моль %.

Используя литературные данные по термодинамическим свойствам гидроксо- и гидроксофторидных частиц ниобия (Акинфиева и др., 2015) и наши экспериментальные данные, была рассчитана свободная энергия образования пироксена при 800°C и 200 МПа. Расчеты, выполненные с этими термодинамическими данными, показывают, что преобладающей частицей ниобия в растворе, равновесном с *Pcl* и *Fl*, является частица Nb(OH)₄F⁰ (гидратированная частица NbO₂F⁰), вклад которой в *m* Nb превышает 99 %. На важный вклад этой частицы в растворимость Nb₂O₅ во фторидных растворах указывают также результаты исследований (Timofeev et al., 2015).

Данные по инконгруэнтной растворимости пироксена и микролита в растворах NaF при 800°C и 200 МПа суммированы на Рис. 3. Из этих данных следует, что молярная концентрация ниобия в равновесии с пироксеном более чем на 1 порядок выше, чем концентрация тантала в равновесии с микролитом. Критические явления в области несмесимости L₁–L₂ приводят к тому, что происходит резкое увеличение растворимости пироксена и микролита (*Mic*) в L₁ флюидной фазе и падение растворимости в L₂ фазе.

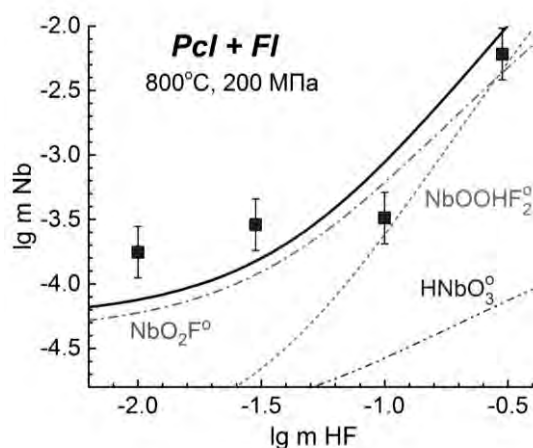


Рис. 2. Влияние m HF на содержание Nb в растворах, равновесных с *Pcl* и *Fl* при 800°C и $P=200$ МПа в 1 m NaF (экспериментальные и расчетные данные). Линиями показаны тренд изменения m Nb от m HF и концентрации преобладающих частиц Nb^{5+} .

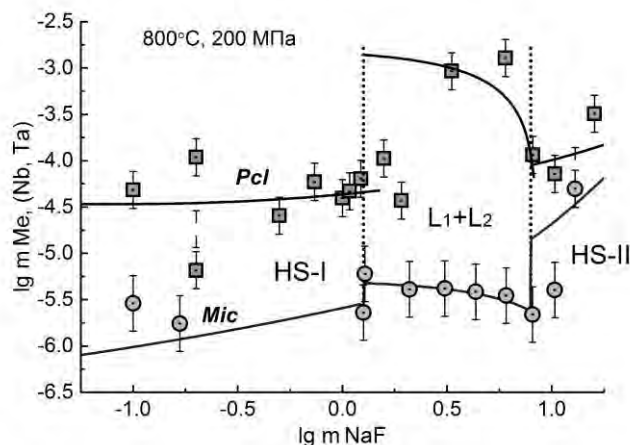


Рис. 3. Влияние m NaF на содержание Nb и Ta в растворах, равновесных с *Pcl* и *Fl* при 800°C и $P=200$ МПа. Линиями показаны тренды изменения m Nb и m Ta от m NaF.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 15-05-03393-а, 14-05-00857 и программы ОНЗ РАН.

Литература

- Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Коржинская В.С., Котова Н.П., Лукьянова Е.В. Nb и Ta в гидротермальных системах: термодинамическое описание гидроксо- и гидроксофторидных комплексов Nb и Ta в широком диапазоне температур и давлений. Материалы конференции: «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». Москва. ИГЕМ РАН. 2015. С. 107-108.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°C и $P=2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54-68.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF-H₂O и растворимость микролита при 800°C // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210-214.
- Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Y.B. Liquid immiscibility in the system NaF-H₂O at 800 °C and 200-230 MPa and its effect on the microlite solubility // J. Solution Chem. 2015. V. 44 (10). P. 2008-2026.
- Shvarov Yu. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Applied Geochemistry 2015. V. 55. P. 17-27.
- Timofeev A., Migdisov Art. A., Williams-Jones A.E. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 158. P. 103-111.

УДК 549. (623.5+651.11) : 546.654/.668

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ МЕЖДУ ЖЕЛЕЗИСТОЙ СЛЮДОЙ, КППШ И КАЛЬСИЛИТОМ ПРИ 500°C и 1 КБАР В РАСТВОРЕ КОН. Суворова Л.Ф.¹, Канева Е.В.¹, Липко С.В.¹, Таусон В.Л.¹, **Тароев В.К.¹, Кашаев А.А.²**

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, ²Институт земной коры СО РАН, Иркутск (lsuvor@igc.irk.ru)

REE DISTRIBUTION BETWEEN FERROUS MICA, K-FELDSPAR AND KALSILITE AT 500°C AND 1 Kb IN KOH SOLUTION. Suvorova L.F.¹, Kaneva E.V.¹, Lipko S.V.¹, Tauson V.L.¹, **Taroev V.K.¹, Kashaev A.A.²**

¹A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, ²Institute of the Earth crust SB RAS, Irkutsk (lsuvor@igc.irk.ru)

Abstract. The mineral association of Fe-mica, K-feldspar and kalsilite was synthesized in hydrothermal experiment at 500°C and 1 kb pressure in KOH solution in low-carbon steel insert. The phases obtained and REE distribution between them were studied by the methods of X-ray diffraction, EPMA, and LA-ICP-MS. The partition coefficients increase from light to heavy REE up to one order of magnitude (from La to Yb). Fe₂O₃ content in K-fsp amounts 1.4 wt. % on the average. Mica is represented by tetraferriannite containing ~5.5 wt. % Al₂O₃.

Keywords: ferrous mica, potassium feldspar, kalsilite, REE, partition coefficients, XRD, EPMA, LA-ICP-MS

Введение. Редкоземельные элементы (РЗЭ) рассматриваются в геохимии как индикаторы генезиса пород и минералов (Larsen, 2002; Hulsbosch et al., 2014), редокс-сенсоры окислительного состояния магматических систем (Smythe, Brenan, 2016) и т.д. Вместе с тем, коэффициенты их распределения между минералами природных и имитирующих их экспериментальных систем, в частности, гаплогранитной системы, остаются неизвестными. Это снижает индикаторные возможности лантаноидов в определении условий и факторов их накопления в субсолидных фазах, природы Ce и Eu аномалий, распределении легких и тяжелых РЗЭ, тетрад-эффекте. Нами получены первые данные по распределению РЗЭ между фазами Fe-слюда, КППШ и кальсилита в системе SiO₂-K₂O-Al₂O₃-FeO-Ln₂O₃ в гидротермальных условиях.

Методы. В настоящем сообщении излагаются результаты опытов, выполненных в контейнерах из низкоуглеродистой стали, герметизированных аргонодуговой сваркой. Синтез ассоциации слюда-КППШ-кальсилит осуществляли и раньше (Taroev et al., 2008), но в никелевых контейнерах (вкладышах); при этом были получены никелевые слюды, достаточно экзотические для природных систем.

Эксперименты выполнены в растворе КОН оптимальной концентрации (15.25 мас. %), вещества в шихте брали в оксидной форме, причем добавки РЗЭ подбирали таким образом, чтобы не могли образоваться собственные К-силикаты и алюмосиликаты, довольно часто кристаллизующиеся в этих условиях (Taroev et al., 2015). Опыты выполнены при 500 ± 5°C и давлении 1 кбар, задаваемом коэффициентом заполнения вкладыша. Для активации взаимодействия компонентов шихты с помощью конвективного перемешивания применяли небольшой температурный перепад (10° по внешней стенке автоклава). Условия опытов отвечали летучести кислорода железо-магнетитового буфера. Параллельные опыты различались только продолжительностью, которая составляла 40 и 50 суток.

Рентгено-дифракционный анализ (РДА) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) показали идентичность продуктов и отсутствие в них заметных микровключений собственных фаз РЗЭ. Для изучения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) преимущественно использовали кристаллы из более продолжительного опыта, размер которых достигал 0.5 мм. Многие из них оказывались тесными срастаниями целевых фаз (Рис.1), каждая из которых обычно была не более 100 мкм в диаметре. При ЛА-ИСП-МС анализе РЗЭ предпочтение отдавали именно таким ассоциациям (Рис.2).

Химический состав кристаллов определяли на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd., Япония) с помощью спектрометров с дисперсией по длине волны, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток первичного электронного пучка 20 нА, диаметр 1 мкм. Концентрации рассчитывали ZAF-методом. В качестве стандартов использовали природный

ортотлаз для K, Si, Al и гематит Fe_2O_3 для Fe. Информацию об особенностях морфологии, однородности и взаимоотношениях фаз получали путем анализа изображений в обратно-рассеянных электронах (Рис.1, 2) и характеристических лучах элементов.

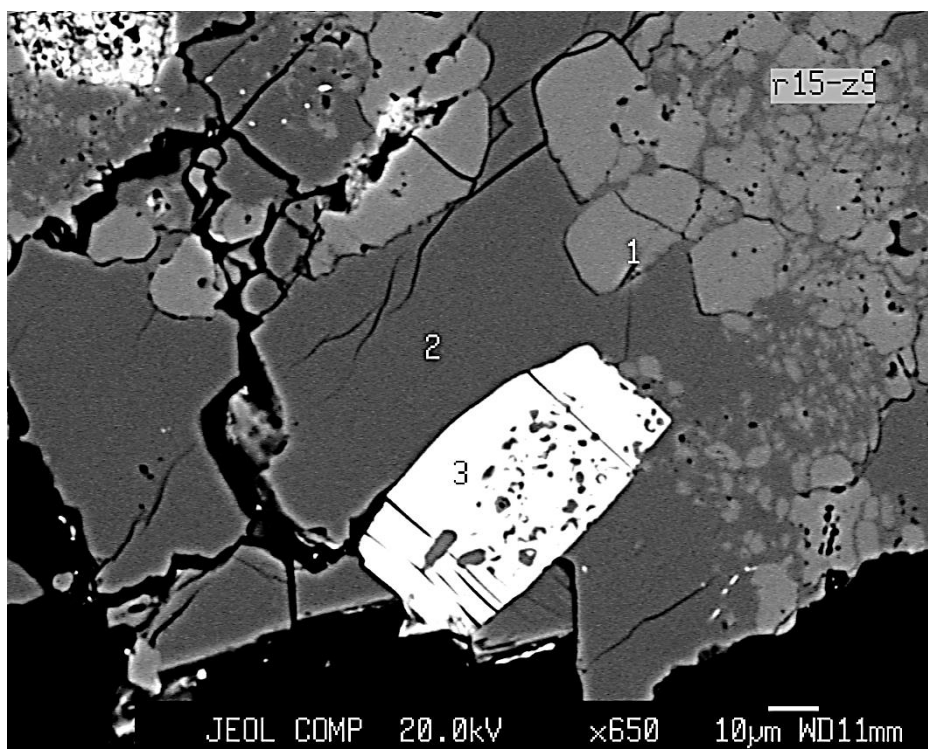


Рис. 1. Ассоциация кальсилит (1) + КПШ (2) + слюда (3). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

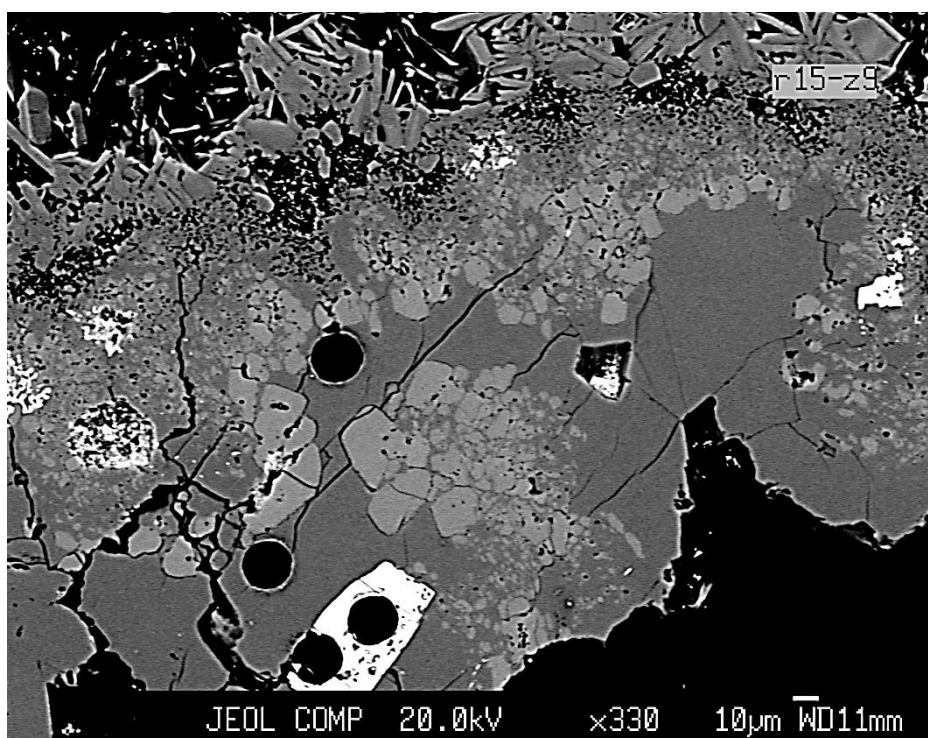


Рис. 2. ЛА-ИСП-МС анализ калишпата и слюды (по 2 точки). Изображение в обратно-рассеянных электронах. Диаметр лазерного пятна 20 мкм.

Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенном зеркалом Göbel и детектором VANTEC-1 PSD при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 2 до 70 градусов, используя $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Экспериментальные условия были следующими: 40 kV, 40

mA, время экспозиции - 1 с, размер шага - $0.02^\circ 2\theta$. Обработка полученных данных была выполнена с использованием пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Минеральные фазы в образцах были идентифицированы с помощью Базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICCD, 2007) с применением программного обеспечения EVA (Bruker, 2007).

Анализ методом ЛА-ИСП-МС выполнен на приборе Agilent 7500ce (США) с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 в ЦКП «Ультрамикрoанализ» в ЛИН СО РАН. Применяли следующие параметры: мощность плазмы 1400 Вт, скорость потока несущего газа 1 л/мин, плазмообразующего – 15 л/мин, охлаждающего – 1 л/мин. Энергия лазера 0.63 мДж, частота 20 Гц, диаметр лазерного пятна 20 мкм. Время накопления по каждой массе – 0.3 с. Абляция происходила в точке в течение 32 с. При расчете концентраций использовали стандартный образец NIST 612.

Результаты. Методом РДА диагностированы слюда (тетраферрианнит), КПШ (ортоклаз) и кальсилит. РСМА подтвердил присутствие этих фаз и показал суммы, в основном, от 99 до 100%, что говорит о достаточно высокой однородности кристаллов. КПШ содержит в среднем 1.4 мас. % Fe_2O_3 , что далеко не исчерпывает возможности его изоморфного вхождения в ортоклаз при данной температуре (Taroev et al., 2008), в кальсилите присутствует 0.6 мас.% Fe_2O_3 , а в слюде – в среднем 5.5 мас.% Al_2O_3 (табл. 1).

Таблица 1. Содержания основных компонентов (РСМА) и РЗЭ (ЛА-ИСП-МС) в сосуществующих КПШ, слюде и кальсилите при 500°C и 1 кбар.

Компонент, элемент	КПШ $\text{K(Al,Fe)Si}_3\text{O}_8$	Кальсилит K(Al,Fe)SiO_4	Слюда $\text{KFe}_3^{2+}[(\text{Fe,Al})^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Основные компоненты, мас. %*			
SiO_2	$\frac{63.9 - 64.9}{64.4}$	$\frac{36.9 - 38.0}{37.5}$	$\frac{32.1 - 34.9}{33.4}$
K_2O	$\frac{16.5 - 17.0}{16.8}$	$\frac{29.3 - 30.1}{29.7}$	$\frac{7.8 - 9.6}{8.4}$
Al_2O_3	$\frac{15.1 - 17.9}{17.0}$	$\frac{30.4 - 31.5}{30.9}$	$\frac{4.0 - 6.7}{5.5}$
Fe_2O_3	$\frac{0.5 - 2.8}{1.4}$	$\frac{0.5 - 1.2}{0.6}$	$\frac{50.6 - 54.7}{51.9}$
РЗЭ, усредненные содержания, ppm			
La	11.0	5.0	7.0
Ce	3.4	2.9	5.7
Pr	4.6	5.1	7.3
Nd	5.5	5.0	6.9
Sm	2.6	4.1	5.7
Eu	2.7	3.7	11.0
Gd	2.8	2.7	7.8
Tb	1.5	3.2	7.8
Dy	2.7	4.3	12.2
Er	2.1	5.3	15.1
Tm	1.8	5.6	14.5
Yb	2.6	12.8	24.3

*От-до и среднее.

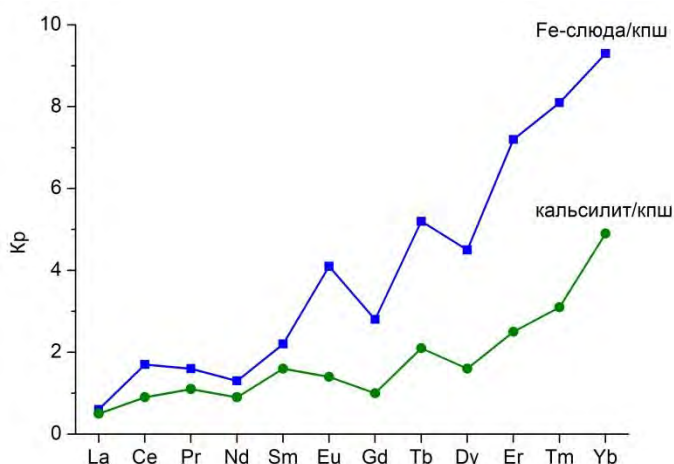


Рис. 3. Коэффициенты распределения РЗЭ между слюдой (феррианнит), КПШ и кальсилитом при 500°C и 1 кбар

Коэффициенты распределения большинства лантаноидов (Рис.3) свидетельствуют об их фракционировании в Fe-слюду. Эта тенденция слабо проявлена для средних, но вполне четко в случае тяжелых РЗЭ. Она является следствием возрастания содержаний тяжелых РЗЭ в слюде при их относительном постоянстве в калишпате и кальсилите.

Обсуждение результатов. Информация о фракционировании РЗЭ в гидротермальных минералах расценивалась как весьма скудная (Raimbault et al., 1993), хотя признается, на примере пары апатит-шеелит, что определение РЗЭ в сосуществующих минералах является эффективным инструментом анализа равновесности процессов и последовательности воздействия рудообразующих флюидов. Тем более велико значение данных по фракционированию лантаноидов в паре КППШ-слюда, с точки зрения информации о том, на каком этапе существования породы произошло ее обогащение теми или иными элементами редкоземельного ряда. Несколько неожиданным выглядит повышение содержаний тяжелых РЗЭ в слюде по сравнению с легкими, поскольку считают, что последние более подвижны в гидротермальных флюидах, что обуславливает их превосходство над тяжелыми лантаноидами в породах и минералах. Однако такие данные получены для хлоридных систем и связаны с большей устойчивостью хлораквакомплексов легких REE³⁺ (Mayanovic et al., 2009). Можно допустить, что при обмене ионами РЗЭ между каркасными силикатами и слюдами преимущество в виде более низкой энергии обмена получают тяжелые РЗЭ, взаимодействующие с OH⁻ в межслоевом промежутке.

Благодарим РФФИ за поддержку по гранту № 16-05-00392. В работе использовалась аппаратура ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН.

Литература

- Bruker AXS. DIFFRAC Plus Evaluation package EVA. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2007.
- Hulsbosch N., Hertogen J., Dewaele S., Andre L., Muchez P. Alkali metal and rare earth element evolution of rock-forming minerals from the Gatumba area pegmatites (Rwanda): Quantitative assessment of crystal-melt fractionation in the regional zonation of pegmatite groups // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 132. P. 349-374. ICCD PDF-2, Release 2007.
- Larsen R.B. The distribution of rare-earth elements in K-feldspar as an indicator of petrogenetic processes in granitic pegmatites: examples from two pegmatite fields in Southern Norway // *Can. Mineral*. 2002. V. 40. P. 137-151.
- Mayanovic R.A., Anderson A.J., Bassett W.A., Chou I.-M. Steric hindrance and the enhanced stability of light rare-earth elements in hydrothermal fluids // *Am. Mineral*. 2009. V. 94. P. 1487-1490.
- Raimbault L., Baumer A., Dubru M., Benkerrou C., Croze V., Zahm A. REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal conditions // *Am. Mineral*. 1993. V. 78. P. 1274-1285.
- Smythe D.J., Brennan J.M. Magmatic oxygen fugacity estimated using zircon-melt partitioning of cerium // *Earth Planet. Sci. Lett*. 2016. V. 453. P. 260-266.
- Taroev V., Goettlicher J., Kroll H., Kashaev A., Suvorova L., Pentinghaus H., Bernotat-Wulf H., Breit U., Tauson V., Lashkevich V. Synthesis and structural state of K-feldspars in the system K[AlSi₃O₈] – K[FeSi₃O₈] // *Eur. J. Mineral*. 2008. V. 20. P. 635-651.
- Taroev V.K., Kashaev A.A., Malcherek T., Goettlicher J., Kaneva E.V., Vasiljev A.D., Suvorova L.F., Suvorova D.S., Tauson V.L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite (CaZr(Si₆O₁₅)·3H₂O) structure // *J. Solid State Chem*. 2015. V. 227. P. 196-203.

УДК 548.736.6

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОСФАТОВ ВИСМУТА И НИКЕЛЯ. Волков А.С.¹, Димитрова О.В.¹, Ямнова Н.А.¹, Гурбанова О.А.¹, Аксенов С.М.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва (dimitrova@list.ru)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW BISMUTH AND NICKEL PHOSPHATES. Volkov A.S.¹, Dimitrova O.V.¹, Yamnova N.A.¹, Gurbanova O.A.¹, Aksenov S.M.^{1,2}

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Crystallography of FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow (dimitrova@list.ru)

Abstract. The new oxophosphates: $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ (**I**), $\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (**II**) and $\text{KBi}_4\{\text{Ni}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_3\}$ (**III**) were synthesized by a hydrothermal method in the $\text{Bi}(\text{OH})_3 - \text{NiCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_3\text{PO}_4$ system ($T = 690\text{--}700\text{K}$, $P = 480\text{--}500$ atm) and studied by single-crystal X-ray diffraction. The structures of the oxophosphates were refined in the anisotropic approximation of the atomic displacement parameters to final $R1 = 0.0410(\text{I})$, $0.0409(\text{II})$, $0.0576(\text{III})$. The comparative crystal-chemical analysis of a series of fluorite-like bismuth oxophosphates is confirmed that the new bismuth oxophosphate (**I**) is the phase derivative from $[\text{O}_4\text{Bi}_3]\text{O}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ with ionic conductive properties. The namibite type structure of nickel–bismuth oxophosphate (**II**) contains infinite chains $\{\text{Ni}(\text{OH})(\text{PO}_4)\}_\infty$ built of corner-sharing NiO_6 octahedra. The new layer potassium–bismuth–nickel oxophosphate (**III**) is expected to be paramagnetic with very weak antiferromagnetic exchange interactions.

Keywords: bismuth oxophosphates; oxocentered units; hydrothermal synthesis; single crystal X-ray diffraction; magnetic properties

Оксосоли висмута и переходных элементов привлекают интерес благодаря своим физическим (в первую очередь магнитным) и химическим (ионообменным) свойствам (Liu, 2012). Большая часть оксосолей висмута кристаллизуется в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}M^{2+}\text{O--X}_2\text{O}_5$ (M – переходный элемент; $X = \text{P, As, V}$) (Aliiev, 2015). Особый интерес при этом привлекают соединения, содержащие магнитные ионы в высокоспиновом состоянии (Cu^{2+} , Ni^{2+} и т.д.), которые могут быть потенциальными магнитными материалами. Изучение взаимосвязи состава, строения и условий кристаллизации является основой для выявления особенностей кристаллогенезиса фосфатных минералов. Несмотря на сравнительно малую распространенность в природе, висмут имеет большую склонность к образованию фосфатных минералов. Для переходных элементов характерна широкая распространенность в природе, однако находки никелевых фосфатов связаны исключительно с окислением железо-никелевых метеоритов. Изучение особенностей кристаллизации висмут-никелевых соединений является частью экспериментов по моделированию процессов образования природных фосфатов в гидротермальных условиях. Минералы класса фосфатов приурочены к постмагматическим формациям, сложившимся в присутствии H_2O и большого разнообразия катионов, в этой связи особенности их кристаллизации рассмотрены в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{--NiCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--K}_3\text{PO}_4\text{--B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. Эксперименты проведены при температурах $450\text{--}480^\circ\text{C}$ и давлениях $480\text{--}500$ атм с использованием приближенных по составу к природным минералообразующим растворам минерализаторов K^+ , CO_3^{2-} , B_2O_3 (в количестве до 20 вес.% и при равном весовом соотношении компонентов), от которых зависят значения pH среды (Горбов, 1976). Высокая растворимость борной кислоты, способствующая активной миграции, предполагает ее присутствие в естественных фосфатных системах, при этом борная кислота, с величиной $\text{pH}=6$, поддерживает близкие к нейтральным значения pH раствора. Кроме того, присутствие B_2O_3 в качестве буфера может замедлять подвод кристаллизующихся веществ и таким образом способствовать одновременному синтезу сложных по катионному составу соединений. Эксперименты проводились в стандартных автоклавах объемом 16 мл, в качестве защитного покрытия использовали медь. Продолжительность опыта (20 суток) отвечала полному

завершению реакции, коэффициент заполнения автоклава выбирался таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. В результате в одном из опытов были одновременно получены 3 вида кристаллов, различающихся как по внешним признакам (морфология, окраска), так и по составу и рентгенографическим данным. Основные характеристики синтезированных оксофосфатов приведены в таблице. Структуры новых висмут содержащих оксофосфатов уточнены в анизотропном приближении атомных смещений атомов до заключительных значений факторов недоверности (R_1), представленных в таблице. Структуры новых висмут содержащих оксофосфатов рассмотрены с позиций анионоцентрированной кристаллохимии, так как в составе данных соединений присутствуют дополнительные атомы О, не входящие в координационное окружение Р-тетраэдра.

Таблица. Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур синтезированных оксофосфатов

Соединение	Параметры элементарной ячейки			Пр. гр., Z	R_1
	$a, \text{\AA}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{\AA}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{\AA}$ $\gamma, ^\circ$		
$[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ (I)	5.684 78.96	7.033 77.86	9.158 68.99	$P\bar{1}, 2$	0.0410
$\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (II)	6.322 90.48	6.904 107.22	7.564 110.76	$P\bar{1}, 1$	0.0409
$\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ (III)	13.632 90.00	19.610 90.00	5.438 90.00	$Pnma, 4$	0.0576

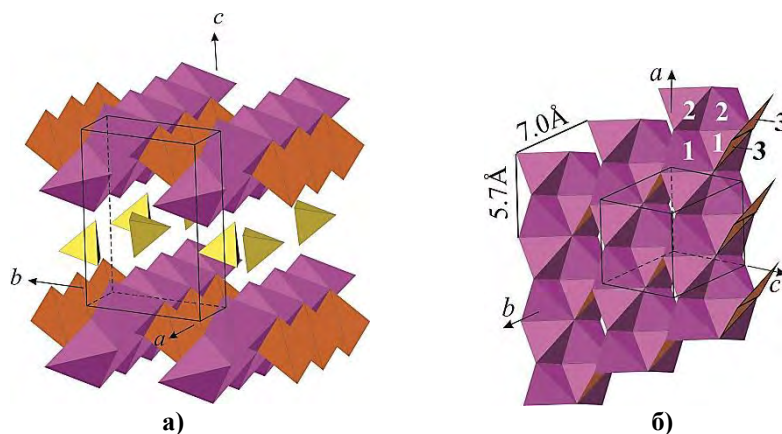


Рис.1. Кристаллическая структура $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$: (а) чередование слоев из анион-центрированных тетраэдров и треугольников с изолированными PO_4 -тетраэдрами в межслоевом пространстве; (б) три трансляционно-идентичные по оси b двойные цепочки $[\text{O}_2\text{Bi}_3]^{5+}$ из $[\text{OBi}_4]$ -тетраэдров вокруг O1 и O2 , связанные $[\text{OBi}_3]$ -треугольниками вокруг O3

Фаза I. $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$. В интерпретации традиционной кристаллохимии в структуре нового оксофосфата висмута $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ (Волков, 2016) вдоль параметра c элементарной ячейки чередуются широкие плотные слои из связанных по общим ребрам восьмивершинников вокруг Bi-атомов и изолированные PO_4 -тетраэдры. Следуя принципам анионоцентрированной кристаллохимии (Krivovichev, 2013), в структуре исследованного оксофосфата висмута анион-центрированные тетраэдры и треугольники, в вершинах которых расположены атомы Bi, а в центрах атомы О, связаны в параллельные (001) слои (рис.1, а). Трансляционно-идентичные вдоль оси c слои чередуются с межслоевым пространством, в котором размещаются изолированные PO_4 -тетраэдры. Доминирующим структурным фрагментом слоя являются двойные цепочки (тип C8) с формулой $[\text{O}_2\text{Bi}_3]^{5+}$, образованные из связанных по общим ребрам анион-центрированных $[\text{OBi}_4]$ -тетраэдров с центрами в позициях O1 и O2 (Рис.1, б). Связь цепочек в слое осуществляется через два centrosymmetrical $[\text{OBi}_3]$ -треугольника вокруг атомов O3 , которые, в свою очередь, объединены через общее Bi-Bi-ребро в ромбоподобный плоский радикал. Плоскость данного радикала ориентирована практически перпендикулярно направлению двойных цепочек из

тетраэдров. Внедрение ромбоподобных радикалов между соседними по оси b цепочками увеличивает параметр b до 7.03 Å. В структуре нового оксофосфата $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ сохраняется отмеченная для сходных соединений тенденция образования наиболее прочных межатомных связей по удлинению цепочки, вдоль которой параметр c элементарной ячейки (5.7 Å) приблизительно равен ребру флюоритового куба. Исследованное нами соединение можно рассматривать не только как флюоритоподобную, но и как фазу, производную от оксофосфата висмута $[\text{O}_4\text{Bi}_5]\text{O}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ (Muktha, 2006), для которого отмечена слабая ионная проводимость, что свидетельствует о возможности проявления этого свойства и для нового оксофосфата $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$.

Фаза II. $[\text{O}_2\text{NiBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$. С позиций традиционной кристаллохимии в структуре оксофосфата висмута и никеля $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4(\text{OH})$ (Aksenov, 2017) и его Cu-V-аналога природного намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4(\text{OH})$ (Kolitsch, 2000) доминирующий фрагмент – изолированные цепочки из вершинно-связанных октаэдров вокруг магнитных $3d$ -ионов и фосфорных тетраэдров, что определяет их возможные магнитные свойства (Рис.2, а). Соседние по оси b цепочки через водородные связи объединяются в ажурные «слои», чередующиеся вдоль оси a со слоями из Bi-полиэдров. В рамках анионоцентрированной кристаллохимии в обеих структурах доминирующий фрагмент – слои порового типа (Рис.2, б), образованные в результате объединения через концевые Ni(Cu)-вершины тетраэдров, связанных по общим Bi-Bi-ребрам в цепочки. Связующую роль играют расположенные в пустотах треугольники, образованные из двух Ni(Cu)-вершин и одной Bi-вершины вокруг OH-группы.

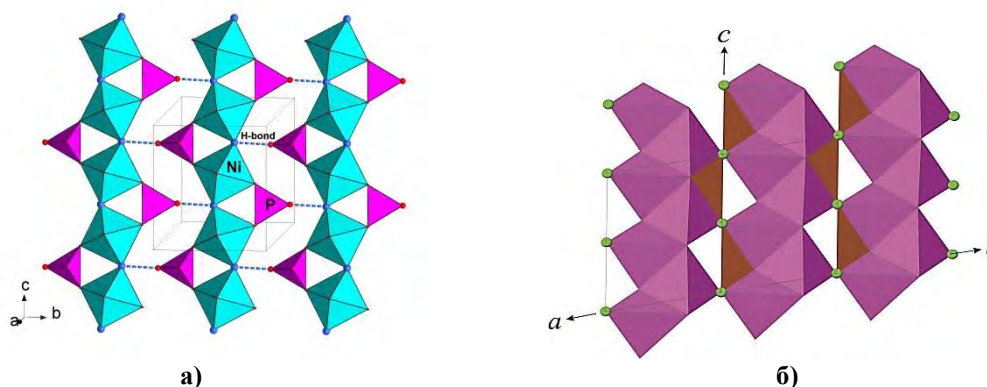


Рис.2. Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4(\text{OH})$: (а) цепочки из Ni-октаэдров и P-тетраэдров, объединенные через Н-связи в «слои»; (б) слои порового типа из анион-центрированных тетраэдров и треугольников.

Фаза III. $\text{K}[\text{O}_4\text{Ni}_2\text{Bi}_4](\text{PO}_4)_3$. Кристаллохимическую формулу нового соединения в рамках традиционного подхода можно записать в виде: $\text{KBi}_4\{\text{Ni}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_3\}$, где фигурными скобками выделен новый никель-фосфатный полианион. Кристаллическая структура $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ (Ямнова, 2017) псевдослоистая: ее основу составляет гофрированный гетерополиэдрический слой состава $\{\text{Ni}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_3\}$, параллельный (100) (Рис. 3, а). Вдоль параметра a никель-фосфатный слой чередуется с висмутовым слоем, образованным крупными Bi-полиэдрами (Рис. 3, б). Атомы калия располагаются в центрах изолированных восьмивершинников, которые находятся между висмутовыми и никель-фосфатными слоями. В рамках анионоцентрированной кристаллохимии в структуре нового оксофосфата $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ можно выделить вытянутые вдоль параметра c удвоенные цепочки C8 состава $[\text{O}_2\text{NiBi}_2]^{4+}$, образованные из реберно-связанных $[\text{OBi}_3\text{Ni}]$ -тетраэдров. Вдоль параметров a и b цепочки чередуются с изолированными P-тетраэдрами и K-восьмивершинниками. В результате в структуре формируется «катионный» блок (1) $\{[\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Ni}]_2(\text{PO}_4)_2\}^{2+}$. Аналогичный блок, но нейтральный по заряду, присутствует в соединениях с формулой $[\text{O}_2\text{BiM}^{2+}_2](\text{T}^{5+}\text{O}_4)$ и в частности в структуре оксофосфата цинка и висмута $[\text{O}_2\text{BiZn}_2](\text{PO}_4)$ (Ketatni, 2000). Изменение соотношения Bi/M^{2+} в цепочке в сторону увеличения количества висмута приводит к положительному заряду блока 1, который компенсируется за счет внедрения между блоками 1 дополнительного «анионного» блока 2 состава $\{\text{K}(\text{PO}_4)\}^{2-}$. Таким образом, можно говорить о модульном строении соединения $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$.

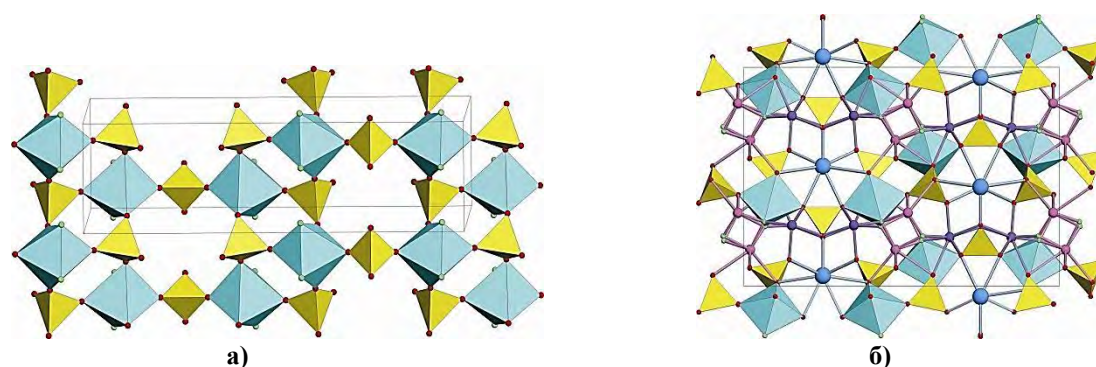


Рис.3. Структура $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$: (а) гетерополиэдрический слой (001) $\{\text{Ni}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_3\}$ из Ni-октаэдров и P-тетраэдров; (б) чередование вдоль оси a гетерополиэдрических слоев с изолированными K-восьмивершинниками и слоями из Bi-полиэдров.

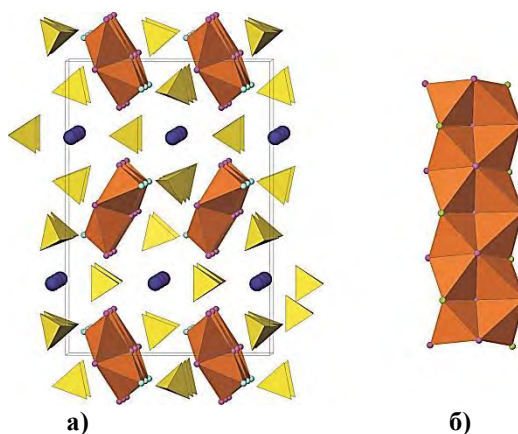


Рис.4. Структура $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$: (а) чередование вдоль осей a и b элементарной ячейки сдвоенных цепочек **C8** и изолированных P-тетраэдров; (б) вытянутая вдоль оси c цепочка из реберно-связанных $[\text{OMe}_4]$ -тетраэдров. Синие кружки – атомы К.

Для синтезированных Bi-содержащих оксофосфатов наиболее характерны цепочечные и слоистые структурные мотивы, образованные из $[\text{OBi}_4]$ -тетраэдров и $[\text{OBi}_3]$ -треугольников. В структуре нового оксофосфата калия, никеля и висмута $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ сохраняется отмеченная ранее тенденция образования цепочек **C8**, по удлинению которых параметр элементарной ячейки ($c = 5.438 \text{ \AA}$) соизмерим с ребром флюоритового куба, и вдоль которого формируются наиболее прочные межатомные связи. Наличие близких структурных фрагментов для соединений $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ (**I**) и $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ (**III**) объясняет их одновременную кристаллизацию и допускает возможность появления (при сходных условиях проведения опытов) новых фаз, близких по составу и строению изученным оксофосфатам.

Литература

- Волков А.С., Ямнова Н.А., Аксенов С.М. и др. // Тезисы докладов. Первый российский кристаллографический конгресс. Москва. 2016. С.63.
- Горбов А.Ф. Геохимия бора. // Всес. науч.-иссл. и проект. ин-т галургии. – Л. : Недра. 1976. 207 с.
- Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Миронов В.С. и др. // Кристаллография. 2017. Vol.63. P.383.
- Aliev A., Kozin M.S., Colmont M. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2015. Vol.42. P. 663.
- Aksenov S.M., Mironov V. S., Borovikova E.Yu. et al. // Solid State Sciences. 2017. Vol.63. P.16.
- Ketatni, M., Mernari, B., Abraham, F. et al. // J. Solid State Chem. 2000. Vol.153. P.48.
- Kolitsch, U., Giester, G. // American Mineralogist. 2000. Vol. 85. P.1298.
- Krivovichev, S. V., Mentre, O., Siidra, O. I. et al. // Chem. Rev. 2013. Vol.113. P. 6459.
- Liu S., Müller W., Liu Y. et al. // Chem. Mater. 2012. Vol.24. P.3932.
- Muktha, B., Guru Row, T.N. // Inorg. Chem. 2006. Vol.45. P.4706.

УДК 550.42

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СОДАЛИТА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). Граменицкий Е.Н.¹, Котельников А.Р.², Щекина Т.И.¹, Якубович О.В.¹, Вигасина М.Ф.¹, Девятова В.Н.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru).

THE PECULIARITIES OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE FLUORINE-BEARING SODALITE (EXPERIMENTAL DATA). Gramenitskiy E.N.¹, Kotelnikov A.R.², Shchekina T.I.¹, Yakubovich O.V.¹, Vigasina M.F.¹, Debiyatova V.N.²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru)

Abstract. Fluorine-sodalite was synthesized at the temperatures of 400-800 °C and pressures of H₂O 1-2 kbar in the Si-Al-Na-H-O-F system. The X-ray diffraction and infrared spectroscopy studies have shown that fluorine enters into the sodalite structure in the form of anionic octahedral groups $[AlF_6]^{-3}$ varies from 0 to 1. The extreme members of the fluoride-sodalite series are Na₇(H₂O)₈[Si₅Al₇O₂₄] and Na₈(AlF₆)(H₂O)₄ [Si₇Al₅O₂₄], correspondingly. Re-entry of the Al(OH)₆³⁺ group into its composition presumably influences on the ratio of the main constituents. Depending on the system composition at 500-650°C, fluorine-sodalite is associated with nepheline, albite, cryolite and villiomite, analcime below 500° C and aluminosilicate melt - above 650°C. The fluorine-bearing sulfate-chlorine-sodalite in the sample from the Lovozero massif pegmatite was first discovered. The most fluorine variety of natural sodalite contains a fraction of the fluorine mineral equal to 0.2.

Keywords: fluorine-sodalite, hydroxyl-, chloro-, sulfate-sodalite, alumina fluoride complex AlF_6^{-3} , aluminosilicate melt, fluid

Авторами настоящей работы впервые при 400-800°C и давлениях H₂O 1-2 кбар в системе Si-Al-Na-H-O-F была получена высокофтористая фаза, по составу главных компонентов и рентгенографическим свойствам подобная содалиту (F-Sdl) [Граменицкий и др., 2005; Котельников и др., 2008]. В природном содалите до сих пор не было отмечено присутствие фтора, хотя он часто ассоциирует с фторидами – виллиомитом, криолитом или флюоритом и является распространенным минералом магматических интрузивных и эффузивных щелочных пород и наложенных на них метасоматитов. Первое известное нам упоминание о F-содалите связано с изучением [Денисов и др., 1977] люминисценции катодохромных содалитов с различным анионным составом (F, Cl, Br и J). В 1994 году появилась работа [Feron et al., 1994], в которой сообщалось о гидротермальном синтезе при 100-200°C фтор-содалита - недостающего звена в серии галогенсодержащих содалитов. По данным порошковых рентгеновских исследований его параметр кубической элементарной ячейки был: $a = 8,99 \text{ \AA}$. Максимальное содержание фтора в содалите составляло 3 мас.%. Предложенная формула фтор-содалита $Na_6[Al_6Si_6O_{24}]2NaF \cdot H_2O$ была основана на предполагаемом подобии синтезированной фазы гидросодалиту и отнесена авторами к цеолитам. Методом монокристалльной съемки нами [Якубович и др., 2011] исследованы кристаллы фтор-содалита, специально синтезированные при 650°C и 2 кбар. Впервые была определена кристаллическая структура нового представителя в структурном типе содалита с внекаркасными анионами методом монокристалльной съемки. Было установлено, что это новое соединение имеет кубическую сингонию: $a=9,045(1)$ и пространственную группу (пр.гр.) $P43m$. Его основу представляет неупорядоченный Si,Al-тетраэдрический каркас, топологически идентичный каркасу минерала содалита. Фтор входит в структуру содалита в составе октаэдрических алюмофторидных комплексов $[AlF_6]^{-3}$, которые локализованы в пустотах каркаса, как и катионы Na^+ и молекулы H₂O. Выведенная кристаллохимическая формула $Na_{7,38}(AlF_6)_{0,70}(H_2O)_{4,88}[(Si_{6,74}Al_{5,26})O_{24}]$ относилась к конкретному составу исследованного монокристалла, но не объясняла выявленных позднее изменений состава в различных опытах, отличавшихся условиями синтеза, исходной смесью и ассоциирующими с фтор-содалитом фазами.

Опыты проводились при температурах 400-800°C и $P_F = 1$ и 2 кбар на установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором и в автоклавах объемом 20 мл на кафедре

петрологии МГУ и в ИЭМ РАН. В качестве исходных веществ использовали реактивы марки «осч»: NaF, AlF_3 , NaAlO_2 , стехиометричные высушенные гели SiO_2 , NaAlSiO_4 , Al_2SiO_5 , природный нефелин, очищенный от калия в расплавах NaCl при 900°C , и дистиллированная вода. Для выращивания монокристаллов использовали в качестве затравок природный Cl-содержащий содалит. Соотношение главных компонентов в опытах $400\text{--}650^\circ\text{C}$ задавали как серию смесей $\text{Na}_3\text{AlSiO}_4\text{F}_2$ (предполагаемый состав содалита) и NaF с 27-72 мас.% H_2O . В опытах 750 и 800°C исходные смеси содержали 6,54 мас.% H_2O , а концентрация F составляла по большей части около 40 ат.% от суммы Si, Al, Na и F.

О равновесности продуктов свидетельствуют постоянство состава полученных фаз, независимость фазовых отношений от продолжительности опытов, выбора фазового состава и состояния реагентов (подход с двух сторон по составу). Синтез содалита проходил в водных растворах, имевших исходную концентрацию 0,5 моль/л (2,1 мас. %). Твердые продукты опытов изучали методами оптической и электронной микроскопии, рентгенографии (на дифрактометре HZG-4), инфракрасной спектроскопии (на Фурье-спектрометре ФСМ-1201) и локального рентгеноспектрального микроанализа (Jeol SM-6480LV, спектрометр INCA-Energy 350 кафедры петрологии МГУ и «Camebax» с энергодисперсионным детектором «Link AN-10000 в ИЭМ РАН).

В разных опытах совместно с содалитом сосуществуют (табл. 1) виллиомит Vil, криолит Crl, расплав (закаляющийся в стекло), нефелин, альбит Ab, анальцит Aps, канкрисилит Cns, силикат и гидроксид натрия.

Синтезированные фтор-содалиты обычно представлены бесцветными, прозрачными субизометричными кристаллами, имеющими габитус куба или ромбододекаэдра, в сечении нередко имеют форму шестиугольника (рис. 1). Размер зерен составляет от 5 до 50 - 100 мкм, иногда до 500 мкм. Такие наиболее крупные кристаллы фтор-содалита были получены в длительном (41 сутки) опыте при 650°C , 2 кбар. В присутствии алюмосиликатного расплава L (стекла) содалит образует отдельные кристаллы или встречается в агрегатах с виллиомитом (Рис.1г).

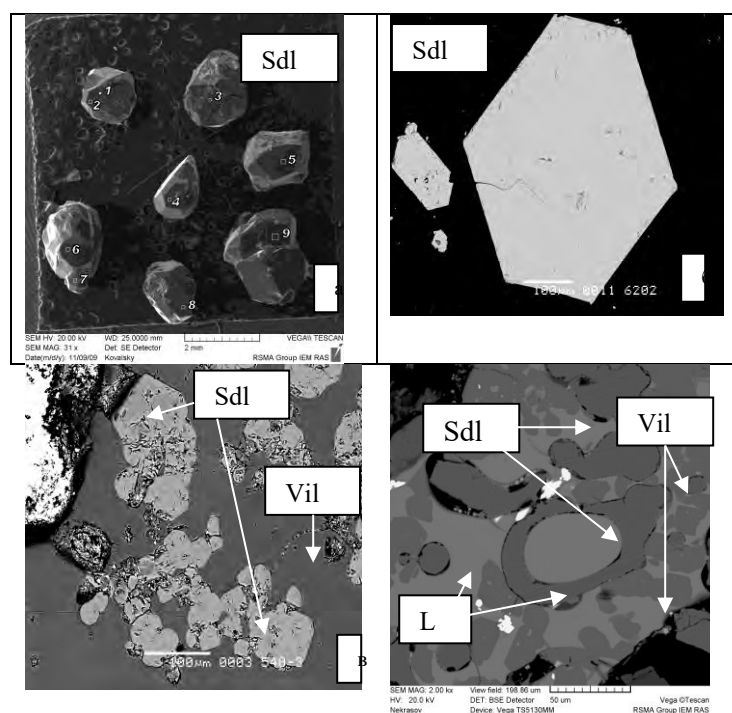


Рис.1. Синтезированные кристаллы фтор-содалита: а,б – при 650° , 1 кб; в – содалит в ассоциации с виллиомитом Vil при 750° , 1 кб; г – содалит с расплавом L при 800° , 1 кб.

Состав фтор-содалита. В соответствии со структурой [Якубович и др., 2011] химический состав минерала (таблица 1) следует рассчитывать на $(\text{Si}+\text{Al})^{\text{IV}}=12$. Порядок расчета: 1) из атомных количеств элементов, полученных из анализа, выделяется группа AlF_6 ($\text{Al}^{\text{VI}}=\text{F}/6$, $\text{Al}^{\text{IV}}=\text{Al}^{\text{tot}}-\text{Al}^{\text{VI}}$); 2) рассчитывается общий множитель $K=12/(\text{Si}+\text{Al}^{\text{IV}})$; 3) формульные коэффициенты получаются умножением атомных количеств Na, Al^{VI} , Al^{IV} , Si, F и O на общий множитель.

Фтор-содалит, таким образом, является минералом переменного состава. Это видно из таблицы 1.

Согласно установленной структуре наиболее вероятным механизмом изменения состава минерала может быть различное заполнение клеток содалитового каркаса анионными октаэдрическими группами $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Их число теоретически может меняться от 0 до 1.

Для сохранения баланса зарядов и других структурных требований число атомов Si должно линейно увеличиваться соответственно от 5 до 7 (Рис. 2, штрих-пунктирная линия 1), Na – от 7 до 8, тетраэдрического Al – уменьшаться от 7 до 5 и молекул H_2O – от 8 до 4. Теоретические крайние члены ряда: $\text{Na}_7(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_5\text{Al}_7\text{O}_{24}]$ и $\text{Na}_8(\text{AlF}_6)(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{24}]$. Действительно, для всех (180)

анализов имеется значимая положительная связь формульных коэффициентов Si и Na с AlF_6 , но разброс относительно рассчитанной линейной аппроксимации велик. Тренд линейной корреляции Si с AlF_6 показан на рис. 2 пунктирной линией 2. Значительно возрастает достоверность такой корреляции, если из всего массива данных выделить две выборки составов фтор-содалита, синтезированных из менее кремнекислых исходных смесей (совместно с нефелином – линия 3) и с большим содержанием SiO_2 (совместно с альбитом – линия 4). Линии их трендов, кроме того, ближе к теоретической по углу наклона.

Таблица 1. Средние составы представителей синтезированных фтор-содалитов в ассоциации с другими фазами* (мас.%) при различных Т и Р=1** и 2*** кбар.

T°C	Фазы*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F
400**	Ne+Anc	37,85	34,28	23,58	7,41
	Crl	38,68	32,99	23,99	7,52
500**	Ne + Crl	40,55	32,04	22,48	8,52
	Ne	38,91	33,98	22,52	7,93
	Crl	40,65	31,74	23,72	6,73
650**	Ne + Crl	40,09	34,66	22,31	5,09
	Crl	39,28	32,23	23,70	8,26
650***	Ne+Vil	40,44	34,58	21,60	5,84
	Crl+CanS	39,21	31,88	23,87	8,70
	Ab+Crl+ CanS	42,49	31,71	21,81	6,89
	Vil	40,98	37,78	18,49	4,73
Продолжение таблицы 1.					
750**	Ab+Crl	41,35	29,94	23,20	9,53
	Crl+L	41,93	29,74	22,86	9,45
	Crl+Vil	36,06	34,07	24,49	9,28
	Vil	40,08	29,79	23,76	10,99
800**	L	39,09	27,14	28,36	9,35
	Il	42,47	30,83	21,94	8,22
	Vil	33,35	35,35	24,79	6,51

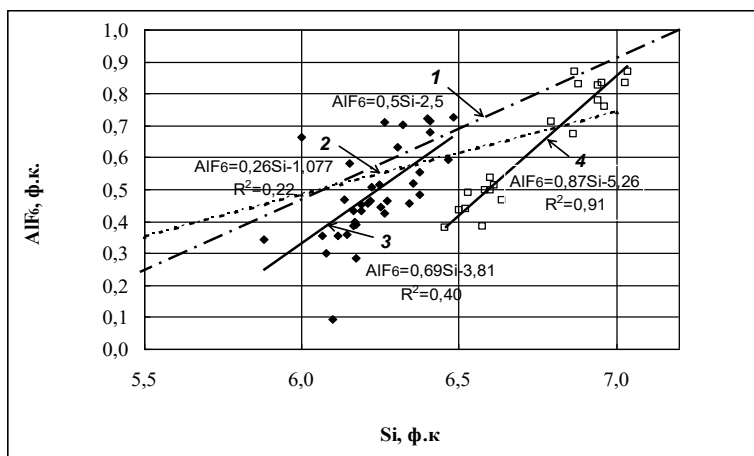


Рис. 2. Корреляция содержаний (в формульных коэффициентах – ф.к.) Si и группы $[AlF_6]$ в синтетических фтор-содалитах: 1 – теоретическая (интерполяция составов крайних членов); 2 – аппроксимация всех данных; 3 – для недосыщенных кремнеземом (+ нефелин) составов; 4 – для насыщенных кремнеземом (+ альбит) составов.

Структура допускает возрастание числа атомов Si, связанное с появлением в ней групп $[Al(OH)_6]^{3-}$ независимо от содержания фтора. С этим механизмом возможно смещение трендов в зависимости от кремнекислотности исходной смеси. Зависимости состава фтор-содалита от условий синтеза не установлено, за исключением того, что при увеличении температуры разброс состава несколько увеличивается для всех компонентов.

Свойства фтор-содалита. Показатель преломления фторсодержащего содалита (обр.540 и 544), равен $1,417 \pm 0,003$. Плотность $D=2,370$ г/см³. Впервые получен спектр ИК-поглощения (рис. 3а) фтор-содалита, содержащего внекаркасные анионы $[AlF_6]^{3-}$.

В спектре выделяется пять областей поглощения. В области волновых чисел 3200-3700 см⁻¹, имеется полоса, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп. Подтверждением присутствия воды в молекулярной форме служат две интенсивные полосы поглощения при 1640 и 1691 см⁻¹. Полосы поглощения в диапазоне 400-1300 см⁻¹ (рис. 3б) содалита отвечают согласно

антисимметричным валентно- деформационным колебаниям связей Si-O и углов O-Si-O, в меньшей степени Al-O и O-Al-O в кремне-алюмоокислородных тетраэдрах. Три более низкочастотные компоненты ($578\text{--}604\text{ см}^{-1}$), не имеющие аналогов в спектре природного содалита, приписаны внутренним колебаниям сложного анионного комплекса $[\text{AlF}_6]^{3-}$ по аналогии со спектром ИК-поглощения (Рис. 3в) криолита (Накамото, 1991). Метод спектроскопии ИК-поглощения подтвердил присутствие анионных групп $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и молекул воды во фтор-содалите, независимо установленное расшифровкой его структуры. Новым результатом было открытие наличия в его структуре $(\text{OH})^-$ групп, возможно, входящих в комплексы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

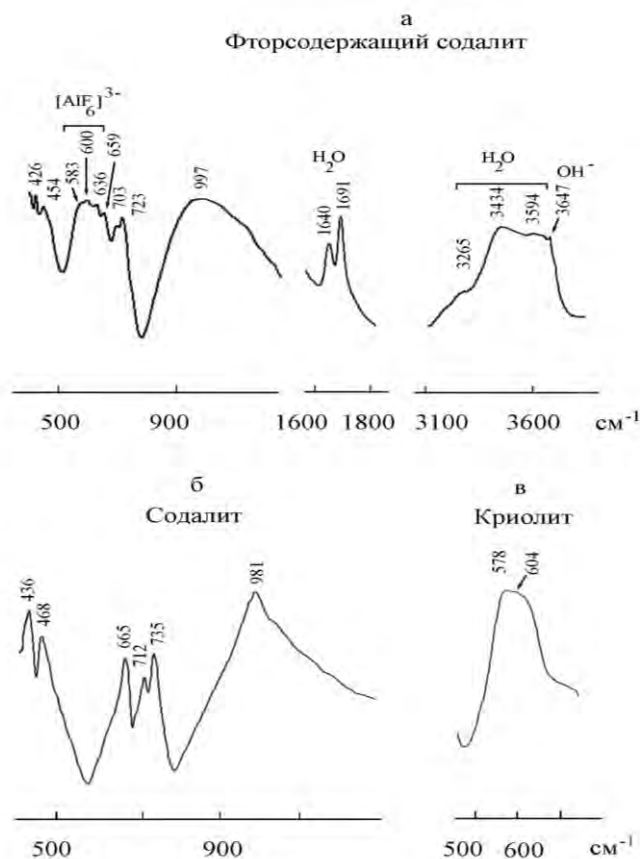


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения: а – фтор- содалит, синтезированный в гидротермальных условиях ($T = 650^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар); б – природный содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ (Ковдор, Кольский п-ов, Россия); в – синтетический криолит Na_3AlF_6 .

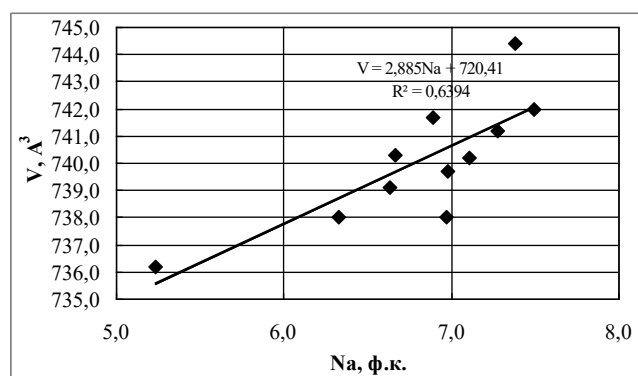


Рис. 4. Линейная зависимость объема элементарной ячейки фтор-содалита от содержания натрия (ф.к.)

На дифрактограммах (порошкограммах) фтор-содалита присутствует весь спектр характерных отражений содалита. Для 11 образцов определены параметры элементарной ячейки, рассчитанные в приближении пространственной группы $P43m$. Как можно было ожидать из структуры фтор-содалита, с высокой вероятностью существует прямая линейная связь объема V элементарной ячейки ($\text{\AA}^3$) (или ее размера a) от числа атомов Na (ф.к.) в формуле: $V = 2,885 \cdot \text{Na} + 740,41$ (Рис. 4).

Для среднего значения $9.045 \pm 0.010\text{ \AA}$ получаем радиус $[\text{AlF}_6]^{3-} = 2,7 \pm 0,2\text{ \AA}$, что сопоставимо с размером группы SO_4 . Радиус анионной группы «R» ($\text{\AA}$) явно зависит от параметра «a» ($\text{\AA}$). Зависимость описывается следующим линейным уравнением, рассчитанным для $n=8$: $S_x = 0.29$; $t_{(95\%)} = 2.4$: $R = -59,221 + 6,8493 \cdot a \pm 0.2$, где n -число измерений, S_x -среднеквадратическое отклонение, $t_{(95\%)}$ –коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 95%. Величина параметра «a» синтезированных фтор-содалитов от $9,031$ до $9,063\text{ \AA}$ ближе всего к содалиту с группой SO_4 .

Установленные особенности кристаллической структуры F-содалита допускают лишь ограниченную изоморфную смесимость с Cl-содалитом. Участие фтора в среде кристаллизации приводит к формированию анионных октаэдрических комплексов $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и одновременному уменьшению количества группировок $[\text{AlO}_4]^{5-}$ в тетраэдрическом алюмосиликатном каркасе, который оказывается статистически разупорядоченным. В отличие от обычного для содалитов идентичного содержания полостей в вершинах и центре кубической

ячейки, которое реализуется в пр. гр. *P43n*, в данном случае фонари в центре ячейки не содержат октаэдров AlF_6 . Полость в центре ячейки на 94% занята молекулами H_2O , а конкурирующие в структуре молекулы H_2O и анионные комплексы $(\text{AlF}_6)^{3-}$ в полостях в вершинах элементарной ячейки находятся в отношении около 1:3. Происходит смена пр.гр. фазы на *P43m*. Изменяются и позиции ионов Na. Такие структурные различия обуславливают, видимо, незначительную изоморфную смесимость F- и Cl-содалитов. В литературе отсутствуют указания на какие-либо заметные примеси фтора в природных содалитах. Содержания фтора выше предела обнаружения установлены в единственном образце из пегматита Ловозерского массива, любезно предоставленного И.В. Пековым. (F, SO_4 ,Cl)-содалит находится в ассоциации с щелочным полевым шпатом, щелочным амфиболом и виллиомитом. Состав его неоднородный. Анализ наиболее фтористой разновидности пересчитывается на формулу $\text{Na}_{8.28}\text{Al}_{6.03}\text{Si}_{5.96}\text{O}_{23.6}(\text{Cl})_{1.41}(\text{SO}_4)_{0.61}(\text{F})_{0.48}$. Возможно, обнаруженный содалит содержит максимальную (0,2) долю фтористого минала. Пересчет с учетом вхождения фтора в группу $[\text{AlF}_6]^{3-}$ приводит, естественно, к еще меньшей доле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-05-0089.

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелиновой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС, 186 с.
- Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Осминин В.С., Руус Т.В. (1977) Оптически стираемое окрашивание и люминесценция содалитов. *Журнал Прикладной Спектроскопии* **27**(1), 149-154.
- Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 535 с.
- Якубович О.В., Котельников А.Р., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Зубков Е.С. (2011) Новый представитель в структурном типе содалита с анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$ в микропорах тетраэдрического каркаса. *Кристаллография* **56** (2), 217-224
- Feron B., Guth J.L., Mimouni-Erddalane N. (1994) Influence of the presence of NaF on the crystallization of zeolite A (LTA): First evidence for the existence of fluosodalite, the missing end-member of the halosodalite series. *Zeolites*, **14**, 177-181.
- Kotelnikov A., Kovalskii A., Gramenitskiy E., Shchekina T. (2008) The synthesis of F-sodalite in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O-NaF}$ at 400-800°C and $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{-}2$ kbar. Conference series of 12th International conference on experimental mineralogy, petrology and geochemistry. Innsbruck, Austria, 43.

УДК 54-165

СИНТЕЗ ГАЛЛИЕВЫХ АНАЛОГОВ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В СИСТЕМЕ $K_2O - Na_2O - CaO - Ga_2O_3 - SiO_2$. Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Калинин Г.М., Котельников А.Р.*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область. (tatiana76@iem.ac.ru)***THE SYNTHESIS OF FIELDSPARS GALLIUM ANALOGS IN THE $K_2O-Na_2O-CaO-Ga_2O_3-SiO_2$ SYSTEM. Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (tatiana76@iem.ac.ru)*

Abstract. Gallium is rare element and it's own gallium minerals, as well as high contents of this element in other phases, are extremely rare. A wide range of Ga epidote compounds was obtained. This paper is devoted to the synthesis of the extreme members of a ternary solid solution anortite-Ga, albite-Ga and K-fsp-Ga. As the result of synthesis the crystals of gallium feldspars were obtained.

Keywords: gallium, feldspars, synthesis, hydrothermal conditions, experimental study, solid solutions

Поскольку галлий является рассеянным элементом, собственные минералы галлия редки, а силикаты практически неизвестны. Экспериментальные исследования по синтезу галлий-содержащих силикатов и алюмосиликатов при различных Р-Т параметрах стали проводиться в связи с обнаружением на Приполярном Урале в рудопроявлении Тыкатлова эпидотов и алланитов с высоким содержанием галлия (до 18 вес. %) (Varlamov et al., 2010). В 2011 – 2016 годах были синтезированы галлиевые эпидоты различного состава (твердый раствор эпидот-эпидот галлиевый в широком диапазоне составов) и «супергаллиевый» эпидот, в котором весь Al^{3+} и Fe^{3+} были полностью замещены на Ga^{3+} . Тем самым доказано, что галлий может входить в структуры силикатов и алюмосиликатов (Kovalskaya et al., 2014, 2015, 2016). Для всех составов были определены параметры элементарных ячеек. В серии опытов по синтезу эпидотов при $T=600^\circ C$ и $P=4$ кбар среди побочных продуктов диагностирован анортит-Ga. Поэтому было принято решение изучить тройную систему твердых растворов альбит-Ga – анортит-Ga – КПШ-Ga. Впервые галлиевые полевые шпаты были получены Пентингаусом (Pentingham, 1980). Однако параметры синтеза отличались от примененных в данной работе.

На данный момент синтезированы конечные члены твердых растворов – альбит-Ga, анортит-Ga и КПШ-Ga. Синтез галлиевых полевых шпатов проходил в два этапа. Первый заключался в синтезе стехиометричных стекол заданного состава при атмосферном давлении и $T=1200^\circ C$ в платиновых ампулах в высокотемпературной печи КО-14 в течение 3 часов с последующей быстрой закалкой. В качестве исходных материалов использовались Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, Ga_2O_3 и SiO_2 двух модификаций – измельченный природный кварц и аморфный SiO_2 , полученный из тетраортоэтилсиликата. Во втором случае полученные стекла более гомогенны, в случае с использованием кварца в стеклах встречаются мелкие кусочки кварца. В результате первого этапа получены гомогенные стекла соответствующего состава, пригодные для дальнейшей раскристаллизации.

Второй этап синтеза галлиевых полевых шпатов заключался в раскристаллизации полученных ранее стехиометричных стекол при $T=600^\circ C$ и $P=2$ кбар, длительность экспериментов составляла 10 суток. Синтез проводился в платиновых ампулах на высокотемпературной газовой установке. В качестве минерализатора использовались 1М растворы для синтеза Ga-альбита – NaCl, Ga – анортита – $CaCl_2$, Ga-КПШ – KCl. Растворы брались в соотношении к твердой навеске 1:10.

Таблица 1. Составы синтетических галлиевых полевых шпатов и пересчет на кристаллохимическую формулу.

Вес. %	Ga анортит	Ga альбит	GaКПШ	Ф.е.	Ga анортит	Ga альбит	GaКПШ
SiO_2	34.32	57.68	55.78	Si^{4+}	2.05	2.93	2.98
Ga_2O_3	47.19	31.9	29.77	Ga^{3+}	1.85	1.04	1.01
CaO	17.95	0.0	0.0	Ca^{2+}	1.14	0	0
K_2O	0.02	0.00	14.78	K^+	0	0	1.01
Na_2O	0	10.41	0	Na^+	0	1.03	0
Сумма	99.49	99.99	100				

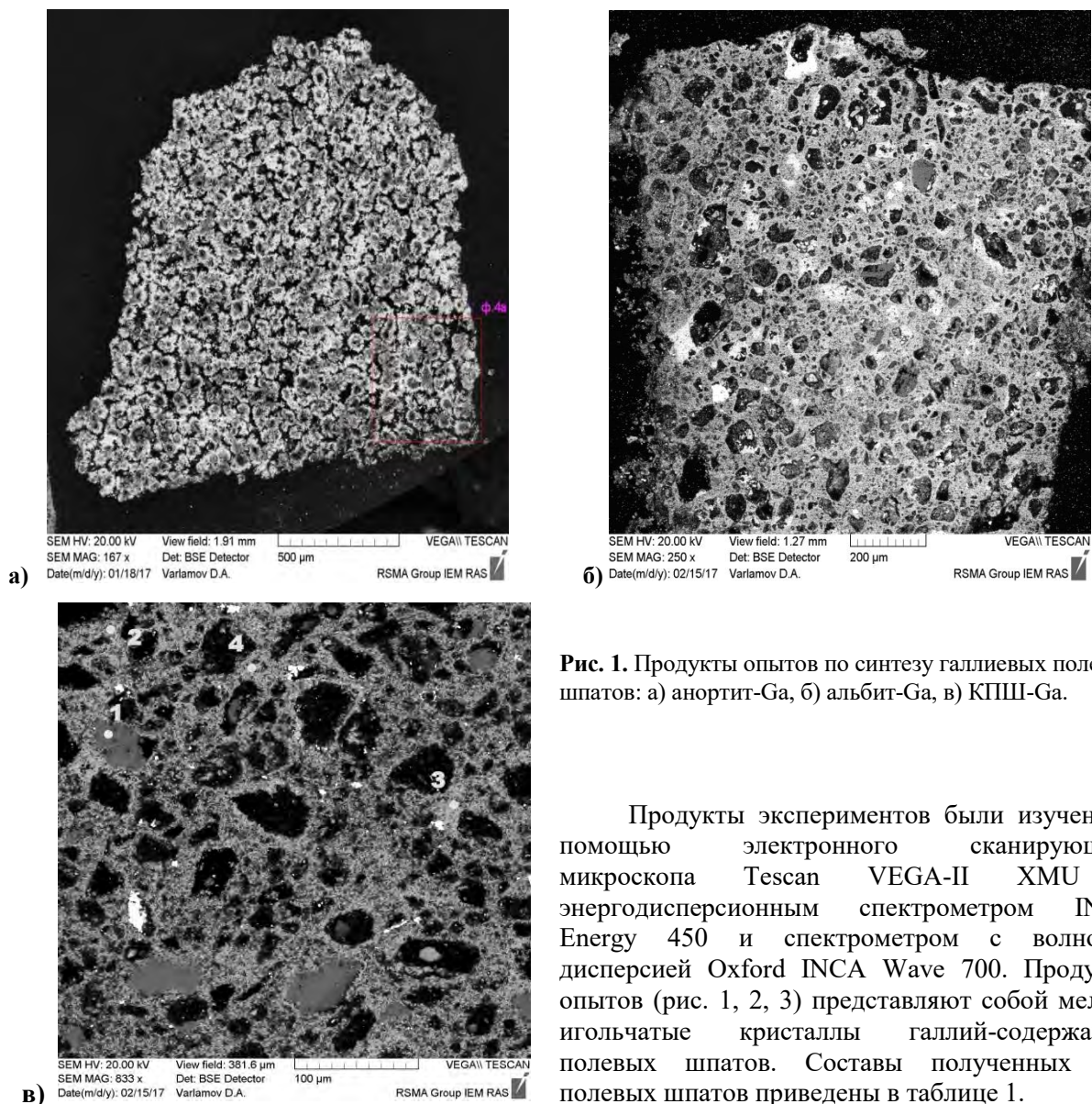


Рис. 1. Продукты опытов по синтезу галлиевых полевых шпатов: а) анортит-Ga, б) альбит-Ga, в) КПШ-Ga.

Продукты экспериментов были изучены с помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700. Продукты опытов (рис. 1, 2, 3) представляют собой мелкие игольчатые кристаллы галлий-содержащих полевых шпатов. Составы полученных Ga-полевых шпатов приведены в таблице 1.

Выводы: в гидротермальных условиях синтезированы галлий-содержащие аналоги полевых шпатов – альбита, анортита и КПШ, в которых Ga^{3+} занимает позицию Al^{3+} . При дальнейших исследованиях этим же методом будут синтезированы промежуточные члены твердых растворов Ga-альбит – Ga-анортит и Ga-альбит – Ga-КПШ, определены параметры элементарных ячеек для полевых шпатов каждого состава.

Литература

- H.Pentlinghaus. Polymorphie in den fieldspatbildenden systemen: alkali- und erdalkali, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und germfnate. Munster, 1980, 209p.
- 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
- 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.
- Ковальская Т.Н, Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов. VIII Международный симпозиум "Минеральное разнообразие, исследование и сохранение", София, Болгария, 2015. Тезисы докладов. с. 48.
- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. ПРОБЛЕМА СИНТЕЗА ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭПИДОТОВ В СИСТЕМЕ Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O.// Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2016 года (ВЕСЭМППГ-2016) с. 186-187.

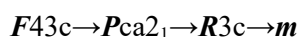
УДК 549.731.6

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ Co-Cl-БОРАЦИТА.**Сеткова Т.В.¹, Балицкий В.С.¹, Бубликова Т.М.¹, Зубкова Н.В.², Ханин Д.А.^{1,2}**¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (setkova@iem.ac.ru)**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF Co-Cl-BORACITE CRYSTALS.****Setkova T.V.¹, Balitsky V.S.¹, Bublikova T.M.¹, Zubkova N.V.², Khanin D.A.^{1,2}**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (setkova@iem.ac.ru)**Abstract.** Boracite crystals ($\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) were synthesized in hydrothermal conditions at 500 °C and 60 – 100 MPa. The morphology and structural characteristics of the obtained crystals were studied.**Keywords:** boracite, hydrothermal solution, crystal morphology

Борациты – класс соединений с общей формулой $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, где М – двухвалентный ион металла (Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn или Cd), а X – галоген (Cl, Br, I, F) или OH, обладают уникальными сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами (Шуваева и др., 2011). В природе борацит образуется путем обезвоживания первоначальных боратов магния. В лабораторных условиях кристаллы Co-Cl- борацита были синтезированы при температурах 600-1000 °C в газовой фазе в атмосфере N_2 (Li et al., 2003), методом газового транспорта (Schmid, 1965) и в расплавах борной кислоты при температуре 300 °C (Ju et al., 2002). Предшествующие исследования (Werthmann et al., 2000) по кристаллизации Co-Cl- борацита в гидротермальных условиях показали, что продуктами гидротермальной реакции являются главным образом гидроксил-борацит, при этом галоген-борацит не образуется, хотя исходные вещества содержат достаточное количество галогеновых анионов. Размеры кристаллов в указанных выше работах не превышают 100 мкм. В данной работе представлены исследования по выяснению возможности синтеза борацита в гидротермальных условиях. Опыты проводили при температурах 400-500°C и давлении 60-100 МПа в автоклавах, изготовленных из титанового сплава (В8), с использованием высококонцентрированных растворов кристаллогидрата хлорида кобальта и борной кислоты. В ряде опытов присутствовали затравочные кристаллы (до 3 мм) природного борацита состава $(\text{Mg}_{1.86}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}\text{OH}$ или синтезированные ранее в опытах спонтанные кристаллы (до 0.5 мм) состава $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$. Затравочные кристаллы помещали в верхней и нижней зонах автоклава. Контроль температуры осуществляли с помощью стандартных термоизмерительных приборов с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$; давление задавали коэффициентом заполнения автоклава, рассчитанным по PVT диаграммам соответствующих растворов. Синтез проводили в условиях постепенного снижения температуры от 500 до 300°C со скоростью 10°C в час и от 300 до 200 - 20°C в час. Для реконструирования морфологии идеализированных кристаллов использовали снимки большого увеличения под СЭМ, которые далее обрабатывали с помощью программы Shape72 (<http://www.shapesoftware.com>).

В результате были получены кристаллы Co-Cl- борацита (Рис. 1) в виде отдельных крупных кристаллов размером от 50 до 1000 мкм и их сростков. Кристаллы характеризуются вишнево-красной окраской и имеют псевдокубический габитус с комбинациями граней октаэдра, тетраэдра, куба и ромбодекаэдра (см. Рис. 1а, б, в). Затравочные кристаллы природного борацита, подвешенные в верхней и нижней зонах автоклава, полностью растворялись, в то время как затравочные кристаллы из ранее полученного борацита разрастались до 4 мм в поперечнике (см. Рис. 1г).

Рентгеновские исследования показали, что синтезированные кристаллы характеризуются тригональной сингонией, имеют пространственную группу $R\bar{3}c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.5418(3)$, $c = 20.9517(8)$ Å. Подобная пространственная группа и параметры решетки были ранее установлены для борацита составов $\text{Zn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ и $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ (Ulloa-Godínez, et al., 2009). Можно полагать, что псевдокубический габитус синтезированных нами кристаллов связан с фазовыми переходами, характерными для всего семейства борацитов:



Эта способность борацитов претерпевать серию фазовых переходов в ряду от самой высокотемпературной кубической (параэлектрической) фазы до низкотемпературной (сегнетоэлектрической или ферро- и антиферромагнитной) фазы определяет уникальные свойства этого минерала (Шуваева и др., 2011).

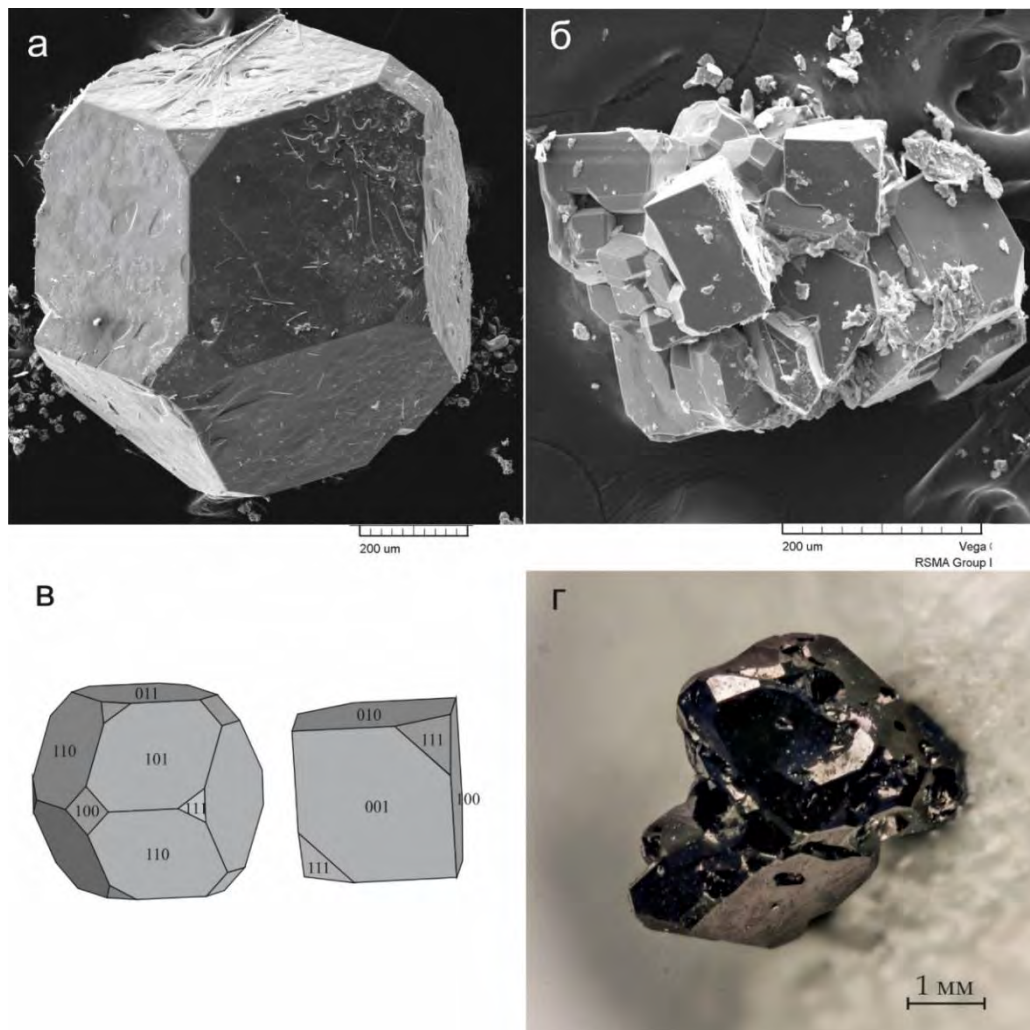


Рис. 1. а, б - СЭМ изображения кристаллов Co-Cl-борацита, синтезированных в гидротермальных условиях при температуре 500 °C и давлении 60-100 МПа; в - идеализированный габитус кристаллов; г - разрастание затравочного борацита на ранее синтезированном кристалле спонтанного зарождения того-же состава.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований, в гидротермальных условиях при температуре 500°C и давлении 60-100 МПа была показана возможность синтеза кристаллов Co-Cl- борацита, описана их морфология и установлены основные структурные характеристики.

Авторы благодарны И.В. Пекову за предоставленные образцы природного борацита.

Литература

- Шуваева В.А., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Кристаллография. 2011, Т. 56, № 6, с. 1073–1075.
 Li D., Xu Z.J., Wang Z.H., Geng D.Y., Zhang J.S., Zhang Z.D., Yuan G.L., Liu J.-M. Journal of Alloys and Compounds. 2003, 351, p.235–240.
 Ju J., Li H., Wang Y., Lin J. and Dong C. A novel synthesis approach to transition metal boracites J. Mater. Chem. 2002, 12, 1771–4.
 Schmid H. Die Synthese von Boraziten mit Hilfe von chemischen Transportreaktionen. J. Phys. Chem. Solids. 1965, 26, 973–6.
 Ulloa-Godínez S., Rosales I., Bucio L., Farías M. H. and J. Campa-Molina Rietveld refinement of the mixed boracite $\text{Fe}_{1.59}\text{Zn}_{1.41}\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$. Acta Cryst., 2009, E65, i83-i84.
 U. Werthmann, H. Gies, J. Glönnemann and Th. Hahn, Z. Kristallogr., 2000, 215, 393.

УДК544.313.2

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА. Еремин О.В.¹, Михайлов М.А.², Бычинский В.А.²

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, ²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (yeroleg@yandex.ru)

EVALUATION OF GIBBS ENERGIES OF FORMATION FROM THE ELEMENTS FOR BERYLLIUM INDIALITE. Eremin O.V.¹, Mikhailov M.A.², Buchinskii V.A.²

¹Institute of natural resources, ecology and cryology of SB RAS, Chita, ²A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (yeroleg@yandex.ru)

Abstract. On the basis of beryl and cordierite thermodynamics, the increments of the standard Gibbs energies of these minerals were calculated. The Gibbs energy value of beryllium indialite $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ was estimated by the additive scheme of oxide increments. The obtained data can be used for calculation of the free energies of the synthetic beryllium indialites in the Be-Mg-Al-Si-O system.

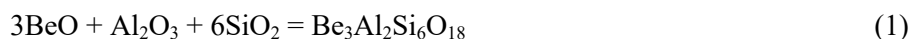
Keywords: beryllium indialite, the standard Gibbs energy

Бериллиевый индиалит (БИ) $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ может представлять перспективный материал в производстве лазеров, специфической керамики, ячеек информации в квантовых компьютерах и др. В отличие от структурных аналогов - минералов берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), бериллиевый индиалит в природе к настоящему времени не обнаружен, однако, достаточно просто может быть получен при охлаждении слегка перегретой стехиометрической смеси составляющих оксидов (или солей) [Михайлов и Демина, 2010].

В настоящей работе представлен алгоритм оценки величин стандартных энергий Гиббса образования из элементов БИ.

Система Be-Al-Si-O

Для реакции образования берилла из оксидов



с использованием методов линейного программирования [Еремин, 2014] получены разложения стандартной энергии Гиббса берилла $G = -8500.5$ кДж/моль [Robie and Hemingway, 1995] по составляющим химическим элементам (2) и оксидам (3):

$$G(\text{Дж/моль}) = -8500500 = -184707(\text{Be}) - 200915(\text{Al}) - 55199(\text{Si}) - 400741(\text{O}) \quad (2)$$

$$G(\text{Дж/моль}) = -8500500 = -583422(\text{BeO}) - 1590755(\text{Al}_2\text{O}_3) - 859913(\text{SiO}_2) \quad (3)$$

В оценках энергий Гиббса веществ часто используют уравнение расчёта по аддитивности составляющих оксидов:

$$G = \sum v G(\text{Oxides}), \quad (4)$$

где v - коэффициенты реакции образования соединения из оксидов.

Уравнение (4) характеризуется высокой точностью оценок для безводных силикатов.

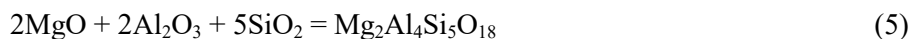
На основе уравнений (2-4) проведены расчёты энергий Гиббса для ряда соединений в системе Be-Al-Si-O и анализ погрешностей оценок относительно литературных данных. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Энергии Гиббса (Дж/моль), рассчитанные по уравнениям (2-4), δ – относительная ошибка (%) - вторая строка в ячейке таблицы, $\langle \delta \rangle$ - средняя ошибка для использованного уравнения.

Минерал	-G, Дж/моль	(2)	(3)	(4)
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	8500500 [RobieandHemingway, 1995]	8500500 0.00	8500500 0.00	8461118 0.46
Фенакит Be_2SiO_4	2028400 [RobieandHemingway, 1995]	2027581 0.04	2026758 0.81	2016923 0.57
Хризоберилл BeAl_2O_4	2178600 [Yokokawa, 1988]	2189505 0.50	2174177 0.20	2162580 0.74
Кианит Al_2SiO_5	2443100 [RobieandHemingway, 1995]	2460739 0.72	2450668 0.31	2438603 0.18
Муллит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6441800 [RobieandHemingway, 1995]	6525533 1.30	6492090 0.78	6459486 0.27
$\text{BeO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	5320416 [Yokokawa, 1988]	5397616 1.44	5355687 0.66	5327140 0.13
$\langle \delta \rangle$, %		0.67	0.46	0.39

Система Mg-Al-Si-O

Для реакции образования кордиерита



Разложения типа (2-3) представляют

$$G = -8651100 = -141814(\text{Mg}) - 140710(\text{Al}) + 0.2(\text{Si}) - 433644(\text{O}) \quad (6)$$

$$G = -8651100 = -590557(\text{MgO}) - 1582381(\text{Al}_2\text{O}_3) - 861039(\text{SiO}_2) \quad (7)$$

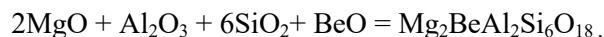
Расчёты энергий Гиббса по уравнениям (4,6,7) для соединений системы Mg-Al-Si-O и ошибки оценок приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Энергии Гиббса (Дж/моль), рассчитанные по уравнениям (4,6,7) δ – относительная ошибка (%), $\langle \delta \rangle$ - средняя ошибка для использованного уравнения.

Минерал	-G, Дж/моль [Robie and Hemingway, 1995]	(6)	(7)	(4)
Кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	8651100	8651100 0.00	8651100 0.00	8585077 0.77
Форстерит Mg_2SiO_4	2053600	2018011 1.75	2042181 0.58	1995225 2.88
Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	5934500	5910013 0.41	5937212 0.05	5859602 1.27
Энстатит MgSiO_3	1458300	1442554 1.09	1451610 0.46	1425774 2.26
Шпинель MgAl_2O_4	2176600	2157808 0.87	2172952 0.17	2151731 1.15
Кианит Al_2SiO_5	2443100	2449448 0.26	2443420 0.01	2438603 0.18
Муллит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6441800	6481247 0.61	6469221 0.42	6459486 0.27
Сапфирин $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$		5182714	5206943	5159785
$\langle \delta \rangle$, %		0.71	0.24	1.25

Система Be-Mg-Al-Si-O

Для оценки энергии Гиббса БИ по реакции



были использованы разложение (7) для оксидных инкрементов плюс значение для BeO из (3):

$$G = -590557 \cdot 2 - 1582381 \cdot 1 - 861039 \cdot 6 - 583422 \cdot 1 = -8513180 \text{ (Дж/моль)}$$

Предполагаемая ошибка оцененной энергии Гиббса БИ около 0.5%. Используемый алгоритм может быть применён для оценки потенциалов БИ произвольных химических составов в системе Be-Mg-Al-Si-O.

Значения потенциалов, использованных при расчётах, приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Значения стандартных энергий Гиббса, использованных в расчётах.

Соединения	-G Дж/моль	Источник
BeO	580300	[Yokokawa, 1988]
MgO	569451	[RobieandHemingway, 1995]
Al ₂ O ₃ (Корунд)	1582280	[RobieandHemingway, 1995]
SiO ₂ (Кварц)	856323	[RobieandHemingway, 1995]
Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ (Берилл)	8500500	[RobieandHemingway, 1995]
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (Кордиерит)	8651100	[RobieandHemingway, 1995]

Литература

- Ерёмин О.В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования//Геохимия, 2014, № 9, с. 859-864.
- Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях// Кристаллография, 2010, том 55, № 4, с. 741–748.
- Robie R.A. and Hemingway B.S. (1995), Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures, U.S.Geol.Surv.Bull., 2113, Government Printing Office, Washington, 461p.
- Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds//Journal of the national chemical laboratory for industry, 1988,Tsukuba Ibaraki 305, Japan, v.83, 27-118.

УДК 549.762.11

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АЛУНИТА ИЗ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА (ЗАБАЙКАЛЬЕ). Еремин О.В.¹, Филенко Р.А.¹, Эпова Е.С.¹, Русаль О.С.¹, Бычинский В.А.²

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, ²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (yeroleg@yandex.ru)

EVALUATION OF STANDARD GIBBS ENERGIES OF THE MINERALS ALUNITE GROUP FROM THE SUPERGENE ZONE OF TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT SHERLOVAYA GORA (TRANSBAIKALIA). Eremin O.V.¹, Filenko R.A.¹, Epova E.S.¹, Rusal' O.S.¹, Buchinskii V.A.²

¹Institute of natural resources, ecology and cryology of SB RAS, Chita, ²A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (yeroleg@yandex.ru)

Abstract. The standard Gibbs energy of formation from the elements for minerals of complex compositions of the alunite group – philipsbornites, segnitites, beudantites, beaverites, and jarosites from the rock dumps of the tin-polymetallic deposit Sherlovaya Gora (Transbaikalia) were calculated on the basis of constituent oxides and crystal water additivity. The obtained characteristics for 41 minerals were included in the PC database "Selector" and can be used in the geochemical calculations with their participation.

Keywords: Sherlovaya Gora, alunite group minerals, constituent oxides, standard Gibbs energy

В зоне окисления олово-полиметаллического месторождения Шерловая Гора (Забайкалье) обнаружено и идентифицировано более сотни гипергенных минералов [Касаткин и др., 2014]. Широкое распространение в компонентах горно-рудного ландшафта характерно для таких токсичных элементов как мышьяк и свинец. Минералы класса гидроксоарсенатов свинца представляют природные концентраторы этих токсичных элементов (Pb и As), ввиду их плохой растворимости в водных растворах [Frost et al., 2011]. Для оценки условий образования и устойчивости минералов этого класса необходимо знать значения их термодинамических характеристик, в частности для изобарно-изотермических условий – величин стандартных энергий Гиббса. В настоящей работе представлены оценки стандартных энергий Гиббса образования из элементов для 41 минерала группы алуниита, отобранных на отвалах оловорудного карьера и для которых определены химические составы (формулы) в работе [Касаткин и др., 2014]. На Рис. 1 представлены минералы группы алуниита Шерловгорского месторождения.



Рис. 1. Минералы сегнитит (слева) и ярозит с отвалов Шерловгорского оловорудного карьера (Фото Р.А.Филенко).

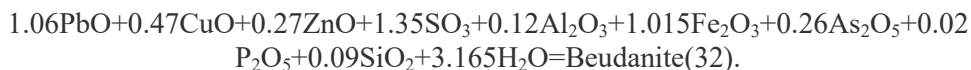
Для расчёта величин потенциалов минералов комплексных составов использовался метод аддитивности по составляющим их оксидам [Еремин и др., 2015]:

$$G(\text{mineral}) = \sum k(i)G(\text{oxide}), \quad (1)$$

где $k(i)$ – коэффициенты в реакции образования минералов из оксидов.

Значения потенциалов оксидов, использованных в расчётах, приведены в таблице 1. Величина свободной энергии для кристаллизационной воды $G(H_2O_{cr}) = -250$ кДж/моль взята из оценок потенциалов минералов классов арсенатов и сульфоарсенатов железа, свинца, цинка и меди [Eremin, 2015; Еремин и др., 2016].

Нумерация формул минералов соответствует данным работы [Касаткин и др., 2014]. Например, реакцию образования бёдантита (32) можно записать в виде:



Характеристики минералов (таблица 2) внесены в базу данных ПК «Селектор» и могут быть использованы в геохимических расчётах.

Таблица 1. Значения стандартных энергий Гиббса оксидов, использованные в аддитивной схеме (1) для расчёта потенциалов минералов группы алунита.

Оксиды	-G, Дж/моль	Источник
K ₂ O	320700	[Yokokawa, 1988]
PbO	188950	-
Al ₂ O ₃	1582280	-
CuO	129500	-
ZnO	318320	-
Fe ₂ O ₃	742099	-
As ₂ O ₅	782400	-
SiO ₂	856322	-
P ₂ O ₅	1371700	[Краткий справочник, 1983]
SO ₃	371170	-
H ₂ O	250000	[Еремин и др., 2016; Eremin, 2015]

Таблица 2. Значения стандартных энергий Гиббса образования из элементов минералов группы алунита, рассчитанных по аддитивной схеме (1). Нумерация минералов (левый столбец таблицы) соответствует данным из работы [Касаткин и др., 2014].

	Формула минерала	-G, Дж/моль
	Филипсборниты	
1	Pb _{0.97} Al _{2.89} Fe _{0.16} As ₂ O _{7.09} (OH) _{6.91}	2117438
2	Pb _{0.99} Al _{2.8} Fe _{0.23} As ₂ O _{7.07} (OH) _{6.93}	2142571
3	Pb _{1.03} Al _{2.69} Fe _{0.35} As ₂ O _{7.18} (OH) _{6.82}	2172202
4	Pb _{0.96} Cu _{0.32} Al _{2.68} Fe _{0.04} As _{1.81} Si _{0.13} S _{0.06} O _{6.65} (OH) _{7.35}	2210113
5	Pb _{1.04} Cu _{0.44} Al _{2.61} As ₂ O _{6.79} (OH) _{7.21}	2143625
6	Pb _{1.05} Cu _{0.23} Zn _{0.18} Al _{2.32} Fe _{0.27} As _{1.64} Si _{0.36} O _{6.33} (OH) _{7.67}	2477801
7	Pb _{1.04} Cu _{0.73} Al _{2.24} As ₂ O _{6.26} (OH) _{7.74}	2218158
8	Pb _{0.94} Al _{2.04} Fe _{1.03} As ₂ O _{7.09} (OH) _{6.91}	2367336
9	Pb _{0.99} Al _{2.02} Fe _{0.97} As ₂ O _{6.95} (OH) _{7.05}	2370438
10	Pb _{1.04} Al _{1.88} Fe _{1.07} As ₂ O _{6.93} (OH) _{7.07}	2408415
11	Pb _{1.01} Al _{1.80} Fe _{1.16} As ₂ O _{6.90} (OH) _{7.10}	2433562
12	Pb _{0.95} Cu _{0.37} Al _{1.73} Fe _{0.94} As _{1.77} Si _{0.03} S _{0.2} O _{6.82} (OH) _{7.18}	2402918
13	Pb _{1.03} Al _{1.68} Fe _{1.27} As ₂ O _{6.91} (OH) _{7.09}	2467412
	Сегнититы	
14	Pb _{1.02} Al _{1.42} Fe _{1.53} As ₂ O _{6.89} (OH) _{7.11}	2543926
15	Pb _{0.93} Cu _{0.38} Zn _{0.21} Al _{0.67} Fe _{1.74} As ₂ O _{6.27} (OH) _{7.73}	2739063
16	Pb _{0.97} Al _{1.22} Fe _{1.82} As _{1.31} Si _{0.62} S _{0.07} O _{6.51} (OH) _{7.49}	2960734
17	Pb _{1.01} Al _{1.23} Fe _{1.82} As _{1.98} Si _{0.02} O _{7.15} (OH) _{6.85}	2611412
18	Pb _{1.00} Al _{1.20} Fe _{1.83} As ₂ O _{7.09} (OH) _{6.91}	2609057

19	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{0.44}\text{Al}_{0.64}\text{Fe}_{1.89}\text{As}_{1.76}\text{S}_{0.24}\text{O}_{6.81}(\text{OH})_{7.19}$	2683636
20	$\text{PbCu}_{0.69}\text{Al}_{0.27}\text{Fe}_{1.95}\text{As}_{1.77}\text{Si}_{0.01}\text{S}_{0.22}\text{O}_{6.25}(\text{OH})_{7.75}$	2774606
21	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{0.52}\text{Al}_{0.46}\text{Fe}_{2.05}\text{As}_{1.83}\text{S}_{0.17}\text{O}_{6.84}(\text{OH})_{7.16}$	2736776
22	$\text{Pb}_{1.03}\text{Cu}_{0.4}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}_{2.13}\text{As}_{1.76}\text{S}_{0.24}\text{O}_{6.81}(\text{OH})_{7.19}$	2747906
23	$\text{Pb}_{1.06}\text{Cu}_{0.35}\text{Zn}_{0.24}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{2.15}\text{As}_{1.4}\text{Si}_{0.29}\text{S}_{0.31}\text{O}_{6.67}(\text{OH})_{7.33}$	2970825
24	$\text{Pb}_{1.04}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.28}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{2.22}\text{As}_{1.5}\text{Si}_{0.3}\text{S}_{0.2}\text{O}_{6.6}(\text{OH})_{7.4}$	3019920
25	$\text{Pb}_{1.02}\text{Al}_{0.41}\text{Fe}_{2.6}\text{As}_{1.56}\text{P}_{0.06}\text{S}_{0.38}\text{O}_{7.45}(\text{OH})_{6.55}$	3570479
26	$\text{Pb}_{1.02}\text{Al}_{0.27}\text{Fe}_{2.7}\text{As}_{1.78}\text{P}_{0.02}\text{S}_{0.2}\text{O}_{7.15}(\text{OH})_{6.85}$	3664660
27	$\text{Pb}_{1.05}\text{Fe}_{2.99}\text{As}_{1.61}\text{Si}_{0.18}\text{S}_{0.21}\text{O}_{7.1}(\text{OH})_{6.9}$	3032251
	Бёдантиты	
28	$\text{Pb}_{0.97}\text{Al}_{0.6}\text{Fe}_{2.37}\text{As}_{1.35}\text{P}_{0.08}\text{S}_{0.57}\text{O}_{7.42}(\text{OH})_{6.58}$	3422494
29	$\text{PbCu}_{0.41}\text{Fe}_{2.57}\text{As}_{1.35}\text{S}_{0.65}\text{O}_{7.15}(\text{OH})_{6.85}$	2821272
30	$\text{Pb}_{1.04}\text{Fe}_3\text{As}_{0.51}\text{S}_{1.49}\text{O}_{8.57}(\text{OH})_{5.43}$	2740961
31	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{0.46}\text{Zn}_{0.33}\text{Al}_{0.21}\text{Fe}_{2.04}\text{As}_{0.56}\text{P}_{0.01}\text{Si}_{0.08}\text{S}_{1.35}\text{O}_{7.7}(\text{OH})_{6.3}$	3347546
32	$\text{Pb}_{1.06}\text{Cu}_{0.47}\text{Zn}_{0.27}\text{Al}_{0.24}\text{Fe}_{2.03}\text{As}_{0.52}\text{P}_{0.04}\text{Si}_{0.09}\text{S}_{1.35}\text{O}_{7.67}(\text{OH})_{6.33}$	3336353
33	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{0.56}\text{Zn}_{0.14}\text{Al}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_{0.61}\text{S}_{1.39}\text{O}_{7.73}(\text{OH})_{6.27}$	2618041
	Бивериты	
34	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{0.55}\text{Zn}_{0.23}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{2.01}\text{As}_{0.47}\text{Si}_{0.1}\text{S}_{1.43}\text{O}_{7.77}(\text{OH})_{6.23}$	2687443
35	$\text{Pb}_{1.03}\text{Cu}_{0.59}\text{Zn}_{0.23}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{1.93}\text{As}_{0.44}\text{P}_{0.03}\text{Si}_{0.07}\text{S}_{1.46}\text{O}_{7.78}(\text{OH})_{6.22}$	3246010
	PbFe-сульфаты	
36	$\text{Pb}_{1.03}\text{Fe}_{2.97}\text{As}_{0.36}\text{S}_{1.64}\text{O}_{8.61}(\text{OH})_{5.39}$	2719936
37	$\text{Pb}_{1.01}\text{Fe}_{2.98}\text{As}_{0.3}\text{S}_{1.7}\text{O}_{8.66}(\text{OH})_{5.34}$	2712416
	Плюмбоярозит	
38	$\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.46}\text{Fe}_{2.94}\text{S}_2\text{O}_{7.77}(\text{OH})_{6.23}$	2703703
	Ярозиты	
39	$\text{K}_{1.02}\text{Fe}_{2.96}\text{S}_2\text{O}_{7.9}(\text{OH})_{6.1}$	2766703
40	$\text{K}_{0.66}\text{Pb}_{0.35}\text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{2.68}\text{As}_{0.26}\text{S}_{1.74}\text{O}_{7.76}(\text{OH})_{6.24}$	2734068
41	$\text{K}_{0.94}\text{Pb}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Fe}_3\text{As}_{0.28}\text{S}_{1.72}\text{O}_{7.88}(\text{OH})_{6.12}$	2797015

Литература

- Еремин О. В., Русаль О. С., Бычинский В. А., Чудненко К. В., Фомичев С. В., Кренев В. А. Расчёт стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидросульфатов алюминия//Журнал неорганической химии. 2015. № 8. С. 1048-1055.
- Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Бычинский В.А. Уравнения для расчёта стандартных энергий Гиббса минералов группы сульфоарсенатов железа/Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Эволюция биосферы и техногенез", VI Всероссийского симпозиума с международным участием "Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий" и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана "Рациональное природопользование", "Современное минералообразование", посвященных 35-летию ИПРЭКСОРАН, 2016. С. 382-385.
- Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы//Шерловая Гора. Минералогический альманах. 2014. Т.19. вып. 2. С.94-137.
- Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е. перераб./Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- Eremin O.V. The Gibbs energy increments for minerals of Pb-jarosite group//Physical Chemistry: An Indian Journal. 2015, 10(3), p. 90-95.
- Frost R.L., Palmer S.J., Spratt H.J., Martens W.N. The molecular structure of the mineral beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ –Implications for arsenic accumulation and removal//Journal of Molecular Structure 988 (2011) 52–58.
- Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds//Journal of the national chemical laboratory for industry, 1988, Tsukuba Ibaraki 305, Japan, v.83, 27-118.

УДК 550.843

ЦИРКОНЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА КРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОГО ВОЗРАСТА. Жаркова Е.В., Кадик А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (zharkova@geokhi.ru)

ZIRCONES. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY IN CRYSTALS OF DIFFERENT AGES. Zharcova E.V., Kadik A.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (zharkova@geokhi.ru)

Abstract. We have carried out the electrochemical determination of the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) in zircons from continental crustal igneous and metamorphic complexes of various ages, in order to estimate the possible evolution of the redox regime of the lithospheric upper mantle with time. fO_2 values recorded in zircons from the oldest tonalities (orthogneisses) of the Omolon Massif in Siberia with an age of 3500 Ma and granitoids of the granite-greenstone association in the middle Pridnestrovie with an age 3000 Ma indicate that the redox conditions of the Precambrian lithospheric mantle were close to the WM buffer. These fO_2 values are generally consistent with the redox state of “dry” low depleted peridotites. The crystals don’t show the oxygen potential as high as the FMQ and FMQ+1 values that are typical of mantle rocks affected by metasomatic alteration. The determination of intrinsic oxygen fugacity in zircons from igneous and metamorphic crystal complexes of various ages shows that these rocks bear evidence of the evolution of redox conditions in the upper mantle, which is related to an increase in oxygen potential after 3000-3500 Ma. However, the fO_2 values of old zircons don’t reach the values typical of mineral equilibrium with a metallic iron phase, which characterized the final stages of upper mantle formation. Therefore, significant increase in oxygen potential of the upper mantle occurred at the earlier stages of Earth formation.

Key words: zircon, intrinsic oxygen fugacity, tonalite, orthogneiss, peridotite, redox state, mantle

Термодинамические и экспериментальные исследования ксенолитов верхней мантии свидетельствуют о весьма широких вариациях летучести кислорода, как под континентальными, так и под океаническими областями [Arculus R.G., Kadik A.A.]. Обнаруженные значения собственной летучести кислорода (intrinsic oxygen fugacity – fO_2) находятся в пределах буферных равновесий фаялит-магнетит-кварц (FMQ) и железо-вюстит (IW). Эволюцию окислительно-восстановительного состояния верхней мантии связывают, главным образом, с плавлением, дегазацией планеты, формированием металлического ядра, а также с погружением литосферных слоев в мантию. Однако наши знания о процессах, которые определяют баланс кислорода в глубинах Земли, во многом остаются весьма ограниченными. Предметом дискуссии является и вопрос об особенностях изменения окислительно-восстановительного состояния мантии в геологическом времени. Предполагается, что первоначальное состояние верхней мантии было более восстановленным, чем современное и близким по значениям fO_2 к равновесию минералов с (Fe, Ni) металлической фазой и химическая дифференциация верхней мантии в дальнейшем характеризуются повышением потенциала кислорода [Arculus R.J.; Kadik A.A.]. Однако нет ясных свидетельств того, носил ли этот процесс постепенный характер, или же он был приурочен к ранним этапам формирования мантии, когда на баланс кислорода могли оказывать влияние такие процессы, как дегазация или крупномасштабное плавление мантии на поздних этапах аккреции Земли.

В данной работе проведены электрохимические определения собственной летучести кислорода кристаллов циркона из различных по возрасту магматических и метаморфических комплексов континентальной коры с целью определения возможной эволюции окислительно-восстановительного режима литосферных слоев верхней мантии во времени. Циркон – ортосиликат циркония, является широко распространенным акцессорным минералом во многих типах изверженных, метаморфических и осадочных пород. По генезису в породе он может быть как продуктом первичной магматической кристаллизации, метаморфизованным образованием, ксенокристом, захваченным расплавом из вмещающих пород, детритовым зерном. Устойчивость циркона к химическому и термальному воздействию, повышенные содержания урана, изоморфно замещающего цирконий, при отсутствии сродства к свинцу, сделали его главным минералом-геохронометром при определении возраста пород U-Pb изотопным методом. Хорошо известна

устойчивость цирконов к различным химическим воздействиям, что и является основанием для их выбора при определении возраста пород. Собственная летучесть кислорода оксидных минералов имеет сложную природу, связанную как с наличием элементов переменной валентности, так и с кислородными дефектами в их структуре. С термодинамической точки зрения fO_2 минералов, определенная с помощью твердых кислородных электрохимических ячеек, должна отражать окислительно-восстановительные условия их первоначального роста [SatoM.], если природные соединения не испытывали вторичных изменений под влиянием последующих геохимических процессов.

Для измерения собственной летучести кислорода были выбраны 14 образцов цирконов из различных пород и районов описание которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Описание образцов цирконов выбранных для исследования. (Коллекция Е.В. Бибиковой) [Бибикова Е.В. и др.]

Образец	Порода	Район отбора	Возраст млн. лет
15148	Гранит	Восточное Забайкалье	130-170
19 а	Биотитовый рапакиви	Бердяшский плутон. Южный Урал	1350
8-365	Гранит	Шароазаринский массив. Восточная Сибирь	340
ОНГ 3	Плаггиогранит	В Онотском блоке Шарыжалгайского выступа плаггиогнейсы и плаггиограниты слагают блоки и пластины площадью до 10^2 км. Присяянье	3400
29950	Габбро	Украинский щит. Орехово- Павлоградская субмеридиональная шовная структура разделяет Приднестровский и Приазовский блоки докембрийских пород.	2650
13-11	Габбро	Нотозерский интрузивный комплекс расположен в краевой части Беломорского подвижного пояса Балтийского щита.	2700
2128	Габбро-диорит	Еленовка. Приазовский блок Украинского щита	2900
С-87-21	Диорит	Река Клыч. Тектоническая зона Главного хребта Большого Кавказа.	320
196	Диорит	Проба была отобрана в районе Тупой Губы озера Ковдозера Беломорского подвижного Пояса Балтийского щита.	2730
650	Диорит	Ямбург. Район Среднего Приднестровья является классическим районом развития пород гранит- зеленокаменной ассоциации.	3000
Чук 10	Тоналит-гнейс	Омолонский массив, расположен на Северо- Востоке Сибири, является одним из древнейших в России.	3500
3/1	Чарнокит	Алданский щит. Образец отобран с среднем течении реки Алдан.	1970
518	Чарнокит	Вичанский массив. Зона сочленения Беломорских и Карельских образований Балтийского щита.	2420
19	Кимберлит.	Трубка Мир. Якутия	350

Измерения fO_2 минералов проводили в высокотемпературной печи на основе двух твердых электролитических ячеек [Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др.]. Определения собственной летучести кислорода цирконов в процессе прямых (повышение температуры) и обратных (понижение температуры) измерений свидетельствует о подчинении линейной зависимости $\log fO_2$ кристаллов от обратной температуры ($10^4/T^\circ K$) в соответствии с зависимостью:

$$\log fO_2 = A + B/T^\circ K \quad (1)$$

Это свидетельствует о достижении равновесия во время опытов и отсутствие побочных реакций, которые могли бы повлиять на определение fO_2 кристаллов. Наиболее типичные побочные реакции связаны с включениями в минералах, к которым в первую очередь относятся флюориты. Значения коэффициентов «А» и «В» линейной зависимости (1) для цирконов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической линейной зависимости $\log fO_2 = A - B/T^\circ K$ и расположение линии относительно буферных равновесий QFI, IW, WM и FMQ.

Образец	A	B	r*	n**	Расположение линии относительно буферов
15148	23,046	45430	0,993	10	При 800°C $\pm 1 \log$ ед. fO_2 IW. При 1100°C $\pm 1,5 \log$ ед. fO_2 FMQ
19 а	20,814	42121	0,996	9	
8-365	16,407	37805	0,991	9	
ОНГ 3	32,494	55912	0,998	8	
29950	26,183	48686	0,974	9	800°C –IW; 1100°C FWQ
13-11	9,358	30775	0,985	8	Практически совпадают с буферной прямой IW
2128	9,546	31274	0,977	9	
C-87-21	12,335	34333	0,975	8	Между буферами IW и WM
196	17,312	38581	0,981	8	
650	12,843	32531	0,989	9	
Чук 10	14,509	35680	0,988	9	Между буферами IW и WM
3/1	14,702	35501	0,991	8	WM $\pm 1 \log$ ед. fO_2
518	18,794	39012	0,967	13	
19	10,994	32230	0,978	8	Ближе к IW

r* - коэффициент корреляции; n** - количество экспериментальных точек.

Цирконы, выбранные для исследования, несут признаки магматического происхождения и сложной петрологической истории тех пород, в которых они присутствуют в качестве аксессуарных минералов. Следует ожидать, что измеренная летучесть кислорода этих кристаллов отражает всю сложность процессов, которые протекали в литосфере в различные геологические времена. В связи с этим интерпретация природы явлений, которые определили значения fO_2 цирконов, встречает много трудностей.

Сравним полученные значения fO_2 цирконов из коровых магматических и метаморфических комплексов различного возраста с летучестью кислорода характерной для пород верхней мантии. Равновесия в полиминеральных системах пород с участием Fe^{2+} - Fe^{3+} указывают на то, что окислительно-восстановительное состояние современной континентальной и океанической литосферы верхней мантии определяется ее широкими вариациями [Arculus R.J.; Ballhaus C.; Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др.]. Максимальные значения летучести кислорода достигают величин fO_2 буферного равновесия FMQ и более высоких, минимальные - на 2-3 порядка ниже буферного равновесия FMQ, однако в среднем они тяготеют к FMQ [Arculus R.J.; Ballhaus C.; Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др.]. Измерения fO_2 астеносферных пород лежат в области на 2-3 log единицы fO_2 ниже FMQ [Arculus R.J.; Ballhaus C.; Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др.]. Перидотиты с высокими значениями fO_2 несут следы метасоматических преобразований и обладают наиболее высокой степенью деплетирования [Ballhaus C.]. Это позволяет связывать эволюцию окислительно-восстановительного состояния с воздействием плавления и флюидов на эти породы.

Значения fO_2 цирконов из древнейших тоналитов (ортогнейсов) Омолонского массива (Сибирь) возраста 3500 млн. лет и из гранитоидовгранит-зеленокаменной ассоциации (Среднее Приднестровье) возраста 3000 млн. лет свидетельствуют о том, что окислительно-восстановительное состояние литосферных слоев верхней мантии в докембрии были близки к буферному равновесию WM. В целом эти значения fO_2 близки к окислительно-восстановительному состоянию «сухих» перидотитов верхней мантии с низкой степенью

деплетирования. Кристаллы не несут признаков исключительного повышения потенциала кислорода до значений FMQ, FMQ+1, которые устанавливаются для мантийных пород, подвергнутых метасоматическому преобразованию.

Измерения собственной летучести кислорода цирконов из магматических и метаморфических комплексов коры различного возраста свидетельствуют о том, что коровое вещество несет некоторые признаки эволюции окислительно-восстановительного режима верхней мантии во времени, связанное с повышением потенциала кислорода в более поздние времена, чем 3000-3500 млн. лет. Вместе с тем, значения fO_2 древних цирконов далеки от окислительно-восстановительных условий равновесия минералов с металлической фазой железа, которые, по-видимому, были характерны для заключительных стадий формирования верхних слоев мантии. Это позволяет предполагать, что главная стадия повышения потенциала кислорода в верхних слоях мантии происходит на ранних этапах формирования Земли.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-05-20110г.

Литература.

- Arculus R.G. 1985. Oxidation status of the mantle: past and present. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*. V. 13. P. 75-95.
- Ballhaus C. 1993. Redox state of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contribs. Mineral. And Petrol.* V. 114. P. 331-348.
- Kadik A.A. 1997. Evolution of Earth's redox state during up-welling of carbon-bearing mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 100. P. 157-166.
- Sato M. 1971. Electrochemical measurements and control of oxygen fugacity and the other gaseous fugacities with solid electrolyte systems. In: G.C. Ulmer (Editor), *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer, Berlin-Heidelberg-New York. P. 43-99.
- Бибикова и др. 1982. Исследование вариаций изотопного состава кислорода аксессуарных цирконов. *Докл. АН СССР*. Т. 264. № 3. С. 698-702.
- Кадик А.А., Жаркова Е.В., и др. 1988. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия). *Геохимия*. № 6. С. 783-793.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОЛОВА В ВОДЯНОМ ПАРЕ ПРИ 400°C. Закиров И.В.¹, Суворова В.А.¹, Осадчий В.О.^{1,2}

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (lera@iem.ac.ru)

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLUBILITY OF TIN IN H₂O VAPOR AT 400C.

Zakirov I.V.¹, Suvorova V.A.¹, Osadchii V.O.^{1,2}

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (lera@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of SnO₂ in supercritical water vapor was studied at 400C and 250-290 bar by autoclave method with an *in-situ* sampling of vapor.

Keywords: tin; water vapor; solubility; cassiterite

Поведение олова в гидротермальных процессах контролируется растворимостью касситерита (Migdisov, Williams-Jones, 2005). В бедных хлором растворах олово обычно находится в форме Sn(OH)₂ или Sn(OH)₄, как в плотных растворах, так и в водяном паре, Термодинамика этих комплексов в плотных растворах известна (Cigala, 2012), в то время как термодинамика этих частиц в малоплотной фазе неизвестна. В предыдущем сообщении мы привели данные по экспериментально определенной растворимости SnO₂ в водяном паре в системе SnO₂-H₂O при 330-360°C и давлении насыщенного пара (Zakirovetal., 2016). В данной работе мы приводим результаты исследования растворимости SnO₂ при 400°C и давлении 250-290 бар.

В опытах использовалась дистиллированная вода и кристаллический оксид олова SnO₂ производства Сигма-Алдрич.

Эксперименты проводились в титановом (BT8) автоклаве (120 см³) с внутренней ампулой (13 см³) для пробоотбора паровой фазы *insitu* (Zakirovetal., 2007; Akinfiev, Zotov, 2016). Температура контролировалась термопарой S-типа, давление – датчиком давления D100. Точность измерения составляла ± 0.3 МПа и 2К, соответственно. Количество SnO₂ в загрузке превышало его растворимость в плотной фазе на два порядка при температуре опыта.

После нагрева установки в течение суток и выдержки при заданной температуре в течение 2-3 суток (которых было достаточно для установления равновесия) внутренняя ампула открывалась на 5 минут и заполнялась паровой фазой. После этого ампула закрывалась и автоклав закаливался в холодной воде. Впоследствии ампула промывалась 5 раз известным количеством царской водки. Эти растворы были разбавлены в 5 раз и проанализированы методом ИСП-МС.

Полученная растворимость касситерита при 400°C показана на Рис. 1.

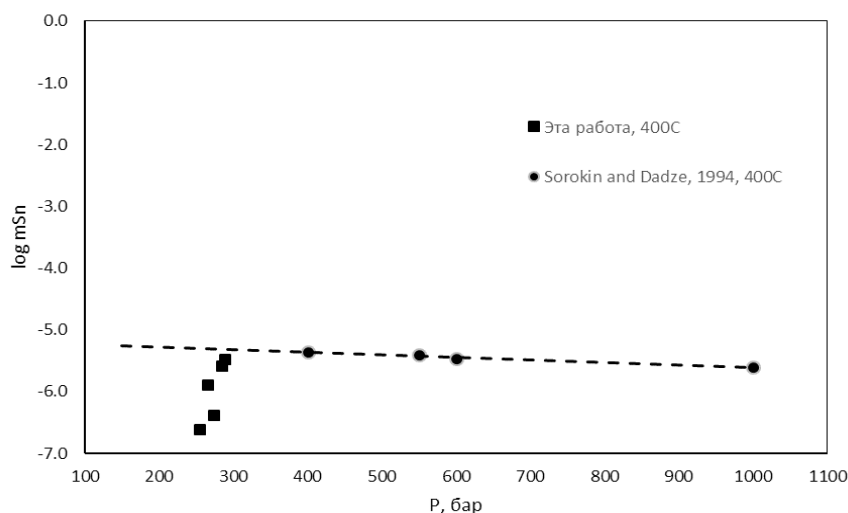


Рис. 1. Растворимость SnO₂ в воде при 400°C.

Результаты совпадают с данными Сорокина и Дадзе (1994), изучавшими растворимость касситерита в надкритическом флюиде при 400°C, что указывает на работоспособность применяемой нами методики эксперимента.

Авторы благодарны Я.В. Бычковой за проведение ИСП-МС анализов и А.В. Зотову за его рекомендации по проведению опытов.

Литература

- Akinfiyev N.N., Zotov A.V. (2016) Solubility of chlorargyrite ($\text{AgCl}(\text{cr./l.})$) in water: New experimental data and a predictive model valid for a wide range of temperatures (273–873K) and water densities ($0.01\text{--}1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). *Geochim Cosmochim Acta* 178:178–194.
- Cigala R.M., Crea F., De Stefano C., Lando G., Milea D., and Sammartano S. 2012. The inorganic speciation of tin(II) in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87:1–20.
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. (2005) An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350 °C. Implications for tin ore formation. *Chem Geol* 217:29–40.
- Sorokin V.I., Dadze T.P. (1994) Solubility and complex formation in the systems $\text{Hg-H}_2\text{O}$, $\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Fluids in the Crust*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 57–93
- Zakirov I.V., Suvorova V.A., Osadchii V.O. (2016) An experimental study of solubility of tin in H_2O vapor. *Experiment in GeoSciences* Vol. 22: P. 50–51.
- Zakirov I.V., Sretenskaja N.G., Aranovich L.Y., Volchenkova V.A. (2007) Solubility of NaCl in CO_2 at high pressure and temperature: First experimental measurements. *GeochimCosmochimActa* 71:4251–4255.

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЕСТЕРИТА ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). Столярова Т.А.², Баранов А.В.^{1,2}, Осадчий Е.Г.²

¹Геологический ф-т, МГУ, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDART ENTHALPY FORMATION OF KESTERITE ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). Stolyarova T.A.², Baranov A.V.^{1,2}, Osadchii E.G.²

¹Faculty of Geology of MSU, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

Abstract. Standard enthalpy of formation of kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) have been calculated from calorimetric determination of enthalpies of reaction for its formation from synthetic sulfides: $2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. As a result, using literature data for the binary sulfides were obtained the standard enthalpy of kesterite formation from the elements $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = -(468.48 \pm 2.28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: standard enthalpy of kesterite, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, calorimetric method

Кестерит ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) - минерал из группы станнина (МГС), сульфостаннат Cu и Zn. Цинковый аналог феррокестерита. Встречается в гидротермальных кварцево-сульфидных жилах на оловорудных месторождениях. Открыт А.И.Киселевым в месторождении Кестер, Арга-Ыннах-Хайский гранитный массив. Находится в кварцево-сульфидном прожилке, секущем грейзенизированный аляскит, а также в жиле сложенной светло-зеленым амблигонитом (Киселев, 1998).

Кестерит и его синтетические аналоги используются в качестве функциональных материалов. Прежде всего, в качестве перспективных материалов для солнечных батарей (Delbos, 2012; Persson, 2010).

В литературе, в последнее время появились публикации где стандартная энтальпия образования кестерита была рассчитана из первых принципов (ab-initio), однако данные различаются в два-три раза (Jackson, 2104; Hall, 1978). Эффективность геохимических и прикладных исследований тормозится практически полным отсутствием термодинамических свойств МГС, особенно, полученных экспериментально методами классической термохимии.

В нашей работе стандартная энтальпия образования кестерита была определена экспериментально калориметрическим методом с помощью вакуумно-блочного калориметра, разработанного в ИЭМ РАН и предназначенного для прямого определения теплоты реакции, проходящей в калориметрическом сосуде (Васильев, Соболева 1962; Флейшер, Столярова, 1978).

Ввиду невозможности синтеза кестерита из элементов (избыточное давление паров серы приводит к разрушению ампулы из кварцевого стекла), изучались реакции его образования из простых сульфидов (CuS , ZnS , SnS), стандартные энтальпии образования которых известны из литературного источника (Медведев и др., 1966)

Энтальпия образования кестерита определялась из реакции:



Пробные измерения по синтезу в калориметрической бомбе показали, что кестерит образуется при быстром (примерно $250 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) нагреве до температуры 1053 К. Активная фаза опыта (нагрев калориметрической бомбы) происходил в течение 8-10 минут. Исходные сульфиды были взяты в таком количестве, чтобы получилось 1.5 -2 грамма кестерита. Ошибка взвешивания составила не более 0,0001 грамма.

Время нагрева (8 мин) и общее время проведения опыта (42 мин) во всех опытах было одинаковым. Точность определения теплового значения калориметра составляла 0.05%. Повторный нагрев не давал дополнительного теплового эффекта, что подтверждает полноту прохождения реакции за время первого нагревания. Рентгенофазовый анализ продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них только тетрагонального кестерита (PDF#260575).

Параметры опытов и полученные результаты энтальпий реакции (R1) приведены в таблице 1. Средняя погрешность рассчитывалась на уровне значимости 95% (Налимов В.В., 1960).

Таблица 1. Энтальпия образования кестерита из сульфидов, реакция (R1).

Номер опыта	Навеска, г	$\Delta R + \sigma$, Ом*	Количество тепла, выделившееся в опыте, Дж			$-\Delta_{(R1)}H_{298.15}^0$, кДж·моль ⁻¹
			общее	На нагревателе	В реакции	
1	1.2000	11.7109	62617.0	62473.7	143.3	52.47
2	1.2000	11.6789	62442.2	62306.7	135.5	49.60
3	1.2000	11.6580	62334.2	62190.7	143.5	52.53
4	1.5006	13.3584	70599.2	70429.5	169.6	49.66
Среднее						51.06 ± 1.43

Примечание: (*) $\Delta R + \sigma$ - изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опытах 1–2 – тепловое значение калориметра $W = (5346.9 \pm 2)$ Дж Ом⁻¹, 3–4 $W = (5285.4 \pm 2)$ Дж Ом⁻¹

В результате для реакции (R1) получено: $\Delta_{(R1)}H_{298.15} = -(51.06 \pm 1.43)$ кДж·моль⁻¹

Стандартная энтальпия образования кестерита из элементов согласно реакции (R1) определена следующим образом:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = \sum \Delta_f H_{298.15}^0(\text{сульфидов}) + \Delta_{(R1)} H_{298.15}^0 \quad (1)$$

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования бинарных сульфидов.

Соединения	$-\Delta_f H_{298.15}^0$ кДж·моль ⁻¹	Источник
CuS (ковеллин)	53.136	Медведев и др., 1966
SnS (герценбергит)	110.168 ± 4.602	Медведев и др., 1966
ZnS (сфалерит)	205.434 ± 2.510	Медведев А.и др., 1966

Подставив в (1) значения стандартных энтальпий исходных сульфидов (таблица 2), получим следующее значение энтальпии образования кестерита из элементов:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = -(468.48 \pm 2.28) \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00700а.

Литература

- Васильев Я.В., Соболева М.С. Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов // Журн. фнз. хим. – 1962. – Т. 36. – С. 907-909.
- Киселев А.И. [Серебро-цинксодержащий станный из месторождения Арга-Ыннах-Хайской \ Aрга-Үннах-Хаискаа интрузии в бассейне р. Яна]. - Мат. по геол. и пол.иск. Северо-Востока СССР, 1948, 3, 113. (впервые описан кестерит). Название кестерит было предложено в 1956 г. В.Н. Соболевой \ Pekov, 1998, 113.
- Медведев В. А. и др. Термические константы веществ // Спр./Под ред. Глушко ВП, Медведева ВА, Бергмана ГА и др. – 1966. – №. 7.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: «НАУКА», 1960, 354с.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измерительная техника. – 1978. – №. 2. – 60 С.
- Delbos S. Kesterite thin films for photovoltaics: a review // EPJ Photovoltaics. – 2012. – Т.3. – С. 35004.
- Jackson A. J., Walsh A. Ab initio thermodynamic model of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Т. 2. – №. 21. – С. 7829-7836.
- Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals // The Canadian Mineralogist. – 1978. – Т. 16. – №. 2. – С. 131-137.
- Persson C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 107. – №. 5. – С. 053710.

УДК 536.631

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСУЛЬФИДА ПЛАТИНЫ. Тестов Д.С.¹, Тюрин А.В.², Полотнянко Н.А.¹, Хорошилов А.В.², Чареев Д.А.³, Гавричев К.С.²

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, ²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, ³Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (polot.nat@gmail.com)

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CRYSTALLINE PLATINUM DISULFIDE. Testov D.S.¹, Tyurin A.V.², Polotnyanko N.A.¹, Khoroshilov A.V.², Chareev D.A.³, Gavrichiev K.S.²

¹Dubna University, Dubna, ²Institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow, ³Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (polot.nat@gmail.com)

Abstract. From the noble metals platinum and its compounds are of particular interest to theoretical and physical chemical studies due to the unique properties and practical application in various fields, for example, in the instrument engineering and chemical industry. This work is devoted to study of the thermodynamic properties of the synthesized sample PtS₂ (cr.) based on new calorimetric studies determined low- and high-temperature isobaric heat capacity.

Keyword: heat capacity, thermodynamic properties, platinum disulfide

В рамках комплексных исследований термодинамических свойств соединений, входящих в систему S–Pt, в широком интервале температур изучены термодинамические свойства кристаллического дисульфида платины.

Образец PtS₂ (к) синтезирован в кварцевом сосуде из простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, при 1123.15 К с одним промежуточным перетиранием. Полученный черный порошок с размером зерен до 0.1 мм исследован методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре BRUKER (CuK_{α1}-излучение, графитовый монохроматор). Для образца была получена рентгенограмма, по результатам рентгенофазового анализа образец PtS₂ не содержит других фаз. Отсутствие примесей было также подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа.

Теплоемкость PtS₂ измерена с помощью калориметрической низкотемпературной адиабатической установки БКТ – 3, сконструированной и изготовленной в АОЗТ “Термис”. Измерения выполнены в автоматическом режиме с помощью системы, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных. Образец загружался в тонкостенный титановый цилиндрический контейнер с внутренним объемом 1 см³. Герметизация контейнера выполнялась в специальной камере в атмосфере гелия при давлении ≈ 0.3 бар. Температура калориметра измерялась железо-родиевым термометром сопротивления. Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в [Малышев].

Масса образца равнялась 0.41056 г. Молекулярная масса, рассчитанная с использованием атомных масс [<http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>], составила 259.212 г/моль.

Для расчета стандартных термодинамических функций в широком интервале температур были проведены анализ и обработка экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости. Эта задача выполнена с использованием сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [Иориш].

Обработка экспериментальных данных проводилась в два этапа:

- 1) экстраполяция теплоемкости к 0 К;
- 2) сглаживание экспериментальных данных с учетом особенностей зависимости $C_p(T)$.

На основании данных по измерению изобарной теплоемкости PtS₂(к) в интервале 5 – 345 К получены стандартные термодинамические функции, при 298.15 К рассчитаны $C_p^\circ = 66.18 \pm 0.13$ Дж/(моль·К), $S^\circ = 74.51 \pm 0.15$ Дж/(моль·К), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 11.78 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T = 35.00 \pm 0.07$ Дж/(моль·К).

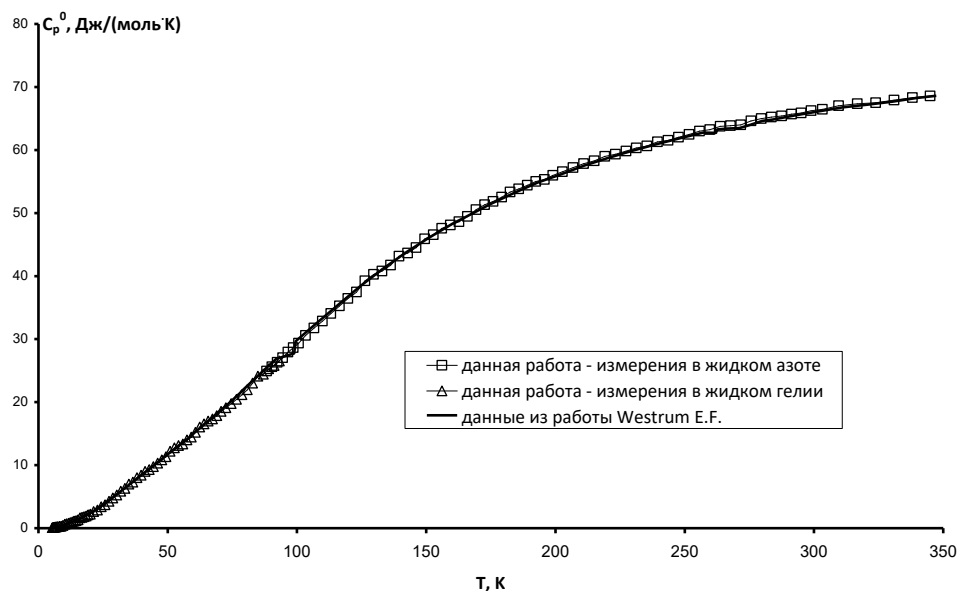


Рис. 1. Низкотемпературная теплоемкость PtS_2 .

С помощью синхронного термического анализатора с платиновой печью STA 449 F1 Jupiter® определено, что в диапазоне 345 – 875 К исследуемый образец PtS_2 устойчив и не претерпел фазовых превращений (Рис. 2).

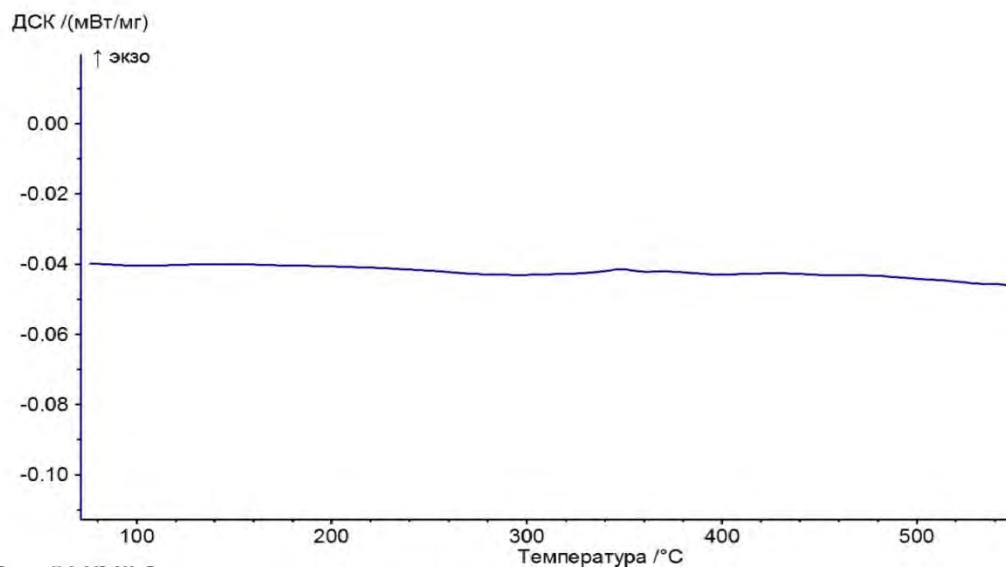


Рис. 2. Измерения теплового потока образца PtS_2 .

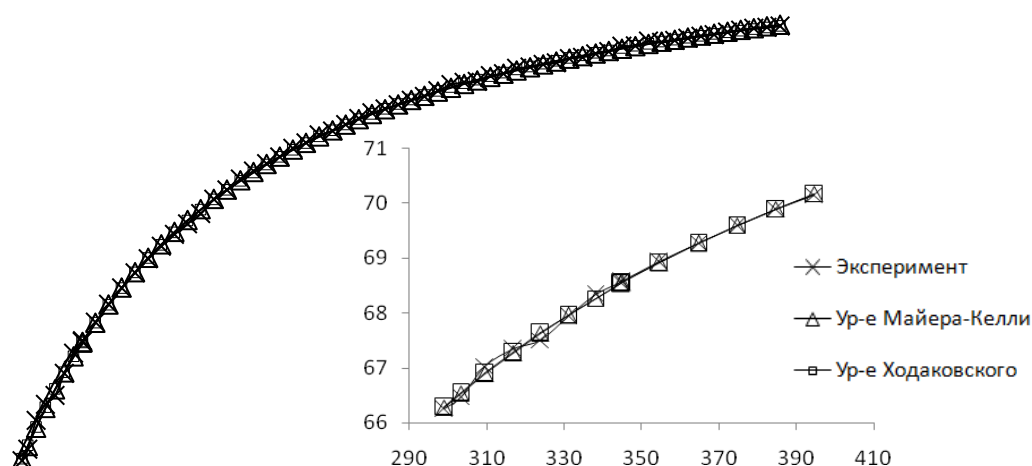
Результаты высокотемпературного измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии в 54 точках приведены на рис. 3.

Результаты экспериментального определения изобарной теплоемкости кристаллических веществ при температурах выше 298.15 К можно представлять с помощью аппроксимации эмпирическими или полуэмпирическими уравнениями [Ходаковский]. В настоящей работе были рассчитаны коэффициенты уравнений нелинейной регрессии Майера-Келли (1) и Ходаковского (2) для теплоемкости кристаллического дисульфида платины (рис. 3), проведена оценка адекватности полученных моделей:

$$C_p^0 = 74.98 + 8.53 \cdot 10^{-4} \cdot T - 8.00 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (1)$$

$$C_p^0 = 78.92 - 3Rn(36.55 \cdot T^{-1} + 39.20 \cdot T^{-2} + 1.11 \cdot 10^6 \cdot T^{-3}) - 1.16 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (2)$$

Ср, Дж/(моль·К)



Т, К

Рис. 3. Высокотемпературная теплоемкость $\text{PtS}_2(\text{к})$.

С помощью численного интегрирования при соответствующей температуре рассчитаны значения термодинамических функций для $\text{PtS}_2(\text{к})$: $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ и $\Phi^\circ(T)' = -[G^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})]/T$ для интервала до 875 К. Интерполяция полученных зависимостей (1) и (2) приводит к величинам $C_p^\circ(\text{PtS}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 66.23 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ для уравнения Майера-Келли (1) и $66.24 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ для уравнения Ходаковского (2). Рассчитанные значения хорошо согласуются с литературными данными [Westrum] и величиной $66.18 \pm 0.33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, полученной сплайн-аппроксимацией [Иориш] на основании наших исследований методом адиабатической калориметрии в интервале от 5 до 345 К. Полученные в работе данные можно в дальнейшем использовать для построения фазовой диаграммы S-Pt.

Литература

- Иориш В.С., Толмач П.И. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна. // Ж. физич. химии, 1986, Т. 60, № 10, С. 2583 - 2587.
- Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195–197.
- <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>.
- Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов. ВестникОНЗРАН. Т. 4. NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG. 2012.
- Westrum E.F., Jr., Carlson H.G. Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Some Palladium and Platinum Group Chalcogenides. II. Dichalcogenides; PtS_2 , PtTe_2 , and PdTe_2 . // J. of Chemical Physics. 1961. V. 35. №5. pp. 1670–1676.

УДК 550.42

ИЗУЧЕНИЕ СЛЕДОВ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЯДЕР ГАЛАКТИЧЕСКИХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В ОЛИВИНАХ ПАЛЛАСИТОВ ТРЕКОВЫМ МЕТОДОМ. Алексеев В.А.¹, Багуля А.В.², Волков А.Е.², Гончарова Л.А.², Горбунов С.А.², Калинина Г.В.¹, Коновалова Н.С.², Окатьева Н.М.², Павлова Т.А.¹, Полухина Н.Г.², Старков Н.И.², Тан Найнг Со², Чернявский М.М.², Щедрина Т.В.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва (AVAL37@mail.ru, poluhina@sci.lebedev.ru)

THE STUDY OF THE SUPERHEAVY NUCLEI OF GALACTIC COSMIC RAYS IN THE OLIVINE CRYSTALS FROM THE PALLASITES BY THE TRACK METHOD. Alexeev V.A.¹, Bagulya A.V.², Volkov A.E.², Goncharova L.A.², Gorbunov S.A.², Kalinina G.V.¹, Konovalova N.S.², Okateva N.M.², Pavlova T.A.¹, Polukhina N.G.², Starkov N.I.², Than Naing Soe², Chernyavsky M.M.², Shchedrina T.V.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru, poluhina@sci.lebedev.ru)

Abstract. The possibility and results of the search for the tracks of the heavy and superheavy nuclei of galactic cosmic rays (GCR) in olivine from Marjalahti and Eagle Station pallasites by the track method are considered. The method of the study is based on the registration and measuring the dynamic and geometric parameters of tracks – the chemically etched traces of braking GCR nuclei before their stoppage in olivine with using the modern universal measuring complex of PAVICOM. To date, one of the most essential results of the experiment is the obtained charge spectrum of GCR nuclei within the range of $Z > 40$, based on about 11.6 thousand processed tracks. Three tracks were identified to be produced by nuclei with charges $113 < Z < 129$. Such nuclei may be part of the Island of Stability of transfermium elements.

Keywords: superheavy nuclei, tracks, galactic cosmic rays, olivine, pallasites

Введение

Исследования, направленные на изучение распространенности тяжелых и сверхтяжелых химических элементов (заряд ядра $Z > 26$) в составе галактических космических лучей (ГКЛ), играют особую роль в развитии междисциплинарных направлений ядерной физики, астрофизики и физики космических лучей. Вопрос о величине заряда наиболее тяжелого ядра природного происхождения тесно связан с гипотезой о существовании «острова стабильности» трансурановых элементов, а также с астрофизическими моделями, описывающими экстремальные состояния вещества во Вселенной.

Природные детекторы ГКЛ

В середине 60-х годов прошлого века был предложен метод изучения потоков и спектров тяжелых и сверхтяжелых ядер в космических лучах с помощью природных детекторов - железокаменных метеоритов класса палласитов, которые представляют собой пористую матрицу из никелистого железа с включениями кристаллов оливина [Fleischer et al., 1967]. Одним из неоспоримых преимуществ этих природных детекторов является длительность экспозиции - метеориты находятся в космическом пространстве десятки и сотни миллионов лет. За это время они подвергаются облучению первичными космическими лучами, в том числе тяжелыми и сверхтяжелыми ядрами. Облучение сопровождается образованием в кристаллах оливина треков - радиационно-стимулированных стабильных изменений структуры этих кристаллов, позволяющих идентифицировать заряд ядер, сформировавших эти треки.

Оливины из метеоритов обладают способностью сохранять треки ГКЛ сотни миллионов лет. Как показали эксперименты, при низких температурах в космическом пространстве треки в оливине могут сохраняться в течение $T \gg 10^{10}$ лет [Fleischer et al., 1967]. Такая устойчивость оливинов позволяет также сохраняться трекам и при относительно высокой температуре 110 ± 1 °C в процессе травления в кипящем растворе травителя в течение нескольких десятков часов при изучении треков (Рис. 1).

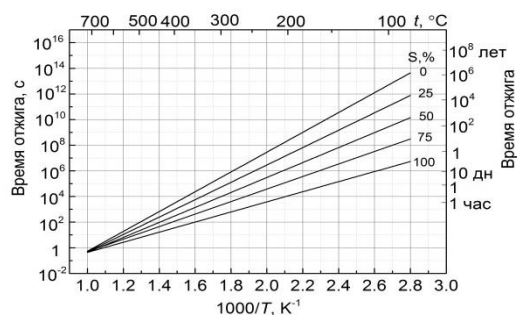


Рис. 1. Сохранность треков (S, %) при отжиге в оливине палласита Eagle Station. [По данным Goswami et al., 1984]

В России исследования оливинов из палласитов с целью поиска в них следов тяжелых ядер были инициированы в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ) [Флеров и др., 1975]. Исследования показали, что, по сравнению с другими экспериментами по поиску тяжелых и сверхтяжелых ядер в космических лучах, использование метеоритов позволяет весьма существенно увеличить эффективность поиска и идентификации ядер с $Z > 24$.

Проект ОЛИМПИА

В настоящее время поиск треков ГКЛ в оливинах проводится в рамках эксперимента ОЛИМПИА (ОЛИвины из Метеоритов - Поиск тяжелых И сверхтяжелых Ядер) [Ginzburg и др., 2005; Полухина, Старков, 2013]. В исследованиях, проводимых группой сотрудников ФИАН и ГЕОХИ РАН [Alexeev et al., 2016], анализируются треки в кристаллах оливина из палласитов Marjalahti и Eagle Station.

Методика исследования основана на регистрации и измерении динамических и геометрических параметров треков – химически травимых участков следов торможения ядер ГКЛ перед их остановкой в кристаллах оливина. С этой целью для просмотра образцов метеоритного оливина используется современный универсальный измерительный комплекс ПАВИКОМ. Этот комплекс позволяет в автоматическом режиме решать проблемы распознавания треков частиц, определения их геометрических параметров и сшивки следов при переходе из слоя в слой протравленного оливина. Геометрические параметры треков зависят от заряда частицы, след которой изучается: чем выше у частицы заряд, тем длиннее будет ее трек. Однако, как правило, метеоритные кристаллы оливина небольшие, всего несколько миллиметров, длина трека тяжелого ядра чаще всего гораздо больше, поэтому оценку заряда ядра выполняют с учетом дополнительной информации о скорости травления разных участков трека.

Прямая зависимость геометрических параметров и скорости травления треков от заряда частицы позволяет провести его идентификацию. Травимая длина треков характеризует участок пути торможения заряженной частицы, на протяжении которого вокруг траектории движения частицы формируется эффективно травимая зона радиационных микронарушений кристаллической решетки. В рамках подхода, разработанного авторами проекта ОЛИМПИА, в качестве второй основной характеристики протравленных треков, используемой для идентификации заряда ядер, привлекается скорость травления треков в длину. Величина скорости травления различных участков треков не остается постоянной, что позволяет определять заряды частиц с использованием калибровочных данных о соотношении между скоростью травления треков при разных величинах остаточного пробега ядер и зарядом этих ядер.

В процессе исследований было установлено, что полностью протравленные треки-каналы, образовавшиеся при прохождении высокоэнергичных тяжелых ядер, имеют ярко выраженную форму "шприца" и состоят из двух основных частей – конусообразной и цилиндрической. Величина скорости травления на разных участках трека изменяется существенным образом, возрастая в среднем в 5 раз при переходе от конусообразной зоны трека к его основной цилиндрической части. Если за величину остаточной длины пробега RR принять длину пути торможения ядра с зарядом Z от точки траектории движения с энергией E_i до его полной остановки, то зависимость скорости травления треков в длину (V_{TR}) от заряда Z и остаточной длины пробега ядер RR может быть представлена как в двумерном (отдельные кривые зависимости V от RR для каждого ядра), так и в трехмерном виде (в виде поверхности, указывающей зависимость V и RR от Z). Разработанная методика оценки величины заряда основана на проведении двумерной интерполяции поверхности $Z(RR, V_{TR})$, построенной по экспериментально измеренным значениям величин скорости травления V_{TR} и остаточной длины пробега ядер RR для травимых треков.

При травлении треков в очередном слое производится процедура его совмещения или сшивки с предыдущим слоем. Для этого используются реперные координатные метки и прослеживаемые на глубину кристалла, превышающую толщину данного среза, длиннопробежные треки ядер ГКЛ. Полная длина таких треков суммируется после проведения нескольких этапов «травления-

измерения-среза-полировки». Для совмещения таких треков, представляющих собой разные участки одного и того же трека, требуется построение точной схемы ориентации всех исследуемых треков в объеме кристалла, что может быть выполнено только на основе измеренных для каждого из них координат (X,Y,Z) и углов наклона относительно плоскости поверхности травления. Эти данные получаются с помощью специальной программы измерений, проводимых на измерительном комплексе ПАВИКОМ. Сопоставление величин скорости травления длиннопробежных треков, измеренных на первом этапе травления, со значениями скорости травления тех же треков относительно новой поверхности второго этапа позволяет получать наиболее точные результаты по идентификации зарядов ядер.

Поэтапно проводимые последовательные операции «шлифовка–травление–просмотр/регистрация» треков в сочетании с удалением изученных слоев травимой поверхности позволяют проводить: а) наблюдение и фиксацию пространственной ориентации треков в объеме каждого кристалла; б) фиксацию момента окончания травления трека в точке остановки ядра; в) определение величины скорости травления V_{TR} на разных участках выявленных и поэтапно прослеживаемых треков; г) использование практически полного объема исследуемых кристаллов.

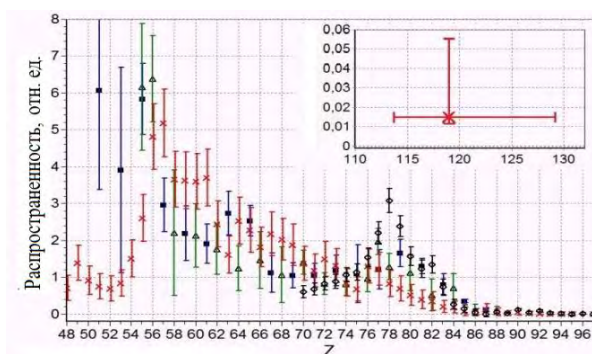


Рис. 2. Относительная распространенность тяжелых ядер ГЛК, зарегистрированных в эксперименте ОЛИМПИА (кресты), в сравнении с результатами других экспериментов: HEAO-3 (квадраты) [Binns et al., 1989], ARIEL-6 (треугольники) [O'Sullivan et al., 1988] и UHCRE (круги) [Donnelly et al., 2012].

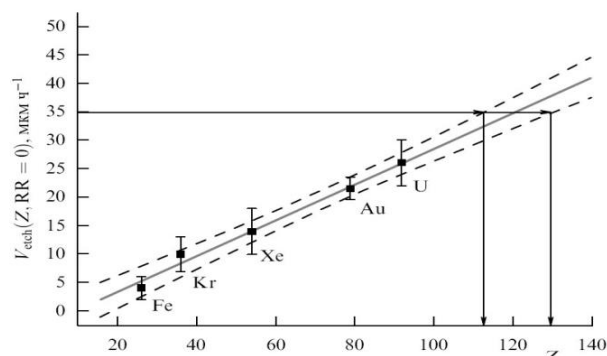


Рис. 3. Результат оценки заряда одного из трёх ультратяжелых ядер на основе регрессионного анализа: на уровне достоверности 95% заряд ядра, оставившего трек, имеющий скорость травления вблизи точки остановки 35 мкм ч⁻¹, равен $Z = 119(+10, -6)$. Сплошная линия – описание экспериментальных точек прямой, штриховыми линиями показан коридор ошибок на уровне достоверности 95%. Вертикальные линии выделяют возможный интервал заряда на уровне достоверности 95%.

Результаты исследований

Общий объем статистических данных, полученных в 442 кристаллах метеоритного оливина (264 кристалла из метеорита Marjalahti и 178 кристаллов из метеорита Eagle Station) составил 11642 трека ядер с $Z > 20$. На основе полученных экспериментальных данных был построен график относительной распространенности $A(Z)$ ядер с $Z \geq 48$ (данные нормированы по содержанию ядер железа $A(26\text{Fe}) = 10^6$), представленный на Рис. 2 в сравнении с результатами крупнейших спутниковых экспериментов по регистрации тяжелых ядер. Сопоставление данных демонстрирует хорошее согласие в пределах ошибок измерений.

Если учесть, что экспериментально измеренная максимальная величина скорости травления треков для ядер урана в оливине перед их остановкой равна $V_{etch,U} = 26 \pm 1$ мкм/час, то становится ясно, что заряды этих ядер существенно превышают заряд урана. Так как в этой области зарядов значения функции $(Z - V_{etch} - L)$ неизвестны, то для предварительной оценки заряда была произведена экстраполяция этой зависимости из области известных калибровочных ядер в область трансформиевых ядер.

В эксперименте ОЛИМПИА были обнаружены три сверхдлинных трека, длина которых составила более 500 мкм, а скорость травления V_{etch} превысила 35 мкм/час (Рис. 3). В результате в первом приближении была получена оценка границ зарядов трех зарегистрированных ультратяжелых ядер галактических космических лучей, лежащих в интервале $105 < Z < 130$. Выполненный регрессионный анализ (Alexandrov et al., 2013) позволил уточнить оценку заряда одного из этих ядер, оказавшегося равным 119^{+10}_{-6} с вероятностью 95%.

Заключение

Сверхтяжелые ядра, обнаруженные в кристаллах оливина из метеоритов, чтобы достичь Солнечной системы и образовать треки в метеоритах, должны существовать достаточно долго: среднее время их жизни должно, как минимум, быть равно времени их распространения от источника до пояса астероидов Солнечной системы, из которого на Землю прилетает подавляющее большинство метеоритов. При оценке времени жизни сверхтяжелых ядер учитывалось, что 1) ядра, формирующие треки в кристаллах оливина на глубине 5–10 см от доатмосферной поверхности метеороида, имеют “на входе” энергию несколько ГэВ/нуклон; 2) вспышки сверхновых в нашей галактике могут происходить на расстоянии ~1–8 килопарсек от Солнечной системы. Поскольку известно, что вспышки сверхновых в нашей Галактике происходит примерно раз в 30 лет, можно заключить, что исследуемые метеориты подвергались облучению потоком ядер ГКЛ, генерируемых при вспышках порядка 10 миллионов сверхновых. Таким образом, ориентировочная оценка минимального значения времени жизни сверхтяжелых ядер ГКЛ ($Z > 100$) составляет около 3000 лет. Полученные данные согласуются с теоретическим представлением о существовании “острова стабильности” для природных долгоживущих трансфермиевых ядер.

Работа частично поддержана Программой № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Полухина Н.Г., Старков Н.И. 2013. Поиск сверхтяжелых элементов в галактических космических лучах // Письма в ЖЭТФ. Т. 97. Вып. 12. С. 811–824.
- Флеров Г.Н., Отгонсурен О., Перелыгин В.П. 1975. Поиск следов тяжёлых и сверхтяжёлых элементов в метеоритах // Изв. АН СССР. Т. 39. № 2. С. 388–391.
- Alexandrov A.B., Bagulya A.V., Vladimirov M.S., et al. 2013. Detecting galactic cosmic ray transuranium nuclei in olivine crystals from meteorites // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. V. 77, No. 11. P. 1343–1346.
- Alexeev V., Bagulya A., Chernyavsky M., Gippius A., et al. 2016. Charge spectrum of heavy and superheavy components of galactic cosmic rays: Results of the OLIMPIYA experiment // Astrophys. J., 829:120 (18pp), doi:10.3847/0004-637X/829/2/120.
- Binns W. R., Garrard T. L., Gibner P. S., et al. 1989. Abundances of Ultraheavy Elements in the Cosmic Radiation – Results from HEAO 3 // Astrophys. J. V. 346. P. 997–1009.
- Donnelly J., Thompson A., O’Sullivan D., et al. 2012. Actinide and ultra-heavy abundances in the local galactic cosmic rays: an analysis of the results from the LDEF ultra-heavy cosmic-ray experiment // Astrophys. J. V. 747. P. 1–14.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., et al. 1967. Tracks of Heavy Primary Cosmic Rays in Meteorites // J. Geophys. Res. V. 72(1). P. 355–366.
- Ginzburg V.L., Polukhina N.G., Feinberg E.L., et al. 2005. Problems and Horizons of the Search for Tracks of Heavy and Superheavy Nuclei in Olivine Crystals from Meteorites (OLIMPIYA project) // Dokl. Physics. V. 50. P. 283–285
- Goswami J.N., Jha R., Lal D. 1984. Quantitative treatment of annealing of charged particle tracks in common minerals // Earth and Planetary Science Letters. V. 71. P. 120–128.
- O’Sullivan D., Thompson A., Domingo C., et al. 1988. The outlook for ultra heavy cosmic ray studies with plastic track detectors // Nuclear Tracks Radiat. Meas. V. 15. P. 673–676.

УДК 550.42

АБЛЯЦИЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПО ТРЕКОВЫМ ДАННЫМ. Алексеев В.А., Калинина Г.В., Павлова Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

ABLATION OF THE ORDINARY CHONDRITES BY THE TRACK DATA. Alexeev V.A., Kalinina G.V., Pavlova T.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. Distribution of the ablation values of H- and L-chondrites was studied with using of the new track research results in the Laboratory of cosmochemistry. The obtained data showed that the meteorites with low found weight had the higher degree of ablation. This effect is more clearly shown for the H-chondrites. Such difference may be due to the difference of the parent body orbits of these chemical meteorite groups.

Keywords: tracks, cosmic rays, chondrites, ablation

Введение

При движении в атмосфере с космической скоростью метеороиды могут потерять значительную часть своей массы в результате абляции, под которой обычно понимается унос массы за счет плавления наружного слоя и последовательного сдувания жидкой пленки набегающим потоком воздуха, а также испарение и удаление вещества в виде паров. Сведения об абляции могут оказаться полезными при изучении радиационной истории метеоритов, а также временных и пространственных вариаций космического излучения.

Для оценки величины абляции могут быть привлечены данные о содержании и глубинном распределении в метеорите космогенных стабильных и радиоактивных изотопов. Эти данные позволяют оценить доатмосферный радиус метеорита и, таким образом, рассчитать величину абляции (A , %) по формуле:

$$A = (1 - r^3/R^3) \times 100, \quad (1)$$

где r – эквивалентный радиус метеорита с выпавшей массой m . При этом следует, конечно, иметь в виду, что собранная масса не всегда соответствует выпавшей, особенно для метеоритов-находок. Отдельные фрагменты метеорита после его разрушения в атмосфере могут быть не найдены. В этом случае величина абляции, рассчитанная по формуле (1), будет соответствовать верхнему предельному значению.

Возможность привлечения данных о распределении космогенных изотопов Ne для оценки величины абляции метеоритов была подробно рассмотрена в работе [Алексеев, 2003]. Однако этому методу присущи некоторые ограничения, обусловленные изменением вида глубинной зависимости отношения $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ при высоком экранировании в метеоритах с доатмосферным радиусом $R \geq 60$ см. Этот факт приводит к неопределенности в оценке величины абляции метеоритов с высокой доатмосферной массой, когда средняя величина отношения $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ в метеорите составляет менее ~ 1.08 [Алексеев, 2003].

Для определения абляции часто привлекается также трековый метод [Fleischer et al., 1967; Cantelaube et al., 1969; Bagolia et al., 1977; Bhandari et al., 1980]. В метеоритных минералах (оливин, пироксен и др.) от тяжелых ядер галактических космических лучей образуются треки, плотность которых (ρ , см⁻²) зависит как от продолжительности облучения (радиационного возраста t , млн. лет), так и от глубины залегания (d , см) исследуемого образца в доатмосферном теле метеорита. Сильная глубинная зависимость скорости образования треков (ρ/t) позволяет более точно оценивать степень экранирования образца, чем в случае привлечения для этой цели космогенных изотопов. Так, например, в теле хондритного состава с доатмосферным радиусом $R = 100$ см величина ρ/t уменьшается более чем на три порядка величины в интервале глубин от 1 до 20 см от поверхности [Bhattacharya et al., 1973], тогда как, например, изменение величины отношения скоростей образования космогенных изотопов $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}_c$, также привлекаемой для оценки степени экранирования, в рассматриваемом примере составляет всего лишь около 20%. Скорость образования треков определяется главным образом глубиной залегания образца и в существенно меньшей степени – радиусом метеорита. Так, величина ρ/t на глубине 5 см от поверхности в метеорите с $R = 20$ см отличается всего лишь на 5% от скорости образования на той же глубине в метеорите с $R = 50$ см [Gupta, Lal, 1978].

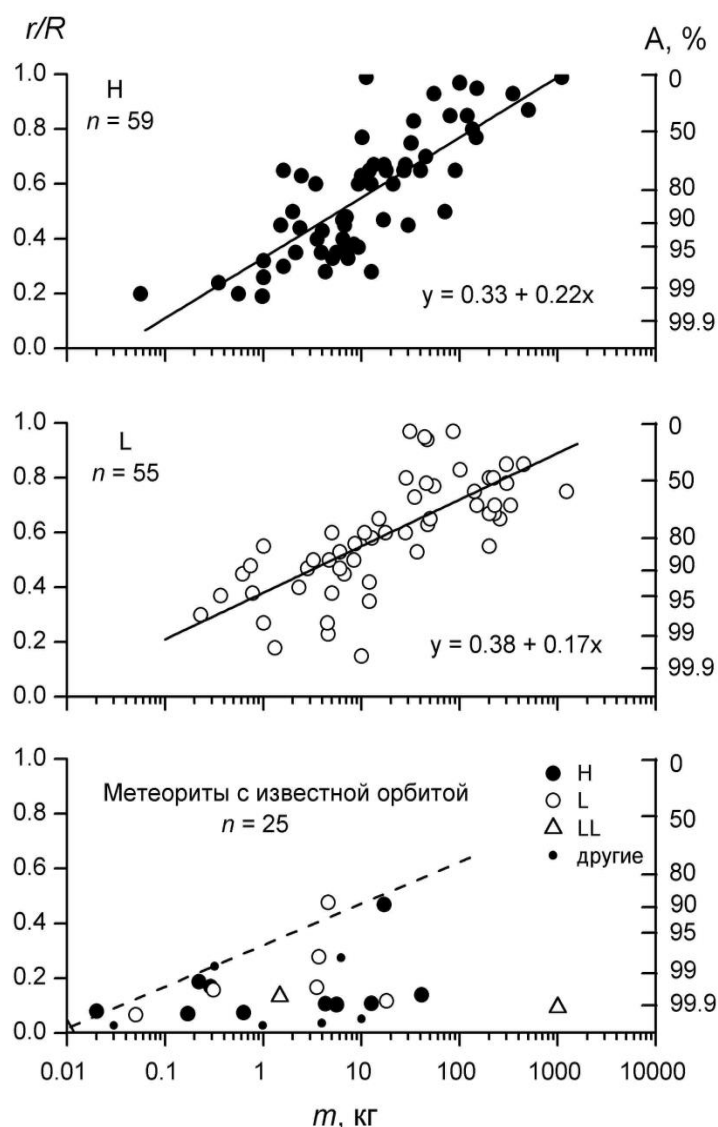


Рис. 1. Зависимость отношения r/R от найденной массы (m , кг) Н- и L-хондритов и метеоритов с известными параметрами орбиты. Прямые и соответствующие уравнения относятся к линиям регрессии. A – величина абляции; n – число метеоритов. Пунктиром показана тенденция роста r/R с увеличением m .

исследованного образца, восстанавливался доатмосферный размер метеорита и оценивалась степень его абляции.

Таблица 1. Параметры линий регрессии для зависимости $r/R = a + b \lg m$.

Хондриты	n	a	b	Ссылка
H	59	0.33 ± 0.03	0.22 ± 0.03	1
	25	0.41 ± 0.05	0.15 ± 0.04	2
	84	0.35 ± 0.03	0.20 ± 0.02	3
L	55	0.38 ± 0.04	0.17 ± 0.02	1
	23	0.50 ± 0.04	0.09 ± 0.04	2
	78	0.43 ± 0.03	0.14 ± 0.02	3

Примечания: 1- наши данные; 2 - по данным [Bhandari et al., 1980]; 3 – все данные; n – число метеоритов.

Трековый метод для определения абляции впервые использовали [Fleischer et al., 1967] при изучении образцов 30 метеоритов. В дальнейшем с помощью этого метода исследованы многие метеориты. С высокой точностью (до 1-2 см) определены доатмосферные размеры метеорита Saint-Severin LL6 [Cantelaube et al., 1969], детально исследованы метеориты с инструментально зарегистрированным падением – Pribram, Lost City, Innisfree, Peekskill. Обстоятельные трековые данные для ~160 метеоритов разных типов приведены в работе [Bhandari et al., 1980]. Трековый метод был успешно применен при изучении радиационной истории метеорита Dhajala H3.8, выпавшего в виде метеоритного дождя [Bagolia et al., 1977]. Определение плотности треков более чем в 250 фрагментах этого метеорита, включивших в себя более 70% выпавшей массы, в сочетании с данными о радиационном возрасте метеорита позволило с высокой точностью найти доатмосферный радиус метеорита (38 ± 2 см) и величину абляции ($86.7 \pm 2.1\%$). Во многих из этих работ детально исследовалось глубинное распределение плотностей треков в найденных фрагментах метеорита, определялась степень экранирования каждого

На основе информации о глубинной зависимости скорости образования треков была разработана номограмма [Алексеев, 2004], позволяющая по величине найденной массы и измеренной средней скорости образования треков оценить абляцию метеорита.

В данной работе на основе полученных ранее данных и с привлечением новых результатов измерений, выполненных в Лаборатории космохимии, даны результаты анализа распределений r/R и, соответственно,

значений абляции 114 Н- и L-хондритов. Проведено сопоставление с результатами анализа, выполненного по данным [Bhandari et al., 1980]. Приведены также данные для 25 метеоритов с известными параметрами орбит [Meier M.M., 2016].

Таблица 2. Распределение (в %) Н- и L-хондритов по величине отношения r/R .

Хондриты	n	$r/R < 0.5$	$r/R \geq 0.5$	Ссылка
Н	59	46 ± 9	54 ± 10	1
	25	40 ± 13	60 ± 16	2
	84	44 ± 7	56 ± 8	3
L	55	31 ± 8	69 ± 11	1
	23	26 ± 11	74 ± 18	2
	78	29 ± 6	71 ± 10	3

Примечания – см. таблица 1.

уравнении регрессии для Н-хондритов значительно выше, чем для L-хондритов (для всех данных 0.20 ± 0.02 и 0.14 ± 0.02 , соответственно). Аналогичная тенденция роста величины r/R с увеличением найденной массы наблюдается также для метеоритов разных химических классов с известными параметрами орбиты и независимо рассчитанными значениями абляции (Рис. 1).

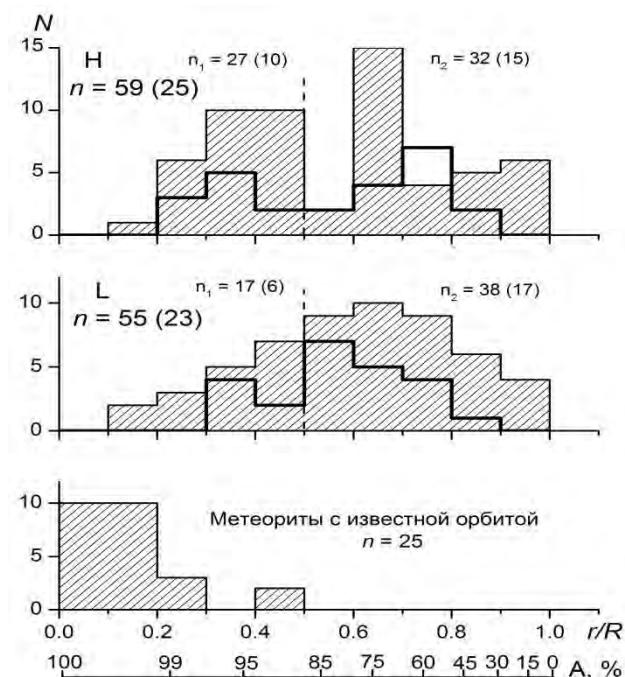


Рис. 2. Распределение отношений r/R и соответствующих значений абляции A для Н- и L-хондритов и метеоритов с известными параметрами орбиты. n – Число метеоритов; n_1 и n_2 – количество метеоритов с величиной отношения $r/R < 0.5$ и $r/R \geq 0.5$ соответственно; граница раздела отмечена пунктиром. Числа в скобках и распределения, показанные жирными линиями, получены по данным [Bhandari et al., 1980].

абляции, чем L-хондритам. Найденный эффект подтверждается результатами анализа трековых данных, полученных [Bhandari et al., 1980], для обыкновенных хондритов. Такое различие может быть обусловлено различием орбит родительских тел метеоритов этих химических групп. Найдена специфика распределений величины абляции 25 метеоритов с известными параметрами орбит.

Результаты исследований

Результаты анализа полученных данных показаны на Рис. 1 и 2 и в Таблицах 1 и 2. На Рис. 1 в полулогарифмическом масштабе видна линейная зависимость r/R от $\lg m$. При этом характерно, что параметры уравнения линии регрессии ($y = a + bx$), описывающей эту зависимость для наших данных, в пределах $\sim(1-1.5)\sigma$ совпадают с таковыми, найденными по данным [Bhandari et al., 1980] (таблица 1). При анализе проявилась существенная особенность: величина параметра b в

Различие Н- и L-хондритов наглядно видно при сопоставлении распределений r/R (Рис. 2 и таблица 2). Доля Н-хондритов с $r/R < 0.5$ составила $(44 \pm 7)\%$, тогда как для L-хондритов эта величина существенно меньше: $(29 \pm 6)\%$.

Отметим, что для метеоритов с известными параметрами орбит основная доля (80%) претерпела абляцию более 99%, тогда как по трековым данным как согласно нашим расчётам, так и по данным [Bhandari et al., 1980], такую абляцию ($>99\%$) претерпели менее 2% метеоритов. Такое различие может быть обусловлено завышением величины доатмосферной массы метеорита при её оценке по данным наблюдений, полученных при прохождении метеороида в земной атмосфере.

Выводы

С привлечением новых трековых данных, полученных в Лаборатории космохимии, изучено распределение величины отношения r/R и, соответственно, абляции Н- и L-хондритов. Полученные данные свидетельствуют о значимой зависимости r/R и, соответственно, величины абляции от найденной массы метеорита. При этом Н-хондритам малой массы (менее ~ 10 кг) свойственна более высокая степень

Литература

- Алексеев В.А. 2003. Абляция метеоритов по данным о распределении космогенных изотопов неона // Астрон. вестник. Т. 37. № 3. С. 229–239.
- Алексеев В.А. 2004. Абляция метеоритов по данным о плотности треков космических лучей // Астрон. вестник. Т. 38. № 3. С. 225-234.
- Bagolia C., Doshi N., Gupta S.K. et al. 1977. The Dhajala meteorite shower: Atmospheric fragmentation and ablation based on cosmic ray track studies // Nucl. Track Detection. V. 1. P. 83-92.
- Bhandari N., Lal D., Rajan R.S. et al. 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: Preatmospheric and postatmospheric depth profiles // J. Geophys. Res. V. 78. No. 34. P. 8356-8363.
- Cantelaube Y., Pellas P., Nordemann D., Tobalem J. 1969. Reconstitution de la meteorite Saint-Severin dans l'espace // Meteorite Research / Ed. Millman P.M. Dordrecht-Holland: D.Reidel Publ. Co., P. 705-713.
- 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. P. 331-353
- Gupta S.K., Lal D. 1978. On estimation of mass ablation of meteorites based on studies of cosmic ray tracks // Nuclear Tack Detect. V. 2 No. 1. P. 37-49.
- Meier M.M. 2016. <http://www.meteoriteorbits.info>

УДК 523.2, 551.7.03

**ПОСТРОЕНИЕ ХРОНОЛОГИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ.
Баренбаум А.А.**

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, (azary@mail.ru)

CREATING A CHRONOLOGICAL TIME SCALE FOR SOLAR SYSTEM. Barenbaum A.A.

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (azary@mail.ru)

Abstract. Substantiates the applicability of modern geochronological table developed for the Earth in form chronological time scale for the Solar system. The main stages of creation the unified chronological scale for all planets of the Solar system are discussed.

Keywords: geochronological table, galactic model of geological cyclicity, Galactocentric paradigm

Введение. Современную геологию невозможно представить без геохронологической таблицы, которая соотносит крупные геологические события прошлого Земли к шкале абсолютного времени. Такая же задача сегодня актуальна и для других планет Солнечной системы, а также их спутников, комет и астероидов.

Цель настоящей статьи показать, что геохронологическая шкала, построенная по данным для Земли, применима также к другим объектам Солнечной системы. Этот принципиальный вывод обосновывается на основе анализа истории разработки геохронологической таблицы, относящейся к междисциплинарной области знания – на стыке геологических и астрономических наук. Создание этой таблицы и ее теоретическое обоснование включали ряд стадий, краткому рассмотрению которых посвящена данная работа.

Стадии разработки геохронологической таблицы. Эмпирической основой данной таблицы является таблица стратиграфическая. Первая стратиграфическая таблица, как отражение естественных этапов геологической истории Земли, была официально утверждена в геологии в 1900 г. На основе обобщения данных по вымираниям живых организмов в фанерозое, геологи эмпирически установили и отразили в этой таблице факт существования планетарных геологических циклов – стратонов. Дальнейшие исследования показали, что основные геологические события в истории Земли происходили на границах стратонов разного ранга.

За истекшие сто лет стратиграфическая таблица постоянно корректировалась и уточнялась [Жамойда, 2013]. В настоящее время в ней наряду с фанерозоем выделены еще 2 самостоятельные части: докембрийская и четвертичная. Каждая из частей характеризуется своим диапазоном возраста пород и ведущим методом расчленения. Стратоны фанерозоя выявлены биостратиграфическим методом. Подразделения докембрия установлены на основе тектономагматической цикличности, а для четвертичного периода ведущим является климатостратиграфический метод.

Все эти усовершенствования стали возможны, начиная с 1950-х годов, когда в геологии нашли применение изотопные методы измерения абсолютного возраста пород и метеоритов. Использование этих методов позволило естественным образом преобразовать стратиграфическую шкалу в шкалу геохронологическую. Это резко повысило детальность изучения геологической истории Земли, а также открыло возможность измерить длительность трех главных геологических циклов, составивших 20-40 млн. лет, 200-300 млн. лет и 1 млрд. лет.

Гипотеза галактического года. Поиски причин указанной цикличности быстро привели геологов к идее связи геологических циклов с движением Солнца в Галактике. Эмпирическим основанием этой идеи послужила близость геологического цикла продолжительностью 200-300 млн. лет периоду орбитального движения Солнца в Галактике по расчетам П.П.Паренаго [1952]. Эта идея, получившая название гипотезы «галактического года», первоначально эмпирически разрабатывалась геологами. Позднее к ее теоретическому обоснованию подключились астрономы и физики, предложившие свои модели. В качестве причин геологических циклов такие модели, в частности, допускали колебания Солнца относительно галактической плоскости и его попадание в спиральные рукава Галактики.

Однако из-за несовершенства астрономических моделей и недостаточного знания спиральной конструкции Галактики, теоретически объяснить происхождение геологических циклов не удалось. В результате многие геологи перестали рассматривать процессы в Галактике в качестве ведущего фактора геологической цикличности в развитии Земли [Баренбаум, 2008].

Галактоцентрическая парадигма. Ситуация радикально изменилась к началу 2000-х годов после того, как к объяснению геологических циклов автор привлек астрофизическое явление струйного истечения газопылевого вещества из центра спиральных галактик. С учетом данного явления были построены адекватные физические модели нашей Галактики и ее спирального строения, что позволило разработать галактическую модель геологической цикличности, которая резко повысила предсказательную силу теоретических расчетов [Баренбаум, 2002].

Эти модели, а также созданная автором космогоническая концепция «Открытой Солнечной системы» [Баренбаум, 1992] явились основой при разработке более общей системы представлений – галактоцентрической парадигмы [Баренбаум, 2010]. Она вскрыла теснейшую связь процессов на Земле и в Солнечной системе с космическими явлениями в Галактике. В настоящее время данная парадигма хорошо зарекомендовала себя при решении широкого круга проблем космогонии, геологии и сравнительной планетологии.

Галактическая модель геологической цикличности. В отличие от гипотезы галактического года эта модель связывает геологические циклы не с движением Солнца в Галактике, а с тем, что в процессе этого движения Солнце пересекает струйные потоки и галактические рукава. Именно тогда Земля и другие планеты подвергаются мощным космическим воздействиям.

В этой модели орбита Солнца представляет собой эллипс с эксцентриситетом 0.36 и большой полуосью 10.17 кпк, который медленно поворачивается в галактической плоскости в направлении движения Солнца с угловой скоростью $3.14 \cdot 10^{-9}$ лет⁻¹. Сидерический и аномалистический периоды обращения Солнца вокруг центра Галактики соответственно составляют $T_\phi = 223$ млн лет и $T_R = 250$ млн лет. В апогалактии орбиты Солнце удаляется от центра Галактики на расстояние $R_{\max} = 13.8$ кпк, а в перигалактии приближается к нему на расстояние $R_{\min} = 6.4$ кпк. Одновременно Солнце совершает вертикальные колебания относительно галактической плоскости с периодом ~ 50 млн лет и амплитудой 10 пк.

Двигаясь по такой орбите, Солнце эпизодически на время $\sim 2 \div 5$ млн лет пересекает спиральные рукава и струйные потоки Галактики, и тогда Земля и другие планеты подвергаются интенсивным бомбардировкам галактическими кометами, которые являются главной причиной геологических циклов. Вычисленные времена падений комет сопоставлены на Рис. 1 с границами периодов и отделов геохронологической шкалы фанерозоя. Модель позволила с точностью, не уступающей изотопным методам, вычислить времена границ стратонов фанерозоя, а также объяснить принцип построения самой стратиграфической таблицы.

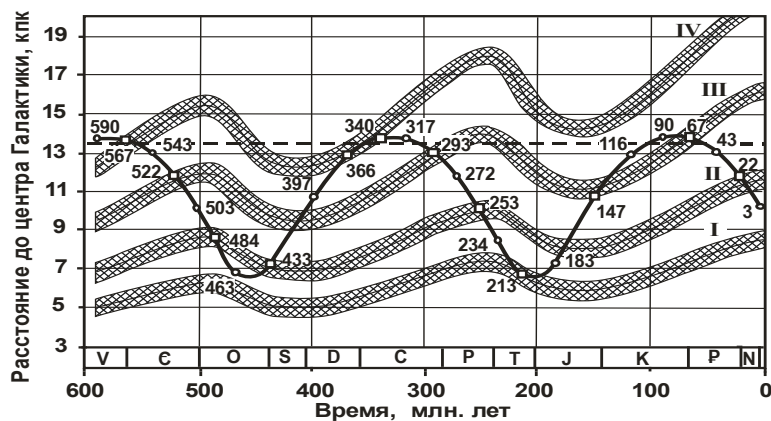


Рис. 1. Удаление Солнца от центра Галактики и ее 4-х спиральных рукавов. Римские цифры – номера рукавов; сплошная кривая – орбита Солнца; кружки и квадраты на орбите – моменты попадания Солнца в струйные потоки и зоны звездообразования рукавов соответственно; пунктирная линия – радиус коротации

Номенклатура стратонов определяется количеством, энергией и типом падавших на Землю галактических комет в эпохи нахождения Солнца в струйных потоках и галактических рукавах. При этом границы отделов шкалы отвечают временам нахождения Солнца в струйных потоках, границы периодов шкалы – в зонах звездообразования рукавов, а границы кайнозойской, палеозойской, мезозойской эр – в таких же зонах, но на удалении радиуса коротации от центра Галактики, равном 13.5 кпк (см. Рис. 1).

Геохронологическая шкала докембрия. Если пренебречь возможными изменениями орбиты Солнца вследствие эволюции Галактики и взаимодействия Солнца с другими звездами, то при значении параметров $T_R = 250$ млн лет и $T_\phi = 222.22$ млн лет галактическая модель применима не только для фанерозоя, но и для докембрия [Баренбаум, 2015]. В этом случае модель позволяет уточнить времена самых крупных в геологической истории нашей планеты кульминаций процессов тектономагматизма и рудообразования, происходивших ~ 3.6 , ~ 2.6 и ~ 1.6 млрд лет

назад. Два последних события определяют в геохронологии докембрия границы архея и протерозоя. Вместе с тем стратиграфическая граница катархея возрастом ~ 3.6 млрд лет из-за скудности геологических данных не получила пока геохронологической привязки.

В этой связи обращаем внимание на тот факт, что при постоянстве параметров орбиты Солнца кульминации тектономагматических процессов, как и события на границе венда и кембрия 0.57 млрд лет назад (начало фанерозоя), происходят в одном и том же галактическом рукаве (рукав IV на Рис. 1). Причем в том месте (на радиусе коротации Галактики), где процессы звездообразования в рукаве отличаются наиболее высокой интенсивностью [Марочник, Сучков, 1984].

Другое следствие модели состоит в том, что все 4 экстраординарные события в геологической истории Земли строго повторяются с периодом 1 млрд лет, который в точности отвечает 4 полным оборотам Солнца вокруг центра Галактики и 4.5 оборотам Галактики вокруг собственной оси. Данное обстоятельство позволяет более точно указать возраст нижних границ катархея, архея и протерозоя, который может быть принят равным 3.57, 2.57 и 1.57 млрд лет соответственно.

На Рис. 2 в проекции на галактическую плоскость показано положение Солнца относительно спиральных рукавов Галактики в настоящее время и в эпохи главных событий в истории Земли.

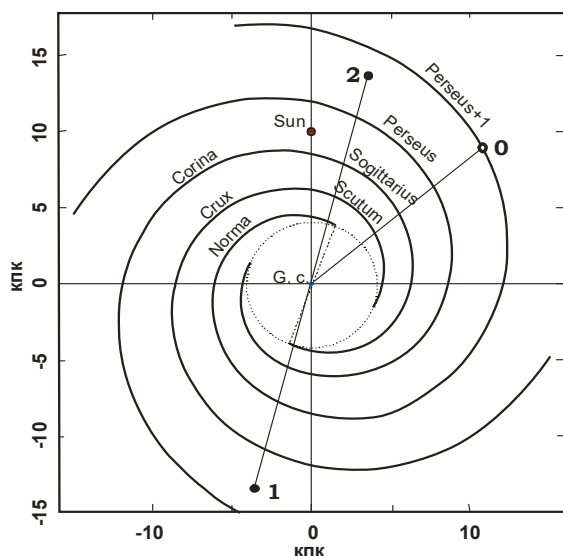


Рис. 2. Спиральные рукава Галактики в проекции на галактическую плоскость по [Vallee, 2002]. G.c. – центр Галактики. Рукав Perseus+1 соответствует рукаву IV на рис. 1. На чертеж нанесены: современное положение Солнца – точка «Sun», точка «O» – область в рукаве Perseus+1, где происходили главные геологические события в истории Земли; точка «1» – положение на галактической плоскости этой точки при пересечении Солнцем рукава Perseus+1 в моменты времени 0.57, 2.57 и 4.57 млрд лет назад; точка «2» – в моменты времени 1.57 и 3.57 млрд лет назад

«Догеологическое» время. Так называют самый ранний период в развитии Земли (ранее ~ 3.8 млрд лет), не имеющий надежных геологических свидетельств. Поэтому о процессах, происходивших в то время на Земле и в Солнечной системе, судят по составу вещества и возрасту метеоритов.

Измерения возраста наиболее старых включений в метеоритах дают значение 4.5682 ± 0.0006 млрд лет [Wikipedia], которое считают временем образования Солнечной системы.

Вместе с тем имеется группа железных метеоритов, изотопный возраст которых на 0.9–2 млрд лет старше [Соботович, 1974]. Этому факту, однако, не придают значения как противоречащему существующим представлениям. По этим представлениям, основанным на гипотезе Канта-Лапласа (XVIII век), Солнце, планеты, их спутники, астероиды и кометы образовались из вещества первичной газопылевой туманности 4.57 млрд лет назад. При этом допускается, что Солнечная система в эпоху образования и позже не испытывала сколь угодно существенных воздействий Галактики.

В действительности это не так. Вследствие попадания Солнца в спиральные рукава и струйные потоки Галактики, процесс формирования планет носил циклический характер. На основе данных метеоритики, сравнительной планетологии, геологии и физики Земли показано [Баренбаум, 2010], что событие 4.57 млрд лет назад было не первым, а вторым главным циклом планетообразования в Солнечной системе. Солнце и

планеты, судя по возрасту железных метеоритов, возникли как минимум на 2 млрд лет раньше. Не исключено даже, что еще раньше. Оба эти ключевые для Солнечной системы события произошли в точке «O» рукава Perseus+1 на Рис. 2.

Второй главный цикл планетообразования был вызван разрушением планеты Фазтон. В космогонической концепции «Открытой Солнечной системы» показано [Баренбаум, 1992], что на момент гибели Фазтон представлял собой планету массой 14.7 масс современной Земли, которая была стратифицирована на систему силикатных мантийных оболочек и имела твердое FeNi ядро. Исходя из состава и частоты выпадений на Землю метеоритов всех классов и групп [Додд, 1986], рассматриваемых продуктами столкновений галактических комет с породами разных оболочек Фазтона, от современной Земли он отличался большей железистостью мантийных силикатов,

преобладанием внутренней мантийной оболочки над внешними и меньшими размерами металлического ядра.

Фрагментация Фэтона привела к образованию из его обломков пояса астероидных тел, ставших объектами интенсивных столкновений с галактическими кометами. Столкновения сопровождались образованием больших количеств газа и пыли, формировавших с внешней стороны пояса астероидов газопылевой диск, в котором происходил рост газовых оболочек планет-гигантов, а также приводили к выбросу из кольца крупных астероидных тел. Эти тела поступали в межпланетное космическое пространство, откуда за времена $\sim 10^8$ лет вычерпывались планетами. Их падениями и объясняются кульминации на Земле тектономагматических процессов 3.57, 2.57 и 1.57 млрд. лет назад.

Вопросы вторичного образования планет обсуждаются в книгах [Баренбаум, 2002, 2010]. Там же обоснована возможность привлечения галактической модели к построению хронологической шкалы «догеологического» времени Солнечной системы на основе анализа последовательного образования регулярных спутников планет-гигантов.

Закключение. Современная геохронологическая шкала, построенная по данным геологи для Земли, вполне применима к Солнечной системе. К такому выводу автора приводит анализ истории создания и теоретического осмысления этой шкалы, включавшей следующие этапы:

- Построение на основе обобщения геологических фактов стратиграфических таблиц фанерозоя и докембрия (конец XIX века).
- Преобразование стратиграфических таблиц в геохронологические с использованием изотопных методов измерения возраста пород. Выявление в истории Земли геологических циклов разного ранга и определение их длительности (середина XX века).
- Возникновение и обоснование гипотезы галактического года, связывающей длительность геологических циклов с орбитальным движением Солнца в Галактике (вторая половина XX века).
- Открытие явления струйного истечения газопылевого вещества из центра спиральных галактик. Разработка галактоцентрической парадигмы, космогонической концепции «Открытой Солнечной системы» и галактической модели геологической цикличности, позволивших теоретически рассчитать времена границ стратонов разного ранга шкалы фанерозоя (1990–2010 гг.).
- Обоснование применимости галактической модели геологической цикличности для объяснения тектономагматических циклов в докембрии, включая «догеологический» период (2015 г.)

Литература

- Баренбаум А.А. Происхождение астероидов и метеоритов (новая космогоническая концепция). // Концептуальные основы геологии. СПб: Изд-во СПбГИ. 1992. С. 9–27. (Записки СПб Горного института. Т. 134).
- Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. М.: ГЕОС. 2002. 393 с.
- Баренбаум А.А. Концепция «галактического года» в геологии: история становления и современное состояние проблемы. // Общие и региональные проблемы тектоники и геодинамики. Материалы XLI Тектонического совещания. Т.1. Москва: ГЕОС. 2008. С. 51–55.
- Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
- Баренбаум А.А. Положение Солнца в Галактике в эпоху разрушения Фэтона. // Материалы XVI межд. конф.: Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. М.: ИГЕМ РАН, 2015. С. 39–42.
- Додд Р.Т. Метеориты. Петрология и геохимия. М.: Мир. 1986. 384 с.
- Жамойда А.И. Общая стратиграфическая шкала, принятая в СССР – России. Её значение, назначение и совершенствование. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2013. 24 с.
- Марочник Л.С., Сучков А.А. Галактика. М.: Наука, 1984. 392 с.
- Паренаго П.П. О гравитационном потенциале Галактики. // Астрон. журнал, Ч.1, 1950. Т.27. Вып.6. С.329-340 и Ч.II. 1952. Т.29. Вып.3. С.245-287.
- Соботович Э.В. Изотопная космохимия. М.: Атомиздат, 1974. 208 с.
- Vallee J.P. Metastudy of the spiral structure of our home Galaxy // Astrophys. J. 2002. V. 566. №1. P. 261–266.

УДК 551.4.042, 523.34

О МЕХАНИЗМЕ И ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛУННЫХ МАСКОНОВ. Баренбаум А.А.¹, Шпекин М.И.²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (azary@mail.ru), ²Казанский федеральный университет, Казань (michaels1@yandex.ru)

ON MECHANISM AND TIME-FORMATION OF LUNAR MASCONS. Barenbaum A.A.¹, Shpekin M.I.²

¹Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (azary@mail.ru), ²Kazan Federal University, Kazan (michaels1@yandex.ru)

Abstract. Questions of the origin and age of the mascons are discussed based on data of the GRAIL and LRO missions. The analysis of the actual data is carried out from the positions of the Galactocentric paradigm, connecting the formation of mascons, large craters and mares with the cyclical bombardment of the Moon by galactic comets. A preliminary conclusion is reached by the fact that most of the mascons on the Moon have a Cenozoic age.

Keywords: mascons, craters, mares, galactic comets, Galactocentric paradigm

Введение

Масконами называют крупные образования в коре Луны, создающие положительные гравитационные аномалии. Чаще всего масконы располагаются под обширными лунными морями, происхождение которых связывают с падениями крупных космических тел, создающих залитые базальтами гигантские кратеры, под которыми находятся массы вещества повышенной плотности.

Международная группа исследователей [Melosh et al., 2013] на основе детального изучения Луны миссиями GRAIL и LRO пришла к выводу, что масконы возникли в результате подъема к поверхности более тяжелого вещества лунной мантии, вследствие падений космических тел 4–3 млрд лет назад. Оказалось, однако, что масконы нельзя объяснить падениями на Луну тел с распределением по диаметрам таким же, как у тел современного пояса астероидов [Neumann et al., 2015].

В данной работе обсуждается гипотеза [Баренбаум, Шпекин, 2017], согласно которой масконы на Луне возникают не от падений астероидов и комет Солнечной системы, а за счет наложения импактных эффектов [Баренбаум, 2016; Barenbaum, 2015; Barenbaum, Shpekin, 2016] при массовых бомбардировках Луны высокоскоростными галактическими кометами. Эти бомбардировки имеют длительность ~1–5 млн. лет и повторяются через 20–37 млн лет. За одну бомбардировку на Луну может выпасть $\sim 10^3$ – 10^6 комет. Причем через каждые 150 млн. лет кометы преимущественно и попеременно бомбардируют то южное, то северное лунные полушария. Последняя бомбардировка произошла в период от 5 до 1 млн лет назад. Плотность падений была ~3–5 комет на площадку $100 \times 100 \text{ км}^2$, а сами падения в основном пришлись на южное полушарие Луны [Баренбаум, 2010].

Для обоснования гипотезы мы использовали новый подход к интерпретации кратерных данных.

Новый подход к интерпретации кратерных данных.

Установлено [Баренбаум, 2010], что все кратеры на Луне диаметром $D \geq 10 \text{ км}$ созданы падениями двух разных типов космических тел: 1) астероидами и кометами Солнечной системы и 2) галактическими кометами. Первые имеют обратно квадратичное распределение по размерам, а вторые – экспоненциальное. По тем же законам распределены по размерам образованные их падениями импактные структуры.

Это обстоятельство позволяет легко различить структуры, созданные падениями тел разного типа, анализируя их распределения по размерам на графиках либо в двойной логарифмической системе координат в виде R-функции [Мелosh, 1990], либо в полулогарифмической системе координат в виде кумулятивного числа структур $N(D)$ с диаметром $> D$. В результате структуры, созданные астероидами, на R-графике дадут прямую параллельную оси абсцисс, а галактическими кометами в полулогарифмических координатах $N(D)$ -распределение в виде наклонной прямой.

Происхождение масконов

При обсуждении этого вопроса мы используем данные Рис. 1–4. На Рис. 1 приведены R-функции распределения по диаметрам крупных кратеров (и морей) с $D \geq 10 \text{ км}$ на возвышенных

(континенты) и пониженных (моря) участках поверхности Луны, Марса и Меркурия [Воронов и др., 1986]. А на Рис. 2 показаны $N(D)$ -распределения континентальных кратеров на Луне и планетах в полулогарифмической системе координат [Баренбаум, 2010].

Из Рис. 1 следует, что кратеры на морях Луны и Марса преимущественно вызваны падениями астероидов, поскольку распределения морских кратеров могут быть аппроксимированы прямой линией параллельной оси абсцисс. Диаметр морских кратеров не превышает 180 км, а их плотность на 1–2 порядка ниже, чем плотность континентальных кратеров того же размера.

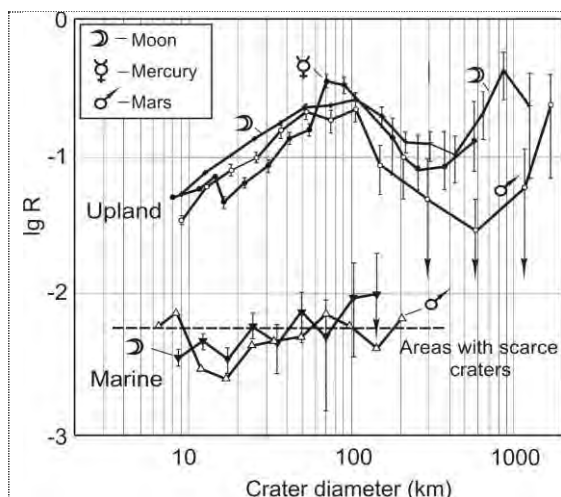


Рис. 1. R-распределение по диаметрам кратеров на континентах и в морях [Воронов и др. 1986]

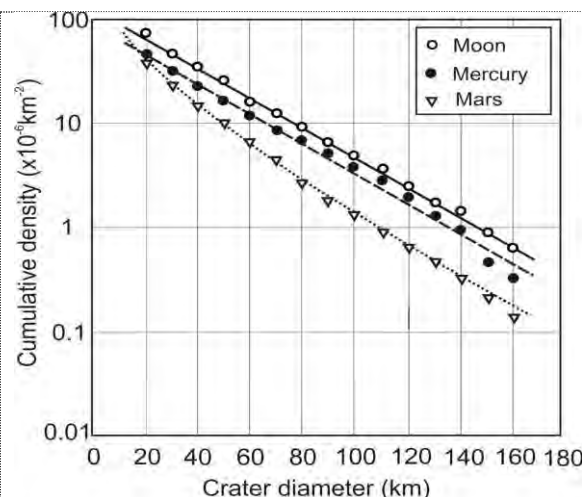


Рис. 2. $N(D)$ -распределение кратеров на континентах [Баренбаум, 2010]

Почти все континентальные кратеры с $D = 10\div 160$ км, судя по их $N(D)$ -распределениям (Рис. 2), созданы падениями галактических комет. Нижняя граница этого диапазона объясняется $\approx 100\%$ насыщением поверхности континентов кратерами с $D \geq 10$ км, которые «стирают» все кратеры меньшего размера. А верхняя граница диапазона – тем, что структуры большего диаметра на Луне интерпретируются не как кратеры, а как «морские бассейны». Предельное насыщение такими кратерами поверхности Луны, Меркурия и Марса почти одинаково и составляет ≈ 100 на 1 млн km^2 [Баренбаум, 2010]. На безатмосферных Луне и Меркурии зависимости $N(D)$ идентичны. На Марсе самых крупных кратеров меньше из-за абляции ядер галактических комет в его атмосфере.

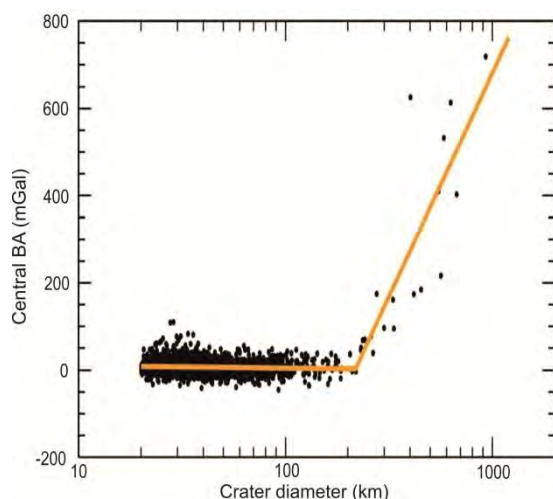


Рис. 3. Амплитуда центральной аномалии Буге над кратерами Луны. Желтая линия – аппроксимация результатов измерений [Soderblom et al., 2015]

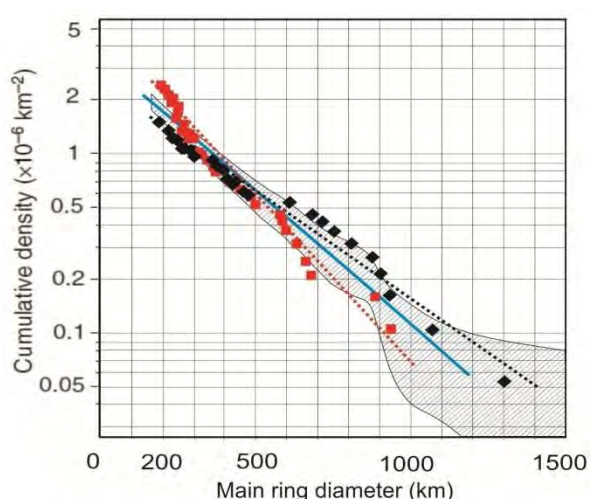


Рис. 4. $N(D)$ -распределение морей с масконами [Neumann et al., 2015]. Черные ромбы и красные квадраты – моря на ближней и дальней стороне Луны. Заштрихована область отклонений от средней зависимости (голубая линия)

На Рис. 3 показана связь величины центральной гравитационной аномалии Буге с диаметром лунных кратеров [Soderblom et al., 2015]. Авторы заявляют, что эта зависимость построена для кратеров на континентах Луны. Однако, начиная с $D \approx 160$ км, это не кратеры, а лавовые моря. Так

что положительная гравитационная аномалия наблюдается только над морскими бассейнами диаметром $D \geq 213$ км. С увеличением размера бассейна величина аномалии Буге также растет.

Положительная гравитационная аномалия над морями свидетельствует о присутствии под дном бассейна больших масс более тяжелого вещества, чем материал лунной коры. Этим материалом, согласно авторам [Melosh et al., 2013, Neumann et al., 2015, Soderblom et al., 2015], является вещество мантии Луны, которое поднялось к поверхности вследствие удара космического тела.

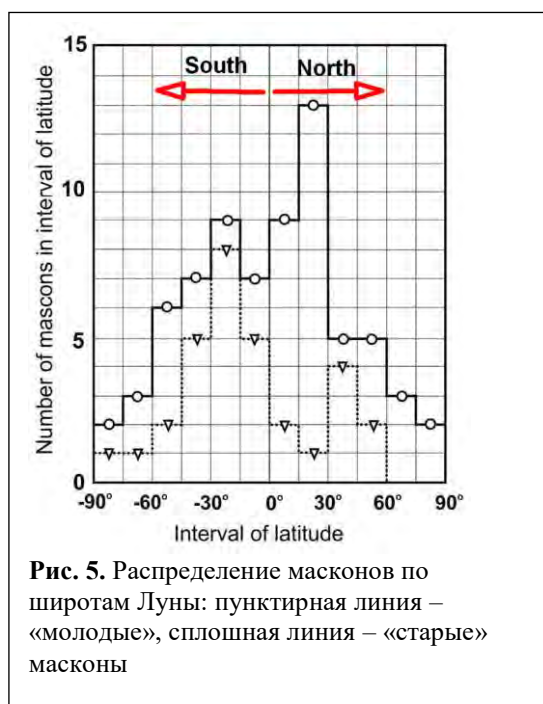
На Рис. 4 в полулогарифмической системе координат мы привели $N(D)$ -распределения морей на обеих сторонах Луны из работы [Neumann et al., 2015], аппроксимировав их экспонентами – пунктирные линии. Сплошной линией показана средняя зависимость. Авторы работы нашли, что на видимой стороне Луны больше морских бассейнов с $D > 350$ км, тогда как на обратной стороне больше морей меньшего размера. По мнению авторов, это вызвано разной толщиной коры на обеих сторонах Луны, а также отличиями в пористости и температуре лунных пород.

Рис. 2 и 4 позволяют установить, что переход на Рис. 1 от континентальных кратеров к морским бассейнам с масконами не является монотонным. Так, если число кратеров диаметром $D > 160$ км составляет $N_{кр}(160) < 1$ на млн км² (см. Рис. 2), то число морей с масконами (см. Рис. 4) того же диаметра $N_m(160) \approx 2$ на млн км². Это несоответствие мы объясняем разными физическими механизмами образования кратеров и морей галактическими кометами [Barenbaum, Shpekin, 2017].

Согласно [Баренбаум, 2016] кратеры возникают на участках «толстой» литосферы от падений одиночных комет, тогда как лавовые моря создает магма, изливающаяся из астеносферных линз, образующихся в условиях «тонкой» литосферы при высокой плотности кометных падений.

Помимо нагрева астеносферы кометами в формировании современного рельефа Луны также участвуют процессы остывания пород литосферы и тектонической релаксации лунной поверхности за время между кометными бомбардировками. Поэтому при анализе фактических данных следует также учитывать: 1) периоды кометных бомбардировок, 2) ориентацию оси вращения Луны относительно направления прилета галактических комет и 3) время тектонической релаксации лунной поверхности [Barenbaum, 2015; Баренбаум, 2016].

Совместный учет этих факторов позволяет оценить время образования лунных масконов.



Возраст лунных масконов

Нами [Баренбаум, 2010; Баренбаум, Шпекин, 2011] показано, что поверхность Луны, Марса и Меркурия к настоящему времени многократно перепахана падениями галактических комет, бомбардировки которых выступают одним из ведущих рельефообразующих факторов на всех планетах земной группы. В эпохи кометных падений наряду с образованием кратеров происходит подъем бомбардируемой кометами поверхности, которую в периоды между бомбардировками, существенно нивелируют процессы релаксации.

Данные (Рис. 1) свидетельствуют, что большинство кратеров с $D = 10 \div 160$ км на континентах Луны, Марса и Меркурия, как и сами континенты, возникли при последней бомбардировке Солнечной системы галактическими кометами. Тот же вывод можно сделать и в отношении морей Луны и Марса, с той лишь разницей, что излияния морских базальтов

произошли в конце этой бомбардировки или же сразу после ее окончания.

С масконами дело обстоит несколько сложнее. По данным [Neumann et al., 2015] масконы на Луне находятся как под морями, так и на континентах, где они явно не связаны с крупными кратерами.

Морские масконы, часто, имеют определенную топографическую структуру и

характеризуются высокими значениями центральной гравитационной аномалии, что позволяет их подразделить на 6 групп. Тогда как масконы на континентах выявить труднее, им свойственны меньшие гравитационные аномалии, и многие из них оставлены без классификации.

В отличие от морских масконов, которые мы считаем «молодыми», неструктурированные масконы образовались под морскими бассейнами, которые возникали ранее, но к настоящему времени оказались нивелированы и прекратили свое существование.

Поскольку в кайнозой галактические кометы главным образом бомбардировали южное полушарие Луны, следует ожидать, что в ее южном полушарии больше масконов молодого возраста. Тогда как в северном полушарии должны преобладать старые масконы.

На Рис. 5 по данным [Neumann et al., 2015] мы построили распределения по 15-градусным интервалам широт для 16 морских масконов типа «пик-кольцо», которые по многим признакам относим к молодым, а также для 71 маскона с неклассифицированной структурой, которые считаем старыми. Отчетливо видно, что молодые масконы доминируют в южном полушарии Луны, в то время как количество старых структур в северном полушарии преобладает.

Заключение

В работе развивается подход к решению проблемы происхождения масконов, основанный на представлениях галактоцентрической парадигмы [Баренбаум, 2010]. Главные наши выводы сводятся к двум положениям: 1) существующие на Луне масконы являются следствиями нескольких последних бомбардировок галактическими кометами, 2) масконы в среднем старше по возрасту кратеров и морей на Луне, но вряд ли их возраст превышает 150 млн лет.

Литература

- Баренбаум А.А. (2010) Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 546 с.
- Баренбаум А.А., Шпекин М.И. (2011) О возрасте поверхности Луны // Вестник ОНЗ РАН, 3, NZ6011, doi:10.2205/2011NZ000141.
- Баренбаум А.А. (2016) Образование астеносферы галактическими кометами как новое направление в тектонофизике // Тектонофизика и актуальные вопросы наук о Земле. Материалы конференции: М.: ИФЗ РАН. Т.2. Раздел 5, С. 430-438.
- Воронов А., Стром Р.Г., Гаркис М. (1986) Интерпретация кратерной летописи: от Меркурия до Ганимеда и Каллисто // Спутники Юпитера, под ред. Д. Моррисона. М.: Мир. Т.2. С. 5-48.
- Мелош Г. (1994) Образование ударных кратеров. Геологический процесс. М.: Мир. 336 с.
- Barenbaum A.A. (2015) On the mechanism of energy dissipation of galactic comets bombarding terrestrial planets // Journal of Physics: Conf. Ser. 653 012073, doi:10.1088/1742-6596/653/1/012073.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. (2016) To the development of the mechanism of interaction of galactic comets with the terrestrial planets // Journal of Physics: Conf. Ser. 774 012096 doi:10.1088/1742-6596/774/1/012096.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. (2017) To the formation mechanism of the lunar mascons by galactic comets // XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1-6.2017, Elbrus Russia) Book of Abstracts. Moscow & Chernogolovka & Nalchik. P. 223.
- Melosh H.J., Freed A.M., Johnson B.C. et al. (2013) The origin of lunar mascon basins // Science. Vol. 340, Issue 6140, pp. 1552-1555, DOI:10.1126/science.1235768
- Neumann G.A., Zuber M.T., Wieczorek M.A. et al. (2015) Lunar impact basins revealed by Gravity Recovery and Interior Laboratory measurements // Science Advances. 1, e1500852, DOI:10.1126/sciadv.1500852
- Soderblom J.M., Evans A.J. Johnson B.C. et al. (2015) The fractured Moon: Production and saturation of porosity in the lunar highlands from impact cratering // Geophys. Res. Lett., 42, 6939–6944, doi: 10.1002/2015GL065022

УДК 523.68

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТ МТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК ПРИ СЖАТИИ. Воропаев С.А.¹, Корочанцев А.В.¹, Душенко Н.В.¹, Кочеров А.В.², Кузина Д.М.³, Нугманов И.И.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Челябинский Государственный Университет, Челябинск, ³Казанский Федеральный Университет, Казань (Voropaev@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF DESTRUCTION OF THE CHELYABINSK METEORITE COMPONENTS UNDER COMPRESSION. Voropaev S.A.¹, Korochantsev A.V.¹, Dushenko N.V.¹, Kocherov A.V.², Kuzina D.M.³, Nugmanov I.I.³

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, ³Kazan Federal University, Kazan, RF (Voropaev@geokhi.ru)

Abstract. Stone meteorites usually are impact breccias of the surface layers of the parent bodies and their properties provide important information about the composition and evolution of asteroids and small bodies of the Solar system. In ordinary chondrites there are two main petrological components, which differed in genesis. This is the original chondrite material (A) composed of crystal grains-chondrules, and impact melt solidified with partial recrystallization (B). To identify the different failure mechanisms, we experimentally investigated the strength properties of the main components of the Chelyabinsk meteorite, type LL4, S3, W0. The elastic mechanical values under determination were the Poisson's ratio, Young's modulus and ultimate strength in tension and compression. Features of fracture under triaxial load, shows a significant difference in the development of cracks for component A and B.

Keywords: Meteorites, chondrites, impact, asteroids, fracture, elastic properties

Каменные метеориты обычно являются ударными брекчиями поверхностных слоев родительских тел и их свойства несут важную информацию о составе и эволюции астероидов и малых тел Солнечной системы [Yomogida et al., 1983]. В обыкновенных хондритах встречаются две основные петрологические компоненты, различающихся по условиям образования. Это исходное хондритовое вещество (А), состоящее из кристаллических зерен-хондр, и затвердевший ударный расплав с частичной перекристаллизацией (Б). Их физико-механические характеристики сильно различаются, что приводит к значительным вариациям при исследованиях свойств хондритовых метеоритов [Медведев и др., 1985]. Для выявления причин различных механизмов разрушения мы экспериментально исследовали прочностные свойства основных компонент метеорита Челябинск, тип LL4, S3, W0 [Галимов и др., 2013]. Получены значения упругих механических величин – коэффициент Пуассона, модуль Юнга и пределы прочности на растяжение и сжатие. Основное внимание уделено особенностям разрушения при трехосной нагрузке, показано значительное различие в развитии трещин для компонент А и Б.

Для адекватной оценки вариаций физико-механических свойств метеорита Челябинск нами были изучены образцы, состоящие в разных пропорциях из двух главных компонент метеорита Челябинск - преимущественно светлое хондритовое вещество (компонента А) и темный ударный расплав (компонента Б). Испытания были выполнены в Институте геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета. Часть испытаний была выполнена на установке одноосного сжатия ГТ 0.5.1 конструкции НПП «Геотек» (г. Пенза) с точностью измерения датчиков перемещений 0.00001 мм и датчика силы 0.0001МПа. Определяемыми характеристиками являлись модуль деформации, коэффициент поперечной деформации (Пуассона) и предел прочности на одноосное сжатие. Определение деформационных и прочностных свойств образцов метеорита при одноосном и трехосном осесимметричном сжатии выполнялось на установке для испытаний горных пород в условиях литостатического давления - ГТЯН.441179.050, произведенного предприятием «Геотек». Установка функционально обеспечивает соответствие всем техническим требованиям и условиям стандартов, а именно ГОСТ 21153 для механических испытаний: измерение напряжений и деформаций, коэффициентов консолидации и пределов прочности в условиях осесимметричного трехосного нагружения. Подготовка цилиндрических образцов, со средним диаметром 25 мм и высотой 50 мм, осуществлялась с применением абразивного режущего инструмента из исходного фрагмента метеорита с инструментальным контролем параллельности торцов и их перпендикулярности боковой поверхности.

Были выполнены серии испытаний трех видов (см. таблицу 1): одноосное растяжение, одноосное сжатие со свободной боковой поверхностью и трехосное сжатие образцов с различным боковым давлением (5 МПа и 10 МПа).

Таблица 1. Упругие и прочностные свойства компонент метеорита «Челябинск»

Образец, тип/номер	Плотность (г/см ³)	Модуль деформации / упругости Ед / Еу (МПа)	Коэффициент Пуассона, ν	Угол главной трещины (α °)	Предел прочности 1-осное сжатие (боковое давление) / растяжение (МПа)
A-0	3.21	-	-	81° (90°)	- 3.4 ÷ -3.8 / -
A-1	3.215	- / 8621	0.2	-	45.2 / -
A-2	3.245	- / 17940	0.17	0°	141.99 / 10
B-0	3.31	-	-	90 ° (излом)	- 1.68 ÷ -4.84 / -
B-1	3.297	7132 / 8776	-	11°	73.66 / -
B-2	3.315	15214 / 16839	0.21	32°	124.02 / 5

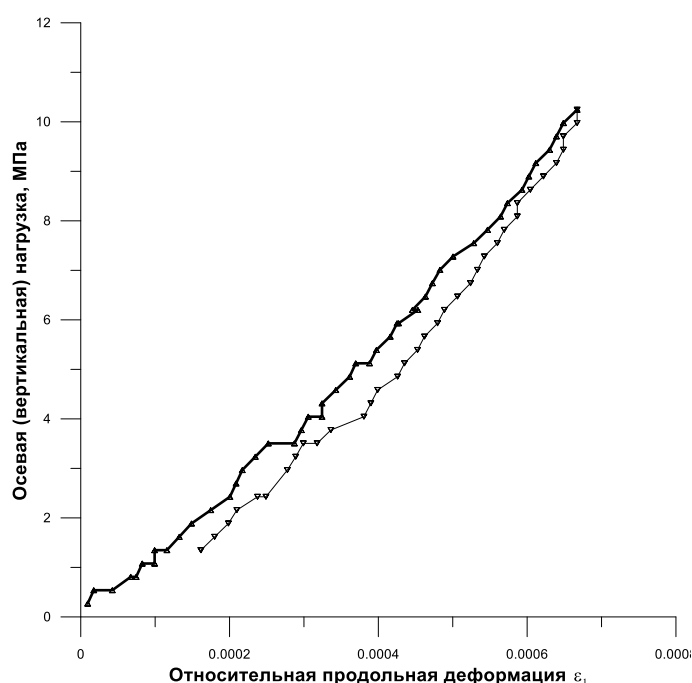


Рис.1. «Напряжение-Деформация», тип Б

На Рис. 1 представлен типичный график циклической нагрузки 0-10 МПа, который построен для образцов типа Б в ячейке трехосного сжатия. Эта стадия предшествует стандартному трехосному испытанию для оценки степени трещиноватости. Отклонение линий нагрузки и разгрузки при сжатии образцов объясняется неполным закрытием трещин различного размера и частично пластичным поведением вещества. Для образцов типа А такой эффект тоже существует, но гораздо менее выраженный. По-видимому, это обусловлено относительно мелкозернистой структурой хондритового вещества и, как следствие, значительно большим количеством микроскопических дефектов в виде пор. По линейным участкам графиков, относительной продольной и поперечной деформации были успешно определены модуль упругости (Юнга, Е) и коэффициент

поперечной деформации (Пуассона ν), значения которых приведены в таблице 1.

Широко используемый критерий для оценки прочности горных пород (паспорт прочности) основывается на гипотезе Мора о зависимости предельных касательных напряжений от среднего нормального напряжения и гипотезе Кулона о том, что названная зависимость обусловлена внутренним трением в твёрдом теле [Николя, 1992]. Уравнение Кулона-Мора – это представление зависимости предельных касательных напряжений, выдерживаемых веществом, (τ) от величины приложенных нормальных напряжений (σ) в линейном виде

$$\tau = \operatorname{tg}(\varphi) \cdot \sigma + \tau_0, \quad (1)$$

где τ_0 – когезия сдвига при отсутствии бокового давления, φ – угол внутреннего трения для твердого тела. По совокупности механических испытаний на прочность различных образцов метеорита Челябинск были построены паспорта прочности слагающих его компонент. В линейном приближении графическая визуализация паспорта прочности может быть представлена в виде прямой - касательной для диаграмм Мора-Кулона, построенных по экспериментальным значениям

предельных нагрузок только одноосного растяжения и сжатия. При этом, такие характерные величины, как угол внутреннего трения, φ , и когезия разрыва, σ_0 , определяются экспериментальными пределами прочности вещества на сжатие (σ_c) и растяжение (σ_p) с помощью выражений

$$\operatorname{tg}(\varphi) = (\sigma_c - \sigma_p) / 2 \sqrt{(\sigma_c * \sigma_p)}, \quad (2)$$

$$\sigma_0 = (\sigma_c * \sigma_p) / (\sigma_c - \sigma_p), \quad \tau_0 = \operatorname{tg}(\varphi) * \sigma_0 \quad (3)$$

В реальном приближении, с учетом дефектности, для представления прочности хондритового вещества необходимо привлекать более сложное нелинейное выражение [Воропаев, 2017]. Для некоторых типов хондритов, по-видимому, также существенными являются эффекты

анизотропии прочностных свойств, обнаруженные для метеорита Царев [Слюта, 2017].

Измерения прочности образцов двух основных компонент метеорита Челябинск показали существенное различие в развитии трещин (см. Рис.2). Если для типа А характерны продольные трещины растяжения, то для типа Б – трещины скалывания, направленные под разными углами в зависимости от соотношения продольной и боковой нагрузок.

Зависимость образования и развития трещин от минералогической и петрологической композиции является предметом дальнейшего изучения.

Важно при этом, что пропорция компонентов в образце метеорита, также как морфология и количество

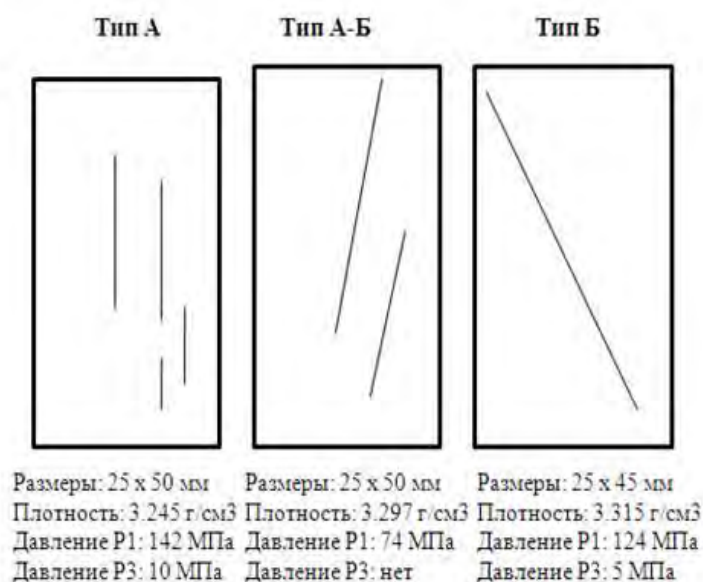


Рис. 2. Механизмы образования трещин, по типам.

дефектов, может быть установлена неразрушающим методом рентгеновской микротомографии. Используемое оборудование позволяет, параллельно с экспериментами по трехосному сжатию, проводить определение скорости акустических волн. Безусловно, остается вопрос экстраполяции прочностных характеристик образцов небольших размеров на метеороид (астероид) в целом, т.н. масштабный фактор. В силу ограничений по объему статьи, этому важному вопросу не уделено достаточно места. Тем не менее, полученные выражения полезны для оценки механизмов разрушения астероидных тел S-типов и их обломков, т.к. детально изучена прочность основных слагающих компонент LL хондрита. Данные проведенных испытаний важны для правильной оценки параметров как природных процессов, при которых возникают неоднородные пространственные напряжения в астероидах и метеороидах (ударный метаморфизм, фрагментация метеороида в атмосфере), так и техногенных воздействий на малые тела (например, разрушение астероида направленным взрывом).

Особое значение имеют данные о прочностных характеристиках обыкновенных и, особенно, углистых, хондритов для проблем роста планетозималей и развития внутренней структуры растущих планет в ранней Солнечной системе. Формирование коры Луны, Земли и других планет Земной группы неизбежно сопровождалось механическим разрушением первичного хондритового вещества глобальными процессами деформации под действием гравитации. Возникающие при этом геологические формации, тектоника, формирование первичной атмосферы во много контролировались пределами прочности и развитием магистральных трещин в крупных блоках растущей коры. Поэтому применение данного подхода к прочностным испытаниям метеоритов других типов имеет существенное практическое значение и должно быть предметом последующих исследований.

Исследования выполнены при поддержке программы 22 Президиума РАН (тема № 137-215-0105).

Литература

- Воропаев С.А., Корочанцев А.В., Лоренц К.А., Душенко Н.В., Кочеров А.В., Кузина Д.М., Нугманов И.И. Особенности построения паспорта прочности внеземного вещества на примере метеорита Челябинск. Доклады Академии Наук, сер. Астрономия, 2017 (в печати).
- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск, Геохимия, 2013, **51**(7), 580-598.
- Маров М.Я., Шустов Б.М. Челябинское событие как астрономическое явление, Геохимия, 2013, **51**(7), 583–687.
- Медведев Р.В. и др., Определение физических свойств каменных метеоритов с приложением к процессам их разрушения, Метеоритика, 1985, **44**, 105-110.
- Николя А. Основы деформации горных пород. Москва, Мир, 1992, с.164.
- Слюта Е.Н. Физико-механические свойства каменных метеоритов, Астрономический Вестник, 2017, **51**(1), 1-23.
- Yomogida K., Matsui T. Physical properties of ordinary chondrites and their implications. Journal of Geophysical Research, 1983, **88**(10), 9513-9533.

УДК 551.14:554.015.4

ЗОНАЛЬНОСТЬ ФОСФОРА В ЛУННЫХ ФОСФОРИСТЫХ ОЛИВИНАХ.

Демидова С.И.¹, Рязанцев К.М.¹, Кононкова Н.Н.¹, Нтафлос Т.², Брандштеттер Ф.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Университет Вены, Вена, Австрия, ³Музей естественной истории, Вена, Австрия (demidova.si@yandex.ru)

PHOSPHORUS ZONING IN LUNAR P-BEARING OLIVINES.

Demidova S.I.¹, Ryazantsev K.M.¹, Kononkova N.N.¹, Ntaflos Th.², Brandstätter F.³

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Vienna University, Austria, ³Natural History Museum, Vienna, Austria (demidova.si@yandex.ru)

Abstract. Olivine is a common liquidus phase in lunar magmas. Slow diffusion rate of P in silicate melts and crystals makes it promising indicator of magmatic processes. Here we report about P-zoning observed in lunar P-bearing olivines and discuss P incorporation mechanism. Two types of zoning were found. Similar to typical igneous olivine oscillatory type of zoning is present in that of anorthositic-noritic-troctolitic rocks of Luna-20, and possibly Luna-16, and Apollo-14 lunar samples. Fine-scale zoning of Luna-20 olivine suggests the formation period from several days to months. Conversely, concentric P zoning was observed in olivine grain containing oriented low-Ca pyroxene inclusions of Dhofar 961 lunar meteorite that implies its slow reaction with surrounding impact melt. Coupled Cr and P substitution mechanism (Milman-Barris et al., 2008) is strongly preferred for the olivine of Luna-20 anorthositic troctolites.

Keywords: lunar rocks, lunar meteorites, phosphorus-bearing olivine, phosphorus zoning

Фосфор – важный второстепенный элемент лунных пород, который обычно присутствует в них в виде фосфатов (мерриллит, апатит) и фосфидов (г.о. шрейберзит). Однако недавно в них обнаружен еще один потенциальный носитель фосфора – оливин. Оливин является распространенной ликвидусной фазой лунных магм. Проявление зональности фосфора в оливине и ее хорошая сохранность вследствие медленной скорости диффузии делают фосфор важным индикатором магматических процессов, особенно в условиях Луны, где широко проявлены процессы ударного метаморфизма. Редкие зерна фосфористого оливина (содержащего до 0.5 мас.% P_2O_5) были обнаружены в ряде лунных образцов и метеоритов, и представлены 3-мя основными типами (Demidova et al., 2017): 1) Р-содержащий оливин (Fe_{51-88}) присутствует в породах серии анортозит-норит-троктолит Луны-20, Apollo-14 и метеорита Dhofar 961 (Dho 961); 2) Р-содержащий фаялит (Fe_{2-4}) присутствует в позднем мезостазисе морского оливинового базальта Dhofar 287, и в железистой породе Луны-16; 3) магниевый Р-содержащий оливин (Fe_{84-95}) присутствует в ядрах двух необычных зональных зерен оливина с ориентированными включениями низкокальциевого пироксена метеоритов Dho 025 и 961. Зональность фосфора была изучена в оливинах 1 и 3 типа.

Образцы и методы исследования. Методами стандартной оптической микроскопии детально изучены плоско-полированные шлифы и аншлифы, содержащие фрагменты реголита Луны-20, Луны-16, образца 14321 Apollo-14 и лунного метеорита Dho 961. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся на приборах Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН, Венский университет) и SX-FIVE (Венский университет) и JEOL JXA-8530F (Венский музей естественной истории) при напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА. Панорамы распределения Р в оливинах образцов Луны-20 получены путем наложения изображений с 4 детекторов, выполненных при силе тока 60 нА и ускоряющем напряжении 15кВ (Cameca SX-FIVE). Панорамы распределения Р, Cr, и Fe в оливине других образцов получены при силе тока 80 нА и ускоряющем напряжении 15кВ (Cameca SX-100).

Результаты. Зональность по содержанию Р в фосфористых оливинах была детально изучена в следующих образцах:

1) Два фрагмента пироксеновых анортозитовых троктолитов Луны-20 обладают относительно крупнозернистой офитовой структурой. Оливин в них имеет состав Fe_{76-81} и содержит 0.2-0.5 мас.% Cr_2O_3 и до 0.4 мас.% P_2O_5 . Содержание CaO составляет 0.2-0.5 мас.%. В изученных оливинах наблюдаются участки с осцилляторной зональностью по содержанию Р, области с блочной структурой, также встречаются участки с постепенным переходом от обедненных к обогащенным Р зонам (Рис. 1). Толщина таких зон колеблется от 2 до 10-15 мкм (Demidova et al., 2016).

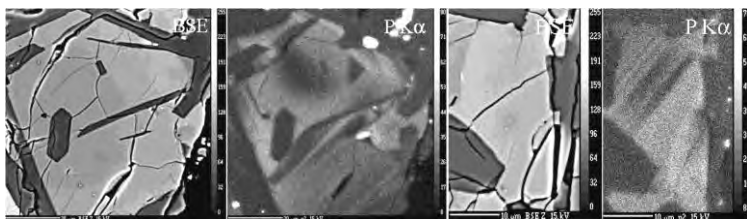


Рис. 1. Р-содержащий оливин анортозитового троктолита Луны-20. Изображения в обратно-рассеянных электронах и в рентгеновских лучах.

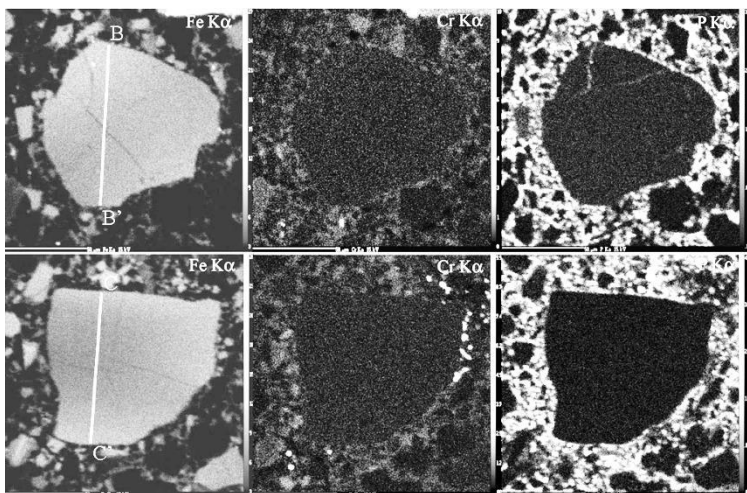


Рис. 2. Обломки Р-содержащего оливина в образце 14321. Изображения в рентгеновских лучах.

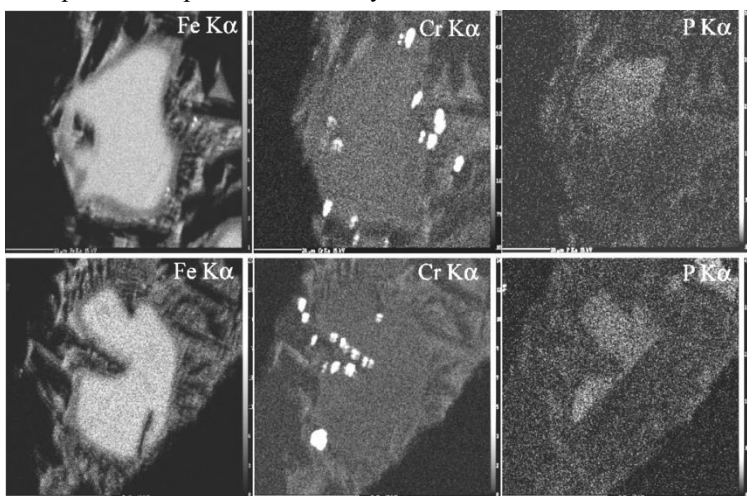


Рис. 3. Реликты Р-содержащего оливина в троктолитовом анортозите Луны-16. Изображения в рентгеновских лучах.

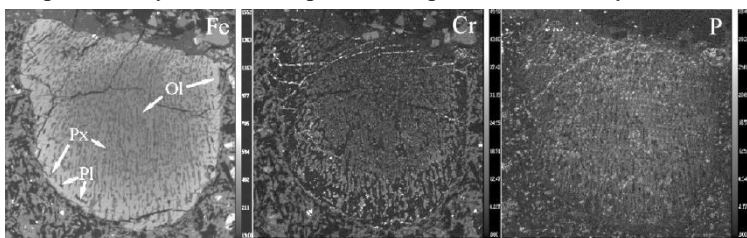


Рис. 4. Оливин с ориентированными включениями низкокальциевого пироксена метеорита Dhofar 961. Изображения в рентгеновских лучах.

0.2 мас.%. Как было показано ранее, подобная зональность объекта указывает на его реакцию с вмещающим ударным расплавом материкового состава, в результате которого и образуется реакционная кайма (Демидова и др., 2015).

2) Два обломка оливина (размером 80x80 и 100x110 мкм) обнаружены в класте фрагментной микробрекчии образца 14321 Apollo-14. Оливины Fo₇₉₋₈₃ содержат 0.1-0.3 мас.% P₂O₅, до 0.1 мас.% Cr₂O₃, до 0.2 мас.% CaO. В них наблюдается слабая зональность по магнетиальности, вариации по содержанию Р практически не проявлены на элементной карте, однако изучение профилей в этих зернах свидетельствует о неравномерном распределении Р в пределах зерна (Рис. 5).

3) Фрагмент троктолитового анортозита Луны-16 имеет порфиритовую интерсервальную структуру. Два крупных реликта (50x80 мкм) оливина Fo₆₉₋₇₆, содержащих до 0.3 мас.% P₂O₅ и Cr₂O₃, 0.1-0.4 мас.% CaO, обладают сложной зональностью, в одном зерне наблюдается участок с постепенным переходом от обедненной к обогащенной Р зоне, в другом такой переход является резким. Толщина зон составляет около 30 мкм (Рис. 3).

4) В крупном (370x370 мкм) зерне фосфористого оливина с ориентированными включениями низкокальциевого пироксена лунного материкового метеорита Dhofar 961. Этот объект находится в класте раскристаллизованного ударного расплава состава оливинового норита и имеет с ним резкие границы. В оливине наблюдается сглаженная концентрическая зональность (Рис. 4). Центральная часть этого объекта имеет постоянный уравновешенный состав как по содержанию главных, так и второстепенных элементов. От центральной части к краю оливин постепенно становится более железистым (от Fo₈₄ до Fo₆₈₋₇₈ на краю), при этом содержание P₂O₅ в нем падает от 0.4-0.5 до 0.1-0.3 мас.%, так же как и концентрация Cr₂O₃, которая уменьшается от 0.1 в центре до практически полного отсутствия его в кайме. Содержание CaO при этом увеличивается - от 0.1 (в ядре) до

Дискуссия. Недавние исследования позволили обнаружить сложную зональность фосфора в ряде природных и экспериментальных оливинов (Milman-Barris et al., 2008; Welsch et al., 2014; McCanta et al., 2016). Эта зональность имеет осцилляторную природу и возникает в результате неравновесного захвата примесей быстрорастущим кристаллом оливина. Оливины анортозитовых троктолитов Луны-20 в целом имеют такой же осцилляторный тип зональности фосфора, как типичные магматические оливины (Milman-Barris et al., 2008; Welsch et al., 2014). Впервые в лунных породах осцилляторная зональность по содержанию Р в оливине была описана в лунном базальтовом метеорите NWA 032 (Burger et al., 2009; Elardo, Shearer, 2014) и позднее в лунном базальте образца 12002,162 (Welsch et al., 2014), но содержание Р в них составляет около 200 мкг/г. Резкий характер границы в одном из изученных реликтов оливина во фрагменте оливинового анортозита Луны-16 позволяет предположить, что и этот оливин некогда обладал осцилляторной зональностью, но более крупного масштаба. Согласно (Watson et al., 2015) размер зон, обогащенных и обедненных фосфором, составляющий 2-15 мкм, предполагает образование подобных магматических оливинов в течение периода от нескольких дней до нескольких месяцев, при условии, что процесс роста не был многостадийным. Образование зон порядка 30 мкм требует более длительного периода времени. Напротив, в кристалле Р-содержащего оливина метеорита Dho 961 наблюдается сглаженная концентрическая зональность. Подобное распределение отмечалось в оливиновых порфириобластах из метасоматически измененного шпинелевого перидотита мантийного ксенолита (Mallmann, 2009), время образования которого оценивается в сотни тысяч лет (Watson et al., 2015). Для образования оливин-пироксенового объекта метеорита Dho 961 ранее был предложен механизм распада лунного серпентина (Демидова и др., 2015). Постепенный рост железистости к краю кристалла одновременно с уменьшением содержания Р указывает на медленную реакцию оливина с вмещающим богатым Fe и бедным Р ударным расплавом. Несмотря на отсутствие видимой зональности по содержанию Р в исследованных оливинах образца 14321, изучение в них профилей содержания второстепенных элементов позволяет предполагать наличие осцилляторной зональности и в этих зернах.

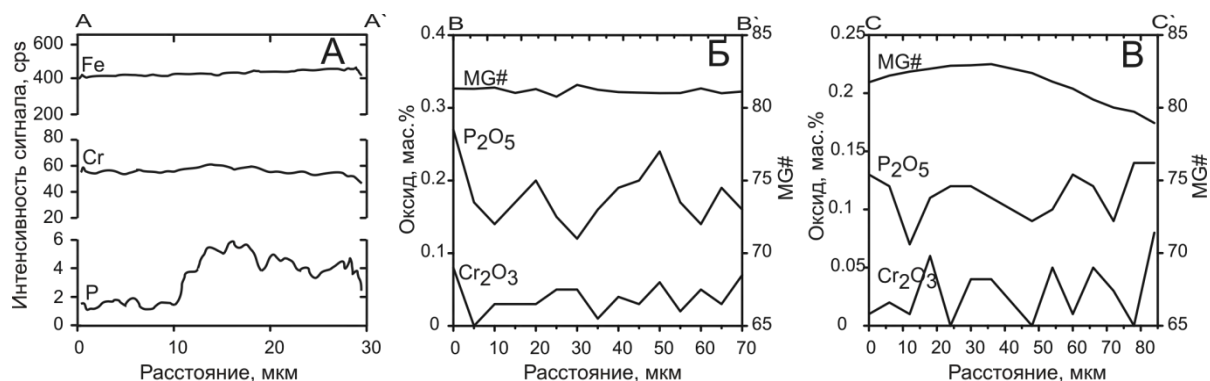


Рис. 5. Профили (а) интенсивности сигнала Cr, Р и Fe в Р-содержащих оливинах Луны-20; (б,в) содержания Cr_2O_3 , P_2O_5 и магнезиальности в оливинах Apollo-14.

Неравновесный захват примесей быстро растущим кристаллом оливина, может привести к одновременному захвату не только Р, но и Cr и Al. В то же время скорость роста слабо влияет на вхождение двухвалентных катионов в структуру оливина, поэтому связи между зональностью по Р, Al, Cr и содержанием Fe не наблюдается, что мы и имеем в большинстве исследованных оливинов (Рис. 2-5), кроме оливина с ориентированными включениями низкокальциевого пироксена метеорита Dho 961. Однако в отличие от земных и хондритовых магматических оливинов, в которых содержание Р часто коррелирует с содержанием Cr и/или Al и существует пространственная связь этих элементов в пределах зерна (Milmann-Barris et al., 2009; McCanta et al., 2016), большинство исследованных лунных оливинов не показывают связи в зональности этих второстепенных элементов (Рис. 5).

Общепринято, что благодаря близости ионного радиуса и заряда P^{5+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической координации в оливине. Для компенсации избытка положительного заряда предложен целый ряд механизмов с образованием вакансий и участием одновалентных или трехвалентных катионов (см. напр., Milman-Barris et al., 2008 и ссылки в ней). Кроме того, может реализоваться парное замещение согласно реакции: $2^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} + 4^{\text{VI}}(\text{Fe}, \text{Mg})^{2+} = 2^{\text{IV}}\text{P}^{5+} + 2^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + {}^{\text{VI}}\square$ (Milman-Barris et al., 2008). Этот механизм, по-видимому, и является ответственным за вхождение Р в структуру оливина анортозитовых троктолитов Луны-20, что подтверждается присутствием отрицательной корреляции суммы двухвалентных элементов и суммы Р и Cr ($r = -0.74$), а также

слабой отрицательной корреляции Si и P и слабой положительной корреляции P и Cr (Рис. 6). Отсутствие выраженных корреляций в других изученных оливинах может свидетельствовать либо о влиянии процессов отжига, либо об одновременном действии различных механизмов замещения фосфора в оливине.

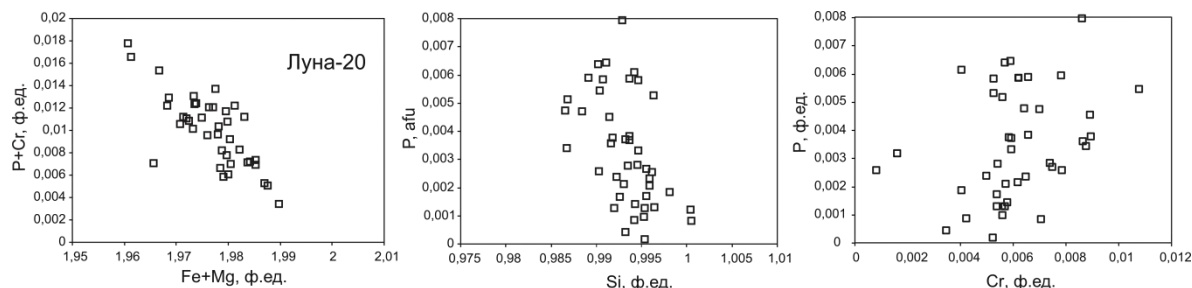


Рис. 6. Химический состав оливинов анортозитовых троктолитов Луны-20 (в пересчете на формулу).

Заключение. P-содержащие оливины анортозит-норит-троктолитовых пород Луны-20, -16 и возможно Apollo-14 имеют такой же осцилляторный тип зональности фосфора, как земные и внеземные магматические оливины. Присутствие тонкой осцилляторной структуры предполагает их образование в течение периода от нескольких дней до нескольких месяцев и более. Аналогично земным магматическим оливинам связи между зональностью по P, Cr и содержанием Fe в изученных оливинах не наблюдается. Напротив P-содержащий оливин метеорита Dho 961 обладает сглаженной концентрической зональностью подобной наблюдаемой в оливине метасоматизированного мантийного ксенолита, что подтверждает его не магматическое происхождение.

Существование отрицательной корреляции между суммой двухвалентных катионов и суммой P и Cr в оливинах анортозитовых троктолитов Луны-20 предполагает их парное замещение согласно реакции, предложенной Милман-Баррис с соавторами для земных оливинов (Milman-Barris et al., 2008). Отсутствие подобных корреляций в других изученных оливинах может свидетельствовать либо о влиянии процессов отжига, либо об одновременном действии различных механизмов замещения фосфора в оливине.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-05-00695 и Российской Академии Наук (Программы №7 Президиума РАН).

Литература.

- Демидова С.И., Назаров М.А., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. Возможные реликты серпентина в лунных метеоритах // Петрология. 2015. Т. 23. №2. С. 129-140.
- Burger P.V., Shearer C.K., Papike J.J. The multi-stage cooling history of lunar meteorite NWA 032 as recorded by phenocrystic olivine and pyroxene // Lunar Planet. Sci. Conf. 40. 2009. Abs. #2043.
- Demidova S.I., Ntaflos Th., Brandstätter F. P-bearing Olivines in Rocks from the Luna 20 Site // Lunar Planet. Sci. Conf. 48. 2017. Abs. #1409.
- Demidova S.I., Ntaflos Th., Brandstätter F. Kononkova N. N. P-bearing Olivines in Lunar Rocks: A New View on Lunar Phosphorus // Workshop New Views of the Moon 2 – Europe. 2017. Abs. #6010.
- Elardo S.M., Shearer C.K. Magma chamber dynamics recorded by oscillatory zoning in pyroxene and olivine phenocrysts in basaltic lunar meteorite Northwest Africa 032 // American Mineralogist 2014. V. 99. P. 355–368.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C., Klemme S. 2009. Heterogeneous distribution of phosphorus from otherwise well-equilibrated spinel peridotite xenoliths and its implication for mantle geochemistry of lithium // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2009. V. 158. P. 485–504.
- McCanta M.C., Beckett J.R., Stolper E.M. Correlations and zoning patterns of phosphorus and chromium in olivine from H chondrites and LL chondrite Semarkona // Meteoritics and Planetary Science. 2016. V. 51. №3. P. 520-546.
- Milman-Barris M. S., Beckett J. R., Baker M. B., et al. Zoning of phosphorus in igneous olivine // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2008. V. 155. P. 739–765.
- Watson E.B., Cherniak D.J., Holycross M.E. Diffusion of phosphorus in olivine and molten basalts // American Mineralogist. 2015. V. 100. P. 2053-2065.
- Welsch B., Hammer J., Hellebrand E. Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine // Geology. 2014. V. 42. №10. P. 867-870.

УДК 523.64

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА-ГЕРАСИМЕНКО ПО ДАННЫМ МИССИИ «ROSETTA» И КОСМОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ НИХ. Дорощева В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (dorofeeva@geokhi.ru)

MAIN RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO COMET BY THE "ROSETTA" MISSION AND COSMOCHAMOCAL CONSEQUENCES FROM THEM. Dorofeeva V.A.

Moscow, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract. The study of the short-period comet 67P/Churyumov-Gerasimenko («Rosetta», ESA, 2014-2016) showed that the results of measurements of cometary coma composition depend on many factors - the position of the comet relative to the Sun, its geometric parameters and dynamic characteristics, the degree of heterogeneity of the core material, as well as from secondary processes during degassing associated with a change in the structure of ice water. The influence of these factors on the experimental results of the composition of comet coma is analyzed.

Keywords: *comets, composition of comets, 67P/C-G*

В течение 25 месяцев (август, 2014 – сентябрь, 2016) – с помощью многочисленных приборов, установленных на космическом аппарате «Rosetta» ЕКА, изучались особенности строения и состава короткопериодической кометы семейства Юпитера 67P/Чурюмова-Герасименко (далее 67P) при ее прохождении по орбите от $r \approx 5$ а.е., через перигелий ($r = 1.24$ а.е.), до $r \approx 3$ а.е. Орбитальный период кометы составляет 6.44 года, афелий 5.68 а.е., плотность 0.47 г/см^3 .

В начальный период наблюдений, когда активность кометы была незначительна, были получены снимки поверхности ее ядра, сделанные с расстояния 6-10 км, т.е. соизмеримого с размерами самой кометы (4.5×3.4 км). Оказалось, что поверхность кометы очень разнообразна - местами усыпанная валунами, размер которых доходит до 30-40 м, местами покрыта толстым слоем песка и пыли, чем и объясняется низкое альбедо комет: 3-6%. Были идентифицированы объекты размером, начиная от 0.05 м и выше. Впервые была выявлена слоистая структура кометного ядра в масштабе 1-10 м на глубину порядка километра. В этот же период наблюдений в составе комы 67P впервые в кометах были обнаружены инертные газы – ^{36}Ar и ^{38}Ar , а также Kr и Xe. Кроме того, в составе комы был не только зафиксирован молекулярный азот, но и установлена линейная корреляция содержания N_2 и ^{36}Ar (Balsiger et al., 2015). Поскольку температуры сублимации льдов N_2 и Ar близки ($\approx 20\text{K}$), то можно предположить, что их аккумуляции происходила одновременно в виде льдов. В то же время не было обнаружено корреляции содержания N_2 и другого высоколетучего компонента CO (T сублимации $\text{CO}_{\text{ice}} \approx 25\text{K}$) - в серии из 138 замеров отношение N_2/CO менялось от $1.7 \cdot 10^{-3}$ до $1.6 \cdot 10^{-2}$ (Rubin et al., 2015). Это может свидетельствовать о вторичных процессах, протекающих в ядре комет, связанных, например, с изменением агрегатного состояния льда воды, вызванного усилением интенсивности нагрева Солнцем – перехода $\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}$ из аморфного состояния в кристаллическое и образование при этом кристаллогидратов, в частности $\text{CO} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, температура сублимации которого примерно на 20K выше, чем $\text{CO}_{\text{лед}}$. Еще одним важным результатом раннего периода наблюдения стало открытие в составе комы молекулярного кислорода, относительное содержание которого оказалось весьма велико - от 1 до 10%, составляя в среднем $3.8 \pm 0.8\%$, при этом отмечается высокая корреляция между обилиями O_2 и H_2O (Bieler et al., 2015). Следует отметить, что для кометы 1P/Halley было установлено близкое значение $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 3.7 \pm 1.7\%$ (Rubin et al., 2015). Известно, что содержание O_2 в межзвездной среде крайне незначительно, поэтому его происхождение в комах комет связывают либо с фотолизом $\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}$ (Mousis et al., 2016), либо с разложением H_2O_2 , относительное содержание которого в межзвездных льдах оценивается как $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 9 \pm 4\%$ (Dulieu et al., 2017).

Свидетельства сложных механизмов образования и эволюции кометного ядра были получены, когда на $r \approx 3$ а.е. впервые была осуществлена мягкая посадка спускаемого аппарата

Philae lander на поверхность кометы; на борту которого находилось 10 научных приборов. За 57 часов работы было сделано 6 снимков, взяты образцы грунта, при исследовании состава которых были обнаружены органические молекулы. Впервые выявлена чашуйчатая структура поверхности в масштабе ~ 10 см.

Основная научная цель миссии Rosetta - выяснить, могли ли кометы принести жизнь на Землю и на другие тела Солнечной системы. На поверхности 67P было идентифицировано 16 различных органических веществ, в том числе метилизоцианат (CH_3NCO), ацетон (CH_3COCH_3), пропионовый альдегид ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$) и ацетамид (CH_3CONH_2) - вещества, которых ранее в веществе комет не обнаруживали. Некоторые из них играют ключевую роль в синтезе аминокислот, сахаров и нуклеинов, являющихся необходимыми компонентами для зарождения жизни. Например, обнаруженный на комете 67P формальдегид CH_2O участвует в формировании рибозы, производная от которой является компонентом ДНК. В семи твердых частицах комы 67P были идентифицированы твердые высокомолекулярные органические соединения, аналогичные найденным в углистых хондритах. Полученные результаты помогут оценить возможную роль комет при зарождении жизни на телах Солнечной системы.

О гетерогенности состава ядра кометы в масштабе первых сотен метров свидетельствуют многочисленные данные, полученные в ходе эксперимента «Rosetta».

1. Поверхность 67P покрыта пылью, но вблизи Солнца интенсивный поток газа сдувал ее и на некоторых участках кометы были зафиксированы обнажения участков льда воды и даже льда CO_2 , протяженностью 60-80 м, однако смешение льдов этих летучих зафиксировано не было.

2. Как и на иных кометах (1P/Halley, 19P/Borrelly, 81P/Wild 2: 9P/Tempel, 103P/Hartley 2), дегазация на 67P происходит с локальных участков, из структур (депрессий), напоминающих колодцы, площадь которых составляет $\sim 10\%$ общей площади кометы. Их диаметр от нескольких десятков до нескольких сотен метров, а глубина может достигать двухсот метров. Часть колодцев оказалась активна, активность других в значительной мере снижена, а некоторые колодцы неактивны вообще. Формирование депрессий вероятнее всего идет по следующему сценарию: а) локальное уменьшение объема вещества в субповерхностном слое за счет сублимации льдов CO_2 или CO , или за счет перехода аморфного льда в кристаллический в результате нагрева Солнцем; б) формирование благодаря этому полости; в) обрушение верхнего слоя и дегазация со стен полости. Близкое (на расстоянии ≈ 100 -150 м) расположение активных и неактивных депрессий свидетельствует о неоднородности состава кометных ядер на масштабе $n \cdot 100$ м.

3). О гетерогенности состава вещества ядра кометы свидетельствуют также данные о вариациях содержаний H_2O , CO_2 и CO в коме 67P, полученные в период с сентября 2014 г. по февраль 2016 г. (Hoang et al., 2017). Они подтвердили высказывавшееся в ряде работ предположение, что сублимация CO_2 и в особенности CO происходит с больших глубин, нежели H_2O , кроме того, ее интенсивность зависит от сезонной и суточной освещенности региона, а также особенностей строения отдельных участков поверхности.

Представительность полученных данных – является важным вопросом при исследовании комет. Комета 67P имеет большой наклон оси вращения (52°), поэтому на ней, происходит смена времен года. Лето в южном полушарии, в отличие от северного, короткое, всего 10 месяцев, но достаточно жаркое, поэтому когда температура освещенных Солнцем участков поверхности днем достигает ~ 250 -350K, происходит большая (до двадцати метров вглубь) их эрозия. Обнажаются свежие недегазированные слои, в результате чего увеличивается газовыделение. Например, темп выделения воды через неделю после прохождения перигелия возрос более чем вдвое. Кроме того, существенно возросли относительные обилия и иных газов. Так, содержания CH_4 и OCS в коме по отношению к воде увеличились вдвое, достигнув значений 0,47% и 0,18% соответственно (Bockelée-Morvan et al., 2016), а $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ возросло с 1-4%, полученных в доперигелиальный период, когда освещалось северное полушарие (Migliorini et al., 2016) до 32%. Это самое высокое значение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, когда-либо наблюдаемое в кометных комах. Поэтому данные, полученные в постперигелиальный период, для 67P интерпретируются как представительные в отличие от доперигелиальных значений.

Основные вопросы космогонии, вытекающие из результатов исследования комет, в том числе и 67P.

1. Регион образования комет. До недавнего времени было принято считать, что кометы образовались в транснептуновом регионе на радиальных расстояниях $r \sim 15$ -25 а.е. от Солнца в околосолнечном газопылевом протопланетном диске на самых ранних этапах его эволюции – в первые 1-3 млн. лет (Emel'yanenko et al., 2013). Впоследствии часть комет была выброшена на

периферию Солнечной системы в регион Облака Оорта ($r \sim 50-100$ тыс. а.е.) – в настоящее время это источник долгопериодических комет (LPC - Long periodic comet). Другая их часть оказалась сосредоточенной в регионе пояса Эджворта-Койпера ($r \sim 30-50$ а.е.). В процессе эволюции Солнечной системы часть комет из этого региона благодаря гравитационному влиянию планет-гигантов могли переходить на меньшие орбиты, образуя семейства, самое крупное из них - семейство комет Юпитера (JFC - Jupiter family comet). Кометы движутся вокруг Солнца по эллиптическим орбитам, при этом точка перигелия (она соответствует минимальному расстоянию до Солнца) часто находится внутри орбит земных планет, что и делает возможным их экспериментальное изучение.

Имевшиеся на момент разработки данной гипотезы изотопные данные по значению D/H в молекуле воды, экспериментально определенные для 9-ти долгопериодических комет, подтверждали эту точку зрения – все значения D/H оказались близкими значению D/H_{H₂O} для протосолнечной небулы и составляли $\approx (3-5) \cdot 10^{-4}$. Это свидетельствовало, что лед воды, вошедший в состав комет, никогда не испарялся – в противном случае его D/H должно было понизиться за счет взаимодействия в газовой фазе с изотопно на порядок более легким молекулярным водородом, составлявшим $\sim 90\%$ массы протосолнечной небулы: D/H_{H₂} = $2 \cdot 10^{-4}$ (Geiss, Gloecker, 2003). Однако в 2011 г. для 2-х короткопериодических комет: 103P/Hartley и 45P/Honda-Mrkos-Rajdušakova, были получены значения D/H_{H₂O}, которые совпали с земным стандартом D/H морской воды (VSMOW), составляющим $1.56 \cdot 10^{-4}$ (см Рис.1). Вопреки ожиданиям для третьей короткопериодической кометы - 67P значение D/H оказалось более чем втрое выше VSMOW - D/H_{H₂O 67P} = $(5.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ (Altwegg et al., 2015). Объяснить этот факт в рамках существующих моделей образования кометных ядер отчасти возможно, если предположить, что семейство короткопериодических комет может пополняться за счет захвата LPCs, но вопрос о причинах низкого значения D/H_{H₂O} других двух короткопериодических комет остается по-прежнему нерешенным.

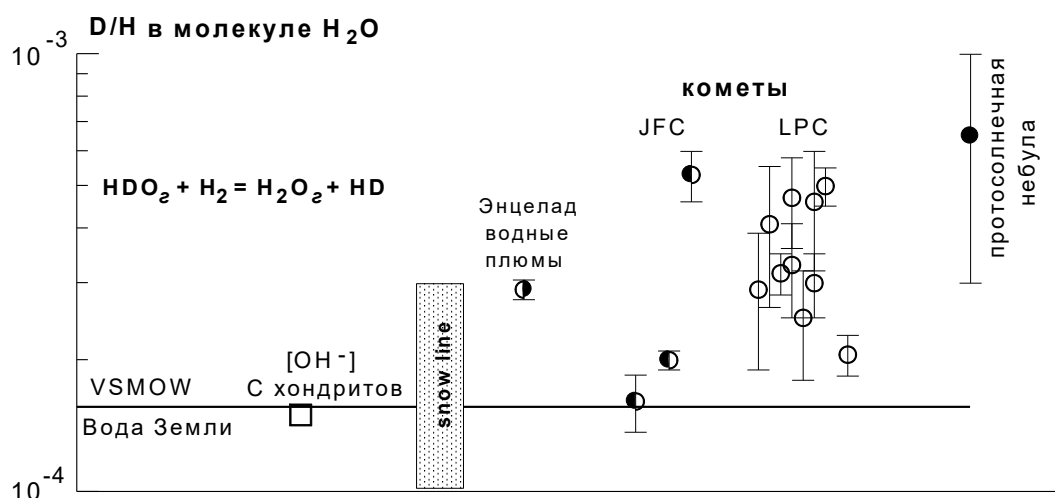


Рис. 1. Значения изотопного состава водорода в молекуле воды в различных объектах Солнечной системы, а также в протосолнечной небуле. Условные обозначения: snow line – положение условной границы испарения льда воды в околосолнечном газопылевом диске; JFC и LPC – коротко- и долгопериодические кометы соответственно.

2. Механизм образования комет. Оказалось, что ядра комет имеют слоистую структуру, часто состоят из двух тел, гетерогенных по составу, но обедненных относительно солнечных пропорций наиболее летучими компонентами (N_2 , Ar, Xe, Kr). Возникает вопрос: такое строение было изначально присуще кометным ядрам, или это результат периодического теплового воздействия Солнца и связанных с ним процессов сублимации льдов во внутренних слоях кометных ядер и их конденсация во внешних слоях, или ядра комет образовались в более крупном теле, а затем в результате внутреннего нагрева за счет ^{26}Al потеряли часть наиболее летучих компонентов, затем были ударно разрушены, а впоследствии объединились результате взаимных столкновений на небольших скоростях. Если строение комет изначально было таковым, то они действительно являются чрезвычайно древними объектами и отражают химические, минералогические и физические свойства протопланетной туманности, что позволяет

использовать кометные данные при описании ранних стадий эволюции газопылевого протопланетного диска. Если же состав и строение ядер комет – результат их постаккреционной эволюции, или же они возникли в результате столкновительных процессов мелкомасштабных тел, т.е. могли образоваться совсем недавно, то в этом случае кометы не обязательно сохраняют информацию об условиях в ранней Солнечной системе и получаемые при их изучении данные могут иметь ограниченное значение. В литературе приводятся аргументы в пользу обеих гипотез (Davidsson et al., 2016; Jutzi et al., 2017), однако ответ на этот и другие не менее важные вопросы требует проведение дальнейших экспериментальных исследований состава вещества комет, в особенности молодых, а также развитие теоретических моделей образования и эволюции вещества ранней Солнечной системы.

Выводы

Экспериментально установленные в результате изучения кометы 67P/Чурюмова-Герасименко КА «Rosetta» особенности строения ее ядра, в частности, слоистость и гетерогенность состава на уровне десятков метров требуют для образования комет рассмотрения особых физических условий, которые раньше ни в одной космогонической работе рассмотрены не были.

При разработке новой модели необходимо учитывать, что

- условия выживания кометных ядер требует, чтобы их образование было разделено по времени и/или месту с другими транснептуновыми объектами, гораздо более крупными по масштабу даже в сравнении с кометой C/1995 O1 (Hale-Bopp);
- зона образования комет должна располагаться на таком радиальном расстоянии от Солнца, чтобы в период образования околосолнечного диска до нее распространялся газ из его внутренних зон с низким D/H_{2O} и доставлявшим пыль, содержащую в том числе и CAIs, экспериментально найденные в кометном веществе (Joswiak, Brownlee, 2014).

Работа частично поддержана Программой №7 Президиума РАН.

Литература

- Altwegg K., Balsiger H. and 30 coauthors. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. 2015. Science, V. 347, Is. 6220, id. 1261952.
- Bieler A., Altwegg K., Balsiger H. and 30 coauthors. Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. 2015, Nature, 526, 678
- Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Erard S. and 19 coauthors. Evolution of CO₂, CH₄, and OCS abundances relative to H₂O in the coma of comet 67P around perihelion from Rosetta /VIRTIS-H observations. 2016. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, vol. 462, issue Suppl 1, pp. S170-S183.
- Davidsson B. J. R., Sierks H. and 46 coauthors. The primordial nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. 2016. Astronomy & Astrophysics, V. 592, id.A63, 30 pp.
- Dulieu F., Minissale M., Bockelée-Morvan D. Production of O₂ through dismutation of H₂O₂ during water ice desorption: a key to understanding comet O₂ abundances. 2017. Astronomy & Astrophysics, V. 597, id.A56, 5 pp.
- Emel'yanenko V. V., Asher D. J., Bailey M. E. A Model for the Common Origin of Jupiter Family and Halley Type Comets. 2013. Earth, Moon, and Planets. V. 110. Issue 1-2. P. 105-130.
- Hoang M., Altwegg K., Balsiger H. and 25 coauthors. The heterogeneous coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by ROSINA: H₂O, CO₂, and CO from September 2014 to February 2016. Astronomy & Astrophysics, Volume 600, id.A77, 13 pp. 2017
- Migliorini A., Piccioni G., Capaccioni F. and 14 coauthors. Water and carbon dioxide distribution in the 67P/Churyumov-Gerasimenko coma from VIRTIS-M infrared observations. 2016. Astronomy & Astrophysics. V.589, id.A45, 12 pp.
- Jutzi M., Benz W., Toliou A., Morbidelli A., Brasser R. How primordial is the structure of comet 67P/C-G? Combined collisional and dynamical models suggest a late formation. 2017. Astronomy & Astrophysics, Volume 597, id.A61, 13 pp.
- Mousis O., Ronnet T. and 14 coauthors. Origin of Molecular Oxygen in Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. 2016. The Astrophysical Journal Letters, V. 823, Issue 2, article id. L41, 5 pp.

УДК 523

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ H_2O В ТИТАНЕ ПРИ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА. Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (dunaeva.an@gmail.com)

TOTAL H_2O CONTENT IN TITAN AT A VARYING DEGREE OF SILICATES HYDRATION. Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dunaeva.an@gmail.com)

Abstract. In this paper, the total content of H_2O in the partially differentiated Titan was estimated. It has been shown that this value lies within the limits of 37.6-53.5% and depends on extent of silicates hydration in the satellite. When the amount of hydrous minerals in Titan is not higher than 30%, the H_2O (water,ice)/rock ratio in the satellite is equal to 1.0-1.15, which is close to the Solar proportion.

Keywords: Titan, water/rock ratio, internal structure

В ряде работ, посвященных исследованию внутреннего строения ледяного спутника Сатурна Титана, предполагается, что спутник содержит значительное количество гидратированных силикатов, т.к. гидратация силикатного вещества является распространенным процессом в ледяных космических объектах, формирование которых связано с плавлением льда. В литературе обсуждаются модели, допускающие долговременную устойчивость гидросиликатов в ядре Титана (Sohl et al., 2014), а также модели, учитывающие возможное обезвоживание части гидратированного вещества, приводящее к образованию в центре спутника крупного силикатного ядра (Castillo-Rogez and Lunine, 2010). В подобных моделях Титан полагается состоящим из внешней водно-ледяной оболочки (H_2O -льды $\pm$ внутренний водный океан) и нижележащего слоя низкой плотности, представленного гидратированными минералами группы серпентина (антгорит, хризотил, лизардит) $\pm$ внутреннее железосиликатное ядро.

Альтернативные модели представляют Титан как частично дифференцированное тело, в котором не произошло полное разделение ледяной и каменной компоненты. В этом случае структура спутника включает внешнюю водно-ледяную оболочку, ниже которой находится протяженный слой (мантия), состоящий из однородной смеси каменного материала и водных льдов в виде соответствующих полиморфных модификаций H_2O , устойчивых при давлениях спутника. В центре Титана, под каменно-ледяной мантией, предполагается наличие железосиликатного ядра однородной плотности (Tobie et al., 2012; Дунаева и др., 2016).

Обе группы моделей достаточно хорошо согласованы с измеренными физическими характеристиками Титана (массой, плотностью, моментом инерции). Однако, как показали предварительные расчеты (Дунаева и др., 2014), оценки валового содержания H_2O в Титане, полученные для каждой группы моделей, существенно различаются. Между тем, общее содержание воды, также как и соотношение H_2O /порода, может являться важным критерием для обоснования выбора той или иной модели при изучении внутреннего строения спутника.

В настоящей работе продолжены начатые ранее исследования данного вопроса. Проведены более детальные расчеты внутреннего строения Титана по частично дифференцированной модели. При постановке задачи состав железокремнистого материала Титана устанавливался по аналогии с веществом обыкновенных L/LL хондритов. При этом дополнительным требованием было определение возможной степени гидратации входящих в его состав силикатов. Поскольку степень гидратации хондритового вещества Титана (количество гидросиликатов) достоверно неизвестно, в проводимых расчетах эта величина являлась параметром, относительно которого выстраивался весь плотностной разрез спутника. Таким образом, в работе ставилась задача расчетным путем определить спектр возможных моделей внутреннего строения Титана, характеризующихся разной степенью гидратации железосиликатного вещества и удовлетворяющих наблюдательным данным по массе и моменту инерции спутника.

Для решения поставленной задачи к имеющимся программным алгоритмам (Дунаева и др., 2016) добавлен ряд процедур, позволяющих более точно рассчитывать плотность каменной компоненты в мантии и внутреннем ядре спутника по уравнениям состояния силикатного и гидросиликатного вещества (Castillo-Rogez, Lunine, 2010). При моделировании плотности

внутреннего ядра учитывались также процессы гидратации/дегидратации силикатов, происходящие в условиях давлений спутника при температурах порядка 900 К (Padrón-Navarta, 2010). Плотность водных льдов и жидкой воды в составе водно-ледяной оболочки и каменно-ледяной мантии определялась по уравнениям состояния индивидуальных фаз H_2O .

Помимо H_2O -компоненты в состав Титана могут входить и другие летучие соединения, такие как CH_4 , CO_2 , CO , NH_3 , H_2S и др. (Tobie et al., 2012). Будучи захваченными Титаном в момент его формирования из аккреционного газопылевого диска, эти летучие вошли в состав ледяной оболочки спутника в виде клатратных льдов, газовых гидратов и растворенных солей внутреннего океана. Из приведенных оценок следует, что общее содержание всех легких примесей в Титане не превышает 10% по отношению к содержанию H_2O . При этом все летучие, независимо от формы нахождения, оказываются сконцентрированными в верхней ледяной коре спутника и внутреннем океане, тогда как льды, подстилающие водный океан и входящие в нижележащую каменно-ледяную мантию, содержат чистый H_2O -лед.

Строго говоря, присутствие даже небольших количеств летучих компонентов в водном или ледяном слое Титана может существенно изменять свойства среды, влияя на ее состав и плотность. Однако локализация летучих в достаточно узкой внутренней области Титана приводит к изменению свойств лишь небольшой части спутника (по нашим оценкам суммарная мощность внешней Ih -коры и водного океана при тепловом потоке Титана 7 мВт/м^2 не превышает 400 км, т.е. $\sim 1/5$ радиуса спутника). Каких-либо изменений свойств остальных H_2O -содержащих оболочек спутника – протяженной каменно-ледяной мантии (до 1500 км) и высокобарных льдов ниже дна океана – не ожидается. Кроме того, тестовые расчеты внутреннего строения Титана по моделям, содержащим до 15% летучих (на примере NH_3), показали, что добавление легких примесей в состав водно-ледяной оболочки Титана изменяет, главным образом, ее фазовый состав и практически не влияет на общую мощность. Таким образом, для решения задачи определения общего содержания H_2O в Титане наличием в спутнике других летучих льдов и соединений на данном этапе исследований можно пренебречь.

Валовое содержание воды в Титане определялось как суммарная концентрация H_2O во внешней водно-ледяной оболочке (жидкая вода + H_2O -льды) и в каменно-ледяной мантии (H_2O -льды + связанная вода в составе гидросиликатов). Доля связанной воды в гидратированных минералах была принята равной 13 масс.%, что соответствует среднему содержанию H_2O в минералах группы серпентина. Расчеты были проведены при различных моментах инерции Титана в интервале $0.32 < I/MR^2 < 0.36$. Это с одной стороны дает возможность учесть погрешности экспериментальных измерений момента инерции, а с другой позволяет определить взаимосвязь величины момента инерции с количеством низкоплотных (гидратированных) минералов в спутнике.

Результаты проведенных исследований показывают, что в указанном интервале моментов инерции количество H_2O в частично дифференцированном Титане составляет 38.5-55.21 % (рис. 1). Для момента инерции $I/MR^2 = 0.342$ (Iess, 2010) содержание воды в спутнике не превышает 53.5% (отношение H_2O (жидкость, лед)/порода равно 1.15). Из рисунка также видно, что минимальные значения содержания воды в Титане соответствует условию полной гидратации вещества спутника. Максимальное количество H_2O достигается при полном отсутствии в Титане гидратированных фаз. Таким образом, увеличение степени гидратации вещества в Титане приводит к уменьшению валового содержания в нем воды. При этом наблюдается отсутствие выраженной связи момента инерции спутника и количества гидросиликатов в его составе.

Согласно данным по космической распространенности воды в Солнечной системе (Lodders, 2003) космическое обилие H_2O в целом превышает распространенность металлосиликатного вещества: космическое отношение H_2O -лед/порода составляет 1.17. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что частично дифференцированный Титан оказывается несколько обедненным льдом H_2O по сравнению с отношением лед/порода в веществе солнечного состава. Отклонения от солнечной пропорции достигают 15% и могут указывать на потери льда при аккреционных процессах (например, в результате соударения и абляции планетезималей в газовой среде аккреционного диска). Другим объяснением заниженного содержания H_2O -компоненты в Титане, вероятно, может быть изначальное отличие от солнечных пропорций количества H_2O -льда в ледяных планетезималях, аккрецированных спутником. Потери H_2O также могут быть связаны с механическим удалением поверхностного льда при интенсивной метеоритной бомбардировке Титана около 4 млрд. лет назад.

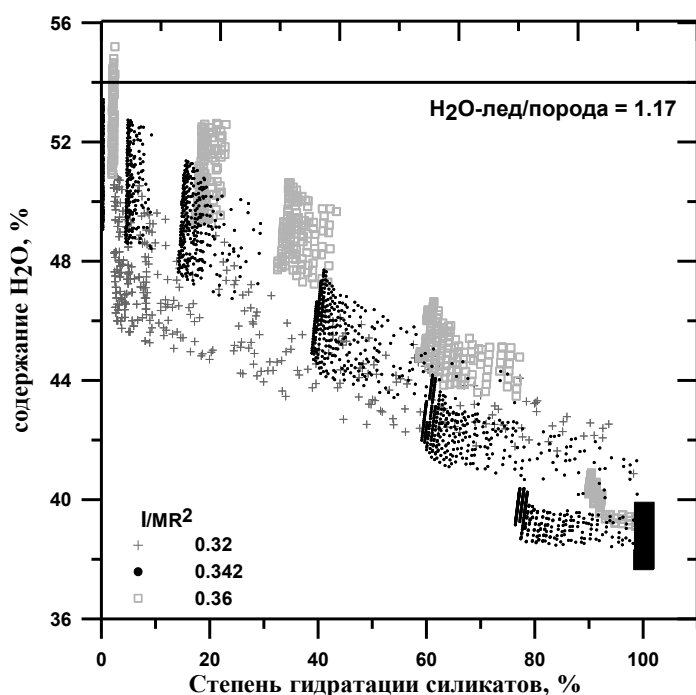


Рис. 1. Общее содержание H₂O в частично дифференцированном Титане в интервале моментов инерции 0.32-0.36 при различной степени гидратации хондритового вещества.

Линией отмечено солнечное соотношение H₂O/порода (Lodders, 2003). Черный прямоугольник соответствует содержанию H₂O в Титане, рассчитанному для моделей полностью дифференцированного спутника с гидросиликатной мантией.

На фоне общего снижения содержания водной компоненты в Титане по сравнению с космическим обилием, оказывается, тем не менее, возможным построить модели спутника, максимально приближенные к солнечной пропорции (на Рис. 1 это область точек, соответствующих содержанию воды более 50%, отношение H₂O-лед/порода ≥ 1). Как видно из рисунка, общая степень гидратации силикатного вещества, полученная в данных моделях, не превышает 30%. Причем, как показывают проведенные расчеты, весь гидратированный материал находится в составе каменной компоненты мантии. Внутренне железосиликатное ядро спутника не содержит гидратированных силикатов и имеет среднюю плотность 3.4-4.0 г/см³ при радиусе до 1300 км. Мощность внешней водно-ледяной оболочки Титана, полученная для этих моделей, составляет 420-440 км.

На Рис. 1 также показано содержание воды в Титане, характерное для моделей с чисто минеральной гидросиликатной мантией, подразумевающих полную дифференциацию вещества спутника на ледяную и каменную компоненту (Sohl et al., 2014; Castillo-Rogez and Lunine, 2010). Ожидаемое содержание воды в таких

моделях не превышает 38-40%, отношение вода/порода равно ~ 0.6 , что почти в два раза ниже солнечного (Дунаева и др., 2014).

Массовая доля воды в Титане, рассчитанная в данной работе для модели частично дифференцированного спутника, была сопоставлена с аналогичными оценками, полученными для других ледяных спутников планет-гигантов Юпитера, Сатурна и Урана (Рис. 2). Можно заметить, что у всех трех крупных ледяных спутников (Ганимеда, Каллисто и Титана) верхняя граница содержания воды близка к солнечному обилию. Причем Ганимед имеет принципиально иное внутреннее строение, нежели Титан и Каллисто: его вещество прошло полную дифференциацию на водно-ледяную оболочку, силикатную мантию и металлическое ядро. Это означает, что строение Ганимеда исключает какие-либо вариации в выборе модели, способные повлиять на оценки содержания воды в спутнике, как это происходит в случае с Титаном. Из этого следует, что содержание воды в Ганимеде не зависит от типа применяемой модели и может отражать реальное содержание H₂O, характерное для вещества протоспутникового диска, участвующего в формировании спутника.

Если допустить, что Ганимед, Каллисто и Титан сформировались в соответствии с едиными закономерностями образования спутников в газопылевых аккреционных дисках, причем состав вещества этих дисков в разных планетных системах не имел существенных различий по содержанию водной и железосиликатной компоненты, а температурные условия способствовали конденсации водного льда, то содержание воды в Каллисто и Титане должно примерно соответствовать валовому значению H₂O, полученному для Ганимеда. Таким образом, для спутниковых систем Юпитера и Сатурна логично допустить близкое (или, по крайней мере, неумещающееся) отношение H₂O /порода по мере удаления центральной планеты от Солнца. В связи с этим модели частично дифференцированного Титана выглядят более убедительными по сравнению с «гидросиликатными» моделями, приводящими к заниженному значению содержания воды в спутнике.

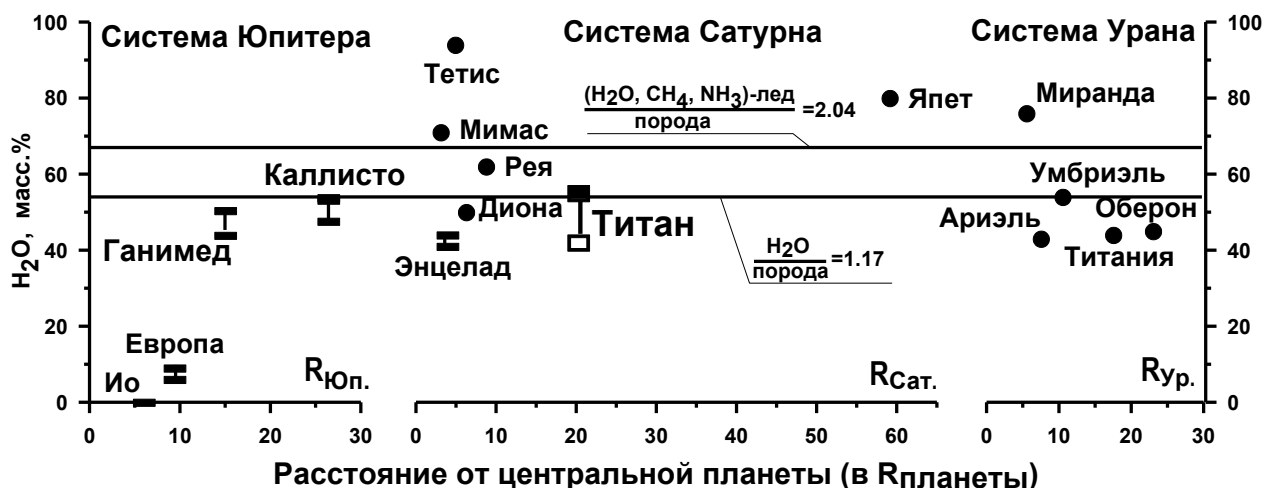


Рис. 2. Общее содержание H_2O в ледяных спутниках планет-гигантов Юпитера, Сатурна и Урана (Кусков, 2009; Sekine, 2012).

Линиями показаны космические соотношения (H₂O)-лед/порода и (H₂O, CH₄, NH₃)-лед/порода по данным (Lodders, 2003). Верхняя граница содержания воды в Титане соответствует модели, построенной без учета гидратации силикатов, нижняя граница – модель с максимальной гидратацией силикатного вещества. Содержание H₂O в Каллисто показано для модели с минимальной степенью гидратации хондритового вещества. Ганимед не содержит водосодержащих минералов.

Выводы

Общее содержание H_2O в моделях частично дифференцированного Титана обратно зависит от степени гидратации железосиликатного вещества, входящего в состав спутника. В зависимости от количества гидросиликатов содержание воды в Титане составляет 38.5-55.21% в интервале моментов инерции 0.32-0.36. Наиболее удовлетворяют космической пропорции H_2O -лед/порода модели Титана с содержанием гидросиликатов, не превышающим 30%. Отношение H_2O -лед/порода для данных моделей равно 1.0-1.15.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-05-02572).

Литература

- Дунаева, А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2016). Физико-химические модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана // *Геохимия*, (1), 32.
- Дунаева, А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2014) Отношение H₂O (лед, вода)/порода в моделях Титана с каменно-ледяной и гидросиликатной мантией // *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 1. стр. 39-43.
- Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: ЛКИ. 2009. 574 с.
- Castillo-Rogez J.C., Lunine J.I. (2010) Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations // *Geophys. Res. Lett.* 37, L20205.
- 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.
- Lodders K. (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2), 1220.
- Padrón-Navarta J. A. et al. (2010). An experimental investigation of antigorite dehydration in natural silica-enriched serpentinite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(1), 25-42.
- Sekine Y., Genda H. (2012) Giant impacts in the Saturnian system: A possible origin of diversity in the inner mid-sized satellites // *Planetary and Space Science*, V. 63-64, pp. 133-138.
- Sohl F., et al. (2014) Structural and tidal models of Titan and inferences on cryovolcanism // *Journal of Geophysical Research: Planets*, 119(5), 1013-1036.
- Tobie G., Gautier D., Hersant F. (2012) Titan's Bulk Composition Constrained by Cassini-Huygens: Implication for Internal Outgassing. *The Astrophysical Journal* 752(2), 125.

УДК 550.47

МОЛОДАЯ СИСТЕМА ЗЕМЛЯ – ЛУНА, КАК МАШИНА ЖИЗНИ. Иванов А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (aiva@geokhi.ru)

YOUNG EARTH-MOON SYSTEM AS THE MACHINE OF LIFE. Ivanov A.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (aiva@geokhi.ru)

Abstract. What could be the next step on the way to the first living organism, after the formation of the primordial environment with organic broth? Could this step not happen, even under all favorable conditions on Earth, and why? Answers to these questions can be obtained if one understands exactly what should this step become. And what provoked and pushed it. In this paper, a number of arguments are presented not in favor of an accidental, and therefore long, search of various combinations of chemical compounds on the way to the biological level of organization of matter. A possible variant of the events that preceded and predetermined the further history of the Earth on the way to the formation of a cradle for spontaneous generation, development and evolution of life is shown. Based on the material above, it was concluded that the Moon played a decisive role in the emergence of life on Earth!

Keywords: abiogenic synthesis, hydrodynamic cavitation, asymmetric synthesis of isomers, microspheres, probionts, complementary structures, cell membranes

Каким мог быть следующий шаг на пути к первому живому организму, после образования первородной среды с органическим бульоном? Мог ли этот шаг не состояться, даже при всех благоприятных условиях на Земле, и почему? Ответы на эти вопросы можно получить, если понять, каким именно должен стать, или был этот шаг. И что его спровоцировало и подвигло. В данной работе приводится ряд аргументов не в пользу случайного, и поэтому длительного, перебора разных комбинаций химических соединений на пути к биологическому уровню организации материи. Показан возможный вариант событий, предваривших и предрешивших дальнейшую историю Земли на пути к формированию колыбели для самозарождения, развития и эволюции жизни. На основании изложенного материала сделан вывод, что Луна сыграла решающую роль в возникновении жизни на Земле! Теоретические рассуждения в работе подкреплены результатами экспериментальных исследований, которые были получены учёными и специалистами научной и практической деятельности из разных областей знаний.

На сегодняшний день уже многое известно и экспериментально выверено из области истории органической эволюции вещества. Недавно стало известно, что синтез органических соединений происходит не только на планетах, в межзвёздном и межгалактическом пространствах, но даже и на периферии горячих звёзд. Поэтому с первичным синтезом органических соединений проблем нет.

Абиогенно, при моделировании условий первобытной земли, получено большинство основополагающих органических соединений, способных быть начальным строительным материалом для нуклео-протеиновых комплексов. Сделаны попытки экспериментально показать возможность саморепликации примитивных предбиоинформационных структур, помещённых в искусственно созданные мембранные оболочки, эмитирующих протоклетки. На основании результатов строятся модели возможной природы механизмов структурного самоформирования наипростейшей, способной самостоятельно существовать и воспроизводиться клетки. Однако до полного понимания природы абиогенного самопроисхождения живой клетки предстоит ещё преодолеть не лёгкий путь осознания того как возможно то, что пока даже представить невозможно. А именно: каким образом случилось так, что в микрообъёме самой примитивной, но уже способной самостоятельно существовать и размножаться клетке, оказалась вся, минимально необходимая для, безусловно – обязательных функций, начинка? Постепенная, последовательная и поочерёдная сборка отдельных сложных компонентов для будущей клетки, как например отдельные узлы для сборки строящегося самолёта, нецелесообразно для неживой природы. И главное то, что для сборки должно произвестись всё, и одновременно сразу! А ведь известно, что даже самая, на сегодняшний день изученная примитивная клетка, содержит миллионы составляющих её сущность компонентов. Одна часть составляющих компонентов ответственна за обособление от среды, т.е. за создание клеточной мембраны, так как жизнь начинается с клетки. Другая часть ответственна за энергетику каждой биохимической реакции и процесса в целом. Третья, за хранение, четвёртая за воспроизводство, пятая, за передачу генетической и эпигенетической информации. И так далее.

Поэтому, чтобы такая клетка самопроизвольно появилась, надо придумать и ответить на следующий вопрос. Каким образом могли разные по химическим и физическим свойствам молекулярные комплексы, имеющие чётко специализированные функции, одновременно, да ещё в активном состоянии и необходимой пропорции синтезироваться, и собраться в одном месте, образовав первую нативную структуру, положившую начало всей жизни на Земле?! Представить это невозможно, или очень трудно, так как случайность такого события – невообразимо маловероятна! И невозможна, по многим причинам. Ну, во-первых, время существования в неизменном виде разных органических соединений в агрессивной предбиологической среде – разное. Во-вторых, каждый класс органических соединений имеет свой индивидуальный путь синтеза, свои индивидуальные строительные реагенты и побочные продукты. В-третьих, условия для индивидуального синтеза – индивидуальные. В-четвёртых – продукты синтеза должны иметь нужную изомерию, исключая симметричные изомеры, а так же не иметь какие-либо сторонние загрязняющие вещества. И так далее, и много чего ещё. Поэтому, если не найти правильный путь к комплексному решению единовременного образования предбиологических структур в микрообъёме обособленного пространства – проблема не будет иметь решение. И, как правило, эту стадию проблемы происхождения жизни большинство исследователей обходит стороной, полагаясь на длительность случайных процессов. Но бесконечно долго, из-за серьёзного ограничения во времени в истории Земли, процесс идти не мог. А время вносит отрицательную компоненту из-за нестойкости органических соединений. Поэтому требуется найти путь к закономерности одновременного образования необходимых предбиологических структур, способных образовать, по крайней мере, протоклетку. И первый подход к этому имеется.

Итак, необходимо определить требования к процессу и условиям.

1. Объект, пока ещё не живой организм, должен быть обособлен от окружающей среды мембраной.
2. В объёме, а для большей вероятности взаимодействия, в микрообъёме объекта, одновременно все, и одномоментно в активном состоянии, должны в правильной пропорции находиться комплементы, причём в составе всех других необходимых компонентов.
3. Очень важно, чтобы все взаимодействующие структуры имели нужную изомерию.

Для примитивных пробионтов – клеток, хоть и не самостоятельно, но всё же способных размножаться, этих условий достаточно. И если найти такой процесс, что эти условия будут выполняться, это будет твёрдый шаг в правильном направлении для серьёзного и крупного прорыва в понимании событий, самоорганизующих возникновение биологического уровня взаимодействий. Но что могло являть нечто такое, способное подвинуть к созданию этого неслучайного обстоятельства, дать энергию и обеспечить необходимые условия для совпадения множества событий, да ещё находится на ранней Земле?!

Представляется, что это должно быть нечто фундаментальное, что способно раскрутить маховик жизни.

Для зарождения жизни, кроме условий и необходимого субстрата требуются и регулярные источники широкого диапазона энергий.

До настоящего времени из предполагаемых источников энергии в основном рассматривались, такие как гидротермальные, УФ-генерация Солнца, электрические атмосферные разряды, метеоритные удары. Однако в полной и достаточной мере эти источники не могли регулярно обеспечить необходимый спектр энергий, требуемых для синтеза и деструкции органических соединений. Вероятнее всего они имели значение для первичного синтеза соединений органического бульона, а не для формирования структурных субъединиц протоклетки.

В настоящей работе предлагается рассмотреть новый источник энергий, так же существовавший в предбиологический этап истории Земли.

На стадии Молодой Земли, около 4 млрд. лет назад, когда радиус вращения луны был существенно меньшим, а день и ночь в разы короче, система Земля – Луна являлась мощным источником генерации энергии приливных волн, которые, в свою очередь, являлись причиной широкого диапазона, вторично возникающей энергии при кавитации. Такой мощный и регулярный источник энергии был способен обеспечить синтез и деструкцию, требуемых для предбиологической стадии, органических соединений.

Кроме того, при кавитационной генерации энергии, её источник – точечный, что имеет ряд преимуществ в образовании химически активных комплементарных структур и микросфер. Очень важно, что при этом образуются и изомеры.

До некоторого времени, образование комплементарных структур считалось случайным, что делало низковоероятностным процесс их совместного участия в репликации информационных структур. С гораздо большей вероятностью комплементы могли образовываться при деструкции имевшихся в первичном органическом бульоне высокомолекулярных, к примеру, полигетероциклических соединений. Механизм данного процесса предложен ранее. (К примеру, места слома карандаша – высококомплементарны)



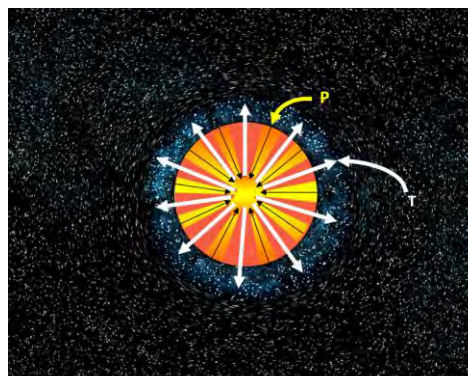
Кавитация в водно-пептидных растворах образует микросферы. При этом микросферы могут сразу включать в себя необходимые предбиологические реагенты, содержащиеся в растворах. Именно механизм появления и локализации в микрообъёме протоцелки необходимых для репликации предбиологических реагентов, является первичным вопросом в проблеме природы возникновения жизни! Механизм образования микросфер, вероятно, связан с термохимической коагуляцией пептидов на границе оболочки кавитационного пузырька.

Таким образом, кавитационный источник энергии может решить сразу три основных проблемы:

1. Синтез и деструкция органических соединений.
2. Образование микросфер с реагентами.
3. Приблизить решение проблемы изомерии.

Возможность экспериментально подтвердить, или опровергнуть теоретические предпосылки и доводы рассматриваемой концепции позволяет полнее понять природу зарождения жизни.

И на сегодняшний день такие возможности имеются. Используя кавитацию в водных и других растворах жидкостей, синтезируют и органические вещества, и алмазы, и что очень важно – микросферы. Глубинные наноалмазы в породах молодой Земли могут быть свидетелями предполагаемых событий.



При образовании кавитационного пузырька, вектор силы давления стремится к его центру, образуя температурный градиент от центра к его границам.

Литература

- Galimov E. M., Nature 243, 389 (1973)
 Ivanov A.A., Pre-biotic nature of complimentary., ISSOL-2008
 Khramtsova M.S., Wiebe D.S., Boley P.A., Pavlyuchenkov Ya.N., Polycyclic aromatic hydrocarbons in spatially resolved extragalactic star-forming complexes, MNRAS, 2013
 Suslick K. S. and others, Acoustic cavitation and its chemical consequences, 1998
 Галимов Э.М., Феномен жизни, УРСС, Москва, 2001
 Днестровский А.Ю., Воропаев С. А., Забродина Е. А., Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле, 2016
 Иванов А.А., Природа регулярности онтогенеза. Москва, ИКАР, 2013
 Симаков С.К., Нефть – потенциальный источник наноалмазов, 2010

УДК 550.4

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ Ni, Co, P МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ЛЕТУЧИХ C–O–H КОМПОНЕНТОВ ПРИ 4 ГПа, 1550°C И НИЗКИХ ЛЕТУЧЕСТЯХ КИСЛОРОДА. [Кадик А.А.¹, Цехоня Т.И.¹, Луканин О.А.¹, Павлова Л.Ф.¹, Колташев В.В.^{1,2}, Крюкова Е.Б.^{1,2}, Кононкова Н.Н.¹, Сенин В.Г.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва (tsekhonya@geokhi.ru; lukanin@geokhi.ru)

FRACTIONATION OF Ni, Co, P BETWEEN SILICATE MELT AND METAL Fe PHASE IN THE PRESENCE OF C–O–H VOLATILES AT 4 GPa, 1550°C, AND LOW OXYGEN FUGACITY. [Kadik A.A.¹, Tsekhonya T.I.¹, Lukanin O.A.¹, Pavlova L.F.¹, Koltashev V.V.^{1,2}, Kryukova E.B.^{1,2}, Kononkova N.N.¹, Senin V.G.¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Fiber Optics Research Center RAS, Moscow (tsekhonya@geokhi.ru; lukanin@geokhi.ru)

Abstract. A series of experiments was performed in the model system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{FeO} + \text{SiC} + \text{NiO} + \text{CoO} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ at 1550°C, 4 GPa and oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) by 1–3.6 lg units below the iron-wüstite buffer (*IW*) to evaluate the influence of C–O–H volatiles on Ni, Co, and P fractionation between the silicate melt and liquid metal phase under redox conditions corresponding to segregation of the metal phase in the global melting of the reduced early Earth. It is found that the partition coefficients of Ni, Co, P between silicate melts containing C–O–H volatile components and Fe–Ni–Co–P–C alloys ($D_{\text{met/sil}}$) have lower values than $D_{\text{met/sil}}$ for silicate melt-metal equilibria without volatiles in the system at similar values of $f\text{O}_2$, P , T and NBO/T . With decreasing $f\text{O}_2$ and, accordingly, with increasing the carbon and hydrogen content in silicate melts these differences grow up. At $\Delta \lg f\text{O}_2(IW) = -3.6$ $D_{\text{met/sil}}$ decreases, approximately, by an order of magnitude for Ni and Co, and almost by two orders of magnitude for phosphorus. Thus, the formation of molecules and C–O–H species in silicate liquid leads to a significant reduction of siderophilicity of these elements.

Keywords: Experiment, Low oxygen fugacity, C, Ni, Co, P, Silicate melt, Metal Fe phase

Введение. Влияние летучих компонентов, включая углерод, водород и их соединения, на распределение сидерофильных элементов при равновесии обогащенной железом металлической фазы с силикатным веществом мантии во многом остается предметом дискуссии (Righter, 2015 и др.). Экспериментальные данные по коэффициентам распределения сидерофильных элементов между жидкими металлическими и силикатными фазами $D_{\text{met/sil}}$, которые позволили бы оценить это влияние, весьма ограничены и противоречивы. Jana и Walker (1999) в экспериментах при 10 кбар и 1400°C оценили влияние смесей летучих компонентов CO_2 , H_2 , H_2O и CH_4 на фракционирование Fe, Ni, Co, W, Ge, P между силикатным расплавом и жидкой металлической фазой и установили понижение $D_{\text{met/sil}}$ в присутствии H_2O и CO_2 , причем во втором случае эффект был более значительным, чем в первом. По мнению авторов, это соответствует более высокому окислительному потенциалу в системе в присутствии CO_2 по сравнению с H_2O . Эксперименты с восстановленными летучими компонентами (CH_4 , H_2) показали отсутствие их заметного влияния на $D_{\text{met/sil}}$. На основании этого был сделан вывод, что окисленные формы водорода и углерода могут оказать некоторое влияние на избыток сидерофильных элементов в мантии. Righter, Drake (1999) выполнили эксперименты при 1 ГПа и 1300 °C для определения влияния H_2O на фракционирование Ni, Co, Mo, W, и P между металлом и водосодержащим силикатным расплавом. Они показали, что коэффициенты фракционирования для Ni, Co, Mo, W остаются без существенных изменений в водных условиях вплоть до 4 мас. % H_2O , растворенной в силикатном расплаве.

Для оценки возможного влияния летучих соединений C–O–H на распределение Ni, Co, P между силикатным расплавом и жидкой обогащенной железом металлической фазой нами проведена серия экспериментов в модельной системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{FeO} + \text{NiO} + \text{CoO} + \text{SiC} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ при 4 ГПа, 1550°C и низких $f\text{O}_2$ на 1–3.6 лог.ед. ниже буфера *IW* ($IW-1 \dots -3.6$), характерных для процессов глобального плавления ранней мантии Земли. По давлению эксперименты соответствуют приповерхностным частям гипотетического магматического океана (на глубине ~ 150 км), образование которого связывают с формированием ядра планеты и ранней химической дифференциацией сидерофильных элементов мантии.

Методика. В качестве исходного материала в экспериментах была использована тонкодисперсная смесь синтезированного альбитового стекла $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, оксидов FeO, NiO, CoO и фосфора в виде Na_2HPO_4 с добавками карбида кремния (SiC) (таблица1). Исследуемая смесь массой 200–300 мг помещалась в Pt заваренную капсулу. SiC является источником углерода и полностью разлагается в условиях экспериментов согласно реакции: $\text{SiC} + 2\text{FeO}(\text{расплав}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{расплав}) + 2\text{Fe}(\text{металл}) + \text{C}(\text{графит})$. В результате, значения $f\text{O}_2$ внутри платиновой капсулы оказываются значительно ниже $f\text{O}_2(IW)$. При этом уменьшение $f\text{O}_2$ пропорционально количеству SiC в исходной смеси. Добавление SiC к исходной смеси в количествах ~1, 2, 5 и 7 мас. % позволяет достичь в экспериментах низких значений $f\text{O}_2$.

Таблица 1. Исходный состав смесей, используемых в экспериментах (мас. %).

ОПЫТЫ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	Si	C	NiO	CoO	P ₂ O ₅	H ₂ O	Сумма
L1	49.89	14.12	18.15	10.51	0.68	0.29	1.93	1.93	2.21	0.28	99.99
L2	49.36	13.97	17.96	10.42	1.35	0.58	1.93	1.93	2.21	0.28	99.99
L3	47.77	13.52	17.38	10.15	3.38	1.44	1.93	1.93	2.21	0.28	99.99
L4	46.71	13.22	16.99	9.97	4.74	2.02	1.93	1.93	2.21	0.28	100.00

Опыты проводились на установке высокого давления anvильного типа при 4 ГПа и $1550 \pm 25^\circ\text{C}$ в условиях контролируемой летучести водорода, используя метод, описанный ранее в (Kadik, et al., 2004; 2013). Он основан на диффузии водорода через стенки Pt капсулы, в результате чего достигается равенство химического потенциала H_2 внутри капсулы и вне ее в твердом ансамбле рабочей камеры установки, содержащем следы H_2O . Образец изолировался от стенок Pt капсулы вольфрамовой фольгой толщиной в 0.05 мм, которая ограничивала взаимодействие между железосодержащим расплавом и Pt. Продолжительность опытов составила 30–60 минут. Значения $f\text{O}_2$ во время экспериментов рассчитывались на основании распределения Fe между силикатным расплавом и равновесным жидким сплавом железа (Kadik et al., 2013).

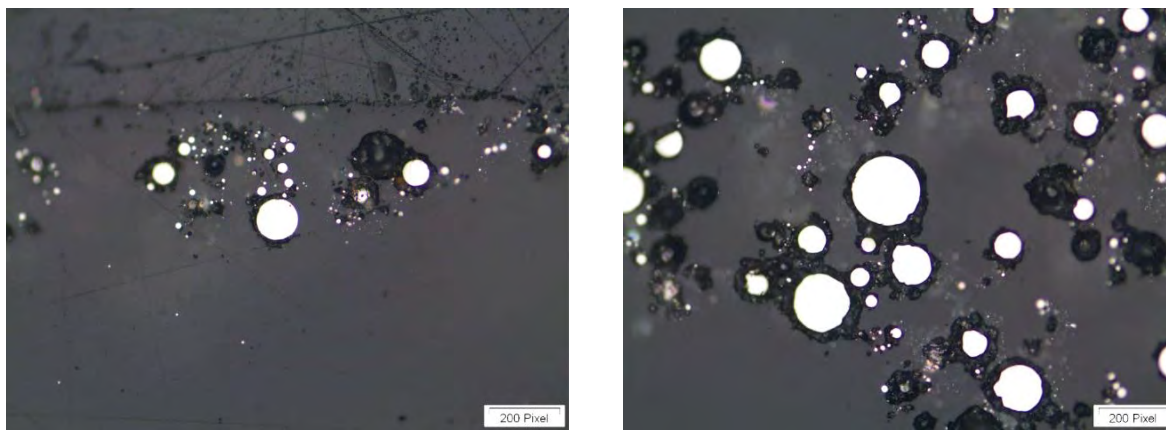


Рис. 1. Продукты экспериментов при 4.0 ГПа, $1550 \pm 25^\circ\text{C}$. Слева при $f\text{O}_2(IW-1.7)$, справа – $IW-3.6$.

Химические составы стекол и металлической фазы были исследованы с помощью электронного и ионного микрозондов. Последний был использован для определения H и малых концентраций Ni, Co, P в стеклах. Определение вида комплексов C и H в расплавах проводилось методом КР спектроскопии.

Результаты. Продукты экспериментов представляют собой прозрачные стекла с включениями глобул металлической фазы размером < 50 мкм. Цвет стекла зависит от условий экспериментов и меняется от золотисто-желтого до зеленоватого. Сферическая форма металлической фазы Fe позволяет заключить, что она была жидкой во время экспериментов. Характерной особенностью химического состава стекол является уменьшение концентрации FeO по мере понижения $f\text{O}_2$ в результате восстановления FeO в расплаве с образованием жидкой металлической фазы. При $IW-1.0$ она составляет 13.9 мас. % FeO, а при $IW-3.6$ она равна 2.1 мас. % FeO. Рис. 1 демонстрирует соотношение полученных в результате экспериментов фаз при $f\text{O}_2 = IW-1.7$ и $IW-3.6$. Хорошо видно, что количество металлических глобул (светлые шарики) при более низких значениях $f\text{O}_2$ заметно возросло.

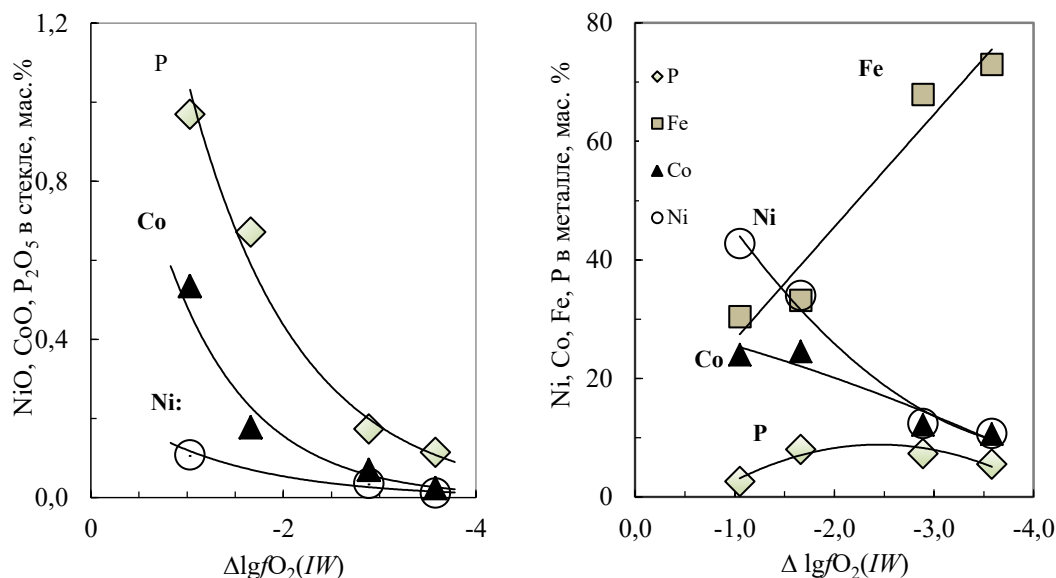


Рис. 2. Влияние fO_2 на содержания Ni, Co, P в стекле (а), а также Ni, Co, P и Fe в металлической фазе (б), $\Delta \lg fO_2(IW) = \lg fO_2(\text{эксперимент}) - \lg fO_2(IW)$.

Понижение fO_2 сопровождается уменьшением в расплаве концентраций Ni, Co и P (Рис. 2а). Изменение химического состава глобул металлической фазы по мере понижения fO_2 характеризуется увеличением концентрации Fe и уменьшением концентрации Ni, Co, P (Рис. 2 б).

КР спектроскопия стекол. КР спектры стекол в области 2500–4500 см^{-1} обнаруживают ряд пиков (рис. 3). Широкая и асимметричная полоса 3000–3700 см^{-1} с максимумом на 3567–3583 см^{-1} соответствует колебаниям О–Н связей в молекуле H_2O или в OH^- группах в структуре силикатных расплавов (Mysen and Virgo, 1986, Luth et al., 1987). Полоса 4124 см^{-1} имеет слабо выраженный характер и принадлежит молекулярному H_2 (Н–Н связи), растворенному в стекле (Luth et al., 1987). Полосы 2909 см^{-1} и 3287–3291 см^{-1} , согласно (Rouchert, 1981) соответствуют колебательным движениям молекулярного CH_4 или других углеводородных групп, таких как CH_3^- или CH_2^{2-} . Пики на 1042–1045 см^{-1} , 883 см^{-1} , 655 см^{-1} , 487–495 см^{-1} , 75 см^{-1} соответствуют колебаниям алюмосиликатных связей в структуре стекол. Изменение характера КР спектров стекол в области 20–1200 см^{-1} (Рис. 3а, б) свидетельствует о существенных преобразованиях в структуре расплава при понижении fO_2 , растворении С–О–Н соединений и изменении состава расплава в отношении содержания в нем Fe, Ni, Co, P. Их природа требует дальнейших исследований.

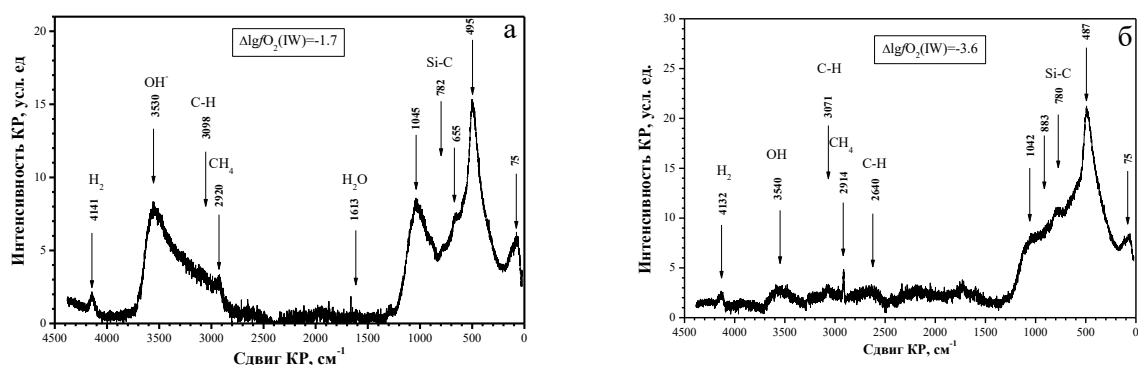


Рис. 3. КР спектры С–Н–О содержащих стекол в области 4500–20 см^{-1} после экспериментов при 4.0 ГПа, 1550±25°C и $\Delta \lg fO_2(IW) = -1.7$ (а) и -3.6 (б).

Таким образом, спектральные исследования свидетельствуют об образовании восстановленных (H_2 , CH_4) и окисленных (OH^- , H_2O) форм водорода и углерода при взаимодействии их с силикатным расплавом. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от величины fO_2 . В области значений $\Delta \lg fO_2(IW) = -1.0 \dots -1.7$ преобладающими соединениями водорода в расплаве являются OH^- группы и H_2O . Некоторое количество водорода растворено в молекулярной форме. Углерод растворен в виде соединений со

связью типа С–Н (CH_4 , CH_2^{2-} и др.). При более низких значениях $\Delta \lg f\text{O}_2(IW) = -3.6$ растворимость водорода в виде OH^- и H_2O уменьшается, в то время как растворимость углерода в виде комплексов С–Н возрастает.

Коэффициенты распределения для Ni, Co, Fe, P между металлической фазой и силикатным расплавом. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения коэффициентов распределения ($D_{\text{met/sil}} = \text{мас. \% в мет./мас. \% в сил.распл.}$) для Fe, Ni, Co, P между жидкой металлической фазой и силикатным расплавом, который содержит комплексы и молекулы С–О–Н. На Рис. 4 они приведены в сравнении со значениями $D_{\text{met/sil}}$ для Ni, Co, P в системах с силикатными расплавами, не содержащими С–О–Н летучие компоненты, при аналогичных T , P , $f\text{O}_2$, а также величине NBO/T в силикатном расплаве. Значения $D_{\text{met/sil}}$, использованные для сравнения, были рассчитаны на основании уравнений регрессии, описывающих экспериментальные данные по равновесию металла с силикатными расплавами в зависимости от T , P , $f\text{O}_2$ и NBO/T силикатных жидкостей (Righter et al., 1997; Righter and Drake, 2000; Righter, 2003). Зависимость от NBO/T учитывает влияние на $D_{\text{met/sil}}$ полимеризации силикатного расплава, которая может быть оценена по отношению немостиковых атомов кислорода к катионам в тетраэдрической координации (Mysen, 1991).

Во всем изученном интервале $f\text{O}_2$ Ni, Co, P ярко проявляют свои сидерофильные свойства, распределяясь преимущественно в металлическую фазу. С понижением $f\text{O}_2$ $D_{\text{met/sil}}$ увеличивается, особенно для кобальта и фосфора, и в значительно меньшей степени для никеля. Примечательной особенностью фракционирования Ni, Co, P между силикатным расплавом с растворенными в нем С–О–Н компонентами и сплавом Fe(Ni,Co,P,C) является более низкие значений $D_{\text{met/sil}}$ по сравнению с $D_{\text{met/sil}}$ для равновесий металл–силикатный расплав без С–О–Н соединений в системе. С понижением $f\text{O}_2$ и, соответственно, с увеличением содержания углерода и водорода в силикатных жидкостях эти различия увеличиваются (Рис. 4). Для $D_{\text{met/sil}}$ Ni и Co при $\Delta \lg f\text{O}_2(IW) = -3.6$ они составляют около порядка $D_{\text{met/sil}}$ (Рис. 4 а, б). Особенно значительно влияние присутствия С–О–Н летучих на понижение $D_{\text{met/sil}}$ для P (Рис. 4 в). При $\Delta \lg f\text{O}_2(IW) = -3.6$ оно составляет около двух порядков.

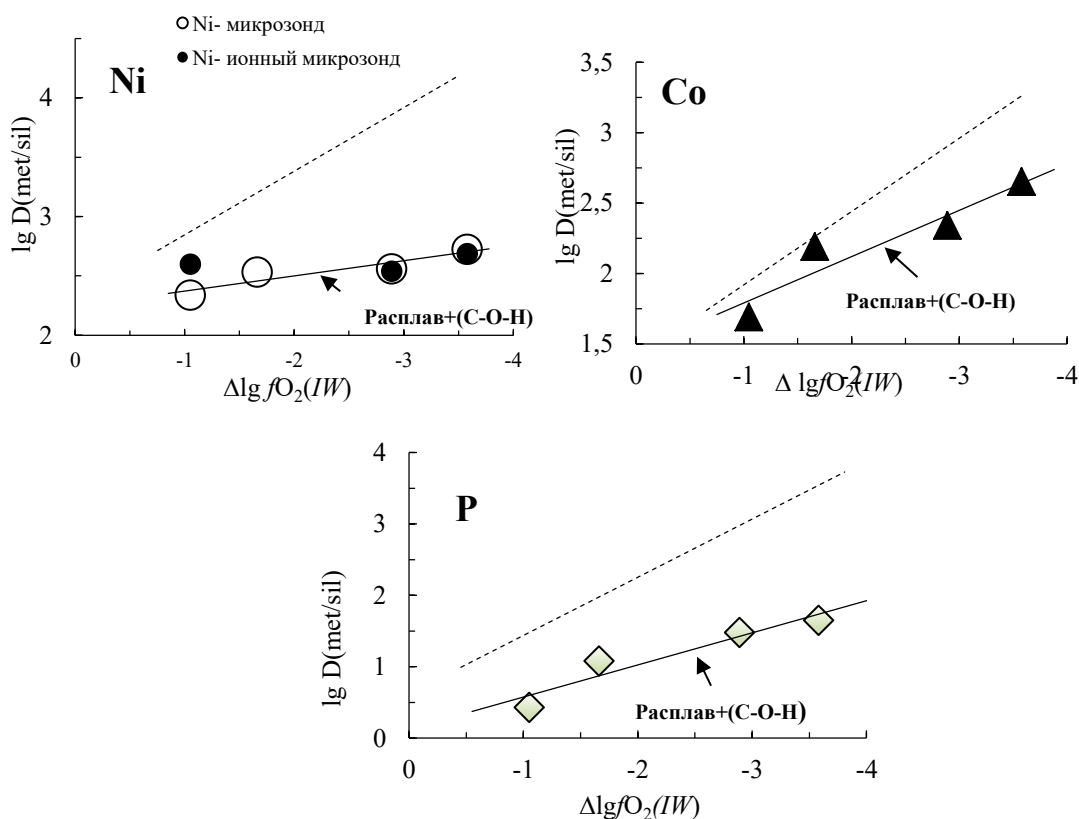


Рис. 4. Коэффициенты распределения ($D_{\text{met/sil}}$) Ni, Co и P между силикатным расплавом, содержащим молекулы и комплексы С–О–Н, и равновесной с ним жидкой металлической фазой при 4 ГПа 1550°C как функция $\Delta \lg f\text{O}_2(IW)$, полученные по результатам данного исследования. Для сравнения приведены (пунктирные линии) значения $D_{\text{met/sil}}$ для Ni, Co, P для силикатных расплавов, которые не содержат комплексы или молекулы С–О–Н, при аналогичных T , P , $f\text{O}_2$, а также NBO/T.

Заключение. Таким образом, формирование молекул и комплексов C–O–H в силикатной жидкости приводит к некоторому понижению сидерофильности Ni, Co и P. С понижением fO_2 и, соответственно, с увеличением содержания углерода и водорода в силикатных жидкостях эти различия увеличиваются. Природа этого влияния требует дальнейших исследований. По-видимому, она связана с теми существенными изменениями в структуре силикатного расплава при низких значениях fO_2 , которые были установлены КР спектроскопией. Возможно понижение сидерофильных свойств Ni и Co связано с формированием в восстановленных силикатных расплавах связей типа Me–C, Me–H, где Me – элемент металла. Фосфор также может иметь в силикатной жидкости не выявленные спектроскопией комплексы с участием углерода, водорода и кислорода. Определенное влияние может оказывать также изменение состава металлической фазы в результате растворения в ней углерода и водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00713 и Программы 22 П Президиума РАН.

Литература

- Jana D., Walker D., 1999. Core formation in the presence of various C–H–O volatile species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2299-2310.
- Kadik A.A., Litvin Y.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., Jendrzewski N., Martinez I., and Javoy M., 2004. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity. *J. Petrol.*, 45, 1297-1310.
- Luth R.W., Mysen B.O., Virgo D., 1987. Raman spectroscopic study of the solubility behavior of H₂ in the system Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂. *Amer. Min.*, 72, 481-486.
- Mysen B.O., 1991. Relations between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. In L.L. Perchuk and I. Kushiro, Eds., *Physical Chemistry of Magmas*, Springer-Verlag, New York, 9, 41-98.
- Mysen B.O., Virgo D., 1986. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 2. Water in melts along the join NaAlO₂–SiO₂ and a comparison of solubility mechanisms of water and fluorine. *Chem. Geol.*, 57, 333-358.
- Pouchert C. G., 1981. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd ed. (Aldrich Chemical Co, 1981).
- Righter K., 2003. Metal-silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 31, 135-174.
- Righter K., 2015. Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles. *Amer. Min.*, 100, 1098-1109.
- Righter K., Drake M.J., 1999. Effect of water on metal-silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 383-399.
- Righter K., Drake M.J., Yaxley G., 1997. Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Phys. Earth Planet Inter.* 100, 115-134.

УДК 550.34.01.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ В АККРЕЦИОННЫХ ДИСКАХ ЮПИТЕРА И САТУРНА. Кронрод В.А.¹, Макалкин А.Б.².

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ² Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва (va_kronrod@mail.ru)

FRAGMENTATION OF PLANETESIMALS IN THE CIRCUMPLANETARY DISKS OF JUPITER AND SATURN. Kronrod V.A.¹, Makalkin A.B.²

¹ V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ² O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (va_kronrod@mail.ru)

Abstract. We simulated passing planetesimals through the circumplanetary disks of Jupiter and Saturn and capture of their material into the disks with consideration of combined processes of aerodynamic braking, fragmentation, and ablation of planetesimals in the disk's gas medium. Below are the results of simulation for the comet material of the planetesimals. We estimated maximum planetesimal size which the body should have at the entrance to the disk in order to stay in the disk after losing mass and velocity due to gas drag and ablation. We have obtained limitations on planetesimal at which the body is fragmented and its mass remains in the protosatellite disk. The conditions for disk capture of the entire mass of planetesimals are different for satellites. For material strength $\sigma > 3 \cdot 10^4$ Pa a significant difference in the total masses of planetesimals with radii from 0 to 10 km capturing by the circumplanetary disks in the feeding area of Ganymede, Callisto and Titan is possible and could lead to a low differentiation of Callisto and Titan compared to Ganymede.

Keywords: Jupiter, Saturn, protosatellite disk, planetesimals, aerobraking, ablation, fragmentation

Существующие в настоящее время модели протодиска Юпитера можно условно разделить на два типа – массивные, в которых предполагается стационарная модель диска, и мало массивные (Kuskov et al. 2009, Makalkin, Dorofeeva, 2014). В мало массивных моделях в каждый момент времени в аккреционном диске находится только $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} от общей массы регулярных спутников, что говорит о притоке массы газа, пылевых частиц и планетезималей в аккреционный диск. Возможны два рода процессов поступления твердого материала в протопланетный диск. Если твердые частицы достаточно малы, они составляют с газом единое целое и вносятся в протопланетный диск с газовым потоком. Второй механизм – захват планетезималей аккреционным диском. Поскольку размеры и распределения твердого материала в протоспутниковом диске оказывает влияние на время аккреции и на соотношение лед-порода, проблема захвата планетезималей аккреционным диском актуальна и рассматривалась многочисленными исследователями. В настоящей работе также обсуждается задача расчета взаимодействия с газовой средой маломассивного диска планетезималей, падающих на поверхность аккреционных дисков Юпитера и Сатурна из зоны гравитационного влияния центральной планеты. В зависимости от места входа и массы планетезималей, захваченных диском, могут меняться условия образования в системе Юпитера спутников Ганимеда, Калисто и спутника Сатурна Титана. По современным данным о массе и моменту инерции спутника можно считать, что Ганимед прошел процесс полной дифференциации на металлическое Fe-FeS-ядро, силикатную мантию и мощную водно-ледяную оболочку (Kuskov et al., 2009). Соседняя с Ганимедом Калисто имеет похожий размер и среднюю плотность. Однако значения моментов инерции показывают, что спутник, вероятно, состоит из ледяной оболочки, недифференцированной каменно-ледяной мантии и силикатного ядра (Kuskov et al., 2009). Титан, как показано в (Дунаева и др., 2014), также может иметь недифференцированную каменно-ледяную мантию. Предполагается, что оценки размеров и массы планетезималей, захваченных диском в зонах роста регулярных спутников позволят продвинутся в понимании причин различий во внутреннем строении ледяных спутников-гигантов.

Скорость планетезималей может достигать 20 км с^{-1} , а размеры – от пылевых частиц до тел 20-100 км в диаметре. При вхождении планетезимали в газовую среду диска на эти тела действует аэродинамические силы. В зависимости от размеров, скорости входа в диск, плотности и прочности планетезимали, расстояния от центральной планеты и плотности газовой среды в диске, поведение планетезимали в диске будет различным. Планетезимали больших размеров могут

пройти через диск без существенного торможения и не вернуться в него, в то время как малые тела уменьшают скорость и останутся в диске. Следует учитывать также абляцию и фрагментацию тел при взаимодействии с газовой средой. Все эти процессы подробно описаны в метеорной физике, где рассматривается взаимодействие высокоскоростных тел с атмосферой планет. В нашем случае распределения плотности газа по нормали к плоскости диска аналогично распределениям в атмосферах планет. Поэтому мы адаптировали известные полуэмпирические методы метеорной физики (Stulov et al., 1995; Gritsevich, Koschny, 2011) к решению задачи взаимодействия планетезималей с газовой средой диска. Решение газодинамической задачи о движении тела с гиперзвуковыми скоростями в атмосфере планет определяется двумя безразмерными параметрами, характеризующими торможение и абляцию тела в газовой среде. Большой экспериментальный материал, накопленный в метеорной физике, позволяет задавать эти коэффициенты в зависимости от скорости, материала тела и плотности газовой среды. Такой подход позволяет аналитически описать процессы торможения, абляции, фрагментации тел в газовой среде диска и получить оценки массы вещества, захваченного диском на различных расстояниях от центральной планеты. Подробная постановка задачи и метод решения описаны в (Кронрод, Макалкин, 2015). В настоящей работе обсуждаются процессы фрагментации планетезималей при прохождении газовой среды диска и их влияние на массу вещества, захваченного диском.

Мы решали следующие безразмерные уравнения движения и уноса массы в результате абляции (Stulov et al., 1995; Gritsevich, Koschny, 2011):

$$m \frac{dv}{dy} = -\alpha \rho_{gn} v A_n$$

$$\frac{dm}{dy} = -2\alpha \beta \rho_{gn} v^2 A_n$$
(1)

здесь $m=M/M_1$, $v=V/V_1$, $y=z/z_1$, $A_n=A/A_1$, $\beta=c_h V_1^2/2c_d H^*$, $\alpha=1/2 c_d (\rho_{g0} z_a A_1)/(M_1 \sin \varphi)$, M , V – масса и скорость тела, ρ_g – плотность газа, A – площадь миделя сечения, c_d , c_h – коэффициенты сопротивления и теплообмена, H^* – эффективная теплота разрушения, $\rho_{gn}=\rho_g/\rho_{g0}$. Индекс «1» присвоен параметрам на входе в диск, φ – угол входа тела в аккреционный диск, z_a – высота однородной атмосферы, ρ_{g0} – плотность газа в экваториальной плоскости диска. 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 центральной планеты планеты (вторая космическая скорость) на расстоянии r от центра планеты. Минимальное отношение скоростей V_2/V_1 , при котором тело покидает диск, равно $v_{\min} = V_e/V_1$. Из решения системы (1) были получены величины максимального радиуса планетезималей, захваченных диском ($R_{1,\max}$). Если не учитывать процессы фрагментации, тела большего размера не остаются в диске. В случае разрушения планетезимали на тела с радиусами $R_{f,\min} < R_{1,\max}$ вся суммарная масса фрагментов остается в диске.

Задачу разрушения планетезималей при прохождении газовой среды диска будем рассматривать в рамках известных моделей разрушения высокоскоростных тел при вхождении в атмосферу. Обычно, чтобы получить условие разрушения планетезимали, приравнивают давление набегающего потока в критической точке пределу прочности материала на сжатие (Angelo, Podolak, 2015). Предполагается, что фрагментация наступает, когда величина динамического давления потока с плотностью ρ_g и скоростью V относительно тела становится одного порядка с прочностью тела (σ), $\sigma=\rho_g V^2$. В настоящей работе предполагается, что планетезимали состоят из материала близкого по составу и прочности к веществу комет. Для достаточно больших тел силы самогравитации планетезимали становятся одного порядка с силами динамического давления. В этом случае тело не может распасться на большие фрагменты. Оценки минимальных размеров тел ($R_{\min,G}$), не фрагментирующихся в результате самогравитации, приведены в (Angelo, Podolak, 2015): ≈ 10 км для ледяных тел и ≈ 20 км для каменных. Мы предполагаем, что планетезимали состоят из вещества, идентичному кометному, $R_{\min,G} \approx 10$ км. Можно полагать, что при выполнении условия $R_{f,\min} < R_{1,\max}$, вся масса тел планетезималей в зоне питания спутника в интервале размеров $0 < R < R_{\min,G}$ остается в диске.

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 [Weibull, 1939]. Эффективная прочность зависит от массы тела согласно следующей зависимости:

$$\sigma = \sigma^* (m^*/M)^\lambda \quad (2),$$

где σ^* и m^* прочность и масса исследуемого лабораторного образца, σ - эффективная прочность тела из того же материала массы M , λ - масштабный фактор. Минимальная масса разрушаемого тела M_f :

$$M_f = m^* \left(\frac{\sigma^*}{\rho_g V^2} \right)^{1/\lambda} \quad (3)$$

Величина λ зависит от свойств материала. Более однородный материал имеет меньшую величину λ . Для бетона $\lambda=1/3$, для гранита - $1/6$. Цветков, Скрипник (1991) по многочисленным наблюдениям процесса разрушения метеоритов при входе в атмосферу в получили оценки $\lambda \approx 0.25$. Svetsov (1995) с соавторами дают оценки $\lambda=0.2-0.68$, полученные в результате обработки результатов наблюдений и последующего моделирования падения нескольких метеоритов в атмосферы планет. Результаты ударных экспериментов, приведенные в работе Holsapple (2009) убедительно показывают зависимость прочности тела от его размеров с масштабным фактором $\lambda=0.2$. Прямые измерения прочности водяного льда, проведенные Лавровым (1969) и Petrovic (2003), дают величину $\lambda=0.1$, $\lambda=0.2$, соответственно. Turcotte (1986) для ледяных тел считает $\lambda = 0.12$. В работе Foschini (2001) для оценки масштабных факторов при сравнении вещества комет и Тунгусского метеорита также принято $\lambda=0.12$.

Прочность вещества комет на растяжение, сдвиг и сжатие исследовались неоднократно несколькими независимыми способами, в том числе ударные эксперименты, наблюдения за распадом комет, лабораторные эксперименты с имитацией вещества комет и численные эксперименты импактного разрушения. Единого мнения о прочности кометного материала в настоящее время нет, в первую очередь из-за масштабного фактора. Данные по лабораторным экспериментам с аналогами кометного материала (смесь водяного льда и пыли) дают величины прочности от 20 кПа до 1 МПа, согласующиеся с экспериментальными данными. По оценкам авторов Bar-Nun и др. (2007) прочность на масштабах кометы оценивается ~ 100 Па. Исходя из средних размеров комет 5–10 км и их средней плотности 0.5–0.6 г/см³, при $\lambda=0.12$ для образца массой $m^* = 1-10^3$ г получаем оценки прочности $\sigma^* = (4-12)$ кПа. Оценки прочности кометы на масштабах 10 м -1 км проведены для кометы 67P (Groussin et al. 2015). Прочность на растяжение $\sigma_t = 3-15$ Па (верхний предел 150 Па) получена на основании моделирования обрушения навесов, по оценкам наблюдаемого скольжения склонов определена величина прочности на сдвиг $\sigma_s = 4-30$ Па. Для сравнения снег, как показано в работе Hagenmuller и др. (2014) для плотности 100 кг/м³ имеет $\sigma_t = 100$ Па.

Результаты. Было проведено моделирование совместных процессов торможения, абляции и фрагментации планетезималей (вещество кометы) в газовой среде аккреционных дисков Юпитера и Сатурна. Определены величины максимального радиуса захвата $R_{1,max}$ (Рис. 1) и радиусы фрагментации планетезималей $R_{f,min}$ в зависимости от масштабного фактора и прочности вещества на расстояниях регулярных спутников Юпитера и Сатурна (Рис.2-Рис.4). На рисунках (Рис.2-Рис.4) для наглядности приведена прочность слабого (ШВ) и прочного (ПВ) кометного материала, углистых (II) и обыкновенных (I) хондритов по классификации (Revelle, 2005). Ограничения на прочность, следующие из условий захвата диском всей массы планетезималей с радиусами от 0 до $R_{min,G}$ различны для спутников ($\lambda=0.2$): $\sigma < 2 \cdot 10^5$ Па для Ганимеда, для Каллисто - $\sigma < 3 \cdot 10^4$ Па и $\sigma < 5 \cdot 10^3$ для Титана. Таким образом, при прочности материала $2 \cdot 10^5 > \sigma > 3 \cdot 10^4$ Па возможна существенная разница в количестве вещества, захваченного диском в области питания регулярных ледяных спутников Ганимеда, Каллисто и Титана, что, вероятно, послужило одной из основных причин низкой дифференциации Каллисто и Титана по сравнению с Ганимедом.

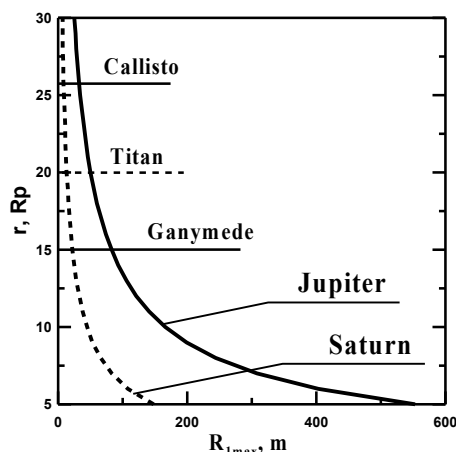


Рис.1. Зависимость максимального радиуса ($R_{l,max}$) планетезимали, захваченной диском при первом пересечении, от расстояния до центральной планеты r .

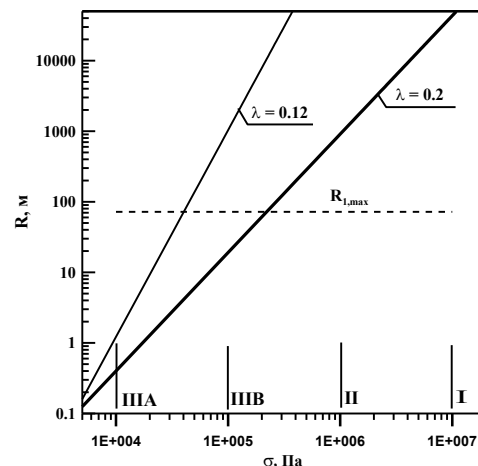


Рис.2. Зависимость минимального радиуса ($R_{f,min}$) планетезимали, фрагментированной в диске, от прочности σ на расстояниях Ганимеда. Условие $R_{f,max} < R_{l,max}$ выполняется при $\sigma < 4 \cdot 10^4$ Па ($\lambda = 0.12$) и $\sigma < 2 \cdot 10^5$ Па ($\lambda = 0.2$).

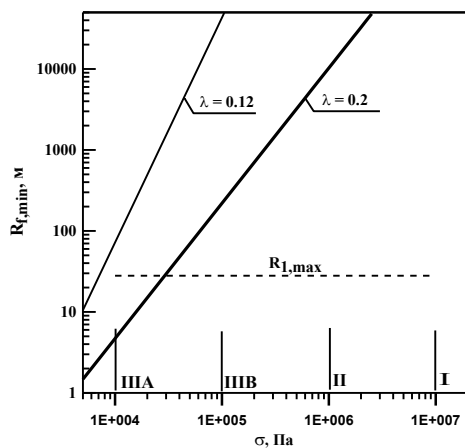


Рис.3. Зависимость минимального радиуса ($R_{f,min}$) планетезимали, фрагментированной в диске, от прочности σ на расстояниях Каллисто. Условие $R_{f,min} < R_{l,max}$ выполняется при $\sigma < 8 \cdot 10^3$ Па ($\lambda = 0.12$) и $\sigma < 3 \cdot 10^4$ Па ($\lambda = 0.2$).

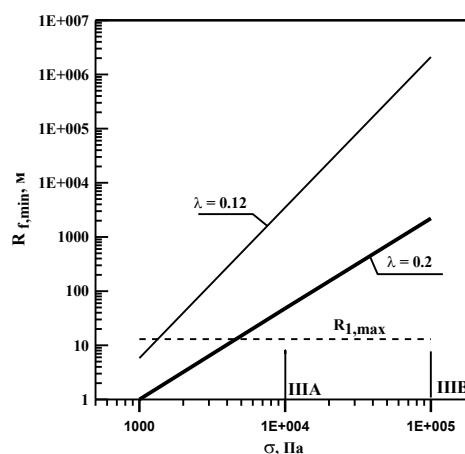


Рис.4. Зависимость минимального радиуса ($R_{f,min}$) планетезимали, фрагментированной в диске, от прочности σ на расстояниях Титана. Условие $R_{f,min} < R_{l,max}$ выполняется при $\sigma < 1.5 \cdot 10^3$ Па ($\lambda = 0.12$) и $\sigma < 5 \cdot 10^3$ Па ($\lambda = 0.2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты, 15-05-02572, 15-05-01161).

Литература

- Дунаева А. Н., Кронрод В. А., Кусков О. Л. 2014. Доклады Академии Наук. Т. 454. № 3. С. 1–6.
- Кронрод В.А., Макалкин А.Б. 2015. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 282-287. М: ГЕОХИ РАН, 426 с.
- D'Angelo G., Podolak M. 2015. The Astrophysical Journal, 806:203 (29pp).
- Gritsevich M., Koschny D. 2011. Icarus. Vol. 212. Pp. 877–884.
- Groussin O., Jorda L., Auger. A. et all. 2015. Astronomy & Astrophysics, 583, A32.
- Kuskov O.L., Dorofeeva V.A., Kronrod V.A. Makalkin, A.B. 2009. Jupiter and Saturn Systems: Formation, Composition, and Internal Structure of Large Satellites, Moscow: Izd. LKI.
- Makalkin A.B., Dorofeeva V.A. 2014. Solar Syst. Res. Vol. 48. No. 1. Pp. 62-78.
- Revelle D. O. 2005. Earth, Moon, and Planets. V. 97. P. 1–35
- Stulov V.P., Mirskii V.N., Vislyi A.I. 1995. Aerodinamika bolidov. Nauka, Moscow (in Russian).
- Weibull W. 1939. A statistical theory of the strength of material // Proc. Roy. Swedish Inst. Engn. Res. V.151. P. 1-45.

УДК 550.34.01

ИНВЕРСИЯ СЕЙСМИЧЕСКИХ, ГРАВИТАЦИОННЫХ И ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛУНЫ. Кронрод Е.В.¹, Кусков О.Л.¹, Matsumoto K.², Yamada R.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²RISE Project, National Astronomical Observatory of Japan, ³The University of Aizu, Research Center for Advanced Information Science and Technology) (e.kronrod@gmail.com)

SEISMIC, SELENODETIC AND PETROLOGIC DATA INVERSION FOR THE PURPOSE OF MOON'S COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES ESTIMATING. Kronrod Ye.V.¹, Kuskov O.L.¹, Matsumoto K.², Yamada R.³

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²RISE Project, National Astronomical Observatory of Japan, ³The University of Aizu, Research Center for Advanced Information Science and Technology) (e.kronrod@gmail.com)

Abstract. Internal structure and composition (for mantle layers) of the Moon was estimated with geochemical, geophysical and selenodetic data inversion. The inversion is based on Bayesian inversion approach and Markov chain Monte Carlo (MCMC) algorithm to infer the parameters of the lunar internal structure. To calculate mantle composition and temperature program code "THERMOSEISM" was used. Probable seismic velocities distributions and basic oxides concentrations in the mantle were obtained.

Keywords: Moon, internal structure, thermodynamics, numerical modeling

В недавней работе, проведенной коллективом японских ученых из RISE PROJECT Национальной Японской Обсерватории (Matsumoto et al., 2015) был предложен метод для определения внутреннего строения Луны на основании сейсмических данных, полученных в ходе миссии Аполлон, а также данных по гравитационным исследованиям (GRAIL) и лазерному зондированию (LLR). Были определены диапазоны возможных величин мощности коры, зоны пониженной вязкости (зоны пониженных скоростей), а также структура ядра и величины сейсмических скоростей для Луны. Подобная постановка задачи не позволяет определить химический состав мантии Луны. В работах (Khan et al., 2007; Kronrod, Kuskov, 2011) применяется термодинамический подход, позволяющий рассчитать состав по сейсмическим скоростям, моменту инерции и массе на основании петрологических моделей. Цель настоящей работы состоит в получении согласованной как с геохимической, так и с геофизической точек зрения модели внутреннего строения Луны. Первым шагом в решении такой задачи было включение термодинамических методов для расчета упругих свойств (модуль сдвига μ , модуль всестороннего сжатия κ) и плотности ρ мантии. Температура и химический состав мантии для пятикомпонентной системы определялись в результате расчетов. Однако такой подход привел к увеличению числа параметров модели, и получить разумный с точки зрения геохимии результат оказалось невозможно. В новой постановке задачи, для усиления влияния геохимической информации на общее решение, в функцию правдоподобия в качестве известных параметров были включены валовые концентрации оксидов алюминия и железа. Для уменьшения общего числа неизвестных параметров накладывались дополнительные условия (модель магматического океана, сейсмические скорости и плотность в коре, профиль температуры в мантии).

Модель Луны. Рассматривается вязкоупругая сферически симметричная модель Луны, состоящей из девяти слоев: мегареолит, кора, четыре слоя мантии, слой пониженной вязкости, жидкое внешнее ядро и твердое внутреннее ядро. Физические свойства в каждой зоне приняты постоянными. Деление мантии на слои проводилось в соответствии с моделью (Gagnepain-Beineix et al., 2006). Концентрации основных оксидов задавались равными в четырех верхних слоях мантии, для расчета концентраций в нижней мантии применялась модель магматического океана (концентрация оксидов в нижней мантии равна средней концентрации в верхней мантии и коре и равна валовой концентрации). В такой постановке модель магматического океана рассмотрена в предыдущих работах. (Kuskov and Kronrod, 1998b, Кронрод Кусков, 2011).

Геофизические данные. Для процедуры инверсии задается тот же набор геофизических данных, что и в работе (Matsumoto et al., 2015): четыре геодезических – средний радиус (R), масса

(M), нормализованный момент инерции (I_s/MR^2), число Лява второго порядка k_2 по результатам анализа геодезических данных (Williams J. G. et al. (2014)). Средний радиус R определяет размер Луны, а M , момент инерции и k_2 , совместно с сейсмическими данными, позволяют определить ее внутреннюю структуру. Использовались данные о временах прихода сейсмических волн по (Lognonne P. et al., 2003): всего 318 (183 для Р-волн и 135 для S-волн) от 59 источников (24 глубокофокусных события, 8 приповерхностных лунотрясений, 19 метеороидных импактов, 8 искусственных).

Геохимические модели Al и Fe валового состава Луны. В настоящее время гипотеза мегаимпакта считается наиболее вероятным сценарием образования Луны. Если следовать этой гипотезе, в результате мегаимпакта в Луне произошла потеря летучих, за которой последовали высокотемпературные процессы, при этом содержание тугоплавких элементов и их отношения должно остаться близким к земным значениям (Warren, 2005).

Существующие на данное время модели состава Луны можно разделить на две группы: 1 - модели, по валовому содержанию Al_2O_3 близкие к силикатной Земле, 2 – модели с валовым содержанием Al_2O_3 , превышающим земные значения ($> 4,5$ мас.%).

В пользу импактной гипотезы формирования Луны говорит возможность существования моделей с составом с близким к земному содержанию Al_2O_3 (Kronrod, Kuskov, 2011; Khan et al., 2007; Warren, 2005). Анализ большинства моделей (Kronrod, Kuskov, 2011; Khan et al., 2007; Warren, 2005 и др.) показал, что для первой группы содержание Al находится в пределах $3,5 \leq Al_2O_3 \leq 4,5$ (“среднее” $Al_2O_3 = 4,05 \pm 0,36$ мас.%), а для второй группы $4,5 \leq Al_2O_3 \leq 7,7$ (“среднее” $Al_2O_3 = 5,91 \pm 0,39$ мас.%). Для обеих групп моделей содержание железа $10 \leq Fe_2O_3 \leq 14$ (“среднее” $Fe_2O_3 = 12,25 \pm 1,33$ мас.%).

Температурный профиль в мантии Луны. Температурный профиль в мантии Луны может быть описан уравнением: $H = -378,37 + 0,7292 \cdot T + T^2$ (Kronrod et al. (2013)), где H глубина (км), T – температура ($^{\circ}C$)

Термодинамический подход. Основной задачей данного исследования было согласование геофизической и геохимической информации с применением термодинамического подхода, и в итоге построение согласованной по составу и строению модели Луны. Состав коры задавался по модели (Taylor, 1982). Решение обратной задачи осуществляется с использованием термодинамического моделирования фазовых отношений и физических свойств в пятикомпонентной минеральной $CaO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Также используется метод минимизации свободной энергии Гиббса и согласованная база данных, содержащая уравнения состояния минералов и твердых растворов. При решении обратной задачи накладываются условия положительного градиента плотности с глубиной в мантии, условия на валовое содержание Al_2O_3 и FeO ограничения на концентрации в мантии, следующие из модели магматического океана. Расчет фазовых диаграмм для заданного состава осуществлялся с помощью программного комплекса THERMOCALC.

Инверсия. Метод Байеса – эффективный метод для решения нелинейных задач, таких как моделирование внутреннего строения планетных тел (Khan et al., 2007, Rivoldini A. et al., 2011). В данной работе для определения параметров внутреннего строения Луны применяются алгоритм Монте-Карло по схеме марковских цепей (метод MCMC). Решение для параметров определяется из их апостериорного распределения. Затем рассчитывается функция правдоподобия LHF, которая показывает меру отклонения модельных расчетных значений от наблюдаемых. В настоящей работе валовое содержание Al и Fe в Луне включено в качестве наблюдаемых значений в функцию правдоподобия LHF (1)

$$LHF = \exp(-(\text{Mass_obs} - \text{Mass})^{**2} / (\text{Mass_err}^{**2}) - (\text{MOI_obs} - \text{MOI})^{**2} / (\text{MOI_err}^{**2}) - \\ - (k_2_obs - k_2)^{**2} / (k_2_err^{**2}) - (Qa_obs - Qa)^{**2} / (Qa_err^{**2}) - \\ - (Qm_obs - Qm)^{**2} / (Qm_err^{**2}) - (Al_bulk_obs - Al_bulk)^{**2} / (Al_bulk_err^{**2}) - \\ - (Fe_bulk_obs - Fe_bulk)^{**2} / (2 \cdot d0 \cdot Fe_bulk_err^{**2})) (1)$$

Результаты. Оценены вероятные концентрации Al_2O_3 : 2,7-2,9 мас.% в верхней мантии и 4,1-4,3 мас.% в нижней мантии. Валовая концентрация FeO ~11,5-12,5 мас.% (Рис.1).

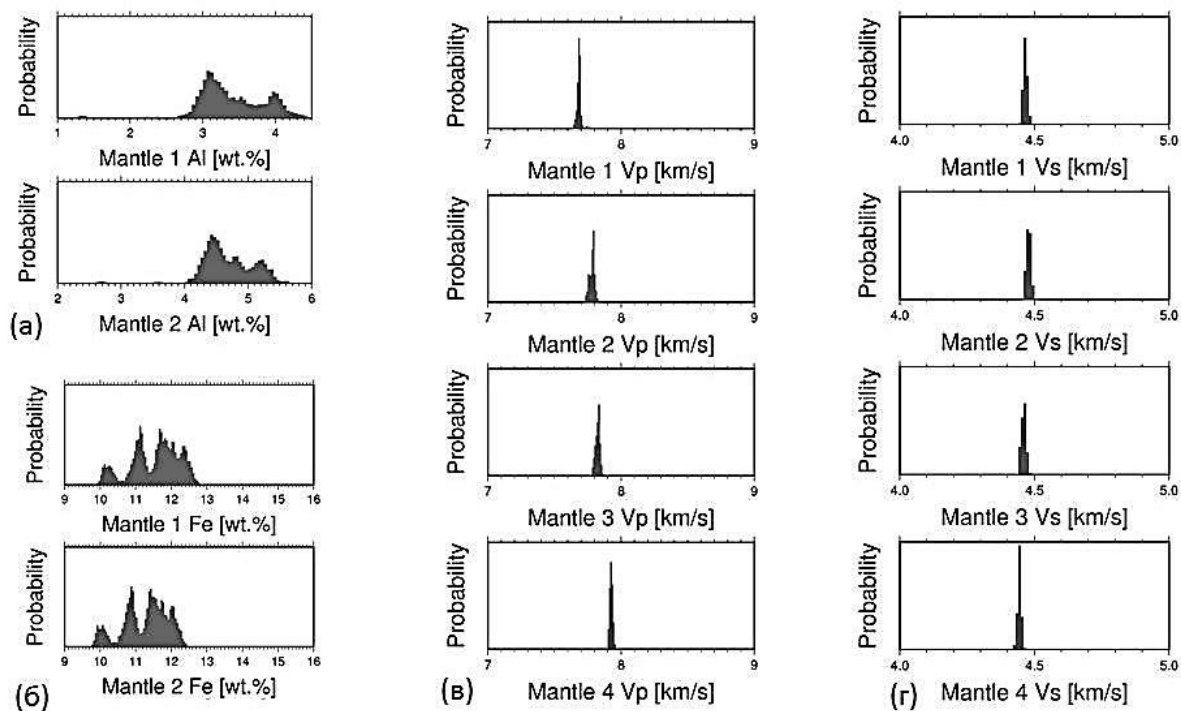


Рис. 1. Распределение концентраций оксидов Al (а) и Fe (б) в трех верхних слоях мантии (Mantle 1) и в нижней мантии (Mantle 2), сейсмических скоростей Р-волн (в) и S-волн (г) в четырех мантийных слоях.

Вероятные концентрации Al_2O_3 -3-4 мас.% в верхней мантии и 4-5,5 мас.% в нижней мантии. Валовая концентрация FeO - 10-12,5 мас.%. Сейсмические скорости Р-волн (~7,92 км/с) в нижней мантии находятся в пределах погрешности сейсмической модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006).

По полученным результатам можно сделать вывод, что модели Луны с валовым содержанием Al, близким к земным величинам, согласуются с сейсмическими данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты, 15-05-02572, 15-05-01161).

Литература

- Gagnepain-Beyneix et al. (2006) PEPI, 159, 140–166;
 Khan et al. (2007) Geophys. J., 168, 243–258;
 Kronrod, Kuskov (2011) Izvestiya. Phys. Solid Earth (Rus), 47, 711-730;
 Kronrod et al. (2013), Solar System Study: 4M-S3 IKI RAN, 94-104;
 Kuskov O.L., Kronrod V.A. PEPI, 1998. V. 107. P. 285- 306;
 Lognonne P. et al. (2003) EPSL, 211, 27-44;
 Matsumoto et al., GRL. (2015), 42, 18, 7351–7358;
 O'Neill, H.St.C. (1991) Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1135- 1157;
 Rivoldini A. et al. (2011) Icarus, 213, 451-472;
 Taylor S.R (1982) Planetary Science, 481;
 Warren P.H. (2005) Meteorit. Planet. Sci., 40, 477–506;
 Williams J. G. et al. (2014) JGR, 119, 1546- 1578.

УДК 550.42

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК.

Куюнко Н.С., Алексеев В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

THERMOLUMINESCENCE STUDIES OF THE METEORITE CHELYABINSK.

Kuyunko N.S., Alexeev V.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The natural and induced under laboratory conditions thermoluminescence is measured in six fragments of chondrite Chelyabinsk LL5. Obtained data testify about the strong differentiation of the substance of meteorite.

Keywords: meteorites, thermoluminescence, chondrite Chelyabinsk

Введение

Термолюминесцентный метод используется как один из наиболее простых и надежных методов регистрации степени структурных изменений вещества. Универсальными процессами формирования метеоритов как индивидуальных космических тел являются столкновения. Сопутствующий столкновениям метаморфизм - один из основных процессов эволюции первичного вещества, а самым распространенным и чувствительным методом изучения ударного метаморфизма является термолюминесценция (ТЛ). Различают два вида термолюминесценции – естественную (ТЛ_{нат}), запасенную метеоритом в космическом пространстве, и индуцированную (ТЛ_{инд}), наведенную от внешнего источника излучения в лабораторных условиях. Как показали исследования [Sears, 1988], чувствительность к запасанию термолюминесценции неравновесных обыкновенных хондритов увеличивается более чем на три порядка при увеличении степени метаморфизма. Индуцированная ТЛ отражает изменения кристаллической структуры полевого шпата, который присутствует во всех H-, L- и LL-хондритах приблизительно в одинаковых пропорциях и имеет подобный состав (Ab₇₄An₂₀Or₆) [Додд, 1986]. Наиболее сильно ударенные обыкновенные хондриты, в которых полевой шпат был расплавлен либо частично превращен в маскеленит, имеют чувствительность ТЛ на один или два порядка величины ниже, чем неударенные.

В данной работе проведены измерения естественной (ТЛ_{нат}) и наведенной в лабораторных условиях рентгеновским излучением (ТЛ_{инд}) термолюминесценции в 6 образцах из различных найденных фрагментов метеорита Челябинск LL5, выпавшего 15 февраля 2013 года южнее города Челябинск.

Методика эксперимента

Для исследования валовые пробы метеорита 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 образца методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Каждую пробу помещали в чашку из бериллиевой фольги диаметром 6 мм и равномерно распределяли по дну с помощью капли ацетона под биноклем. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток.

Термолюминесценцию 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.

Ранее нами [Куюнко и др., 2015] для отработки методики определения петрологического подтипа неравновесных обыкновенных хондритов измерена ТЛ, наведенная рентгеновским излучением. Кривая свечения аппроксимировалась гауссовой кривой, и определялась интенсивность ТЛ как суммарная, так и в разных интервалах температур. Также были определены корреляционные зависимости между этими величинами. Выполненные нами расчеты показали согласованность результатов как с использованием высоты пика и площади в разных температурных интервалах, так и с использованием исходного спектра ТЛ.

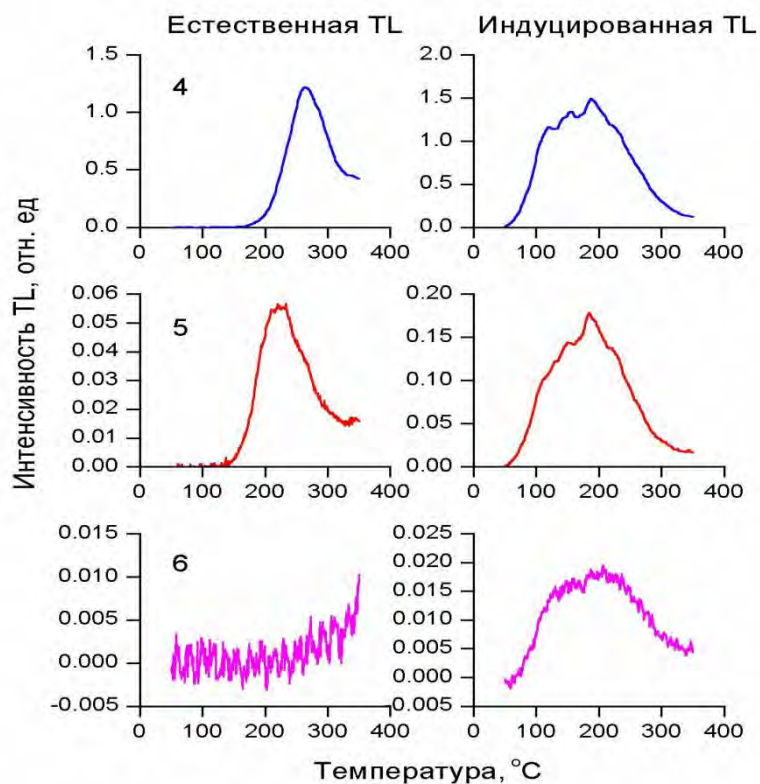


Рис. 1. Кривые естественной и индуцированной термолюминесценции для образцов хондрита Челябинск. Числа (4 – 6) соответствуют порядковым номерам образцов в таблице 1 и на рис. 2.

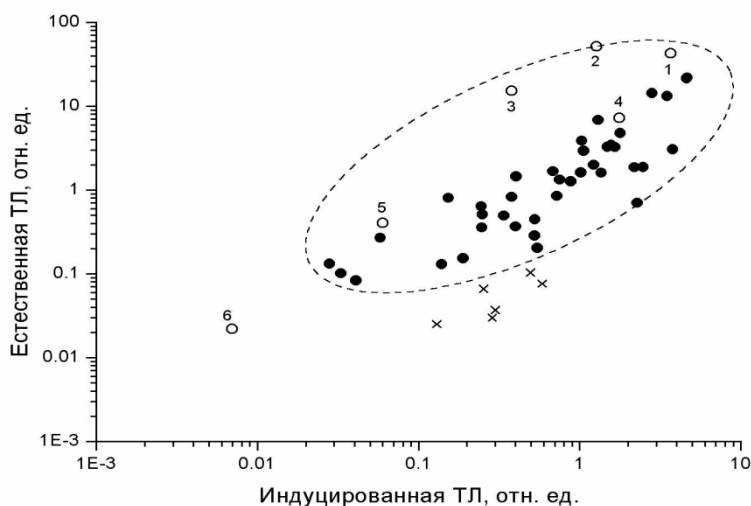


Рис. 2. Соотношение естественной и индуцированной ТЛ для хондритов. Заполненные символы относятся к метеоритам с корреляционной связью между $TL_{\text{нат}}$ и $TL_{\text{инд}}$; крестами отмечены хондриты с возможными потерями естественной ТЛ; открытыми символами обозначены образцы метеорита Челябинск. Цифры соответствуют порядковым номерам в таблице 1.

В настоящей работе расчеты параметров ТЛ проводились по исходным спектрам, использовали среднюю величину трех измерений. Значения $TL_{\text{нат}}$ и $TL_{\text{инд}}$ рассчитаны по величине площади под кривой высвечивания в интервале температур 50-350°C в относительных единицах путем нормирования к соответствующим значениям для хондрита Dhajala H3.8.

Обсуждение результатов

Результаты измерений параметров термолюминесценции шести фрагментов метеорита Челябинск LL5 представлены в таблице 1 и на Рис. 1 и 2. Кривые свечения $TL_{\text{нат}}$, накопленной метеоритом за время его эволюции в космическом пространстве, имеют пик свечения в интервале 210-260 °C. Максимальная интенсивность свечения $TL_{\text{инд}}$ при облучении образцов рентгеновским излучением регистрируется при температурах 180-200 °C. Интенсивность свечения варьирует в пределах 3 порядков величины для $TL_{\text{нат}}$ и 2 для $TL_{\text{инд}}$. В нашей предыдущей работе показана возможность применения метода термолюминесценции при идентификации внеземного вещества по соотношению значений $TL_{\text{нат}}$ и $TL_{\text{инд}}$ [Куяненко и др., 2016]. Для 45 метеоритов различных химических классов выделена область с положительной корреляционной зависимостью $TL_{\text{нат}}$ и $TL_{\text{инд}}$ (таблица 2, Рис. 2). Большинство метеоритов (39 из 45) попало в эту область.

Хондрит Malakal характеризуется малым значением перигелия орбиты, что обусловило потерю $TL_{\text{нат}}$ из-за нагрева Солнцем [Melcher, 1981], Хондриты Dhofar 022 и Dhofar 024 потеряли $TL_{\text{нат}}$ из-за частичного отжига в пустыне, где они были найдены.

№ п/п	Образец	ТЛ _{нат}	ТЛ _{инд}
1	ChbS2 2-5	43.040	3.675
2	ChbS2a 2-5	51.480	1.271
3	ChbS1 1-3	15.367	0.379
4	ChbS4 10-64	7.251	1.759
5	ChbS3 6-19	0.404	0.060
6	ChbS5 10-85	0.022	0.007

Таблица 1. ТЛ-данные хондрита Челябинск.

во время падения. Столь существенное различие характеристик ТЛ в исследованных образцах свидетельствует о сильной дифференциации вещества метеорита Челябинск, связанной с неоднократными ударными событиями в его космической истории, что согласуется с выводами других исследователей [Галимов и др., 2014].

Таблица 2. Данные термолуминесценции хондритов различных петрологических типов.

№ п/п	Метеориты*	ТЛ _{нат}	ТЛ _{инд}	№ п/п	Метеориты*	ТЛ _{нат}	ТЛ _{инд}
1	Богословка Н5	0.85	0.72	24	Царёв L5, S3	0.37	0.40
2	Бородино Н5	3.27	1.49	25	Barwell L5, S3	21.42	4.60
3	Венгерово Н5	3.86	1.03	26	Bjurbole L/LL4, S1	6.83	1.30
4	Горловка Н3.7, S5	0.27	0.06	27	Chainpur L3.4, S1	0.08	0.04
5	Еленовка L5, S2	1.87	2.48	28	Chantonay L6, f	0.10	0.03
6	Ерофеевка Н4	0.07	0.25	29	Dalgety Downs L4	0.29	0.52
7	Жовтневый Хутор Н6, S3	3.24	1.66	30	Dengli Н3.8	0.49	0.34
8	Каргаполье Н4	1.32	0.75	31	Dhofar 022 Н3.9, S2	0.04	0.30
9	Кириши L4	4.76	1.79	32	Dhofar 024 Н3.9, S3	0.10	0.50
10	Кунашак L6, e	3.45	1.57	33	Dimmitt Н3.7, S3	0.03	0.13
11	Мордвиновка L6	1.61	1.36	34	Grady (1937) Н3.7	0.45	0.53
12	Никольское L4, S2	13.19	3.49	35	Khohar L3.6, S4	0.15	0.19
13	Одесса Н4	0.20	0.55	36	Kilabo LL6	1.86	2.18
14	Орловка Н5	0.83	0.38	37	Kosice Н5	0.70	2.28
15	Первомайский L6	0.13	0.03	38	Kyushu L6, S5	0.81	0.15
16	Петропавловка Н4	0.36	0.25	39	Leedey L6, S3	21.94	4.65
17	Пултуск Н5, S3	1.61	1.02	40	Malakal L5, e	0.03	0.29
18	Рагули Н3.8, S2	1.27	0.88	41	Mezoe-Madaras L3.7, b	1.45	0.40
19	Ракиты L3	0.51	0.25	42	Pribram Н5, a-b	2.93	1.06
20	Севрюково L5	0.13	0.14	43	Sayh al Uhaymir 089 L/LL3.6, S2	0.64	0.25
21	Слободка L4	1.99	1.22	44	Tugalin-Bulen Н6, S1	3.05	3.78
22	Ставрополь L6	14.27	2.81	45	Weston Н4	1.67	0.68
23	Хмелёвка L5	0.08	0.59				

*Приведены название метеорита, петрологический тип и интенсивность ударного воздействия по шкале Stoffer et al. [1991] (S1-S6) или Dodd et al. [1979] (a-f).

Выводы

Проведенные измерения естественной и наведенной в лабораторных условиях рентгеновским излучением термолюминесценции в 6 образцах найденных фрагментов метеорита Челябинск свидетельствуют о сильной дифференциации вещества метеорита Челябинск, связанной с неоднократными ударными событиями в его космической истории

Работа частично поддержана Программой № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. 2014. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции / Челябинск. С. 548-573.
- 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.)
- Куюнко Н.С., Ивлиев А.И., Алексеев В.А. 2015. Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМППГ-2015. Т. 1. С. 293-296.
- Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А. 2016. Термолюминесценция как метод для идентификации внеземного вещества // Материалы XVII Межд. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», 26-28 сентября 2016 г., Москва. С. 169-171.
- 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.
- Melcher C.L. 1981. Thermoluminescence of meteorites and their orbits // Earth Planet. Sci. Lett. V. 52. No. 1. P. 39-54.
- 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.
- Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 55. No 12. P. 3845-3867.

УДК 552.63

ЭНСТАТИТОВЫЕ ХОНДРИТЫ EL6 ГРУППЫ: ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА. Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (lavza@mail.ru)

EL6 ENSTATITE CHONDRITES: THE PECULIARITIES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION. Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (lavza@mail.ru)

Abstract. In the present paper the results of elemental abundances in separated grain-sized nonmagnetic fractions from Pillistfer EL6 and Atlanta EL6 enstatite chondrites are reported. Based on the study of the features of lithophile and siderophile element distributions in the fractions of meteorites a conclusion has been made that some of difficulties of unraveling metamorphic processes of the EL6 chondrites probably result from mixing effects of nebular fractionation, thermal metamorphism and shock.

Keywords: nonmagnetic fractions, fractionation of elements, enstatite chondrites

Энстатитовые хондриты являются наиболее восстановленными метеоритами, что проявляется в распространенности металлического железа, в почти безжелезистом составе их силикатов и в присутствии необычных сульфидов [Keil, 1968]. Они разделяются на высокожелезистую EH и низкожелезистую EL группы [Sears et al., 1982]. В обеих группах проявлены все степени метаморфизма от неравновесных EH3 и EL3 типов до высоких степеней метаморфизма EH6 и EL6 типов. Большинство EL6 хондритов подвергалось воздействию импактного плавления и (или) брекчирования [Rubin et al., 2009]. Предварительные исследования показали, что EL6 хондриты имеют специфические спектры распределения РЗЭ [Kallemeyn and Wasson, 1986; Rubin et al., 2009]. Если все EL хондриты принадлежат одной метаморфической последовательности, тогда особые распространенности РЗЭ в EL6 хондритах, возможно, связаны со сложными процессами в родительском теле [Barrat et al., 2014]. Чтобы получить больше информации об особенностях состава EL группы хондритов, оценить влияние небулярного фракционирования и метаморфизма, в немагнитных размерных фракциях энстатитовых хондритов Пилиствере EL6 and Atlanta EL6 методом ИННА определены содержания микроэлементов и проведен анализ их распределения в веществе исследуемых метеоритов.

Образцы и метод. Немагнитные размерные фракции были выделены вручную и с помощью физических методов сепарации. В результате был получен ряд фракций, различающихся по плотности и размеру частиц различного минерального состава, который контролировался под микроскопом и рентгенофазовым анализом. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа.

Результаты и их обсуждение. Рассматриваются особенности элементного состава немагнитных размерных фракций, выделенных из энстатитовых хондритов Пилиствере EL6 and Atlanta EL6. Анализ полученных данных химического состава в этих фракциях показал что:

(1). Все «ультра- и тонкозернистые» фракции хондрита Пилиствере EL6 (Рис.1) обогащены литофильными и обеднены сидерофильными элементами. Предполагается, что такое распределение элементов в мелких фракциях, может быть результатом небулярного металл-силикатного фракционирования. Характерной особенностью распределения редкоземельных элементов в этих фракциях являются повышенные содержания, как легких, так и тяжелых РЗЭ с положительными и отрицательными Eu аномалиями, что может быть обусловлено присутствием большого количества акцессорных минералов, таких как ольдгамит и плагиоклаз.

В «ультра-тонкозернистых» фракциях (А,В,С) распространенность Ni and Co ниже, чем Au. Распределение Au в этих фракциях равномерное. Отношение $(Ir/Au)_{\text{Пилиствере}} / (Ir/Au)_{\text{CI}}$ в «ультра-тонкозернистых» фракциях варьирует от 0.4 – 0.7, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в этих фракциях, которое, возможно происходило в результате небулярного фракционирования, а также in situ за счет процессов метаморфизма.

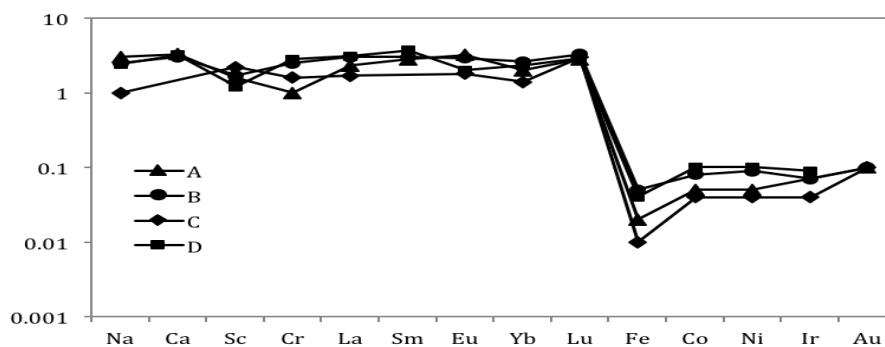


Рис.1. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в «ультра - и - тонкозернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6: А – фракция $1 < d < 25$ мкм; В - фракция $25 < d < 45$ мкм; С – фракция $35 < d < 45$ мкм; D - фракция $d < 45$ мкм.

«Тонкозернистая» немагнитная фракция ($1 < d < 45$ мкм) из хондрита Atlanta EL6 (Рис. 2) обогащена литофильными Sc, Cr, РЗЭ и обеднена сидерофильными Ni, Co, Au, Ir элементами. Характерной особенностью распределения микроэлементов в этой фракции ($1 < d < 45$ мкм) являются повышенные содержания как легких ($1.5 \times CI$), так и тяжелых ($2.0 \times CI$) редкоземельных элементов с положительной Eu аномалией, но более низкие, чем таковые в хондрите Пилиствере EL6. Возможно, положительная Eu – аномалия в спектре РЗЭ «тонкозернистой» ($1 < d < 45$ мкм) фракции ассоциирует с плагиоклазом. Atlanta EL6 был изучен Кейлом [Keil, 1968] который обнаружил, что этот метеорит не содержит ольдгамит. Плагиоклаз, который обогащен легкими РЗЭ имеет более низкие распространенности легких РЗЭ (приблизительно на три порядка величины ниже, чем таковые в ольдгамите [Hsu, 1998]).

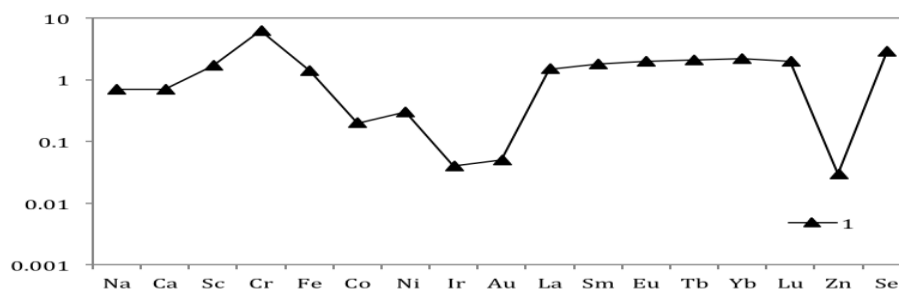


Рис 2. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в «тонкозернистой» немагнитной фракции ($1 < d < 45$ мкм) из энстатитового хондрита Atlanta EL6.

(2). «Среднезернистая» немагнитная фракция F ($71 < d < 100$ мкм, с акцессорными минералами) из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 (Рис. 3.) обогащена литофильными элементами Na, Ca, Cr и РЗЭ и обеднена сидерофильными Fe, Co, Ni, Ir и Au. Спектр РЗЭ в этой фракции (F) имеет Eu - минимум ($(Eu_F/Eu_{CI})/(Sm_F/Sm_{CI}) = 0.5$, и космическое соотношение $(La_F/La_{CI})/(Lu_F/Lu_{CI}) \sim 1.0$.

«Среднезернистая» немагнитная фракция G ($71 < d < 100$ мкм, без акцессорных минералов) из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 (Рис. 4), напротив, обеднена литофильными элементами и обогащена сидерофильными.

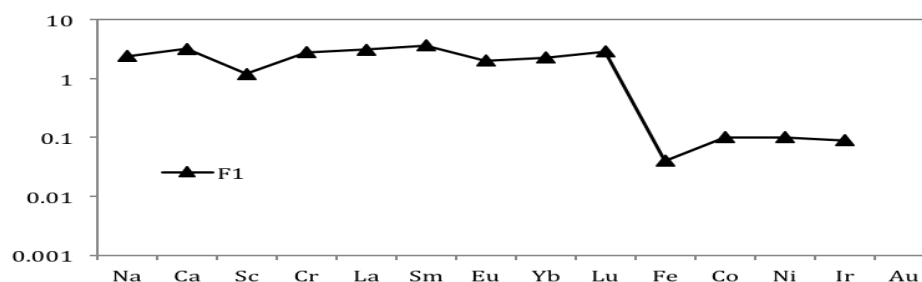


Рис.3. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитной «среднезернистой» фракции F ($71 < d < 100$ мкм, с акцессорными минералами) из энстатитового хондрита Пилиствере EL6.

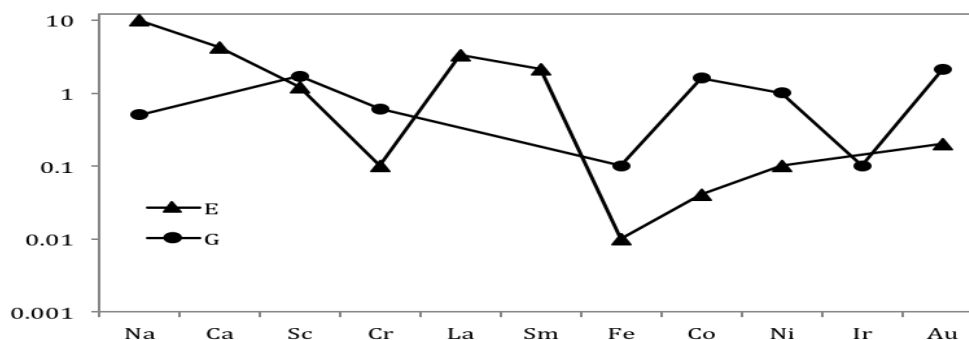


Рис.4. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «среднезернистых» E ($45 < d < 71$ мкм) and G ($71 < d < 100$ мкм, без акцессорных минералов) фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6.

(3). «Грубозернистые» немагнитные фракции H ($100 < d < 160$ мкм) и I ($160 < d < 260$ мкм) из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 (Рис. 5) обогащены литофильными элементами Na, Ca, Sn, Cr, Eu ($1.3 - 1.8 \times CI$) и Yb ($2.3 \times CI$) и обеднены сидерофильными Fe, Co, Ni, Ir и Au.

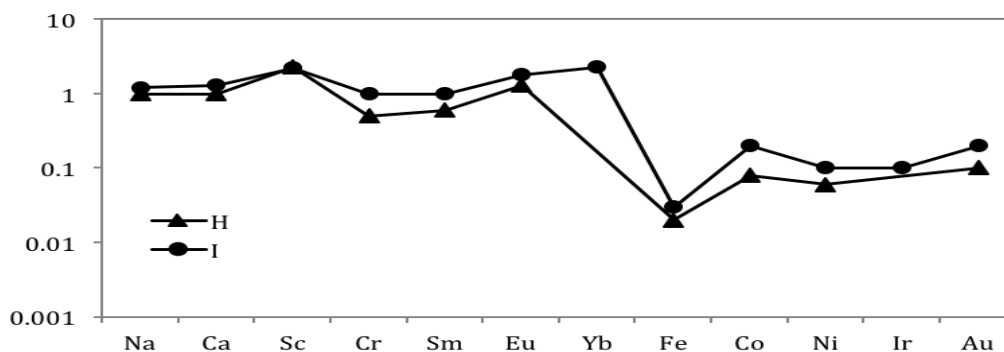


Рис.5. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «грубозернистых» H ($100 < d < 160$ мкм) and I ($160 < d < 260$ мкм) фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6.

Характерной особенностью распределения микроэлементов в грубозернистых немагнитных фракциях в хондрите Пилиствере является то, что с увеличением размера зерен увеличиваются содержания как литофильных, так и сидерофильных элементов. В этих фракциях спектры РЗЭ имеют положительные Eu аномалии - $[(Eu/Sm)_{H,I} / (Eu/Sm)_{CI}] = 2.2; 1.8$, соответственно.

«Среднезернистые» (Рис. 6) и «грубозернистые» (Рис. 7) фракции в хондрите Atlanta EL6 обеднены легкими La ($0.6 - 0.8 \times CI$) и обогащены тяжелыми Lu ($1.0 - 1.5 \times CI$) и имеют положительные Eu аномалии: $[(Eu/Sm)_{фракции} / (Eu/Sm)_{CI}] = 1.0 - 1.5$. Возможно, что положительные Eu – аномалии в спектрах РЗЭ этих фракций ассоциируют с плагиоклазом, так как ольдгамит в этом метеорите не обнаружен.

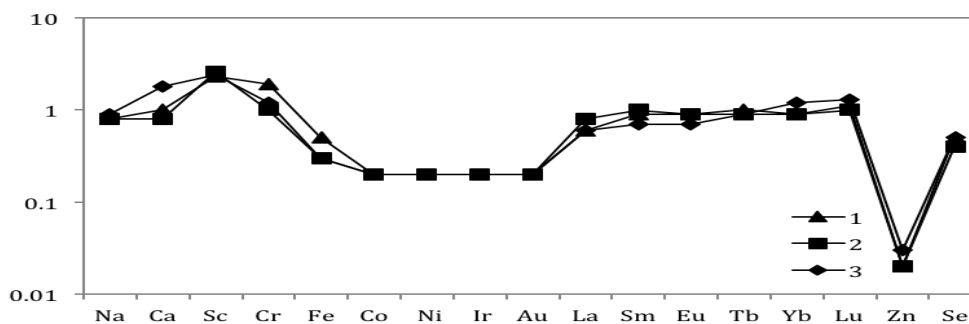


Рис. 6. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «среднезернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6. 1 – фракция ($45 < d < 71$ мкм); 2 – фракция ($1 < d < 100$ мкм); 3 – фракция ($100 < d < 160$ мкм).

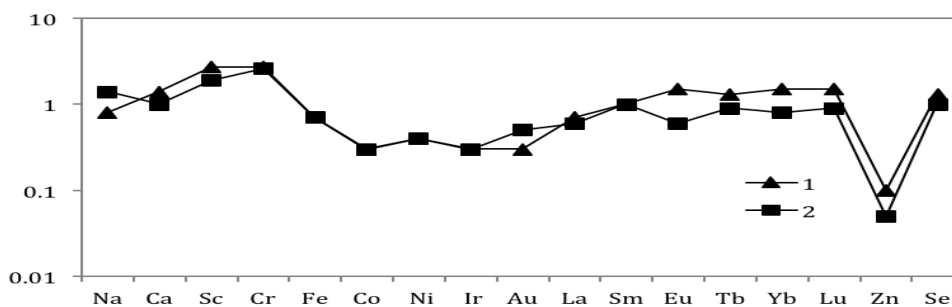


Рис. 7. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «грубозернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6. 1 – фракция (160<d<260мкм); 2 – фракция (260<d<360 мкм).

Заключение. На основании особенностей распределения литофильных и сидерофильных элементов в размерных немагнитных фракциях из энстатитовых хондритов Пилиствере EL6 и Atlanta EL6, сделано предположение, что небулярное фракционирование, процессы метаморфизма и частичное переплавление сыграли существенную роль в распределении микроэлементов в метеоритах EL группы.

Литература

- Barrat J.A., Zanda B., Jambon C., Bollinger C. (2014) The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.128. P. 71 - 94.
- Hsu W. (1998) Geochemical and petrographic studies of oldhamite, diopside, and roedderite in enstatite meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* V. 33.P. 291–301.
- Kallemeyn G.W., Wasson J.T. (1986) Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites: implications regarding their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.50. P. 2153 – 2164.
- Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* V.73. P. 6945 - 6976.
- Rubin A., Hubert H., Wasson J. (2009) Possible impact-induced refractory lithophile fractionations in EL chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* V. 73 . P. 1523 – 1537.
- Sears D.W., Kallemeyn G. W., Wasson I. T. (1982) The compositional classification of chondrites II. The enstatite chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* . V. 46. P. 597 - 608.

УДК 551.14:554.015.4

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТРИЦЕ И ХОНДРАХ УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ. Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (ajull@mail.ru)***LITHOPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN CHONDRULES AND MATRIX OF CARBONACEOUS CHONDRITES. Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (ajull@mail.ru)*

Abstract. Analysis of the data on lithophile element contents in matrix and chondrules of CM, CR, CV, and CO groups of carbonaceous chondrites revealed that chondrules have the more heterogeneous composition in comparison with their matrix. The stronger element fractionations observed in chondrules may be primary that occurred during their formation in the solar nebula

Keywords: carbonaceous chondrites, matrix, chondrules, lithophile elements, fractionation

Углистые хондриты, сложенные преимущественно смесью в разных пропорциях тонкозернистой матрицы и хондрами, являются представителями недифференцированной группы метеоритов, сохранивших следы воздействия водных процессов и термального метаморфизма. Величина отношения матрица/хондры (об.%) при переходе от CM группы хондритов к более равновесным CO и CV группам уменьшается от ~3,5 (CM2) до ~0,7 (CO3) [Krot et al., 2009]. В этой же последовательности интенсивность воздействия водных флюидов на вещество хондритов уменьшается, а термального метаморфизма – увеличивается. Следствием действия этих процессов в родительских телах хондритов является перераспределение элементов между слагающими их компонентами. Одновременное изучение распространенности элементов разной летучести с близкими геохимическими свойствами в основных компонентах позволяет проследить историю протопланетных и вторичных процессов изменения вещества хондритов. Для оценки влияния этих процессов на химический состав вещества хондритов, обобщены данные по содержанию литофильных элементов разной летучести в матрице и хондрах углистых хондритов разных химических групп и петрологических типов. Обобщенные данные по среднему составу хондр приведены в таблице 1. Ввиду низкого содержания металла в углистых хондритах, в таблицу 1 включены данные и по содержанию железа, входящего преимущественно в силикаты.

Таблица 1. Среднее содержание литофильных элементов и железа в хондрах углистых хондритов разных химических групп и петрологических типов *: Sc, Sm, Cr, Mn, Na - мкг/г; n – число хондр; σ - стандартное отклонение.

	CM2		CR2		CO3		CV3	
	n=43	σ,%	n=70	σ,%	n=94	σ,%	n=142	σ,%
Sc	16.5	60	9.4	43	14.1	51	16.8	44
Al,%	1.28	47	1.37	31	1.95	46	2.26	63
Sm	0.48	69	0.29	62	0.56	50	0.44	48
Ca,%	2.48	85	1,64	56	1.94	63	2.0	55
Fe,%	10.1	95	17.4	68	17.5	52	12.0	50
Cr	3890	81	4420	57	3800	34	3790	27
Mn	1585	56	2160	49	1370	55	1250	74
Na	740	57	2540	78	6290	63	4430	76

* - CM2 - Mighei, Murray, Santa Cruz [Lavrukhina et al; Osborn, 1972];

CR2 - Renazzo, Al Rais [Kong et al., 1999; Osborn, 1972];

CO3 - Ornans, Каинсаз, Felix, Lance [Osborn, 1972; Лаврухина и др., 1987; Rubin et al., 1987];

CV3 - Mokoia, Kaba, Allende [Jones et al., 2009; Rubin et al., 1987; .Palme et al., 2014].

Особенности состава хондр и матрицы углистых хондритов. Как следует из приведенных в таблице 1 данных, для хондр углистых хондритов характерна сильная неоднородность их химического состава. Так, величина стандартного отклонения для среднего содержания элементов в хондрах колеблется от 27 (Cr - CV3) до 95 (Fe – CM2)%. Из всех химических групп наибольшая гетерогенность состава наблюдается для хондр CM2 хондритов, претерпевших сильные водные изменения. Следствием действия этих процессов является также низкое содержание натрия в хондрах хондритов этой группы по сравнению с его содержанием в хондрах CR, CO и CV групп. Из общих закономерностей состава хондр углистых хондритов также можно отметить уменьшение гетерогенности содержания Fe и Cr с возрастанием степени термального метаморфизма (или уменьшением интенсивности водных процессов).

В отличие от хондр, состав матрицы этой группы хондритов является достаточно однородным. Так, различие в содержании элементов в матрице CO3 хондритов Каинсаз [Люль, Лаврентьева, 2016] и Ornans [Rubin, Wasson, 1988], полученных методом нейронно-активационного анализа, колеблется в пределах 8-13 %.

Для характеристики особенностей межэлементного фракционирования в основных компонентах углистых хондритов проведено сопоставление распространенности элементов разной летучести в хондрах и матрице метеоритов. Полученные данные представлены на Рис.1

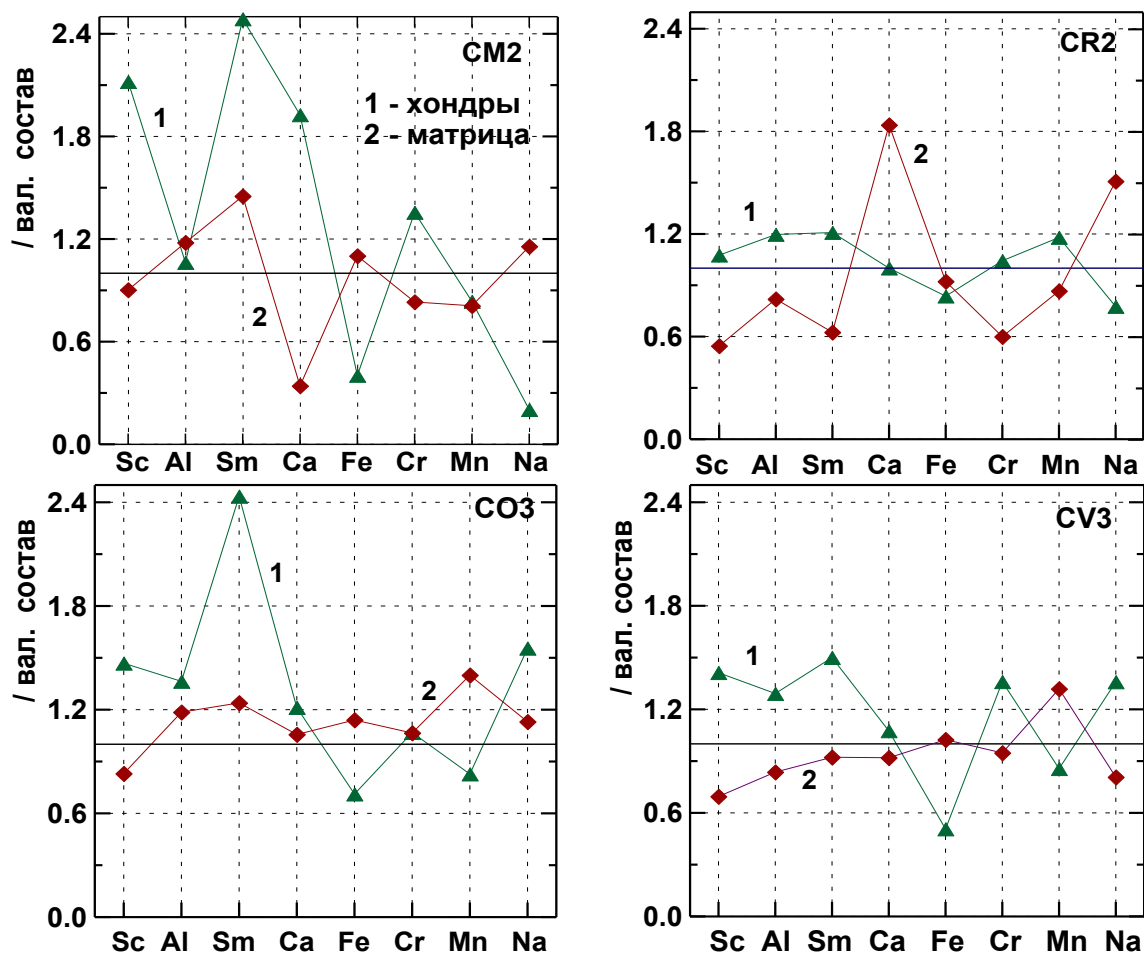


Рис.1. Распространенности литофильных элементов и железа в хондрах и матрице, нормированные к их содержанию в валовой пробе соответствующей группы хондритов. Данные: [Люль, Лаврентьева, 2016; Rubin, Wasson, 1987, 1988; Kong, Palme, 1999]; хондры – см. таблицу 1.

Из общих особенностей состава матрицы и хондр углистых хондритов можно отметить следующие: а)обогащение хондр труднолетучими элементами, что является следствием их образования при высоких температурах; б)обеднение хондр железом, обусловленное практически полным отсутствием металла в хондрах; в)более слабое фракционирование элементов в матрице хондритов по сравнению с их фракционированием в хондрах; в) обогащение натрием матрицы хондритов петрологического типа 2 и обеднение этим элементом матрицы более равновесных хондритов.

Как также следует из данных, приведенных на Рис.1, для каждой группы хондритов характерны свои, специфические особенности фракционирования элементов в хондрах и матрице метеоритов. Наиболее сильное межэлементное фракционирование в этих компонентах наблюдается в хондритах группы CM2. Для них характерно сильное обогащение хондр труднолетучими Sc, Sm и Ca и заметное обеднение Na и Fe. Возможно, это перераспределение элементов между хондрами и матрицей является вторичным, протекавшим в родительском теле хондритов под воздействием водных флюидов. Более низкое содержание Sm в хондрах CV3 хондритов обусловлено присутствием в них многочисленных тугоплавких включений с высоким содержанием PЗЭ. С возрастанием петрологического типа хондритов степень фракционирования между труднолетучими элементами уменьшается, но остается практически постоянной для умеренно летучих Na и Mn.

Наличие взаимосвязи между содержанием отдельных элементов в хондрах и матрице хондритов (сочетание обогащения элементом одного компонента с обеднением другого) свидетельствует об их образовании из протовещества, близкого по химическому составу. Признаки такой межэлементной взаимосвязи наблюдаются в каждой группе хондритов. Так, в CM2 хондритах комплементарность в содержании элементов наблюдается для Sc, Ca, Na, Cr; в CR2 – Sc, Al, Sm, Mn и Na; CO3 – Sc, Fe, Mn; CV3 – Sc, Al, Sm, Cr, Mn, Na и Fe. Возможно, эта комплементарность в содержании элементов в хондрах и матрице хондритов является первичной, свидетельствующей об их образовании в среде близкого химического состава, а ее нарушение обусловлено особенностями минералогического состава каждой группы хондритов и вторичными процессами, протекавшими в их родительских телах.

Закключение. Более сильное межэлементное фракционирование в хондрах углистых хондритов по сравнению с матрицей возможно является первичным, возникшем в процессе образования хондр в протопланетном облаке. Признаки вторичного фракционирования элементов сохранились в хондрах и матрице хондритов группы CM2, претерпевших воздействие водных флюидов в их родительском теле.

Литература

- Лаврухина А.К., Люль А.Ю., Барышникова Г.В., Колесов Г.М. (1987). Особенности элементного состава хондр обыкновенных хондритов Оханск H4, Саратов L3-4 и углистого хондрита Каинсаз CO. Геохимия, с. 44-63.
- Люль А.Ю., Лаврентьева З.А. О фракционировании литофильных элементов, Fe и Se в тонкозернистой фракции углистых хондритов. Труды Семнадцатой Международной Конференции "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле". Москва, 2016. С. 191-194.
- Jones R.H., Schilk A.J. (2009). Chemistry, petrology and bulk oxygen composition of chondrules from the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 73, p. 5854-5883.
- Kong P., Palme H. (1990). Compositional and genetic relationship between chondrules, chondrules rims, metal and matrix in the Renazzo chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 3673-3682.
- Krot A.N., Amelin Y., Bland P., Ciesla F.J., Connolly J., Davis A.M., Huss G.R., Hutcheon I.D., Makide K., Nagashima K., Nyquist L.E., Russel S.S., Scott E.R.D., Thrane K., Yurimoto H., Yin Q.-Z. (2009). Origin and chronology of chondritic components: a review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 73, p. 4963-4997.
- Lavrukhina A.K., Lyul A.Yu., Kolesov G.M. (1987). Elemental composition of chondrules from the Murray CM chondrite. *Lunar Planet. Sci. Conf. 18th*, p. 564-565.
- Osborn T.W. (1972). Elemental abundances in meteoritic chondrules. Ph.D. Thesis, Oregon State University, 354 pp.
- Palme H., Spettel B., Hezel D. (2014). Siderophile elements in chondrules of CV chondrites. *Chemie der Erde*, v.74, p. 507-516.
- Rubin A., Wasson J.T. (1987). Chondrules, matrix and coarse-grained rims in the Allende meteorite: origin, interrelations and possible precursor components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 1923-1937.
- Rubin A., Wasson J.T. (1988). Chondrules and matrix in the Ornans chondrite: possible precursor components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 4223-4232.

УДК 622.248:523.68

СУПЕРХРУПКОСТЬ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КАМЕННОГО МЕТЕОРИТА ЦАРЕВ. Никитин С.М.¹, Скрипник А.Я.², Асанов В.А.³, Паньков И.Л.³

¹Лаборатория петромеханики ООО «ЛС-КАМ», Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ³Горный институт Уральского отделения РАН, Пермь (archont@mail.ru).

SUPER-BRITTLE AND DYNAMICAL STRENGTH OF THE TSAREV STONE METEORITE.

Nikitin S.M.¹, Skripnik A.Ya.², Asanov V.A.³, Panykov I.L.³

¹Laboratory of mechanics of rocks and ores. Company of «ЛС-КАМ», Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ³Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Scienc. Perm (archont@mail.ru)

Abstract. This paper presents the rationale to exploit a generalized strength passport in the form of the Mohr–Coulomb circles' envelope to control damage degree of SAU-001, Ghubara and Tsarev meteorites. The rationale is based on complex definitions of ordinary chondrites' physical and mathematical properties, which were conducted for samples with regular (25x25x50mm) and semi-regular (20x20x20mm) shapes. The interpretation of stress-strain diagrams for samples, which were tested by the method of T. Karman in the uniaxial axial compression mode and in the unequal-component bulk compression mode using mineralogical-petrographic, geochemical and ultrasonic data, allows to consider abnormal (against the background of static strains) dynamic forms of extraterrestrial matter's cramped movement under load, beginning from the stage of primary consolidation, which promotes the growth of the internal energy of the chondrites and the transition to a super-brittle state, and ending with self-sustaining destruction processes in the form of a rheological explosion. It is established, that the transition of an inhomogeneous, generally anisotropic meteorite substance with a structural hierarchy to a super-brittle state corresponds to the development of bulk forms of fragmentation in narrowly localized zones of echelons of microcracks within the main crack channel. The latter is emphasized by the data of electron and optical microscopy.

Keywords: *superbrittleness, crack, dynamic durability, explosion, the Tsarev meteorite, friction, crushing*

Основанием для работы явилось широко распространенное представление о квазистатических формах разрушения метеорного тела, которое с учетом наблюдаемых взрывных процессов полета Челябинского болида (Маров, Шустов, 2013) потребовало детального исследования динамических эффектов развития трещин на фоне статических деформаций.

Можно видеть, что эффекты взрывного разрушения геоматериалов в лабораторных условиях и взрывы метеороидов при входе в атмосферу Земли имеют много общего (Григорян С.С. и др. 2013). Взрывное разрушение метеоритов связано со сдвиговыми процессами в хрупких телах, реализуется в стесненных условиях при статическом нагружении в связи с динамической активизацией сдвиговых процессов на контактах тел и в растущих трещинах. Неуправляемое взрывное динамическое разрушение образцов также происходит при статических нагрузках и связывается с процессами хрупкого развития трещин по механизму «реологического взрыва».

Впервые на взрывоподобное разрушение образцов горных пород при объемном сжатии высоким давлением указал П.Бриджмен. Его опыты на поворотных наковальнях позволили обратить внимание на необходимость учета эффектов трения между поворотными плитами и образцом, оказывающих совместное влияние на характер сдвиговой деформации последнего (Бриджмен, 1955). В исследованиях вещественного состава метеорита Челябинск также обнаружены фрикционные структуры, подчеркивающие роль сдвиговых деформаций при разрушении метеорного тела, (Галимов и др., 2013).

Методика исследований включала использование испытательных машин для одноосного и объемного сжатия образцов полуправильной формы 20x20x20 - метеорит Sayh Al Uhaymir 001 и параллелепипедов 25x25x50 мм в режиме боковой нагрузки 5, 15, 25 и 35 МПа – метеорит Царев, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45 МПа – диабаз и габбро. Деформирование образцов производилось в три этапа. Не доводя до разрушения образцы подвергались одноосному сжатию на прессе ZWICK Z250 для определения статического модуля упругости, $E_{ст}$, и коэффициента Пуассона, $\mu_{ст}$. Затем, после герметичной упаковки, помещались в камеру высокого давления прессы MTS-815 (Rock

Mechanik Test Sistem) и испытывались в режиме осевого сжатия при разных значениях боковой нагрузки с записью полных деформационно-нагрузочных характеристик, включая запредельную стадию деформирования, Рис.1 и 2.

Интерпретация диаграмм нагружения выполнялась с использованием моделей Кулона-Мора и Друккера-Прагера, лежащих в основе представления данных в виде обобщенного паспорта прочности (Stefanov, 2014).

Анализ результатов испытаний в виде разрушенного материала анализировали с использованием оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (МИФИ) и сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20, (оператор Коротченко О.В. (ГИ УрО РАН)).

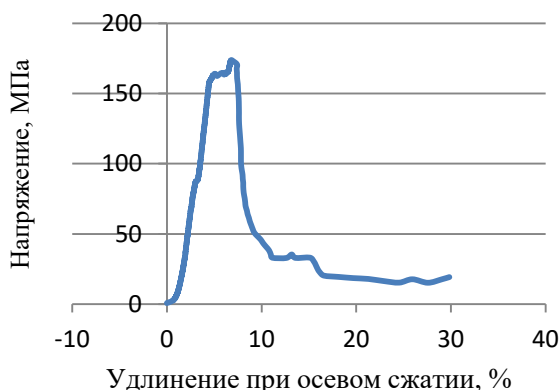


Рис.1. Деформационная характеристика образца метеорита Sayh Al Uhamir (20x20x20 мм)

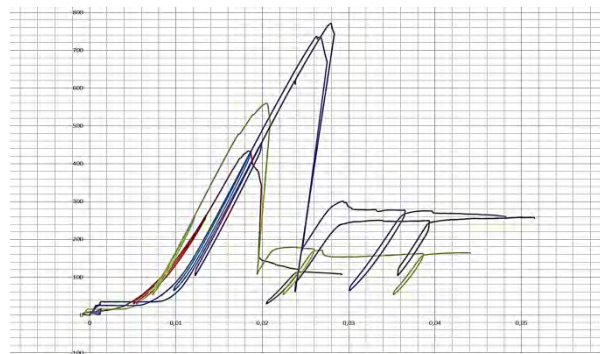


Рис.2. Сводная диаграмма деформационно-прочностных характеристик метеорита Царев при боковом сжатии 5, 15, 25 и 35 МПа

При испытаниях образцов на одноосное и трехосное сжатие установлены основные признаки деформирования и разрушения, такие как дилатансия в стадии пропорционального нагружения, упругость, пластичность в форме катакластического течения, скачкообразное увеличение бокового сжатия в момент разрушения образца в динамической форме (реологический взрыв), аномальные эффекты неустойчивости деформационных процессов, отражающие переходы в структурной иерархии вещества, локализацию деформаций и проявления суперхрупкости в запредельном состоянии.

В общем, хрупкость материалов и горных пород рассматривается как способность твердых тел в режиме упругого деформирования разрушаться в связи с ростом трещин и оценивается разными коэффициентами. В случае использования критерия Кулона-Мора хрупкость определяют по паспорту прочности, включающему результаты определения пределов прочности при сжатии и растяжении, $K_{xp} = \sigma_{сж} / \sigma_{р}$. Согласно этому коэффициенту хондрит L5 Царев, фрагменты № 15384.1 и № 15398.9 обнаруживает наибольшую хрупкость, соответственно $K_{xp} = 6.0$ и 6.1 относительно хондритов Sayh Al Uhamir $K_{xp} = 5.82$ и Ghubara $K_{xp} = 3.0$.

В случае испытаний образцов в объемно-напряженном состоянии при вариации бокового сжатия с возможностью управления разрушением в условиях запредельного деформирования основное внимание уделяют соотношениям модуля запредельных деформаций, M – модуля спада, и модуля упругости Юнга, E , так что $k = (E - M)/M$. (Тарасов, 2011). И здесь следует отметить, что в России, в связи с недостаточными исследованиями деформационных свойств метеоритов, сведения о модуле спада и характере поведения метеоритного вещества в области постпиковых нагрузок известны только для метеорита Царев (Никитин, Скрипник и др. 2015). В диапазоне предельных нагрузок от 174 МПа до 772 МПа, коэффициент хрупкости фрагмента Царев № 15383.5 изменяется в диапазоне $k = 2.0 \dots 7.5$, т.е. материал становится все менее склонным к пластическим деформациям. При этом можно заметить, что с ростом стеснения хрупкость хондрита меняется нелинейно, при нагрузке 5 МПа обнаруживается аномалия, $k = 5.3$ против $k = 2.0, 3.9, 4.0$ и 7.5 для нагрузок в 0, 15, 25 и 35 МПа соответственно. Последнее объясняется неоднородным характером деформирования. В области сравнительно небольшого объемного сжатия наиболее отчетливо проявляются эффекты дилатансии, обусловленной активизацией исходной трещиноватости, сдвиговые перемещения вдоль элементов которой (по микротрещинам), сопровождаются уплотнением материала. Дальнейшее изменение хрупкости с

ростом бокового сжатия сопровождается сменой знака модуля спада M , Рис.2. Его величина становится сопоставимой с величиной модуля упругости E , причем особенностью этого перехода является акт взрывоподобного разрушения, сопровождающегося импульсным ростом боковой нагрузки, Рис.3. Изменение хрупкости материала является результатом «реологического взрыва», ответственного за смену механизма деформирования и разрушения материала, который реализуется при достижении образцом некоторого предела, именуемого далее как *динамический предел прочности*.

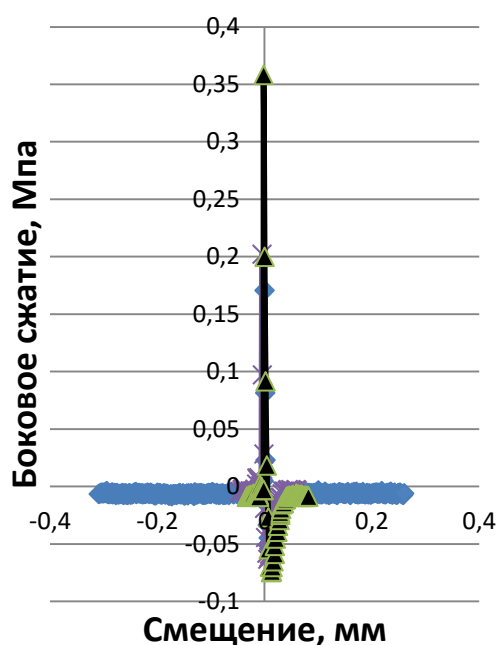


Рис.3. Взрывной рост боковой нагрузки на образец на пределе динамической прочности, метеорит Царев, 5, 15, 25 и 35 МПа (сводная диаграмма).



Рис.4. Структура частицы из обломков метеорита Царев. Слева на нижней кромке по вертикали - агрегация частиц в структуре «домино» - элемент магистральной трещины.

В этой точке деформационно-нагрузочной характеристики происходит смена механизма разрушения материала, характеризующегося интенсивной локализацией деформаций и ростом магистральных трещин, приводящих к частичной деградации вещества. Материал переходит в суперхрупкое состояние и внутри трещинных каналов формируются агрегаты микрочастиц, переориентация которых при росте нагрузки способствует локальному снижению внутреннего трения, Рис.4.

Таким образом, установлена последовательность форм разрушения: - магистральные трещины растут уже после прорастания микротрещин вокруг концентраторов напряжений, после стабилизации дефектной микроструктуры, когда материал переходит в равновесное состояние, т.е. становится квазиоднородным.

Фрактографически показано, что мелкая фракция сосредоточена в зонах развития магистральных трещин и при переходе в режим суперхрупкого разрушения сопровождается образованием эшелонов микротрещин высшего уровня структурной организации хондритов.

Магистральные трещины трансформны. И концентрация напряжений в их кончиках проявляется активизацией трансирархических форм разрушения, которые имеет более глубокие корни и включает механизм разрушения самоподдерживающегося типа — границы зерен и трещины уже не могут быть стопорами для магистральных трещин, а служат источниками внутренней энергии, затрачиваемой на рост новых поверхностей.

Согласно полученным минералого-петрографическим данным, при суперхрупком динамическом разрушении происходит вскрытие и рост микротрещин вплоть до самого высокого энергетического уровня — при вскрытии уровня глубокой аккумуляции энергии, накопленной по мере развития космического тела начиная с периода его становления — аккреции. Развитие магистральных трещин происходит в режиме реологического взрыва, когда внешняя энергия,

складываясь с внутренней, превосходит предел динамической прочности материала, что приводит к реализации кинематических форм движения вещества. Резко локализованное разрушение происходит в форме твердофазного массопереноса продуктов разрушения вдоль трещинных каналов.

Выделяющаяся энергия роста макротрещин и увеличения поврежденности их берегов одновременно имеет смешанный характер, и термодиффузионный и атермический, с выносом вещества в форме газопылевой субстанции (плазмы).

Полученные результаты расширяют представления о процессах разрушения болидов в земной атмосфере и способствуют развитию теоретических моделей структурной геомеханики, направленных на решение задач космических исследований.

Литература

- Бриджмен П. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М. 1955. 350 с.
- Галимов Э.М. и др. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. // *Геохимия*. М. 2013. №7. С.580-598.
- Григорян С.С., Ибодов Ф.С., Ибадов С.И. Челябинский суперболид: к физике взрыва. // *Астрономический вестник*, 2013, том 47, №4, с.292-298.
- Маров М.Я., Шустов Б.М. Метеорит «Челябинск»: основные характеристики падения. // *Вестник РФФИ* №3(79) июль-сентябрь 2013г. С.11-14.
- Никитин С.М., Скрипник А.Я. и др. Деформация и разрушение образцов метеорита Царев при объемном сжатии. // *Труды ВЕСМПГ-2015*, М. 2015. С.311-315.
- Тарасов Б.Г. Суперхрупкость горных пород при высоких всесторонних напряжениях. // *Вестник инженерной школы ДВФУ*. 2012. №1(10). Науки о Земле, с. 57-89.
- Stefanov Yu.P. Dilatancy and compaction modes in shear zone. // *International Conference on Physical Mesomechanics of Multilevel Systems 2014 AIP Conf. Proc.* 2014.P/611-614.

УДК 523.4-36

СВИДЕТЕЛЬСТВО ЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ ЖОМБОЛОКСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО РАЙОНА ВОСТОЧНЫХ САЯН. Печерский Д.М.¹, Казанский А.Ю.², Цельмович В.А.³

¹Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ³Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли, г. Борок Ярославской обл. (diamarm@gmail.com)

EVIDENCE OF ORIGIN OF TERRESTRIAL NATIVE IRON PARTICLES IN THE LACUSTRINE SEDIMENTS ZHOMBOLOK VOLCANIC REGION, EAST SAYAN. Pechersky D.M.¹, Kazansky A.Yu.², Tselmovich V.A.³

¹O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ³Borok Geophysical Observatory Shmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok, Yaroslavl' Region (diamarm@gmail.com)

Abstract. The article is dedicated to the only case of occurrence of terrestrial iron particles in the lake sediments from Zhombolok volcanic region, East Sayan Mountains (Russia). The particles of native iron, previously discovered in sediments of different ages from various regions are of extraterrestrial origin. The exclusivity of the results indicates a very limited distribution of native iron particles from its source - a volcanic eruption and / or fall of a large space body. The similarity of the composition, shape and size of native iron particles of terrestrial and extraterrestrial origin testifies the uniform conditions during the planet formation.

Keywords: thermomagnetic analysis, microprobe analysis, terrestrial and extraterrestrial rocks, sediments, native iron, magnetite

Поиск следов глобального распространения продуктов падения и взрыва крупных космических тел в молодых отложениях возможен в первую очередь на основе результатов термомагнитного анализа (ТМА) и микрозондового анализа (МЗА). Используя эти методы, мы в течении многих лет изучали распространение, состав и другие особенности частиц металлического железа в осадочных горных породах разного возраста, различных регионов мира, разного происхождения [Печерский, 2012, Печерский, Шаронова, 2012, 2013; Печерский и др., 2011, 2013а, 2013б]. Выяснилось, что подавляющее большинство частиц железа в осадках имеют внеземное происхождение. И только в осадках озер Жомболокского вулканического района Восточного Саяна обнаружены частицы железа земного происхождения.

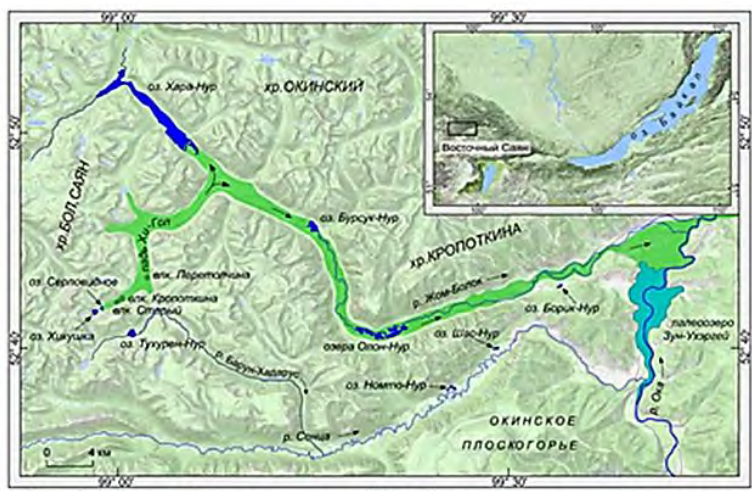


Рис.1. Географическая схема Жомболокского вулканического района [Щетников и др., 2016]. Темно-зеленым цветом выделен Жомболокский поток.

Жомболокское лавовое поле (Рис.1), называемое Жомболокским потоком, заполняет днище реки Жом-Болок. Лавовые излияния начались, как минимум 7000 лет назад [Аржанников и др., 2013; Безрукова и др.2016]. Вулканические извержения сопровождалось возникновением лаво-подпрудных озер. В наших исследованиях использованы образцы донных осадков из трех озер: Хара-Нур, Тухурен-Нур, Хикушка [Щетников и др., 2016] и из 5 базальтовых потоков Жомболокского поля, возраст отложений определен радиоуглеродным методом AMS 14C. Отложения озер представлены илами мощностью 94 см, возраст основания разреза 6881 ± 53 лет (Хара-Нур), мощностью 98 см, возраст 13209 ± 113 лет (Тухурен-Нур), мощностью 87 см, возраст 9333 ± 79 лет (Хикушка). Лавы представлены 5 образцами.

Результаты ТМА и МЗА. Концентрация железа в осадках Жомболокского района (Рис. 2а) на порядок выше, чем в других осадочных породах (Рис. 2б), она подобна распределению земного магнетита (Рис. 2в) и резко отличается от распределения концентраций железа в ранее изученных осадочных породах Земли.

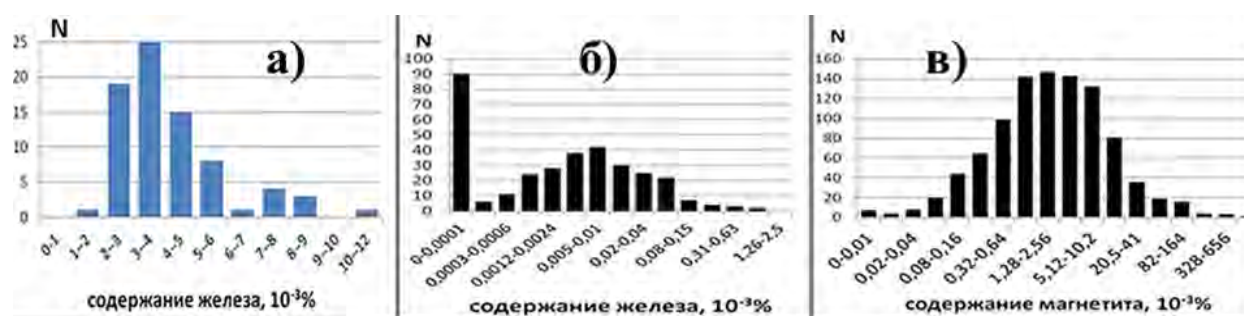


Рис. 2. Гистограммы концентраций железа (а, б) и магнетита (в) в осадках в разных регионах мира, Сумма результатов ТМА по осадкам Жомболокского района (а) и по всем изученным ранее осадкам (б, в).

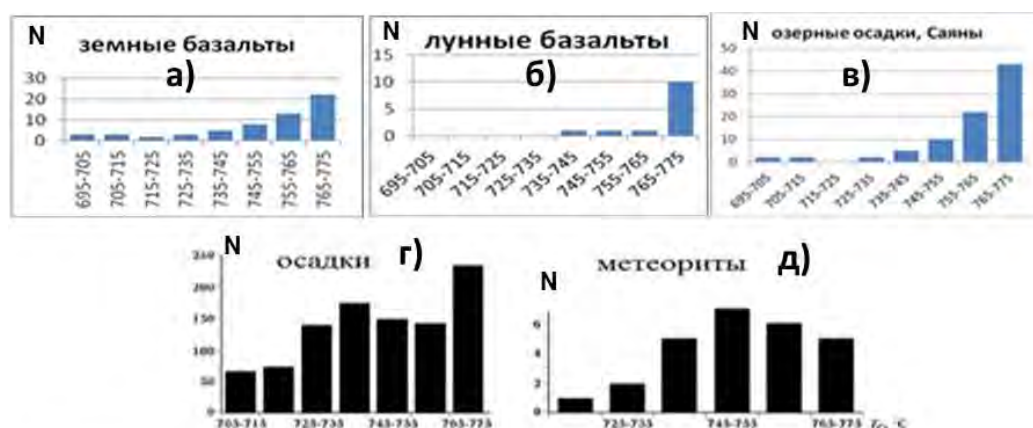


Рис. 3. Гистограммы T_c железа в земных (а) и лунных базальтах (б), в осадках озер Жомболокского района (в), в земных осадках многих регионов (г), в метеоритах (д) [Печерский и др., 2015; Nagata et al., 1974].

Гистограммы точек Кюри (T_c) у осадков всех регионов и возрастов (Рис. 3г) ближе метеоритам (Рис. 3д) и заметно отличаются от T_c земных базальтов и базальтов Луны (Рис. 3а,б) [Nagata et al., 1974]. Гистограмма T_c осадков озер Жомболокского района (Рис. 3в) совершенно не похожа на остальные осадки и аналогична земным и лунным базальтам (Рис. 3а, б). Из экзотических сплавов встречено зерно FeCrNi (72-73 % Fe; 16-18 % Cr; 7-9 % Ni), зерно ZnFe (65 % Zn, 31 % Fe), зерно WFeCr, зерно FeCoNd (54% Fe, 15% Co, 23% Nd), зерно хромита ~2 мкм, зерно 7 мкм самородного цинка, зерна никеля 1-3 мкм, шарики магнетита диаметром 4 - 20 мкм.

По данным ТМА в базальтах присутствует от нуля до $\sim 0,5 \times 10^{-3}$ % железа, что заметно меньше, чем в озерных осадках (Рис. 2), $T_c = 712 - 780$ °С. По данным МЗА, в образцах базальтов обнаружены только единичные мелкие частицы самородного железа. Как и в осадках, в базальтах встречаются хромистое железо (10,7-17,7% Cr), FeCrNi, FeNiSn, CuZn. Сходный набор экзотических частиц металлов в осадках и базальтах, особенно большое сходство частиц никеля, необычных и для базальтов и для осадков позволяет сделать вывод о том, что именно базальты являются источниками таких частиц в озерных осадках Жомболокского района. Такую связь подтверждает и пространственная закономерность: наибольшая концентрация самородного железа наблюдается в осадках озера Хара-Нур, непосредственно контактирующего с Жомболокским потоком. Озеро Хикушка находится в ~ 800 м от края Жомболокского базальтового потока и существенно ближе к вулканам (~ 3 км), но концентрации железа в его осадках заметно ниже, чем в осадках озера Хара-Нур. Наименьшая концентрация самородного железа наблюдается в осадках озера Тухурен-Нур, расположенного за хребтом в ~ 3 км от Жомболокского потока. Однако, несмотря на сказанное выше, очень низкая концентрация железа в базальтах, преобладание в них титаномагнетита с $T_c \leq$

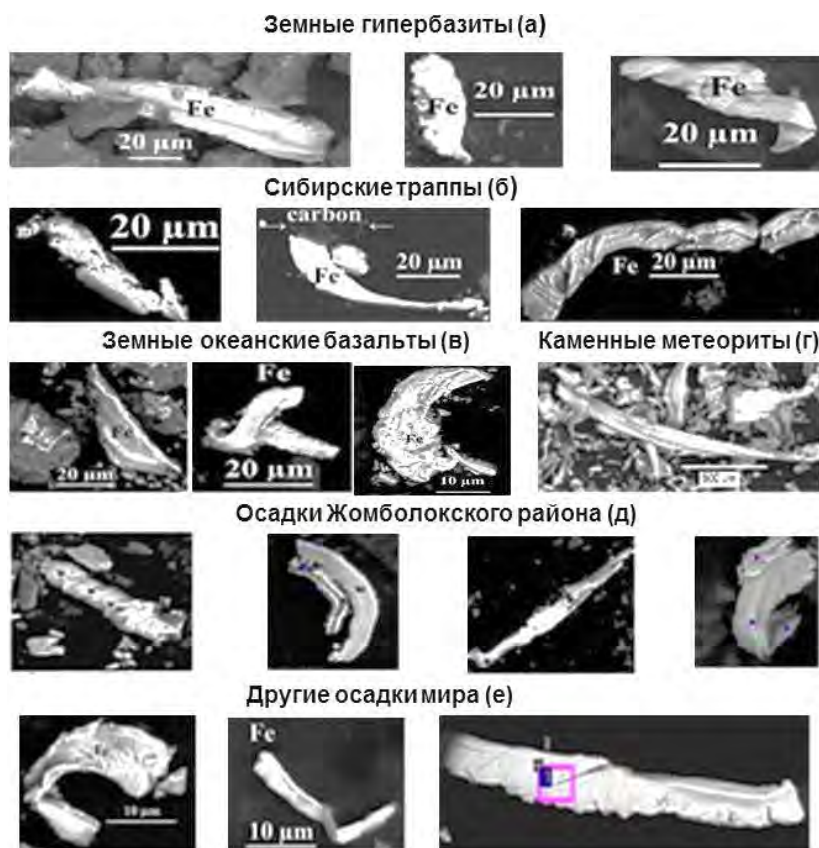


Рис. 4. Примеры форм земных (а, б, в, д) и внеземных (г, е) частиц самородного железа [Печерский и др., 2013а; Печерский и др., 2013б].

земного и внеземного происхождения, есть разные условия их образования. Термины «земное или внеземное» определяют лишь место нахождения источника частиц железа. Очевидно, частицы самородного железа при воздушном разнесе быстро оседают недалеко от места извержения вулкана: концентрация магнитных частиц уменьшается на расстоянии 450 км в 10 раз, на расстоянии 880 км в 100 раз [Evans, 1999]. Такой вывод следует отнести не только к вулканическим источникам самородного железа, но и к импактным событиям. При падении и взрыве крупных тел, частицы самородного железа, как и при извержении вулкана, выпадут на поверхность Земли недалеко от места падения космического тела. В случае продуктов выветривания вулканических пород ореол их разноса будет еще меньше, чем в случае воздушного разноса. Однако прямая связь требует очень частых, а не одиночных извержений вулканов в течение накопления озерных осадков, т.к. частицы железа присутствуют в значимых количествах во всех образцах озерных осадков.

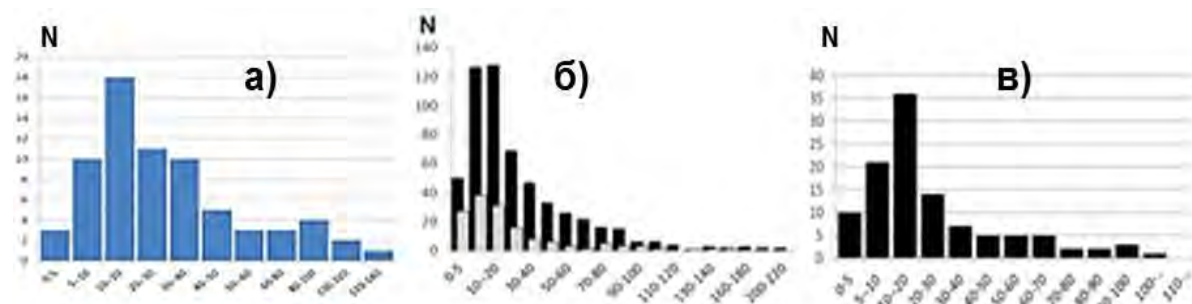


Рис. 5. Гистограммы размеров частиц железа в осадках озер Жомболокского района (а), в осадках разных регионов Земли (б) и в земных базальтах (в)

Заключение. Сходство составов, формы и размера частиц самородного железа земного и внеземного происхождения свидетельствует о единстве условий образования частиц железа в процессе формирования звездно-планетных систем, образованных из газово-пылевых облаков.

120 °С, отсутствующего в осадках и наоборот – наличие «чистого» магнетита в осадках, отсутствующего в базальтах, свидетельствует о том, что базальты района не есть единственные источники металлического железа в осадках.

По составу, форме (Рис. 4) и размеру (Рис. 5) частицы железа земного и внеземного происхождения практически идентичны. Гистограммы Рис. 5 повторяют друг друга, особенно это видно по одинаковым модам размера частиц (10-20 мкм).

Мы это объясняем едиными условиями происхождения частиц железа в процессе формирования планет и других космических тел, являющихся источником самородного железа в межпланетной пыли и в земных осадках. Соответственно, нет особых генетических признаков различия частиц железа

Распространение частиц металлического железа от места извержения вулкана и/или падения крупного метеорита ограничено в пространстве. Это следует из яркого примера: из многих изученных объектов только в Жомболокском районе, в непосредственной близости от крупных излияний базальтовых лав обнаружено заметное обогащение осадков частицами металлического железа *земного* происхождения. Следовательно, маловероятно найти глобальные ореолы распространения частиц металлического железа от падения крупных метеоритов и других космических тел, как и от крупных извержений вулканов.

Благодарности. Мы благодарим М.Крайнова и А.Щетникова за образцы базальтов и осадков Жомболокского района, А.Титова – за помощь в термомагнитных измерениях образцов.

Геологическая часть исследований выполнена при поддержке грантов РФФИ 15-05-01811 и РНФ № 16-17-10079, микрозондовая – РФФИ 16-05-703а, термомагнитные измерения – при поддержке гранта Правительства РФ № 14.Z50.31.0017.

Литература

- Аржанников С.Г., Иванов А.В., Аржанникова А.В., Демонтерова Е.И., Орлова Л.А., Пигати Дж. Этапы формирования Жомболокского лавового поля (Восточный Саян)/Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского пояса. Иркутск: ИЗК СО РАН - 2013. С. 22-24.
- Безрукова Е.В., Щетников А.А., Кузьмин М.И., Шарова О.Г., Кулагина Н.В., Летунова П.П., Иванов Е.В., Крайнов М.А., Кербер Е.В., Филинов И.А., Левина О.В. Первые данные об изменении природной среды и климата Жомболокского вулканического района (Восточный Саян) в среднем-позднем голоцене/Доклады Академии наук. - 2016. Т. 468. № 3. С. 323-328.
- Печерский Д.М. Самородное железо и другие магнитные минералы в осадках: термомагнитные признаки космического происхождения. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing. - 2012. 107с
- Печерский Д.М., Шаронова З.В. Термомагнитное свидетельство наличия частиц самородного железа в осадках/Физика Земли. – 2012. №4. С. 38-44.
- Печерский Д.М., Нургалиев Д.К., Фомин В.А., Шаронова З.В., Гильманова Д.М. Космическое железо в осадках мела-даниа / Физика Земли. – 2011. №5, с.12-34.
- Печерский Д.М., Гильманова Д.М., Марков Г.П., Мурдмаа И.О., Нургалиев Д.К., Цельмович В.А., Шаронова З.В. Самородное железо и другие магнитные минералы в осадках северо-западной Атлантики: результаты ТМА и МЗА/Физика Земли. - 2013а. №3, с.131-153.
- Печерский Д.М., Гильманова Д.М., Иванов Е.В., Кузьмин М.И., Марков Г.П., Нургалиев Д.К., Цельмович В.А. Самородное железо в осадках озера Байкал (скважина BDP-98): результаты термомагнитного анализа // Геология и геофизика, 2013б, т. 54, № 9, с. 1336-1347.
- Щетников А.А., Безрукова Е.В., Филинов И.А., Иванов Е.В., Кербер Е.В. Озерный морфолитогенез в "Долине вулканов" (Жомболокское лавовое поле, Восточный Саян)/География и природные ресурсы. - 2016, № 3, С. 37–48
- Evans M.E. Magnetoclimatology: a test of the wind-vigour model using 1980 Mount St. Hellens ash. // Earth. Planet. Sci. Lett. 1999. V. 172. No 3-4. P. 255-259.
- Nagata N., Sugiura N., Fisher R.M., Schwerer F.C., Fuller M.D., Dunn J.R. Magnetic properties of Apollo 11-17 lunar materials with special reference to effects of meteorite impact // Proceedings of the Fifth Lunar conference. 1974. Vol. 3, pp. 2827-2839.

УДК 523.64

МОДЕЛЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛА В СУБПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ КОМЕТНЫХ ЯДЕР: НА ПРИМЕРЕ ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА-ГЕРАСИМЕНКО. Русол А.В., Дорофеева В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
(fermata@inbox.ru)

MODEL OF HEAT DISTRIBUTION IN SUBSURFACE LAYERS OF COMETARY NUCLEI: USING THE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO COMET AS AN EXAMPLE. Rusol A.V., Dorofeeva V.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (fermata@inbox.ru)

Abstract. The goal of this paper is to construct a numerical model of propagation of heat in the subsurface layers of a cometary nucleus that allows the nonuniformity of temperature distribution to be investigated. This is very important, because in zones with a maximum surface temperature chemical and physical transformations of material are possible in subsurface layers. We use the previously proposed 3D model of the geometry and dynamics of a cometary nucleus that takes into account the diurnal rotation and orientation of the rotation axis relative to the Sun to simulate the irradiance to take value of temperature the surface of the nucleus. The paper presents a 1D thermal model of the porous ice-rock body. The results of numerical simulation of heat propagation in the subsurface layers of various regions of the 67P core, obtained for the first 14 days after the perihelion passage, are presented in this paper.

Keywords: propagation of heat, subsurface layers, 3D model of cometary nucleus shapes

Описание модели

Исследование физических и химических процессов, происходящих в субповерхностных областях ядер комет, а также в газопылевых структурах, их окружающих, включает в себя математическое моделирование тепловой эволюции. Необходимым его этапом является создание модели распределения температуры по поверхности ядра кометы, которая учитывает её сложную топологическую форму, приводящую к существенно неоднородной освещённости поверхности ядра. В работе (Маров и др. 1987) была предложена математическая постановка и граничные условия, выражающие баланс тепловой энергии на поверхности

$$c(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda(T)\nabla T), \quad t \geq 0, r_0 \leq r \leq R_N$$

$$S_{\odot}(1 - A_v)R_H^{-2}e^{-\tau}\xi = (1 - A_{IR})\sigma_B T^4 +$$

$$+ \sum (nv)_{\alpha} \Delta h_{\alpha}(T) - \lambda(T)\nabla T|_{r=R_N}$$
(1)

где $S_{\odot}$ – солнечная постоянная; σ_B – постоянная Стефана-Больцмана; $\Delta h_{\alpha}(T)$ – теплота сублимации частиц сорта α при температуре T ; A_v и A_{IR} – бондовское и инфракрасное альbedo поверхности ядра, соответственно; τ – эффективная оптическая толщина комы; R_H – гелиоцентрическое расстояние; ξ – коэффициент, зависящий от местного зенитного угла; $(nv)_{\alpha}$ – скорость сублимации частиц сорта α . Определение зависимостей температуры участков кометного ядра от поступающего к поверхности потока солнечного излучения, с учетом положения на орбите, ориентации оси собственного вращения и времени суток ядра было проведено в работах (Русол, Дорофеева 2015; Русол, Дорофеева 2016).

В силу отсутствия достоверных данных необходимых для корректного учета всех действующих факторов в настоящей работе принята упрощенная постановка задачи о распространении тепла в субповерхностных слоях кометного ядра, которая, однако, не нарушает общности и целостности полученных результатов. Во-первых, учитывая отсутствие у ядра кометы 67P/Чурюмова-Герасименко сферической симметрии, была принята одномерная формулировка уравнения в декартовых координатах

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad t \geq 0, \quad 0 \leq x \leq L$$
(2)

Во-вторых, принята более простая постановка граничных условий

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = T_{surf} \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (3)$$

где T_{surf} – температура поверхности, определенная в работе (Маров и др. 2017) из упрощенного условия баланса энергии на поверхности $\sigma_B T^4 S_{el} = (1 - A) S_{el} W_R \cos \alpha$; W_R – энергия солнечного излучения, приходящаяся на единицу поверхности на гелиоцентрическом расстоянии R ; A – оптическое альbedo ядра; S_{el} – площадь элемента поверхности; α – угол между внешней нормалью к элементу поверхности и направлением на Солнце. Теплофизические характеристики вещества ядра кометы определяются свойствами каменно-ледяной пористой композиции (Черемской П.Г. и др., 1990). Для численного решения задачи (2) с граничными условиями (3) была реализована неявная конечно-разностная схема.

На Рис. 1 представлены характерные положения ядра кометы 67P во время суточного вращения при нахождении в перигелии; длительность суток на 67P 12.4 часов.

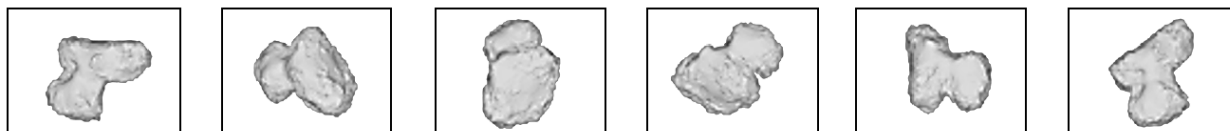


Рис. 1. Суточное вращение ядра кометы 67P в перигелии

Для проведения численного моделирования были выбраны несколько участков ядра кометы 67P, расположенные в различных регионах (HATHOR, MA'AT, SETH) и в области, условно названной нами SOBEK. Выбор участков продиктован необходимостью исследовать тепловую эволюцию вещества кометного ядра при различных условиях освещенности. На участках, находящихся в регионах HATHOR, MA'AT и SETH происходит смена дня и ночи, с различающимися продолжительностями и пиковыми дневными температурами. Участок, находящийся в регионе SOBEK, постоянно освещен (Рис. 2). В качестве диапазона времени счета был принят период времени соответствующий 14 суткам кометного ядра.

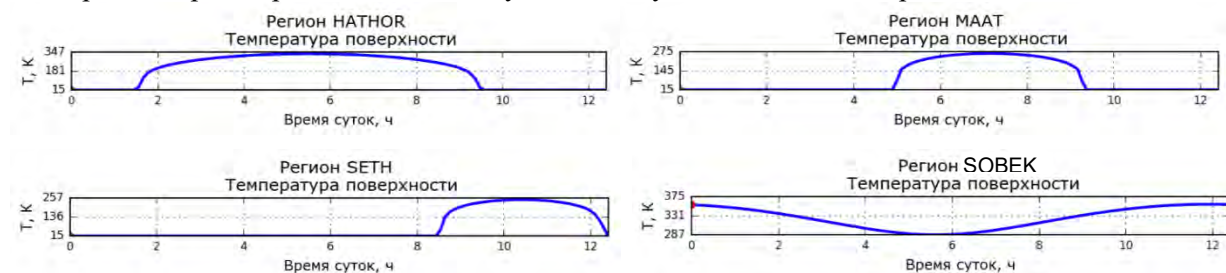


Рис. 2. Зависимость температуры выбранных участков от времени суток

Результаты численного моделирования

Для всех рассматриваемых участков моделирования принято начальное распределение температур в виде равномерного по глубине уровня температур в 15^0K . Теплофизические свойства вещества, для всех участков приняты независимыми от температуры и рассчитывались как свойства пористой каменно-ледяной композиции. Рассмотрим подробнее результаты численного моделирования тепловой эволюции вещества кометного ядра.

Регион HATHOR. Как видно из Рис. 2 в регионе HATHOR большую часть кометных суток занимает «день» с максимальной температурой 347^0K . Как показало численное моделирование, особенности теплофизических свойств пористой каменно-ледяной композиции приводят к тому, что уже на первом этапе моделирования в субповерхностном слое ядра кометы 67P образуется зона накопления тепловой энергии, глубиной ~ 0.5 метра. Дальнейшее моделирование показало, что за 14 кометных суток происходит распространение фронта прогрева вглубь субповерхностных слоев (Рис. 3). Из приведенных результатов моделирования видно, что за 14 суток пребывания ядра кометы 67P в перигелии область прогрева субповерхностных слоев в регионе HATHOR распространилась до значений ~ 1.5 метров, а максимум внутренних температур $\sim 160^0\text{K}$ находился на отметке $\sim 0.15 - 0.2$ метра.

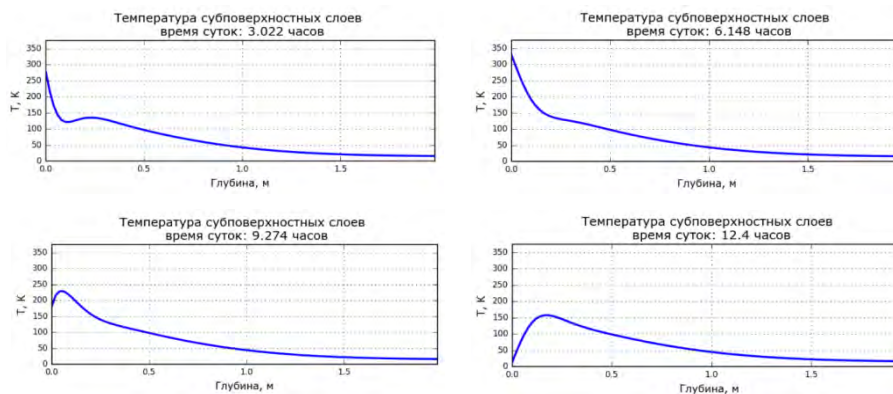


Рис. 3. Распределение температур по глубине в регионе HATHOR на 14-е модельные сутки

Регион МА'АТ Численное моделирование показало, что в регионе МА'АТ примерно одну треть часть кометных суток занимает «день» с максимальной температурой 275°K . Полученные результаты показывают, что в регионе МА'АТ происходит такая же эволюция распределения температур как и в регионе HATHOR. Область прогрева субповерхностных слоев в регионе МА'АТ, на 14 модельные сутки, распространилась до значений ~ 1.25 метра, а максимум внутренних температур $\sim 90^{\circ}\text{K}$ находился на отметке $\sim 0.12 - 0.13$ метра.

Регион SETH. Как видно из Рис. 2 в регионе SETH примерно одну треть часть кометных суток занимает «день» с максимальной температурой 257°K , что приводит к результатам близким на качественном уровне к результатам для региона МА'АТ. Область прогрева субповерхностных слоев в регионе SETH, на 14-е модельные сутки распространилась до значений ~ 1.0 метр, а максимум внутренних температур $\sim 150^{\circ}\text{K}$ находился на отметке $\sim 0.06 - 0.07$ метра.

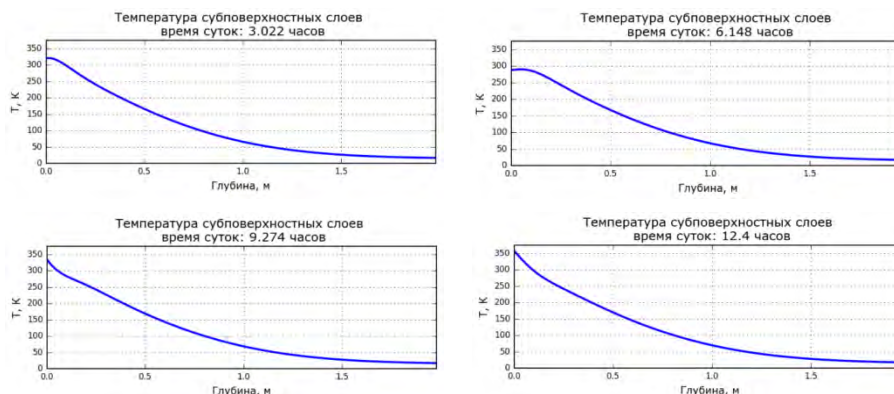


Рис. 4. Распределение температур по глубине в регионе SOBEK на 14-е модельные сутки

Регион SOBEK. Как видно из Рис. 2, участок из региона SOBEK всегда находится на освещенной стороне и температуры поверхности колеблются в диапазоне от 287 до 357°K . Такая освещенность поверхности приводит к режиму прогрева субповерхностных слоев ядра, который существенно отличается от ранее рассмотренных регионов. Рис. 4 демонстрирует распределение температур в субповерхностных слоях ядра кометы 67P на 14-е модельные сутки пребывания в перигелии.

В регионе SOBEK область прогрева субповерхностных слоев, на 14-е модельные сутки, распространилась до значений ~ 1.75 метра, а максимум внутренних температур $\sim 352^{\circ}\text{K}$ находился на поверхности ядра.

Заключение

Проведенное нами численное моделирование показало, что по мере тепловой эволюции ядра кометы 67P происходит накопление тепловой энергии в субповерхностных слоях вещества. Если принять за условные критические температуры 25°K (сублимация одного из основных компонентов ледяной фракции – льда CO), 90°K (сублимация льда CO₂) и 140°K (сублимация льда H₂O), то, как видно из расчетов, в субповерхностных областях можно выделить слои с существенно отличающимися температурными условиями (таблица 1).

Таблица 1. Распределение критических температур

Регион	Температура, °К	Глубина, м	Регион	Температура, °К	Глубина, м
НАТНОР	25	1.3	SETH	25	1.0
	90	0.6		90	0.13
	140	0.3		140	0.1
МА'АТ	25	0.9	SOBEK	25	1.5
	90	0.13		90	0.85
	140	не достиг.		140	0.65

Такой характер накопления тепловой энергии обеспечивает возможность интенсивного продуцирования газовой компоненты комы на участке орбиты после прохождения перигелия. Можно также оценить глубину, с которой возможна сублимация различных льдов, в тех регионах, где внешний слой будет иметь существенные дефекты (разломы, трещины): на глубину до 0.1 - 0.65 м. слой будет практически полностью дегазирован, на глубину 0.13 - 0.85 м. он будет существенно обеднен CO_2 . В наибольшей степени должно измениться распределение наиболее летучего макрокомпонента кометного ядра – СО. СО могла полностью дегазировать из слоя глубиной до 0.9 - 1.5 м., но если внешний слой не имеет указанных дефектов, то СО, сублимируя в относительно глубоких слоях, может переоткладываться во внешних слоях в форме кристаллогидрата $\text{CO} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, температура сублимации которого примерно на 20 °К выше, чем льда СО.

Работа частично поддержана Программой №7 Президиума РАН.

Литература

- Маров М.Я., Колесниченко А.В., Скоров Ю.В. 1987. Тепловая и фотометрическая модель ядра кометы // Астрон. вестн. Т. 21. № 1. С. 47.
- Маров М.Я., Русол А.В., Дорофеева В.А. 2017. Трехмерная модель освещенности кометных ядер: на примере ядра кометы 67Р/Чурюмова-Герасименко // Доклады АН, Т. 474, № 1, с. 41 – 45
- Русол А.В., Дорофеева В.А. 2015. Моделирование процесса тепловой эволюции ядер комет: на примере кометы 67Р/Чурюмова-Герасименко. В сб.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ- 2015, с. 317 – 323.
- Русол А.В., Дорофеева В.А. 2016. Термическая модель поверхности кометы: на примере ядра кометы 67Р/Чурюмова-Герасименко. В сб.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ- 2016.
- Черемской П.Г. и др. 1990. Поры в твердом теле. - М.: Энергоатомиздат

УДК 523.165

СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОСМОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ХОНДРИТАХ С ИЗВЕСТНЫМИ ОРБИТАМИ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ФАЗЫ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ. Устинова Г.К., Алексеев В.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва.
(ustinova@dubna.net.ru)*

COSMOGENIC RADIONUCLIDE PRODUCTION RATES IN CHONDRITES WITH KNOWN ORBITS AND THEIR DEPENDENCE ON PHASE OF THE SOLAR ACTIVITY.

Ustinova G.K., Alexeev V.A.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow.
(ustinova@dubna.net.ru)*

Abstract. The results of study of cosmogenic radionuclide production rates of ^{54}Mn , ^{22}Na and ^{26}Al in 7 chondrites of known orbits, which have fallen to Earth during different years of solar cycles in 1959-2013, are presented. Information is obtained on galactic cosmic ray (GCR) distribution and variations conditioned by temporal accumulation of a layer of the solar wind magnetic irregularities with efficient modulation of cosmic rays for the years of high solar activity on $\sim 2-4$ AU in the Solar system. Results demonstrate the highest sensitivity of cosmogenic radionuclide production rates to short time changes of the heliosphere structure, i.e. the high-resolution method of investigation of magneto hydrodynamic processes in the Solar system and even a possibility of their forecast.

Keywords: chondrites, cosmogenic radionuclides, cosmic rays, solar activity, heliospheric processes

Введение: При облучении хондритов в космическом пространстве космическими лучами образуются космогенные радионуклиды с разными периодами полураспада $T_{1/2}$, которые являются, таким образом, естественными детекторами космических лучей вдоль метеоритных орбит в течение $\sim 1.5 T_{1/2}$ этих радионуклидов перед падением хондритов на Землю. Исследование радионуклидов с разными $T_{1/2}$ в хондритах с разными датами падений, с разной протяженностью и наклоном орбит предоставляет нам уникальный ряд однородных данных по скоростям образования космогенных радионуклидов и их вариациям в трехмерной гелиосфере. Прямая пропорциональность скоростей образования космогенных радионуклидов интенсивности галактических космических лучей (ГКЛ) позволяет получать косвенную информацию о распределении и вариациях ГКЛ ($E > 100$ МэВ) в Солнечной системе на длительной временной шкале (от средних значений в современных солнечных циклах до ~ 1 млн. лет), что недоступно прямым измерениям в межпланетном пространстве (описание метода см. в [Лаврухина, Устинова, 1990; Алексеев, Устинова, 2006] и ссылки там).

Космогенные радионуклиды в хондритах с известными орбитами: Особую ценность представляют радионуклиды в хондритах с известными орбитами (падения которых сфотографированы и измерена скорость, что позволило точно рассчитать элементы орбит). Первыми такими хондритами были Pribram и Lost City, выпавшие в 1959 и 1970 гг. соответственно. На Рис.1 представлены их орбиты в координатах зависимости гелиоцентрического расстояния от времени нахождения на орбите перед падением хондритов на Землю. Штрихами на кривых отмечены участки накопления радионуклидов ($\sim 1.5 T_{1/2}$), измеряемые на момент падения хондритов. Видно, что короткоживущие радионуклиды ^{32}P и ^{37}Ar образуются практически при интенсивности ГКЛ у Земли, тогда как радионуклиды с более продолжительными $T_{1/2}$ образуются на соответствующих средних гелиоцентрических расстояниях участков их накопления при соответствующей средней интенсивности ГКЛ в гелиосфере. Например, ^{54}Mn образуется при средней интенсивности ГКЛ в течение последних 450 дней перед падением хондрита, а ^{22}Na – при средней интенсивности ГКЛ в течение ~ 4 лет, т. е., практически при средней интенсивности ГКЛ за солнечный полуцикл, тогда как ^{26}Al образуется при средней интенсивности ГКЛ за последний миллион лет на средних гелиоцентрических расстояниях r_c орбит хондритов (отмечены на ординатах). Такой набор средних интенсивностей ГКЛ ($E > 100$ МэВ) на разных гелиоцентрических расстояниях по данным хондритов с разной датой падения при наличии соответствующих однородных стратосферных данных по интенсивности ГКЛ на 1 а.е. в те же периоды времени [Stozhkov et al., 2009] позволяет оценить интегральные градиенты ГКЛ ($E > 100$ МэВ) вдоль метеоритных орбит (на 2-4 а.е. от Солнца) на протяжении уже ~ 5 солнечных циклов [Алексеев, Устинова, 2006].

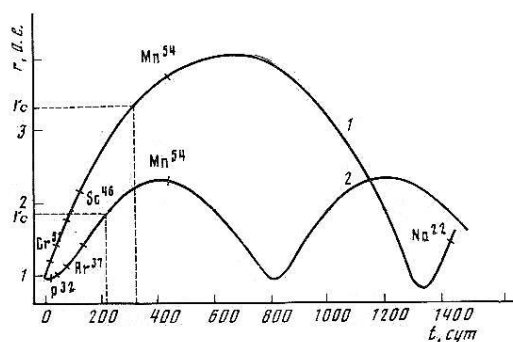


Рис. 1 – Изменение гелиоцентрического расстояния r со временем t до встречи с Землей хондритов Pribram (1) и Lost City (2). Штрихи на кривых – начало накопления космогенных радионуклидов; r_c – средние гелиоцентрические расстояния орбит.

вариации ГКЛ, и, наконец, от даты падения хондритов из-за модуляции ГКЛ солнечной активностью и ее возможной зависимости от гелиоцентрического расстояния. Все эти вопросы подробно рассмотрены в книге Лаврухиной и Устиновой [1990], где представлен аналитический метод расчета скоростей образования космогенных радионуклидов с любым $T_{1/2}$ на любой глубине космических тел любых размеров и составов при их изотропном облучении космическими лучами с любым спектром и интенсивностью.

Таблица 1. Измеренные содержания ^{54}Mn , ^{22}Na и ^{26}Al в 7 хондритах с известными орбитами, выпавшими в 1959-2013. (Экспериментальные данные см. [Лаврухина и Устинова, 1990; Алексеев и Устинова, 2006; Alexeev et al., 2015] и ссылки там.)

№	Хондрит	Хим. тип	Дата падения	Q, а.е.	^{54}Mn ^{22}Na ^{26}Al расп мин ⁻¹ кг ⁻¹
1	Pribram	H5	Апрель 7, 1959	4.05	- 99 ± 11 53 ± 5
2	Lost City	H5	Январь 3, 1970	2.35	88 ± 9 75 ± 8 58 ± 6
3	Innisfree	L5	Февраль 5, 1977	2.76	92 ± 9 97 ± 10 64 ± 6
4	Peekskill	H6	Октябрь 9, 1992	2.10	- 116 ± 15 71 ± 6
5	Moravka	H5	Май 6, 2000	2.71	112 ± 11 92 ± 9 57 ± 6
6	Košice	H5	Февраль 28, 2010	4.5	162 ± 16 95 ± 10 60 ± 2
7	Chelyabinsk	LL5	Февраль 15, 2013	2.78	45 ± 5 30 ± 3 28 ± 4

Доатмосферные размеры хондритов и экранировка исследуемых образцов имеют первостепенное значение. Действительно, из-за абляции и разрушений в атмосфере Земли размеры хондритов сильно меняются, и найденные образцы трудно сопоставить какому-либо первоначальному положению в хондритах, т.е. идентифицировать как размеры хондритов, так и глубину залегания образцов от их поверхности. Между тем, именно эти параметры определяют условия развития каскадного процесса при изотропном облучении хондритов космическими лучами, вызывающими образование космогенных радионуклидов. Естественно поэтому, что именно знание закономерностей глубинных распределений скоростей образования космогенных радионуклидов в космических телах разных размеров и составов позволило разработать более 10 независимых методов оценки доатмосферных размеров хондритов [Устинова и др., 1988]. Показано, что наиболее эффективным методом оценки является использование сочетания данных по глубинному распределению ^{60}Co или $^{60}\text{Co}/^{26}\text{Al}$ с данными по содержанию треков VN -ядер от поверхности (см., например, оценку этим методом доатмосферных размеров хондритов Kosice и Chelyabinsk [Alexeev et al., 2015]). Если таких данных нет, то можно использовать другие радионуклиды с разными функциями возбуждения. Например, на Рис. 2 представлены номограммы для оценки размеров хондритов Pribram ($R \sim 100$ см) и Lost City ($R \sim 30$ см) по содержанию $^{39}\text{Ar}_{\text{мет}}$ в металлической фазе хондритов и отношению $^{26}\text{Al}_{\text{вал}}/^{39}\text{Ar}_{\text{мет}}$.

Аналитический метод (каскадно-испарительная модель) расчета скоростей образования космогенных радионуклидов в изотропно облучаемых хондритах: После того как размеры хондритов и экранировка образцов установлены можно независимо рассчитать в них скорости образования космогенных изотопов, используя среднюю интенсивность ГКЛ ($E > 100$ МэВ) на 1 а.е по имеющимся с 1957 года длинным рядам однородных данных стратосферных измерений [Stozhkov et al., 2009]. Действительно, скорость образования i -радионуклида в каменных метеоритах можно аппроксимировать в общей форме

$$H_i(R, r) \approx \left[I_p(R, r) \sum_{j=1}^n \frac{N}{A_j} m_j \bar{\sigma}_{ij}^p + \sum_s I_s(R, r) \sum_{j=1}^n \frac{N}{A_j} m_j \bar{\sigma}_{ij}^s + \sum_t I_t(R, r) \sum_{j=1}^n \frac{N}{A_j} m_j \bar{\sigma}_{ij}^t + \dots \right] \quad (1)$$

где N – число Авогадро; $I_{p,s,t}(R, r)$ – интегральные потоки первичных, вторичных и третичных частиц; $\bar{\sigma}_{ij}^{p,s,t}$ – средневзвешенные сечения образования i -радионуклида из j -элемента мишени с массовым числом A_j по спектрам первичных, вторичных и третичных частиц и m_j – содержание j -элемента мишени в хондрите. Тогда скорость образования радионуклида $H_{\tilde{r}}$ на гелиоцентрическом расстоянии $\tilde{r}$

пропорциональна интегральной интенсивности ГКЛ $I_{\tilde{r}}(>E)$ на гелиоцентрическом расстоянии $\tilde{r}$, а скорость его образования вблизи Земли $H_{\oplus}$ пропорциональна интегральной интенсивности ГКЛ $I_{\oplus}(>E)$ на 1 а.е., так что можно ввести градиент скоростей образования радионуклида между 1 а.е. и $\tilde{r}$ в виде:

$$G_{\tilde{r}}^H = \frac{H_{\tilde{r}}/H_{\oplus} - 1}{\tilde{r} - 1} \cdot 100\%,$$

где $H_{\tilde{r}}$ – измеренное на момент падения хондрита содержание радионуклида, а $H_{\oplus}$ – его содержание в идентичном хондрите, рассчитанное при использовании интенсивности ГКЛ на 1 а.е. в соответствующий период. Очевидна его прямая пропорциональность градиенту интегральной интенсивности ГКЛ между 1 а.е. и $\tilde{r}$:

$$G_{\tilde{r}}(>E) = \frac{I_{\tilde{r}}(>E)/I_{\oplus}(>E) - 1}{\tilde{r} - 1} \cdot 100\%.$$

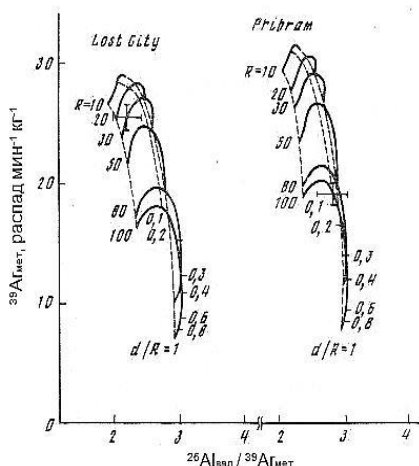


Рис.2. Номограммы для определения доатмосферных размеров хондритов Pribram и Lost City (экспериментальные данные из [Lavrukhina et al., 1974; Forman et al., 1971]).

Обсуждение: Таким образом, возможность измерить содержания космогенных радионуклидов в хондритах с известными орбитами и точно рассчитать их скорости образования при интенсивности ГКЛ вблизи Земли позволяет выявить пространственные вариации скоростей образования радионуклидов, и соответственно, интенсивности ГКЛ в гелиосфере в разные годы солнечной активности, что недоступно прямым измерениям в космическом пространстве. Полученные результаты представлены на Рис. 3. Ясно видно, что данные по ^{22}Na в хондрите Lost City, по ^{22}Na и ^{54}Mn в Innisfree, по ^{22}Na в хондрите Moravka, так же как по ^{22}Na и ^{54}Mn в Kosice и по ^{22}Na в хондрите Chelyabinsk, которые накапливались в периоды минимума или вблизи минимума солнечной активности, демонстрируют малые (0-20)%/а.е. градиенты их скоростей образования, поскольку интенсивность ГКЛ вдоль орбит хондритов в эти периоды была такой же высокой, как у Земли (см. кривую внизу рис. 3). С другой стороны, ^{22}Na в хондрите Pribram, ^{54}Mn в Lost City, ^{22}Na в Peekskill, так же как ^{54}Mn в хондритах Moravka и Chelyabinsk, которые накапливались в периоды максимума или вблизи максимума солнечной активности, демонстрируют значительно более высокие градиенты, что обусловлено сильным снижением интенсивности ГКЛ у Земли, как по данным стратосферных измерений [Stozhkov et al., 2009], так и по данным нейтронных мониторов [Moraal and Stocker, 2010]. Наконец, средние значения градиентов в современных солнечных циклах (~20–30%/а.е., по ^{22}Na) соответствуют средним градиентам за последний миллион лет (по ^{26}Al , см. рис. 3), что свидетельствует о постоянстве механизма солнечной модуляции, по крайней мере, в течение ~ 1 млн. лет.

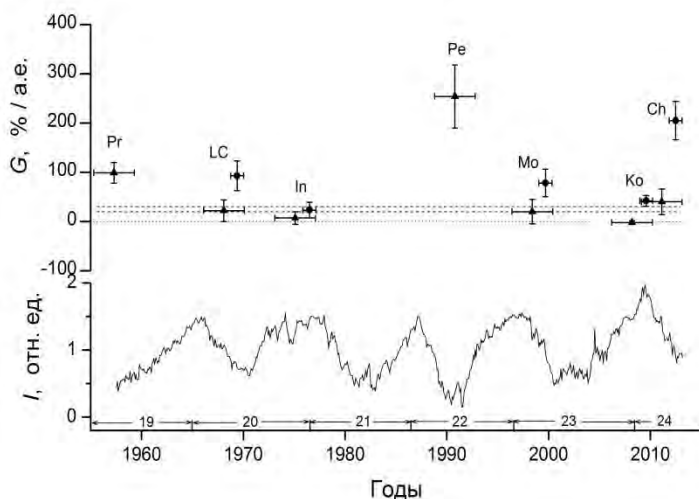


Рис. 3 – Вариации градиентов скоростей образования ^{54}Mn (кружки) и ^{22}Na (треугольники) в 1957–2013 гг. вдоль орбит 7 хондритов с известными орбитами. Штриховыми линиями отмечены средние градиенты 20–30%/а.е. за ~1 млн. лет по данным о скоростях образования ^{26}Al . Кривая внизу – вариации интенсивности ГКЛ ($E > 100$ MeV) по данным стратосферных измерений [Stozhkov et al., 2009]

1987]. Особенно наглядно это проявилось в экстремально высоком градиенте скорости образования ^{54}Mn в хондрите Chelyabinsk [Устинова, 2016]. Практически в течение всего периода его накопления (12.2011 – 02.2013) на $r_c=2.35$ AU обе полярные области гелиосферы были положительными [<http://wso.stanford.edu>], т.е. гелиосфера была закрыта для проникновения положительно заряженных ГКЛ, так что их интенсивность вблизи Земли была гораздо ниже, что и привело к экстремально высокому градиенту его скорости образования, обусловленному высоким градиентом ГКЛ. Аналогичная ситуация наблюдалась и в максимуме 22-го четного цикла по данным ^{22}Na в хондрите Peakskill (см. Рис. 3). Это демонстрирует высокое разрешение метода и высокую чувствительность скоростей образования космогенных изотопов к динамическим вариациям магнитной структуры гелиосферы. Выявленные закономерности вариаций градиентов скоростей образования радионуклидов позволяют прогнозировать радиационную обстановку.

Эта работа частично поддержана Программой 7 фундаментальных исследований Президиума РАН

Литература

- Алексеев В.А., Устинова Г.К. 2006. Геохимия. № 5. С. 467–482.
 Лаврухина А.К., Устинова Г.К. 1990. Метеориты – зонды вариаций космических лучей. М.: Наука.
 Устинова Г. К. 2016. Доклады РАН. Т. 471. № 3. С. 289–293.
 Устинова Г.К., Алексеев В.А., Лаврухина А.К. 1988. Геохимия. № 10. С. 1379–1395.
 Alexeev V.A., Laubenstein M., Povinec P.P., Ustinova G.K. 2015. Adv. Space Res. V. 56/4. P. 766–771.
 Forman M. A., Stoenner R.W., Davis R. 1971. J. Geophys. Res. V. 76. N 17. P. 4109–4120.
 Lavrukhina A.K., Fisenko A.V., Kolesnikov E.M. 1974. Bull. Astron. Inst. Czech. V. 25. P. 122–126.
 Moraal H., Stocker P.H. 2010. J. Geophys. Res. V. 115: A12109. doi 10.1029/2010JA015413.
 Stozhkov Yu.I., Svirzhevsky N.S., Bazilevskaya G.A., et al. 2009. Adv. Space Res. V. 44. P. 1124.
 Venkatesan D., Decker R.B., Krimigis S.M. 1987. Proc. XX Ist. Cosm. Ray Conf. Moscow. V. 3. P. 385.

Прямая пропорциональность скоростей образования космогенных радионуклидов интенсивности ГКЛ свидетельствует о существовании пространственных вариаций ГКЛ в пределах хондритных орбит (2–4 а.е.), обусловленных временным накоплением в этой области в годы высокой солнечной активности слоя магнитных неоднородностей солнечного ветра, эффективно модулирующих ГКЛ [Лаврухина, Устинова, 1990]. На спаде солнечной активности поступление магнитных неоднородностей в слой прекращается и слой постепенно рассасывается, сдвигаясь к внешней границе гелиосферы и формируя характерные барьеры с худшими диффузионными условиями для проникновения ГКЛ, что было зафиксировано при полетах КК Voyager 1 и 2 [Venkatesan et al.,

УДК 552.6; 548/549

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОН УДАРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА. Хисина Н.Р.¹, Бурмистров А.А.¹, Ширяев А.А.², Аверин А.А.², Сенин В.Г.¹, Зиновьева Н.Г.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, ²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, ³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва (khisina@geokhi.ru).

MINERALOGY OF SHOCK-TRANSFORMED ZONES IN METEORITE ELGA. Khisina N.R.¹, Burmistrov A.A.¹, Shiryayev A.A.², Averin A.A.², Senin V.G.¹, Zinov'eva N.G.³.

¹V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, ²A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, ³M.V.Lomonosov Moscow State University, Geological Department, Moscow (khisina@geokhi.ru)

Abstract. Shock-produced melt pockets and veins in meteorite Elga (IIE iron group) are studied with EMPA, FEG/SEM, TEM and Raman spectroscopy. Shock effects are found to appear as layered schreibersite-oxide (Sch-Ox) rims at the boundaries between silicate inclusions and metal host; abundant melt pockets in silicate inclusions; fracturing and brecciation of Sch-Ox rims; occurrence of carbon-bearing phases in shock-transformed zones of meteorite. Shock-produced minerals schreibersite, hematite, magnetite, trevorite, sarcopside, millerite, merrillite, troilite and siderite are identified; among them trevorite is may be the first finding in meteorites as a whole and siderite is the first finding in iron meteorites.

Keywords: meteorite Elga, impacts, shock effects in meteorites, melt pockets, melt veins, siderite, hematite, trevorite

ВВЕДЕНИЕ. Ударный метаморфизм в метеоритах является результатом столкновительных событий в космосе, которые сопровождают метеороид на протяжении всей его истории, начиная с его образования на родительском теле и до момента падения на поверхность Земли. Генезис и эволюцию метеоритного вещества нельзя рассматривать без расшифровки серии сложных процессов его ударной переработки. В то же время, соотнесение ударного события с тем или иным этапом космической истории метеоритов является непростой задачей из-за сложности событий на разных стадиях соударения и из-за неоднородного распределения давления и температуры в веществе при прохождении ударной волны. Столкновение двух тел порождает ударные волны, которые генерируют в веществе высокие давления ($P > 100$ GPa) и температуры ($T > 2000$ K). Это приводит к появлению в твердом теле карманов плавления, ударных прожилков, ударных брекчий и новообразованных минералов, в том числе минералов высокого давления. Наиболее значительный эффект ударная волна производит на границе разнородных сред, отличающихся по плотности, химизму, теплоемкости и ряду других свойств. В этом случае происходит диссипация энергии ударной волны, т.е. переход части ее кинетической энергии в тепловую энергию, которая аккумулируется преимущественно менее плотной из двух сред. Особую роль в ударном преобразовании вещества играет существование порового пространства в твердом теле (трещины, поры, лакуны, полости) (Mader, 1965). Граница твердого тела и порового пространства характеризуется наиболее резким скачком ударного сопротивления, и прохождение через нее ударной волны сопровождается наиболее значительной по величине диссипацией энергии. Согласно модели, предложенной Heider and Kenkmann (2003), именно нарушение сплошности (наличие порового пространства в твердом теле) является причиной образования в нем расплавных карманов (локальных участков ударного плавления) при прохождении ударной волны. Если при этом поровое пространство в твердом веществе заполнено газом, то прохождение через него ударной волны сопровождается не только коллапсом пор и захлопыванием трещин, имевших до этого сообщение с атмосферой, но и вызывает также растворение атмосферных газов в образующихся расплавных карманах (Beck et al, 2007). В уплотненном поровом пространстве (расплавный карман) достигаются гораздо более высокие температуры (2000 – 2500 K) чем в окружающем веществе (Beck et al, 2007). Захват марсианских атмосферных газов и их растворение в расплавных карманах марсианских метеоритов Zagami и др. продемонстрировано в ряде работ (Walton et al., 2007).

Ударные эффекты отчетливо проявлены в метеорите Эльга, который относится к дифференцированному типу железных метеоритов группы ПЕ с силикатными включениями нескольких литологических типов (Osadchii et al., 1981). Происхождение Эльги, как и других метеоритов группы ПЕ, обычно рассматривается как результат столкновения металлического ударника с силикатной мишенью Н-хондритового состава, и основные модели образования Эльги предполагают смешение металлического и силикатного расплавов на поверхности родительского тела метеорита. Общая минералогия силикатных включений в Эльге изложена в ряде работ (Пляшкевич, 1962; Кваша и др., 1974; Osadchii et al., 1981; Теплякова и др., 2012; Хисина и др., 2017). Исследователи отмечали высокую вариабельность силикатных включений по литологическим признакам. Вещество силикатных включений в шлифе 2315-3.3 образовано кристаллами Sr_x в стекле риолитового состава; вторичные минералы ударного происхождения представлены мерриллитом, троилитом и миллеритом. Ранее при изучении необычного образования внутри силикатного включения в шлифе 2315-3.3 был обнаружен сидерит (Теплякова и др., 2012; Хисина и др., 2017), природа которого долгое время оставалась неясной. В настоящем сообщении представлены новые данные, полученные при изучении шлифа 2315-3.3 методами оптической микроскопии, EMPA, TEM, SEM и рамановской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В шлифе 2315-3.3 выявлены следующие специфические черты, обусловленные ударным воздействием: (1) высокая трещиноватость силикатной породы; (2) шрейберзит-оксидные (Sch-Ox) каймы вдоль границ силиката и металла; (3) обилие расплавных карманов в силикатных включениях; (4) фрагментация и брекчирование Sch-Ox каймы; (5) образование многокомпонентного фосфид-фосфат-карбонат-оксидного расплавного кармана («Fd-Ft-C-O») в силикатном включении; (6) локализация сидерита и оксидов Fe в ударно метаморфизованных зонах (2) - (5).

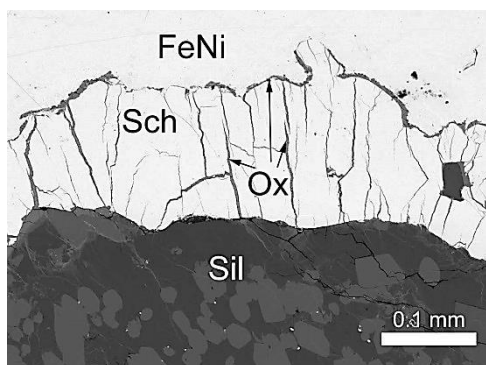


Рис. 1. Шрейберзит-оксидная кайма на границе силикатного включения и металла.

Sch-Ox каймы вокруг силикатных включений имеют слоистое строение; Sch образует слой на контакте с силикатом, а оксидная кайма расположена между Sch и вмещающим металлом (Рис. 1). В Sch наблюдаются характерные поперечные трещины (Рис. 1), заполненные Fe-силикатным стеклом с продольным расслоением на зоны, богатые SiO_2 (края трещин) и богатые FeO (осевые зоны трещин). Наблюдаемое расслоение указывает на ламинарный характер течения расплава при заполнении трещины. Оксидная кайма также неоднородна и характеризуется наличием SiO_2 прослойки внутри Fe-оксидного слоя. Эти наблюдения опровергают существовавшие прежде представления об образовании оксидных кайм за счет окисления вмещающего FeNi металла. Полученные данные

свидетельствуют о том, что оксидные каймы являются продуктом частичного плавления вещества силикатных включений и образовались путем экструзии ($SiO_2 + FeO$) расплава, поступавшего из силикатного включения в пространство между силикатными включениями и вмещающим металлом. Происхождение Sch-Ox кайм можно интерпретировать как результат ударного плавления на границе двух сред – металла и силиката. Фосфор, являясь легкоплавким элементом, переходит из металла в более нагретую приграничную зону расплава, обогащая ее и формируя шрейберзитовую кайму. Дефосфоризация FeNi металла сопровождается диффузионным обменом Fe(кайма) $\leftrightarrow$ Ni(металл), о чем свидетельствует концентрационный профиль Ni в металле, демонстрирующий понижение концентрации Ni в FeNi металле вблизи границ с Sch-каймой. Расплавные карманы в силикатных включениях локализуются вдоль трещин или на границах силикатного включения и Sch-Ox каймы. Внутри силикатных включений расплавные карманы демонстрируют явления ликвации в ударных расплавах, образованных при ударном смешении вещества каймы (шрейберзит + оксиды) и силиката. Ликвация силикатно-фосфидного расплава в расплавных карманах проявляется образованием фосфидных наноглобул в силикатном стекле. Наблюдается ликвация многокомпонентного флюидного фосфид-фосфат-карбонат-оксидного расплава, («Fd-Ft-C-O»), занимающего основную площадь в крупном расплавном кармане в глубине силикатного включения. Этот расплавный карман имеет SiO_2 -FeO кайму; контуры его

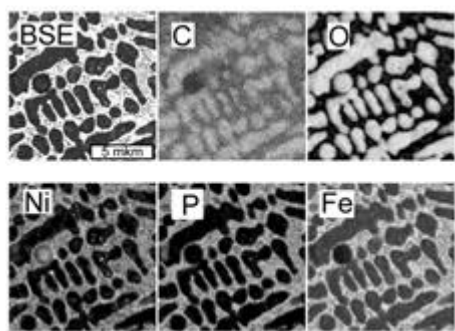


Рис. 2. Элементное картирование выделений сидерита в шрейберзитовой матрице расплавленного кармана «Fd-Ft-C-O» внутри силикатного включения.

декорированы сыпью глобулярных включений фосфидов. Область «Fd-Ft-C-O» и расплавный карман в целом имеют амёбоподобную конфигурацию с характерными «щупальцами», которые протягиваются вдоль трещин в окружающее силикатное вещество. Область силикатного вещества, непосредственно прилегающая к расплавному карману, характеризуется вихреобразной структурой с различными преимущественными ориентировками частично оплавленных кристаллов пироксена в полевошпатовом стекле. Это свидетельствует о турбулентном движении силикатной жидкости вместе с находящимися в ней кристаллами, которое могло происходить в ударном процессе. Микроструктура «Fd-Ft-C-O» образована нано- и микровключениями кислород-содержащих фаз, упорядоченно

распределенными в шрейберзитовой матрице. Область «Fd-Ft-C-O» имеет мозаичное строение, обусловленное наличием участков, различающихся по химическому составу включений, а также по их пространственной ориентировке в шрейберзите. Основную площадь амёбоподобного «Fd-Ft-C-O» образования занимают микроструктуры, образованные карбонатными включениями (Рис. 2), в том числе наблюдаются области карбонатных выделений с SiO_2 оболочками (Хисина и др., 2017). В отдельных участках «Fd-Ft-C-O» микроструктура образована выделениями саркопсида. Области матрицы в промежутках между включениями имеют двухфазную микроструктуру, образованную червеобразными нановыделениями треворита в шрейберзите. Морфология выделений сидерита, саркопсида и треворита в шрейберзите соответствует микроструктурам, образующимся в результате жидкостной несмешиваемости, и характеризует затвердевание многокомпонентного ликвирующего расплава с пространственным разделением летучих (CO_2 , O_2 , P_2O_5) между отдельными участками расплава. Раздельное обособление летучих в расплаве может свидетельствовать о стадийности отделения флюидов в процессе ликвации в условиях пространственной вариации P и T внутри расплавленного кармана. На периферии «Fd-Ft-C-O» наблюдаются реликты оксидной каймы, содержащие интерстициальные нановключения шрейберзита. Полученные данные приводят к выводу о том, что шрейберзитовая кайма и расплавные карманы образовались в результате двух разделенных во времени ударных процессов. Присутствие шрейберзита в силикатных расплавных карманах свидетельствует о внедрении материала ранее образованной шрейберзитовой каймы внутрь силикатных включений и, соответственно, о более позднем образовании расплавных карманов по сравнению с появлением шрейберзитовой каймы. Углерод-содержащие фазы приурочены к зонам ударного плавления и локализованы в оксидной кайме, в зоне брекчирования Sch-Ox кайм, и в расплавленном кармане «Fd-Ft-C-O» внутри силикатного включения. Установлено, что отдельные участки оксидной каймы содержат сидерит в ассоциации с треворитом и гематитом. В ударно преобразованных фрагментах Ox-каймы обнаружен неупорядоченный углерод в ассоциации с магнетитом и треворитом (Хисина и др., 2017), а также карбонатная фаза неустановленной природы, находящаяся совместно с гематитом в лентообразном SiO_2 -содержащем ударном прожилке (зигзагообразной трещине) в металле, соединяющей соседние силикатные включения. В расплавленном кармане «Fd-Ft-C-O» сидерит присутствует в составе продукта ударного смешения вещества Sch-Ox каймы и силикатного расплава.

ВЫВОДЫ

(1) По крайней мере, два разделенных во времени столкновения имели место в импактной истории Эльги. Раннее ударное событие привело к образованию шрейберзит-оксидных кайм вокруг силикатных включений. Позднее ударное событие сопровождалось образованием брекчий, появлением расплавных карманов в силикатных включениях и перемещением фрагментов каймы внутрь силикатных расплавных карманов.

(2) Шрейберзит-оксидные каймы являются продуктом локального ударного плавления на границе двух разнородных сред - металла и силиката. Образование оксидной составляющей кайм обусловлено экструзией силикатного вещества в пространство между силикатным включением и вмещающим металлом. На основании полученных данных происхождение оксидных кайм в процессах земного выветривания полностью исключается.

(3) Сидерит приурочен к ударно метаморфизованным зонам (кайма, брекчии, ударный расплав). Первичное образование сидерита происходило в кайме (раннее ударное событие).

(4) Многокомпонентный расплавный карман, содержащий фосфид, фосфат, карбонат и оксиды («Fd-Ft-C-O»), был образован в результате ударного смешения силикатного расплава с расплавами вещества шрейберзитовой и оксидной каймы, перемещенными ударным процессом от границы в глубь силикатного включения.

(5). Микроструктура смешанного «Fd-Ft-C-O» образования в силикатном расплавном кармане характеризует формы жидкостной несмесимости многокомпонентного фосфид-оксид-карбонат-фосфат-силикатного расплава. Нахождение сидерита в ударном расплавном кармане полностью исключает для него земное происхождение.

(6) В зонах ударного преобразования идентифицированы следующие минеральные фазы: шрейберзит $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , треворит Fe_2NiO_4 , мерриллит $\text{NaMgCa}_9(\text{PO}_4)_7$, миллерит NiS , троилит FeS , Ni-фосфид неуставленной стехиометрии, саркопсид $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, сидерит FeCO_3 . Треворит представляет первую находку этого минерала в метеоритном веществе; сидерит впервые обнаружен в составе железных метеоритов группы ПЕ.

Авторы благодарят Д.Д. Бадюкова, А.Р. Оганова, И.В. Пекова, Е.Г. Осадчего и К.Д. Литасова за проявленный интерес к работе и плодотворные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 7П Президиума РАН и гранта РФФИ 15-05-03351.

Литература

- Кваша Л.Г., Лаврентьев Ю.Г., Соболев Н.В. О силикатных включениях и признаках ударного метаморфизма в октаэдрите Эльга (1974) *Метеоритика* **33**, 143-147. Пляшкевич Л.Н. (1962) Некоторые данные о составе и структуре железного метеорита Эльга. *Метеоритика* **22**, 51-60.
- Теплякова С.Н., Хисина Н.Р., Артемов В.В., Васильев А.Л. (2012) Наноминералогия дендритных включений в железном метеорите Эльга. *Записки Рос. Мин. Общества* **141** (2), 42-52.
- Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Р.Вирт, В.Г.Сенин, А.А.Аверин, А.А.Ширяев. (2017) Углеродсодержащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга. *Геохимия*, **4**, 287-301.
- P.Beck, N.Ferroir, P.Gillet. (2007) Shock-induced compaction, melting, and entrapment of atmospheric gases in Martian meteorites. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L01203. Heider N., Kenkmann T. (2003) Numerical simulation of temperature effects at fissures due to shock loading. *Meteorit. Planet. Sci.*, **38**, 1451-1460.
- Mader C.L. (1965) Initiation of detonation by the interactions of shock with density discontinuities. *Phys. Fluids*, **8**, 1811-1816.
- Osadchii E.G., Baryshnikova G.V., Novikov G.V. (1981) The Elga meteorite: Silicate inclusion and shock metamorphism. *Lunar Planet Sci.* **12**, 1049-1068.
- Walton E.R., S.P.Keller, J.G.Sprey. (2007) Shock implantation of Martian atmospheric argon in four basaltic shergottites: a laser probe $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ investigation. *GCA*, **71**, 2, 497-520.

УДК 523.161

ВСПЛЕСКОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ КОСМОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ТОРФЯНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ БОЛОТА “ТУНДРА”. Цельмович В.А.¹, Куражковский А.Ю.¹, Бляхарчук Т.А.²

¹Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли, п. Борок Ярославской обл.,

²Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск. (tselm@mail.ru, ksasha@borok.yar.ru, tarun5@rambler.ru)

BURST CHANGES OF THE COSMOGENIC SUBSTANCE ENTRANCE IN THE "TUNDRA" PEATBOG . Tselmovich V.A.¹, Kurazhkovskii A.Yu.¹, Blyakharchuk T.A.²

¹Borok Geophysical Observatory Shmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok, Yaroslavl' Region,

²Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch of the RAS, Tomsk. (tselm@mail.ru, ksasha@borok.yar.ru, tarun5@rambler.ru)

Abstract. Microprobe determinations of mineral composition, as well as remanent saturation magnetization - Irs and ash content - A of peat samples taken from a natural peat outcrop with a thickness of 270 cm (54.78649° N, 88.27233° E) were carried out. It was found that the tendencies of the change in the mass of the investigated samples (cubes with an edge of 2 cm) and ash content, basically coincide - their values increase from the upper horizons to the lower ones. The behavior of these parameters is mainly controlled by endogenous factors: a change in the species composition of vegetation and compaction of peat during its accumulation. Measurements of the Irs did not reveal the apparent influence of endogenous factors on the behavior of this parameter. Microprobe studies have shown that periodic short-term Irs bursts are associated with sharp increases in the entrance of mineral (mainly cosmogenic) matter in peat deposits. The intervals between Irs bursts on the oligotrophic (last 1200 years) stage of swamp development, on the average, were about 100 years. The maximum burst of the cosmogeneous substance concentration (4-5 times higher than other bursts) was noted about 5000 years ago.

Keywords: Holocene, disasters, magnetism, microprobe, cosmic dust, peat

Введение. Результаты исследования столкновений Земли с крупными космическими объектами, оставляющими многокилометровые кратеры, обобщены в обзорных статьях и каталогах, например [Гончаров и Орлов, 2003]. На основе этих данных могут проводиться исследования влияния импактных событий на широкий ряд процессов, происходивших на поверхности Земли. Влияние подобных событий на биоту оказывалось явно значительным (катастрофичным), при этом интервалы между падениями крупных метеоритов велики и значительно превышают время существования нашей цивилизации.

Пылевое космическое вещество поступает на земную поверхность непрерывно и, вероятно, также может оказывать влияние на изменения биоты и климата. Динамика поступления космической пыли на земную поверхность даже в голоцене остается, практически, не изучена. При этом первый опыт исследований пылевого космогенного вещества, образовавшегося в связи с известными событиями, например, Тунгусской катастрофой [Львов, 1967; Бояркина, 1983; Васильев, 1986] уже имеется. Настоящая работа следующим шагом в изучении региональной динамики поступления пылевого космогенного вещества на земную поверхность в голоцене. В качестве объекта для изучения выбраны торфяные отложения, хорошо фиксирующие пылевые частицы различного происхождения.

Объект исследования и методика. Попытка определения динамики поступления пылевых космогенных частиц на земную поверхность проведена на основе исследования торфяных отложений. Торфяной монолит сечением 10x10 см был отобран на болоте “Тундра” (Кемеровская область, Междуреченский район) в точке с координатами: 54,78649° с.ш., 88,27233° в.д. Мощность торфяных отложений в точке отбора составляла 2.65 м. Верхние 2.5 м монолита были разделены на 125 образцов по 2 см. Согласно радиоуглеродным датировкам торфообразование происходило в течение последних 6915 лет. При этом условия торфонакопления можно разбить на две стадии: евтрофную (нижние 1.4м, 6915 – 1200 лет) и олиготрофную (верхние 1.1м, 1200 лет – современность). В соответствии с этими стадиями (примерно в два раза) возросла средняя скорость торфонакопления в олиготрофную стадию по сравнению с евтрофной.

Поиск горизонтов, обогащенных минеральным (терригенным, либо космогенным) веществом, осуществлялся двумя способами: с помощью определения динамики зольности - А и

параметра Irs - остаточной намагниченности насыщения по мощности исследуемого керна. Затем с помощью микроанализатора ТЕСКАН ВЕГА 2 определялся состав и генезис минеральных частиц в горизонтах с повышенными значениями A и Irs. Надо отметить, что проведение количественных определений минерального и, тем более, космогенного вещества в горизонтах торфяных отложений задача сложная и окончательно не решенная. Тем не менее, значения параметров (A и Irs), безусловно, связаны с количеством минерального вещества, содержащегося в образцах торфа. Сочетание петрофизических и микроминералогического методов позволяет определять горизонты, обогащенные, преимущественно, космогенным веществом, а также делать заключения об изменениях его количества.

Результаты исследования. На Рис. 1а, б приведены результаты определений параметров A и Irs в соответствии с глубиной и возрастом исследованных горизонтов торфяных отложений. В поведении этих параметров можно выделить фоновые (низкие) и всплесковые (высокие) значения. Например, значения Irs меньше 0.12 A/м мы рассматривали как фоновые, а кратковременные повышения этого параметра более чем в три раза - как всплесковые. Результаты измерений показали, что поведение значений параметров A и Irs в минератрофную и олиготрофную стадии развития болота (Рис. 1а) несколько различаются. Так, фоновые значения параметра A убывают в соответствии с возрастом образцов торфа при переходе от минератрофной стадии к олиготрофной. Параметр Irs с возрастом торфа практически не менялся. Кроме того, всплески (высокие значения) A и Irs в ряде случаев происходили не одновременно. Вероятно, на изменения зольности в минератрофной стадии существования болота сильное влияние оказывали паводки и состояние биоты.

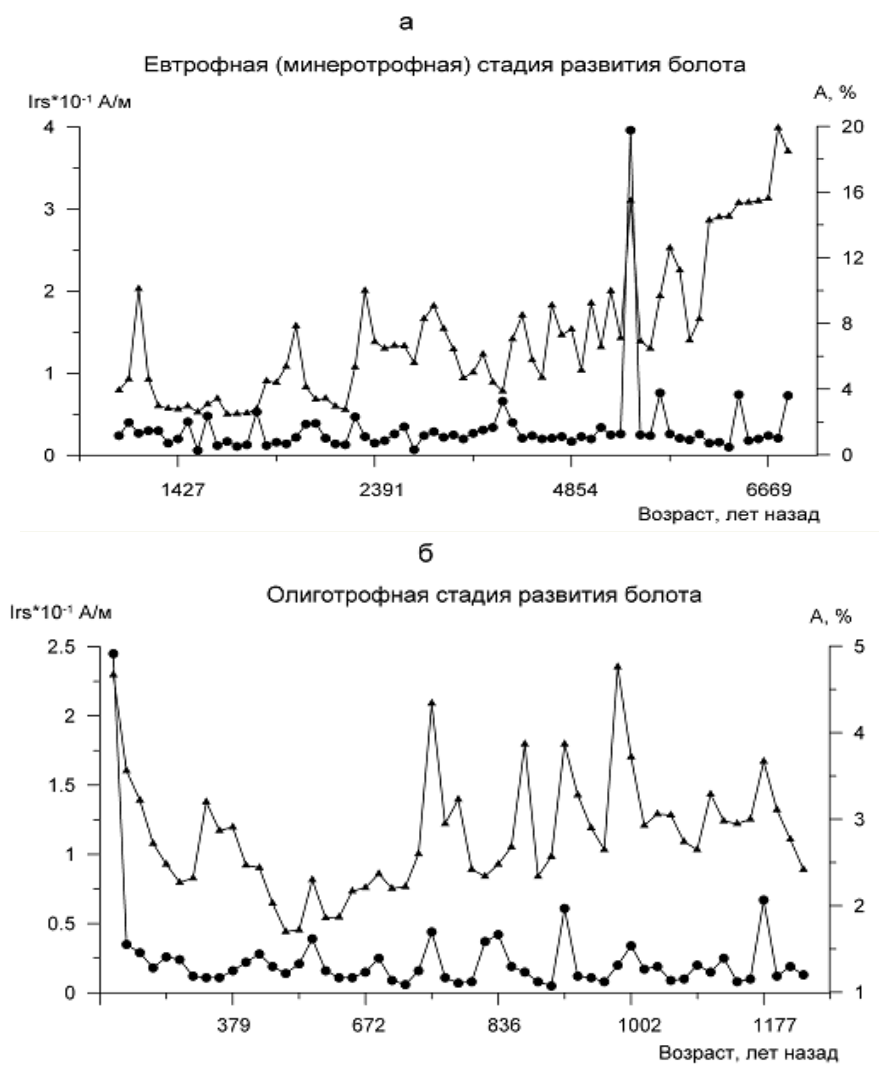


Рис. 1. Распределение значений Irs (кружки) и зольности торфа A (треугольники) по возрасту отложений торфа.

В ходе олиготрофной стадии торфонакопления (Рис. 1б) в поведении параметров A и Irs появляется синхронность. Так, всплески зольности и намагниченности насыщения начинают происходить одновременно. Исследования, проведенные с помощью микроанализатора, показали,

что в случаях, когда всплески А и Irs совпадали, в образцах торфа имело место повышение концентрации частиц космогенного генезиса. Они были представлены магнетитовыми шариками с детритовой поверхностной структурой; чешуйчатым железом (часто сильно науглероженным, вплоть до когенита, (Рис. 2 а, б); тэнитом (Рис. 2в); углеродистыми микросферами; самородными металлами: Zn, W, Ni, Cu; интерметаллидами: FeCr, FeCrNi, WTiCo. Отмечен ильменит (вероятно, вулканический), оплавленный при импакте (Рис. 2г). Эти всплески, вероятно, отмечают эпизоды регионального импактного влияния на ландшафт. Асинхронные всплески А и Irs, скорее всего, отражают климатогенные явления (в первом случае) и глобальный импактный фон – во втором случае.

Основные результаты работы сводятся к следующему. Исследования изменений параметров А и Irs позволяют составить представление о динамике поступления космогенного вещества в торфяные отложения. Наиболее значительный всплеск количества космогенного материала произошел в около 5000 тыс. лет тому назад. Вероятно, это событие имело экологические последствия, поскольку после него в течение последующих 150 лет значительно увеличилась скорость торфонакопления. Серия менее значимых всплесков А и Irs (поступления космогенных частиц) отмечена на интервале 1000 - 600 лет. В этой серии всплесков обнаруживается квазипериодичность с характерными временами порядка 100 лет.

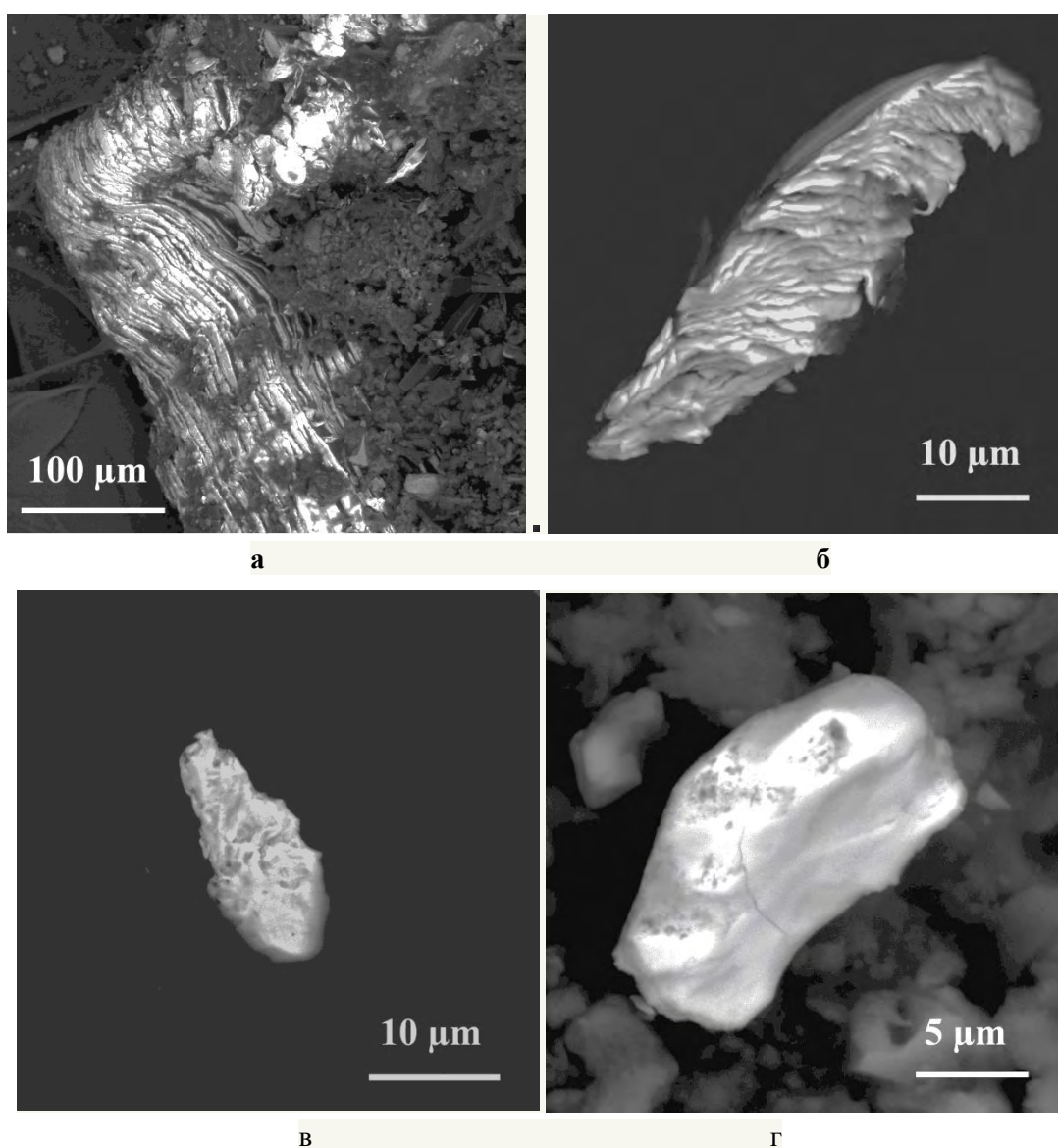


Рис.2. а, б – самородное чешуйчатое Fe; в - частица тэнита; г – оплавленный в результате импакта вулканический ильменит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-05-00703а.

Литература

- Бояркина А.П. Исследование соотношения космических и техногенных аэрозольных сферул в торфах. Сб. Метеоритные и метеорные исследования. Изд. "Наука" Сибирское отделение. Новосибирск. 1983. С. 216-222.
- Васильев Н.В. История изучения проблемы Тунгусского метеорита (1970-1980 г.г.). В кн. Космическое вещество и Земля. Под ред. А.П. Бояркиной, Н.В. Васильева и Г.М. Ивановой. Новосибирск: Наука, 1986. С. 3-34.
- Голенецкий С.П., Степанюк В.В. К поискам вещества Тунгусского космического тела. В кн. Взаимодействие метеоритного вещества с Землей. Под ред. Ю.А. Долгова. Новосибирск: Наука, 1980. С. 102-114.
- Гончаров Г.Н., Орлов В.В. Глобальные повторяющиеся события в истории Земли и движение Солнца в галактике // Астрономический журнал. 2003. Т.80. №11. С. 1002-1012.
- Львов Ю.А. О нахождении космического вещества в торфе. В кн.: Проблемы Тунгусского метеорита. Вып. 2. Изд-во Томск. Ун-та Томск. 1967. С. 140-144.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ИСПАРЕНИЮ ОЛИВИНА. Яковлев О.И., Шорников С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва (yakovlev@geokhi.ru)

ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA ON THE OLIVINE EVAPORATION. Yakovlev O.I., Shornikov S.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (yakovlev@geokhi.ru)

Abstract. High olivine concentration in chondrites explains the interest of researchers to its primary condensation from a gas phase, and its evaporation at the stage of nebular evolution. The new experimental data on the olivine high-temperature vaporization are appeared in the literature in recent years. All authors both past and modern experimental works suggested that forsterite evaporates congruently (without changing the solid state composition). Evaporation of olivine as a phase of variable composition, occurs in such a way that between the substance in a condensed state (liquid or solid) and in gas phase may be the difference in Fe-contents, while the "olivine" stoichiometry $[(\text{Mg} + \text{Fe}) / \text{Si} = 2]$ remains unchanged. A critical analysis of almost all experimental data showed that actually the process of olivine evaporation from the solid phase (sublimation) is really close to congruent, while the liquid phase evaporation is clearly incongruent. As shown by our study, the olivine evaporation depends on the kinetics of the process. In the evaporation pulsed mode the ratio of the Mg / Si was close to 1, which does not correspond to the olivine stoichiometry and therefore congruent evaporation character.

Keywords: olivine, evaporation

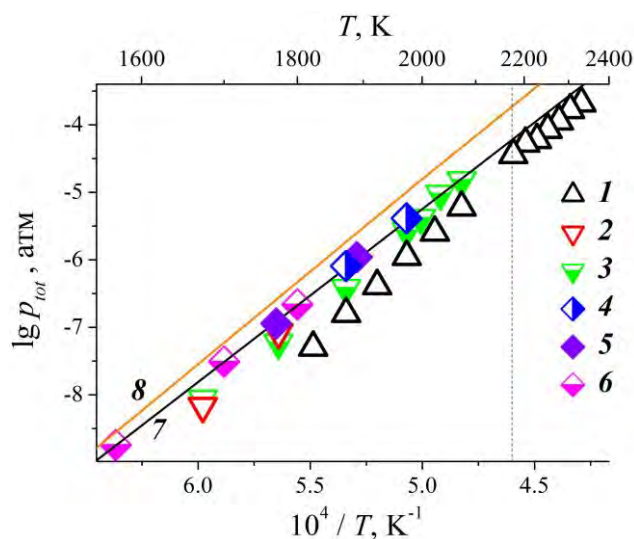


Рис. 1. Общее давление пара над Mg_2SiO_2 , определенное при испарении Mg_2SiO_4 : 1 и 2 – по Лэнгмюру (Hashimoto, 1990; Nagahara and Ozawa, 1999), 3–6 – по Кнудсену (Nagahara et al., 1994; Kambayashi and Kato, 1983–1984; Столярова и др., 2004; Zaitsev et al., 2006), соответственно. Общее давление пара над MgO (7) и SiO_2 (8) рассчитано в настоящей работе на основании данных (Глушко и др., 1978–1982; Shornikov et al., 2000). Штриховой вертикальной линией отмечена температура плавления форстерита.

Высокая степень распространенности оливина в хондритах объясняет постоянный интерес исследователей к вопросам его первичной конденсации из газовой фазы, а также вопросам его испарения на этапе небулярной эволюции.

В последние десятилетия было опубликовано немало экспериментальных работ по определению общего давления форстерита и парциального давления составляющих форстерит компонентов в зависимости от температуры. Эксперименты по испарению проводились как в режиме испарения с открытой поверхностью в вакууме, так и в квазиравновесном режиме испарения в ячейке Кнудсена с определением состава пара масс-спектрометрическим методом. На Рис. 1 представлены отобранные нами зарубежные и отечественные данные, характеризующие высокотемпературное испарение форстерита. Можно заметить, что они получены при относительно невысоких температурах, редко превышающих температуру плавления минерала (1890 °C). Таким образом, на рис. 1 представлены, в основном, данные по давлению паров форстерита при его сублимации. Эксперименты показали, что основными формами частиц пара над форстеритом были атомная форма магния (Mg) и молекулярная субоксидная форма

кремния (SiO). Кислород в парах присутствовал в атомной и молекулярной формах (O и O_2). На Рис. 1 для сравнения приведены температурные зависимости давления паров оксида магния (MgO) и кремния (SiO_2).

Многие авторы как прошлых, так и современных экспериментальных работ полагают, что форстерит испаряется конгруэнтно, то есть без изменения состава. Испарение же оливина, как фазы переменного состава, происходит таким образом, что между веществом в конденсированном состоянии (жидком или твердом) и газом может быть различие в железистости состава, но «оливиновая» стехиометрия $[(\text{Mg} + \text{Fe}) / \text{Si} = 2]$ остается без изменения, то есть и оливин, можно сказать, испаряется конгруэнтно.

Критический анализ экспериментальных данных показал, что процесс испарения из твердой фазы (сублимация) действительно близок к конгруэнтному, тогда как испарение из жидкой фазы носит явно инконгруэнтный характер. Как известно, сублимация затрагивает только поверхностный слой кристаллического вещества, оставляя при этом внутреннюю часть кристалла в неизменном виде. В этом случае, процесс испарения можно характеризовать как конгруэнтный, так как оливин в процессе испарения сохраняет в основной своей массе неизменность состава. В поверхностном слое состав может быть существенно другим. Интересно, что при сублимации форстерита в узкой поверхностной зоне кристалла толщиной всего ~ 5 мкм зафиксировано сильное изотопное фракционирование магния (Wang et al., 1999).

Что касается испарения из жидкой фазы, то, как показал анализ имеющейся литературы, какие-либо внятные данные о характере испарения оливинового расплава отсутствуют. Зарубежные авторы часто ссылаются на результаты работы А. Хашимото (Hashimoto, 1990), где в ряде опытов температура выходила за пределы температуры плавления форстерита (Рис. 1) и где, как считается, приведены доказательства конгруэнтности испарения расплава. Но в действительности никаких доказательств в работе А. Хашимото не приводится, а написано дословно следующее: «расплавленный форстерит также (как и твердый) испаряется почти конгруэнтно. Только в опыте с наивысшей степенью испарения (в остатке ~ 5 об. % от исходного) стекло содержит ~ 65 масс. % SiO_2 ». И это всё! При этом в статье не приводятся никаких данных о «почти конгруэнтном» испарении форстеритового расплава и никак не интерпретируется

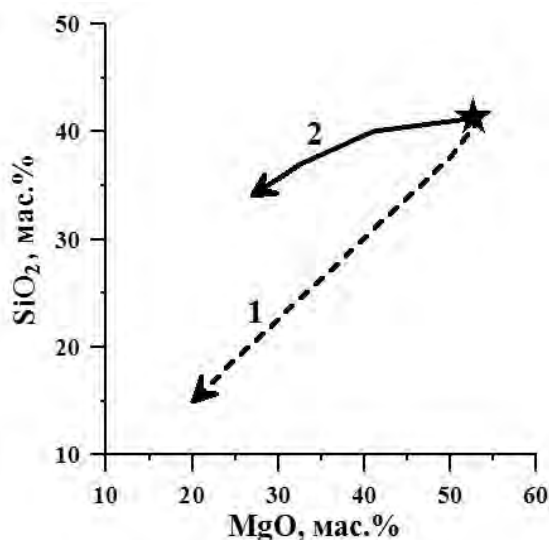


Рис. 2. Предполагаемый и реальный тренды испарительной эволюции расплава FUN1 по данным (Mendybaev et al., 2014). Обозначения: 1 – тренд эволюции состава расплава FUN1 в случае конгруэнтного испарения форстерита; 2 – тренд эволюции состава расплава FUN1, полученный в эксперименте по испарению; символом обозначен исходный состав расплава FUN1.

странный факт накопления кремнезема в остаточном расплаве. В последних работах по испарению составов близких к форстериту (Mendybaev et al., 2014) также утверждается, что расплав испаряется конгруэнтно. Однако наши расчеты аналитических данных Р. Мендыбаева и его коллег показали ошибочность этого утверждения (Рис. 2).

Кроме того, как показали наши исследования (Яковлев и др., 1995; Герасимов и др., 2015), испарение оливина определяется кинетикой процесса. Результаты опытов по испарению оливина в режиме ударного и лазерно-импульсного нагревания свидетельствуют о том, что состав пара резко отличается от состава остаточного расплава. В режиме высокотемпературного, быстротечного испарения отношение элементов Mg / Si в паре было близко к 1 (Рис. 3), что никак не соответствует стехиометрии оливина и, следовательно, конгруэнтному характеру его испарения.

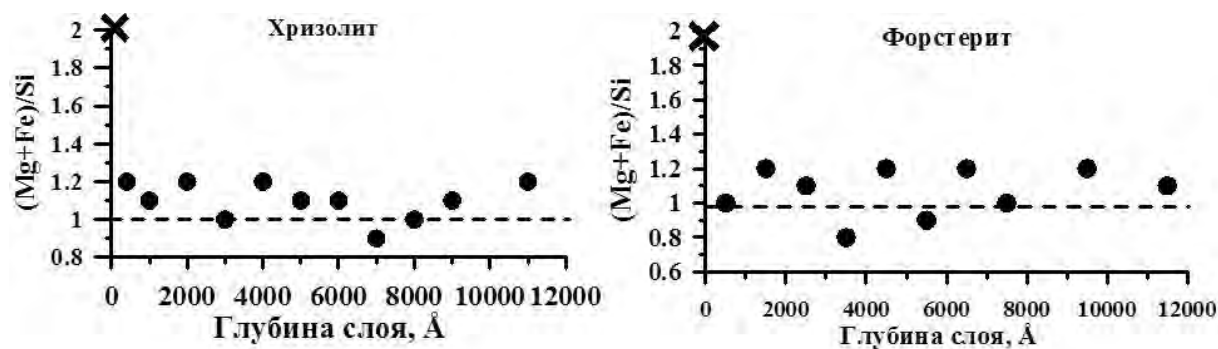


Рис. 3. Вариации отношения $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) / \text{Si}$ в слоях конденсата. Крестиком показано отношение в исходном оливине.

Литература

- Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / М.: Наука, 1978–1982.
- Герасимов М. В., Зайцев М. А., Диков Ю. П., Яковлев О. И., Рязанцев К. М. Испарение оливина в условиях импульсного высокотемпературного нагрева // Тр. ВЕСЭМПГ, 2015. Т. 1. С. 234–237.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В. Экспериментальное исследование ударного и импульсного испарения ультраосновного вещества // *Геохимия*. 1995. Т. 33. № 8. С. 1235–1247.
- Hashimoto A. Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula // *Nature*. 1990. V. 347. No. 6288. P. 53–55.
- Kambayashi S. and Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. V. 15. No. 6. P. 701–707.
- Kambayashi S. and Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide – silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. V. 16. No. 2. P. 241–248.
- Mendybaev R. A., Richter F. M., Williams C. D., Fedkin A. V., Wadhwa M. Evolution of chemical and isotopic compositions of FUN CAIs: experimental modelling // *LPSC-XLV*. 2014. Abs. #2782.
- Nagahara H., Kushihiro I., Mysen B. O. Evaporation of olivine: low pressure phase relations of the olivine system and its implication for the origin of chondritic components in the solar nebula // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. No. 8. P. 1951–1963.
- Nagahara H. and Ozawa K. Mechanism of forsterite evaporation as inferred from surface microstructures // *Proc. Japan Acad. B*. 1999. V. 75. No. 2. P. 29–34.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study of evaporation and thermodynamic properties of silica: III. Equilibrium reactions of molecules occurring in the gas phase over silica // *Russ. J. General Chem.* 2000. V. 70. No. 3. P. 360–370.
- Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Bondar V. V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO_2 system by high-temperature mass spectrometry // *Dokl. Phys. Chem.* 2004. V. 399. No. 1. P. 82–84.
- Zaitsev A. I., Arutyunyan N. A., Shaposhnikov N. G., Zaitseva N. E., Burtsev V. T. Experimental study and modeling of the thermodynamic properties of magnesium silicates // *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. No. 3. P. 335–344.
- Wang J., Davis A. M., Clayton R. N., Hashimoto A. Evaporation of single crystal forsterite: evaporation kinetics, magnesium isotope fractionation, and implications of mass-dependent isotopic fractionation of a diffusion-controlled reservoir // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. No. 6. P. 953–966.

УДК 549.743.12

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (tmb@iem.ac.ru)

FEATURES OF THE MORPHOLOGY OF SYNTHETIC MALACHITE. Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (tmb@iem.ac.ru)

Abstract. At present, two methods for obtaining a complete synthetic analogue of natural malachite are known: 1- crystallization in closed (recirculation) system and 2 – crystallization in open (flow) system. Both methods make it possible to synthesize almost all textural varieties typical of natural malachite. The appearance of different textural varieties is determined mainly by the chosen method of synthesis, the composition of the solution, the TP-conditions of crystallization and the shape and of surface shape substrate.

Keywords: synthesis, malachite, morphology, ammonium solution

Экспериментальные и теоретические исследования по поиску условий образования основного карбоната меди, в том числе малахита, позволили разработать два метода получения его синтетических аналогов. Состав и физико-химические свойства полученного малахита близки к таковым природного минерала, а лучшие образцы его по рисунку и цветовой гамме не уступают природному ювелирно-поделочному малахиту.

Впервые синтетический малахит был получен в 80-е годы в Ленинградском государственном университете под руководством профессора Т.Г. Петрова. Синтез осуществлялся в кристаллизаторах закрытого типа. За прошедшие годы разработанная лабораторная методика постоянно совершенствовалась, и в настоящее время внедрена в производство в компании Эталон-Женави (Петров и др., 1983). Практически в это же время исследования по синтезу малахита были начаты во ВНИИСИМСе (г. Александров Владимирской области). Эксперименты проводили в открытой проточной системе при атмосферном давлении, температуре 45 – 90°C, с использованием медно-аммиачных растворов 1.5 – 2М NH₄OH (Тимохина и др., 1983). Были синтезированы плотные, хорошо полируемые агрегаты малахита с разнообразными текстурными рисунками, с чередованием слоев от светло- до темно-зеленого, почти черного цвета. Однако этот метод имел серьезные недостатки: высокая трудоемкость процесса, связанная с постоянным приготовлением новых порций раствора, низкая производительность установок и необходимость нейтрализации больших объемов отработанного раствора. Позднее в ИЭМ РАН эксперименты по поиску новых способов синтеза основного карбоната меди были продолжены. Авторами была разработана лабораторная методика получения малахита в закрытой рециркуляционной системе (Балицкий и др., 1987). Опыты проводили в герметичных кристаллизаторах рециркуляционного типа при температуре 65 - 80°C и давлении насыщенного пара. Для получения разнообразных текстур нами использовались как низко- (порядка 0.5 М NH₄OH), так и высококонцентрированные растворы до 2М NH₄OH (Бубликова и др., 2012).

Разработанные методы синтеза малахита позволяют получать аналоги практически всех его наиболее популярных текстурных разновидностей. В рециркуляционном кристаллизаторе закрытого типа, как в низко-, так и высококонцентрированных аммиачных растворах синтезирован малахит разнообразной текстуры: плисовый, полосчатый и сферолитовый, с тонковолокнистым концентрически-зональным строением агрегатов. В экспериментах, где были использованы растворы с низкой концентрацией аммиака 0.5 - 1.0 М NH₄OH, при постоянной температуре в большинстве случаев формируется плисовый малахит радиально-лучистого строения (Рис. 1а). На изломе имеет шелковистый блеск, равномерно окрашен. Индивиды, слагающие агрегат плисового малахита, достигают размера в несколько долей миллиметра, что обуславливает преимущественно темные тона зеленой окраски. Периодическое изменение степени пересыщения раствора позволяет получать полосчатый или ленточный малахит (Рис. 1б).

Полосчатость в нем проявляется благодаря чередованию контрастных зон, различающихся окраской: от бледно- до темно-зеленой, почти черной. Толщина зон изменяется в соответствии с заданными термобарическими условиями. Границы между зонами могут быть прямолинейными, слабоволнистыми, или затейливо изогнутыми. В целом малахит сложен совокупностью плотно примыкающих друг к другу агрегатов, состоящих из кристаллов игольчатой или пластинчатой формы (Рис. 2а). Для сферолитов характерны явления геометрического отбора, приводящие к их укрупнению. Полосчатый синтетический малахит визуально близок к ювелирно-поделочному малахиту Заира.

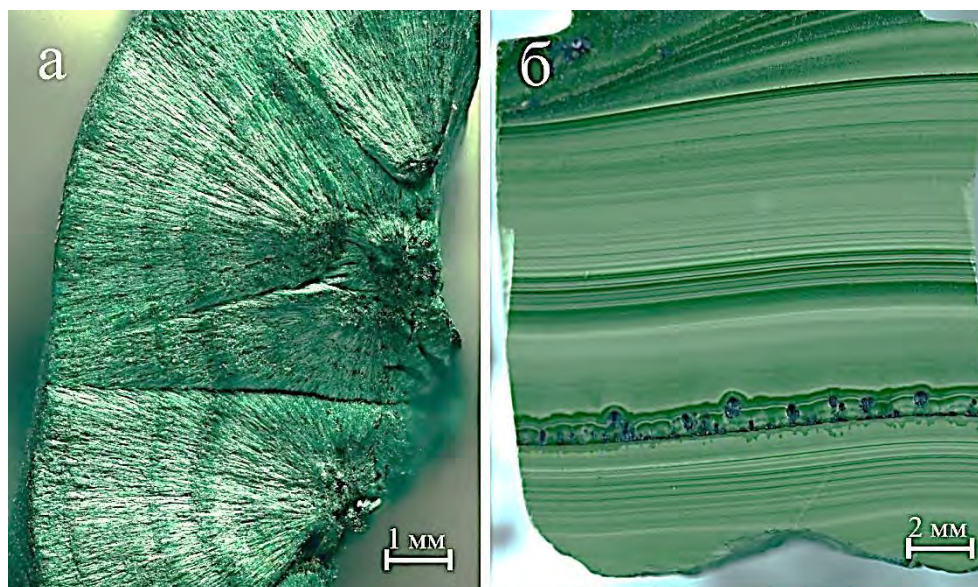


Рис. 1. Синтетический малахит, полученный в закрытой системе (ИЭМ РАН):
а – плюсовый малахит; б – полосчатый малахит.

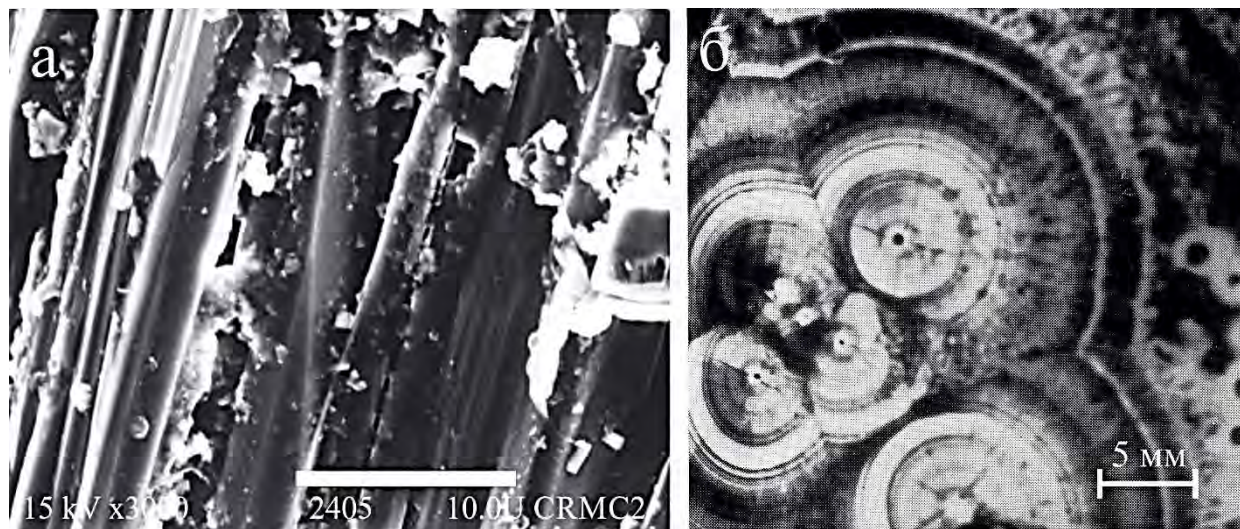


Рис. 2. а - тончайшие параллельно-шестоватые кристаллы, слагающие синтетический полосчатый малахит;
б – почковидный малахит, поперечный срез.

Лучшие образцы синтетического малахита, наиболее близкие по рисунку знаменитому бирюзовому уральскому малахиту, были получены нами в рециркуляционном кристаллизаторе с использованием высококонцентрированных аммиачных растворов. Малахит имеет почковидную текстуру (Рис. 2б). Размеры отдельных почек колеблются от 2 – 5 до 10 – 15 мм в диаметре. Почки формируются за счет разрастания отдельных сферолитов и могут иметь радиально-лучистое и концентрически-зональное строение. В первом случае кристаллы, слагающие почку, располагаются радиально относительно центра зарождения сферолитов. В срезах такие почки характеризуются плавным изменением цвета – от почти черного в центре до светло-зеленого по периферии. Это обусловлено в основном соотношением ориентировки удлинения кристаллов и

плоскости среза. Во втором случае почки сложены концентрическими зонам, имеющими различную окраску: от светло-еленой, с бирюзовым оттенком, до темно-зеленой. Каждая зона имеет сферолитовое строение. Размеры сферолитов 0.01 – 3 мм в диаметре. Зоны, сложенные мелкими сферолитами, имеют более светлую окраску, чем зоны, сложенные крупными сферолитами. Каждая новая зона обычно сопровождается зарождением сферолитов новой генерации, хотя отмечаются случаи кристаллографического унаследования ранних сферолитов более поздними. Чередование сферолитов разного диаметра и зон всевозможных оттенков зеленого цвета создают причудливый геометрический узор, делая этот камень уникальным и неповторимым.

В открытой системе опыты по выращиванию малахита с использованием низкоконтентрированных растворов практически не проводились. Это связано, прежде всего, с неустойчивостью медно-аммиачных растворов и очень высокой трудоемкостью процесса. Малахит, полученный в проточной системе с использованием высококонтентрированных растворов, характеризуется менее разнообразной, чем почковидный, текстурой с хорошо выраженной зональностью (Рис. 3). Полученный нарост как на стенках сосуда, так и на затравках, плотный, практически без дефектов. Сложен он мелкими сферолитами. Групповой рост сферолитов, согласно правилу геометрического отбора, приводит к укрупнению одних и подавлению роста других сферолитов. Однако высокие скорости кристаллизации малахита и дополнительное интенсивное перемешивание раствора углекислым или другим, инертным газом способствуют образованию на растущей поверхности минерала большого количества новых центров кристаллизации и не дают мелким сферолитам разрастаться в более крупные агрегаты. Изменение скорости кристаллизации путем вариаций количества подаваемого в зону роста раствора позволяет получать малахит с затейливым, мелкоузорчатым рисунком и с чередованием зон от светло- до темно-зеленого цвета, с изумрудным либо бирюзовым оттенком.



Рис. 3. Мелкоузорчатый синтетический малахит, выращенный в открытой проточной системе (ВНИИСИМС):

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность получения малахита разных текстурных разновидностей как в закрытой, так и открытой системах. Образование той или иной текстурной разновидности синтетического малахита определяется в основном методом его синтеза, режимом кристаллизации и составом раствора. Наиболее предпочтительными оказались медно-аммиачные растворы с высокой (до 2 М NH_4OH) концентрацией аммиака, которые обеспечивают как высокие скорости роста, так и возможность получения в одном опыте малахита с разной текстурой.

Литература

- Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В. Исследование закономерностей тепломассопереноса и определение массового потока пара в рециркуляционных кристаллизаторах. Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
- Петров Т.Г., Мошкин С.В., Жоголева В.Ю. Сравнительное изучение морфологических и физико-химических характеристик синтетического и природного малахита. Труды ленинградского общества естествоиспытателей. Л.: 1980. Т. 79. Вып. 2. С. 142-151.
- Тимохина И.В., Балицкий В.С., Шапошников А.А., Бубликова Т.М. и др. Физико-химические исследования синтетического малахита. ДАН СССР. 1983. Т. 270. № 5. С. 1117 – 1119.
- Balitsky V.S., Bublikova T.M., Sorokina S.L. et al. Man-made jewelry malachite. Gems and Gemology. 1987. V. 23. P. 152 – 157

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНЫХ ВОЛН В ДУНИТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДЫ 300 МПа ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20-850°C (роль водных флюидов в формировании зоны пониженных скоростей в верхней мантии Земли). Лебедев Е.Б., Кононкова Н.И., Кузьмина Т.Г., Зевакин Е.А.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (leb@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE MECHANISM OF CHANGE OF LONGITUDINAL WAVE VELOCITY IN DUNITE UNDER WATER PRESSURE OF 300 MPa AT TEMPERATURES OF 20-850°C (the role of aqueous fluids in the formation zone of low velocities in the upper mantle of the Earth). Lebedev E.B., Kononkova N.I., Kuzmina T.G., Zevakin E.A.
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (leb@geokhi.ru)

Abstract. Experimentally measured velocities of longitudinal waves (V_p) in samples of rocks of the dunite (olivinite) and serpentinite under water pressure of 300 MPa at temperatures of 20 - 850°C. A sharp drop in V_p in the dunite (~ 3 km/sec) observed in the range of 400-800°C due to the penetration in the formation water. To investigate changes in the structure and mineralogical composition of the dunite in the process of experiments was conducted quenching experiments with the same parameters (PH_2O , T , soaking time). Obtained after quenching the rock samples were studied optically and by microprobe Cameca SX100. The measurement results are shown in the figures and in the table. It is expected that serpentinitization or formation of these hydrous minerals in olivine-enriched mantle rocks under the influence of deep fluids may be causing zones of low velocities of elastic waves in the upper mantle at depths of about 100 km and below.

Keywords: the experiment, pressure, temperature, magmatism, phase equilibrium, seismicity, conductivity, porosity, permeability, fluids, differentiation of planetary matter, oxygen fugacity, thermodynamics, ecology

Согласно фундаментальным сейсмологическим моделям Б. Гутенберга (1948) в верхней мантии Земли на глубинах 70-100 км выделяется зона пониженных сейсмических скоростей (Рис. 1). Современные глубинные сейсмические исследования подтвердили наличие такой зоны во многих регионах. Наиболее детальные данные были получены в России на сверхдлинных профилях, отработанных с ядерными взрывами. Слои с пониженной скоростью (волноводы) были выделены на этих профилях в пределах древних и молодых платформ на глубине около 100-150 км. При проведении масштабных работ в Северной Америке по регистрации ядерных испытаний на глубине около 100 км также было установлено наличие слоя пониженных скоростей. Он прослеживался по всему континенту (Павленкова и др., 2011, 2014).

Преобразование дунита в серпентинит происходит по следующей реакции $\text{Дунит} \rightarrow \text{Серпентинит}$ $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$.

Скорость упругих волн в дуните под давлением воды 300 МПа в интервале температур от 20 до 850°C значительно отличается от скорости упругих волн в дуните, измеренной в «сухих» условиях (Kern, 1982).

В геофизической литературе до сих пор считается, что природа этих зон в верхней мантии является нерешенной петрофизической проблемой и о природе этих зон ведутся многочисленные дискуссии. Обычно слои с пониженными скоростями в верхней мантии объяснялись частичным плавлением, но частичное плавление на такой глубине было трудно представить и экспериментального материала не хватало для надежного выделения этого волновода.

Природа этого слоя объяснялась также концентрацией глубинных флюидов, но доказательств для такой интерпретации практически не было, так как измерения упругих свойств (скоростей продольных V_p и поперечных V_s волн) мантийных пород проводились обычно в «сухих» условиях. Экспериментальных определений V_p и V_s в породах, выполненных непосредственно под высоким давлением воды и при высокой температуре, пока недостаточно/

В настоящей работе скорости упругих волн определялись в образцах горных пород дуните (оливините) и серпентините под давлением воды 300 МПа в интервале температур от 20 до 850°C.

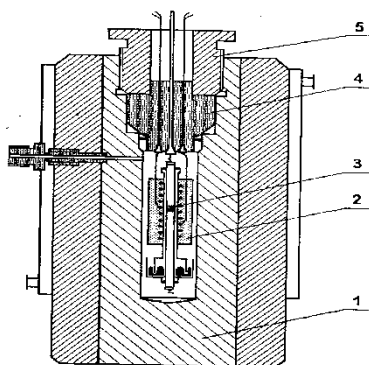


Рис.1. Аппарат высокого давления с внутренним нагревом $P=5000$ атм, $T=1200^{\circ}\text{C}$;

- 1-корпус аппарата, 2 – нагреватель,
- 3 – реакционная камера,
- 4 – головка аппарата (затвор),
- 5 – нажимная гайка затвора.

Опыты проводились в газовом аппарате высокого давления (Рис.1) с внутренним нагревом (Лебедев и др., 1989; Кадик и др., 1971; Лебедев и др., 2016). V_p в породе измерялась методом импульсного прозвучивания (с ультразвуковой частотой 2 МГц) в сочетании с эхо-импульсным методом. Образец, изготовленный в виде цилиндра (диаметр 8 мм, высота 5 мм), и звукопроводы, прикрепленные к его торцам, помещали в платиновый реактор, который заполнялся водой. С внешней стороны реактора располагался нагреватель. Пьезоэлементы крепились на холодных торцах звукопроводов. Общее давление в аппарате создавалось азотом. Отделение воды, заполняющей реактор, от азота, передающего давление, осуществлялось при помощи ртутного затвора. Время выдержки при температуре измерения, составляло 0.5 ч. Погрешность измерения $T \pm 5^{\circ}\text{C}$, P 1%, V_p 5%.

Для изучения изменений в структуре и минералогическом составе дунита в процессе экспериментов были проведены закалочные опыты при тех же параметрах ($P_{\text{H}_2\text{O}}$, T , время выдержки). Полученные

после закалки образцы пород исследовались оптически и на микрозонде Cameca SX100. Установлено, что дунит в температурном интервале резкого снижения V_p испытывает, на первый взгляд, относительно незначительные структурные преобразования. С ростом температуры границы между зернами оливина («микротрещины») расширяются (рис. 2, 3), при этом межзерновое пространство заполняется вновь образованными кристаллами серпентина. При температурах выше 600°C наряду с серпентином образуются кристаллы талька.

Дунит $P_{\text{H}_2\text{O}}=3000$ атм

Исходный 30°C

400°C

600°C

800°C

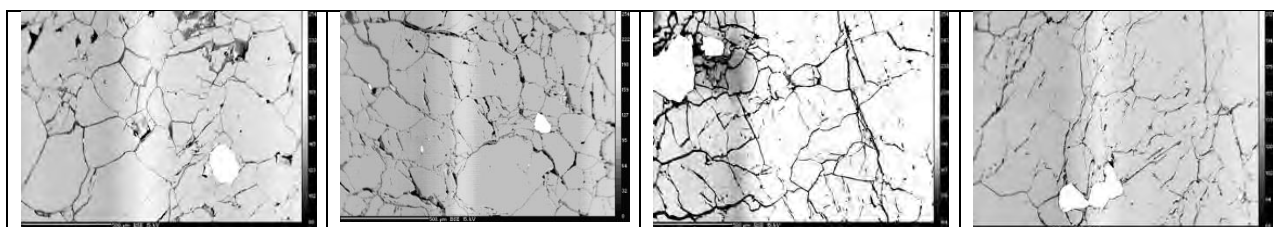


Рис. 2. Микрофотографии шлифов образцов дунита: исходного и после закалочных опытов под давлением воды 300 МПа. При повышении $T > 400^{\circ}\text{C}$ пограничные зоны («микротрещины») между кристаллами оливина расширяются и заполняются, главным образом, серпентином.

МИКРОТРЕЩИНЫ

Таким образом, очевидно, причиной резкого понижения V_p в дуните в диапазоне $400-800^{\circ}\text{C}$, является проникновение в породу по границам минеральных зерен воды и относительно быстрое образование в результате ее взаимодействия с оливином водосодержащих минералов, главным образом, серпентина, в котором скорости упругих волн значительно ниже, чем в оливине. Следует отметить, что наблюдаемое сильное снижение V_p имеет место, когда серпентинизация затрагивает очень небольшой объем дунита (по границам зерен оливина), т.е. для того чтобы вызвать такой эффект в оливин-содержащих породах достаточно сравнительно небольшого количества воды, которое

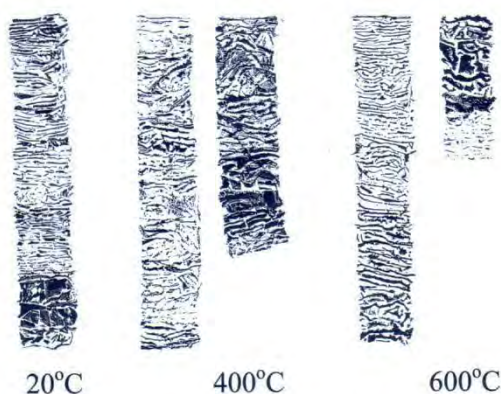


Рис. 3. Пограничные зоны (сумма площадей «микротрещин») между кристаллами оливина в закалочных образцах дунита при $P=2000$

расходуется на образование водосодержащих минералов и заполняет свободное пространство между кристаллами, Рис. 2, 3.

Существенно менее выраженное по сравнению с образцом дунита скачкообразное снижение V_p в серпентините при $T > 600$, очевидно, связано с протеканием фазовых реакций с образованием серпентинита, талька и фаз стабильных при более высоких давлениях (Кусков и др., 1970; Ходырев и др., 1986; Yamamoto et al., 1977).

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов дунита и серпентинита, а также минералов образующихся в дуните в опытах под давлением воды (мас. %).

Порода, минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	У
Дунит	40.89	0.05	0.31	7.20	0.14	50.12	0.17	0.08	0.06	0.04	-	0.38	99.45
Серпентинит	37.96	0.01	0.03	4.13	0.04	39.86	0.03	0.02	0.01	0.03	-	0.05	82.18
Оливин*	40.49	0.01	0.02	6.78	0.15	52.07	0.10	0.01	0.01	0.06	0.37	0.04	100.11
Серпентин**	42.63	0.01	0.31	2.39	0.01	40.79	0.09	0.02	0.02	0.09	0.12	0.07	86.55

Примечания: * – оливин в исходном дуните; ** – минералы, образующиеся в дуните при $P_{H_2O} = 300$ МПа и 600°C . Концентрации H₂O в серпентините, серпентине, приближенно оценивая по разности (100-У) составляет соответственно 17, 13 мас. %.

Экспериментально показано, что частичная или полная серпентинизация обогащенных оливином мантийных пород в присутствии воды на больших глубинах (100-120 км) сопровождается резким понижением V_p . Полученные новые экспериментальные данные предполагают (открывают) возможность объяснения природы зоны пониженных скоростей за счет минеральных реакций – серпентинизации.

Литература

- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. «Наука», 1971
 Кусков О.Л., Пугин В.А., Хитаров Н.И. Геохимия. № 12. 1970. С. 1423-1437.
 Лебедев Е.Б., Павленкова Н.И., Луканин О.А. ДАН. 2017.т.472.№.1. С. 85-88.
 Лебедев Е.Б., Кадик А.А., Зебрин С.Р., Дорфман А.М., 1989. ДАН СССР, том 309, № 5, 1090-1093.
 Павленкова Н.И. Геология и геофизика. 2011, т. 52, с. 1287-1301.
 Павленкова Н.И., Павленкова Г.А. Москва. ГЕОКАРТ: ГЕОС. 2014. 192 с.
 Ходырев О.Ю., Агошков В.М. Геохимия. № 2. 1986. С. 264-269.
 Gutenberg B., 1948. Bull. Seismol. Soc. Amer., **38**, 121-148.
 Kern H., High-Pressure Researches in Geoscience, 1983
 Yamamoto K., Akimoto S. 1977. Am. J. Sci. V. 277, p. 288-312.

УДК 552.2:53

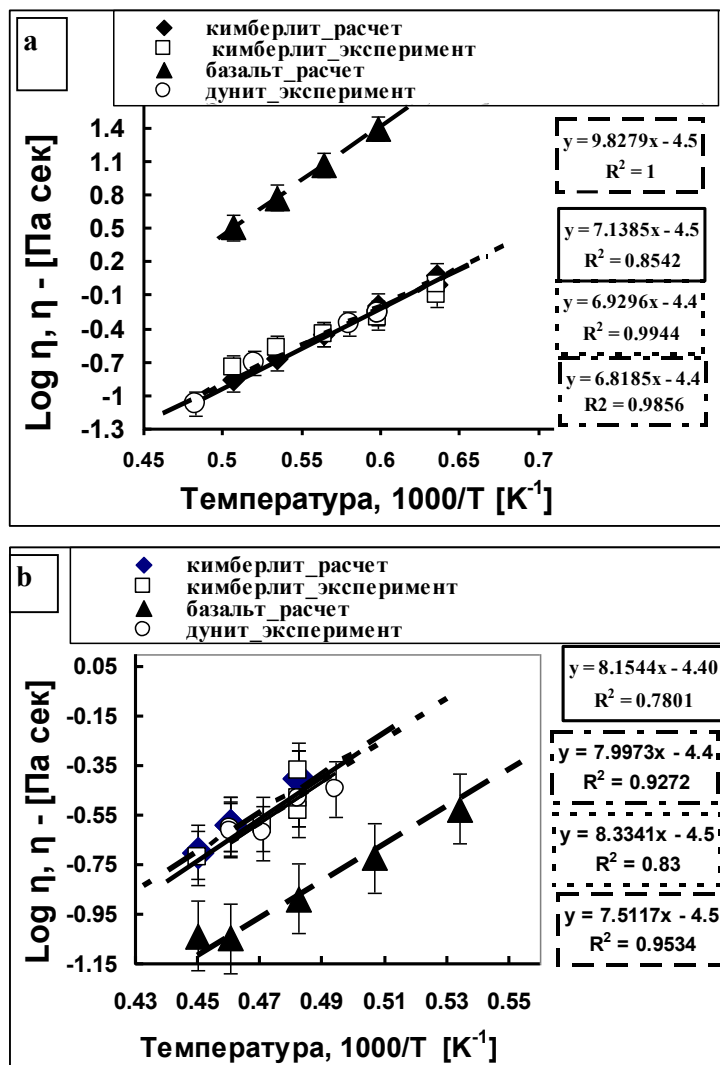
ВЯЗКОСТЬ БЕЗВОДНЫХ И ВОДОСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ, УЛЬТРАОСНОВНЫХ И КИМБЕРЛИТОВЫХ МАГМ В ПРОЦЕССАХ ЗАРОЖДЕНИЯ, ЭВОЛЮЦИИ И ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г.*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (persikov@iem.ac.ru, pavel@iem.ac.ru)*

Рис. 1. Температурные зависимости вязкости базальтовых, ультраосновных и кимберлитовых расплавов. (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %). а - Давление - 100 МПа, б - Давление - 5.5 ГПа.

Было установлено экспериментально, что зависимости вязкости таких расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса - Френкеля - Эйринга в исследованном диапазоне температур и давлений (Рис. 1). Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов при умеренных и высоких давлениях. Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости указанных расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с прогнозными зависимостями, которые получены практически с экспериментальной погрешностью с использованием усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов [Persikov, 1998; Persikov and Bukhtiyarov, 2009; Persikov et al., 2015] (Рис. 1а, Рис. 1б). Экспериментально было также установлено, что вязкость модельных кимберлитовых и ультраосновных расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях ($T = 1800$ °С) на примерно один порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа.

Изучение вязкости магматических расплавов важно для понимания многих особенностей магматических процессов, например, 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 [Persikov, 1998; Liebske et al., 2005; Reid et al., 2003 и др.] остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости основных и ультраосновных расплавов при T, P – параметрах их зарождения в мантии Земли. А экспериментальные данные по вязкости кимберлитовых расплавов при T, P – параметрах земной коры и верхней мантии полностью отсутствовали до начала наших исследований [Persikov et al., 2015]. В настоящей работе новые экспериментальные и достоверные прогнозные данные по вязкости безводных и водосодержащих базальтовых, ультраосновных (модельный дунит) и модельных кимберлитовых расплавов в широком диапазоне температур (1300 – 1900 °С) и давлений (0.1–7.5 ГПа), используются для анализа возможного изменения вязкости таких магм в процессах их зарождения в мантии, подъема из мантии в земную кору и в процессах вулканических извержений.

Полученные экспериментальные данные по барической зависимости вязкости кимберлитовых и ультраосновных расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов. 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 ($T = 1800$ °C) имеет инверсионный характер с минимумом при $P \approx 5.5$ ГПа – безводные расплавы и при $P \approx 4.5$ ГПа водосодержащие расплавы (Рис. 2 и 3).



Рис. 2. Изотермические (1800 °C) зависимости вязкости безводных базальтовых и ультраосновных (модельный дунит) расплавов от давления (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %).

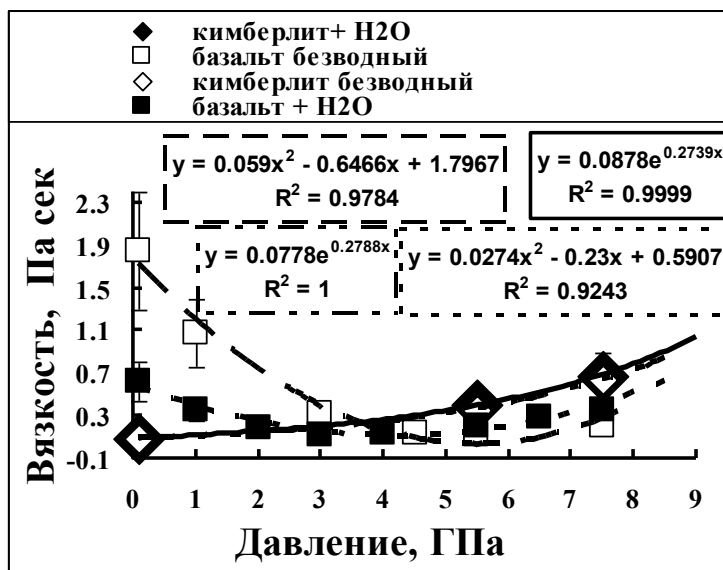


Рис. 3. Изотермические (1800 °C) зависимости вязкости безводных и водосодержащих базальтовых и кимберлитовых расплавов от давления (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %).

магма, выносящая из недр Земли алмазы, при подъеме из мантии в земную кору, должна двигаться с существенным ускорением, т.к. ее вязкость при этом будет уменьшаться более чем в три раза, несмотря на значительное снижение температуры. Напротив, вязкость базальтовой магмы в процессе подъема из мантии Земли в земную кору будет возрастать на более чем 2.0 порядка величины. Растворение воды (0.5 - 8 мас. %) в кимберлитовых и базальтовых магмах не будет оказывать принципиального влияния на динамику изменения вязкости этих магм в процессах их зарождения, эволюции и подъема из мантии в земную кору (Рис. 4).

С использованием упомянутой модели прогноза вязкости магм, установлены главные особенности изменения вязкости таких магм в процессах их зарождения, эволюции, подъема из мантии в земную кору и при вулканических извержениях (Рис. 4). Новые экспериментальные данные по вязкости базальтовых, кимберлитовых и ультраосновных расплавов хорошо соответствуют прогнозным расчетам по нашей модели. Тем самым дополнительно подтверждена правомерность применения этой модели при анализе динамики кимберлитового и базальтового магматизма в процессах зарождения этих магм в мантии, их эволюции при подъеме в земную кору и при извержениях. Согласно прогнозу, кимберлитовая

С использованием упомянутой модели прогноза вязкости магм, установлены главные особенности изменения вязкости таких магм в процессах их зарождения, эволюции, подъема из мантии в земную кору и при вулканических извержениях (Рис. 4). Новые экспериментальные данные по вязкости базальтовых, кимберлитовых и ультраосновных расплавов хорошо соответствуют прогнозным расчетам по нашей модели. Тем самым дополнительно подтверждена правомерность применения этой модели при анализе динамики кимберлитового и базальтового магматизма в процессах зарождения этих магм в мантии, их эволюции при подъеме в земную кору и при извержениях. Согласно прогнозу, кимберлитовая

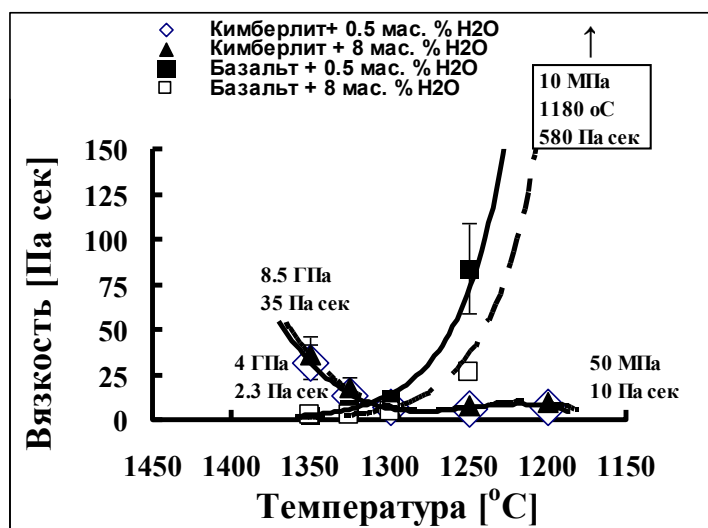


Рис. 4. Изменения вязкости кимберлитовых и базальтовых магм в процессах их зарождения в мантии, подъема из мантии в земную кору и в процессах вулканических извержений.

Литература

- Liebske, C., Schmickler, B., Terasaki, H., Poe, B.T., Suzuki, A., Funakoshi, K.-I., Ando, R., Rubie, D.C. (2005). The viscosity of peridotite liquid at pressures up to 13 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 589-604.
- Persikov, E.S. (1998). Viscosities of model and magmatic melts at pressures and temperatures of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology and Geophysics*. **39**, No 12, 1780–1792..
- Persikov, E.S., Bukhtiyarov, P.G., Sokol, A.G. (2015). Change in the viscosity of kimberlite and basaltic magmas during their origin and evolution (prediction). *Russian Geology and Geophysics* **56**, 883–892.
- 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*, **50**, No 12, 1079–1090.
- Reid J.E., Suzuki A., Funakoshi K.I., Terasaki H., Poe B.T., Rubie D.C., Ohtani E. (2003). The viscosity of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ liquid at pressures up to 13 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.* **139**, 45-54.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - грант 15-05-01318.

УДК 550.4.02, 550.424.6

СЕРНОКИСЛОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХРОМА ИЗ ХЛОРИТОВЫХ И ТАЛЬКОХЛОРИТОВЫХ ПОРОД. Ханин Д.А.^{1,2}, Ерофеева К.Г.³

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

(mamontenok49@yandex.ru)

DESALINATION SULPHATE OF CHROME FROM CHLORITE AND TALC-CHLORITE ROCKS. Khanin D.A.^{1,2}, Erofeeva K.G.³

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²M.V. Lomonosov Moscow

State University, Department of Geology, Moscow, ³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (mamontenok49@yandex.ru)

Abstract. The object of research is talk-chlorite and chlorite rocks of chromate deposits in the Urals. The paper presents the results of laboratory studies of the leaching of chromium from rocks and minerals by water and sulfuric acid solution at atmospheric pressure with constant air aeration or without it. The influence of particle size of rock, its mineral composition, pH and the rate of aeration of the solution on the degree of extraction of Cr^{6+} in the liquid phase in the processing of samples with sulfuric acid of different concentrations has been studied

Keywords: chromium, talc-chlorite rock, oxidation zone, desalination of chrome, sulphate dissolution

Хроматы – редкие природные соли хромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}^{6+}\text{O}_4$, на территории России достоверно известны только на Урале, где впервые были установлены во второй половине XVIII века. Изучение хроматов началось с крокоита, который был открыт в зоне окисления Берёзовского золоторудного месторождения в окрестностях Екатеринбурга. Там же впоследствии были описаны еще четыре новых минерала этого класса – вокеленит, фёникохроит, эмбрейит и касседаннеит, а также установлен форнасит. Кроме Берёзовского месторождения, на Среднем Урале хроматная минерализация известна в зоне окисления кварц-сульфидных жил на Точильной горе, горе Свиной и Суховяз, Первомайско-Зверевском, Благодатном и Свердловском месторождениях, а также на Южном Урале (Требиатское месторождение) (Юшкин и др., 1986). Все объекты имеют схожее геологическое строение, и хроматная минерализация на них приурочена к зоне гипергенеза развивающейся по контакту сульфидсодержащих кварцевых жил и метагипербазитов. В ряде работ (Авдонин и Поленов, 2004, Клейменов и др., 2005) высказывается предположение, что последние являются источником хрома. Для исследования возможности этого процесса были отобраны образцы пород: листвениты, тальк-хлоритовые и тальк-карбонатные породы на Точильной горе, Свиной горе и из Берёзовского месторождения. Листвениты сложены карбонатами (30-40%), кварцем (30%) и слюдами (10-20%). Хлоритовые породы практически полностью состоят из хлорита, талька (10%) и аксессуарной шпинели. Тальк-хлоритовые породы сложены хлоритом (30-50%), тальком (40-50%) и хромшпинелидами (менее 5%). Содержание хрома в тальк-хлоритовых и хлоритовых породах достигает 0.4 и 0.3 мас.% соответственно, а в лиственитах – до 0.2 мас.% по данным РФА. Главными концентраторами хрома среди гипогенных минералов являются хромшпинелиды и слоистые алюмосиликаты (слюда и хлорит), частично развивающиеся по хромшпинелидам. Содержание Cr_2O_3 в хлорите по данным РСМА может варьировать в достаточно широких пределах от 0.3 мас.% на удалении от зерен хромшпинелидов до 2.4 мас.% в хлорите, который развивается по зернам хромшпинелидов.

Целью представленной работы было выявление скорости и возможности выноса хрома из различных слоистых алюмосиликатов (хлорит и слюды) в зависимости от скорости их аэрации и растворителя. Был проведён ряд опытов по выщелачиванию хрома из хлорита и слюд под воздействием дистиллированной воды и серной кислоты, которая присутствует в зоне окисления сульфидных руд. Раздробленные до крупности 5-10 мм кусочки породы помещались в концентрированную серную кислоту (концентрация), также в дистиллированную воду. Исследуемые образцы разделялись на две равные группы. Через растворы первой группы постоянно пропусклся воздух близ кусочков породы, а образцы второй группы не были подвержены "пробулькиванию". Время опыта составило 30 суток.

В результате эксперимента выявлено, что содержание хрома в растворе концентрированной серной кислоты при постоянной аэрации увеличивается с 1 (в чистой серной кислоте (таблица, ст.

1) до 220 ppm (таблица 1, ст. 3), в то время как в растворах, не подверженных аэрации, содержание Cr увеличивается всего лишь до 70 ppm (таблица 1, ст. 2). При этом из хлорита и сопутствующего талька наблюдается значительный вынос Ni, V и Mn. В растворах с дистиллированной водой выщелачивания хрома не происходит. Под действием серной кислоты в листовниках также происходит незначительное разложение слюды, при этом концентрация хрома в растворе увеличивается незначительно (таблица 1, ст. 4), также отмечается частичное растворение серной кислотой карбонатов. По данным РСМА содержание Cr_2O_3 в хлорите после воздействия серной кислоты в основной массе не превышает 0.3 мас.%, а близ зерен хромшпинелидов - 0.8 мас.%. В слюде содержание хрома практически не меняется.

Таблица 1. Содержание элементов в исследуемых растворах по данным ICP-MS.

Элемент	1	2	3	4
Ti	-	1	2	-
V	-	-	10	-
Cr	1	70	220	10
Mn	-	10	20	20
Co	-	1	2	1
Ni	-	5	40	30
Cu	1	2	2	1
Zn	-	3	3	1

Примечание: Все содержания приведены в ppm. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения методом ICP-MS. 1 - серная кислота; 2 - хлоритовая порода, без аэрации; 3 - хлоритовая порода, аэрация есть; 4 - листовник, аэрация есть.

Результаты эксперимента наглядно демонстрируют, что максимально хром в первую очередь высвобождается из пород, в которых широко развит хлорит (до 99%) и практически отсутствуют карбонаты, "расходуемые" серную кислоту. В тоже время немаловажным фактором быстрого разложения хлоритов является постоянная проточная аэрация растворов воздухом, которая способствует ускорению процесса и, по всей видимости, окислению Cr^{3+} в Cr^{6+} .

Благодарности. Авторы выражают свою благодарность Т.В. Сетковой и Д.Б. Петренко. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00179.

Литература

- Авдонин В.Н., Поленов Ю.А. Очерки об уральских минералах: 2-е издание, дополненное. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2004. 419 с.
- Клейменов Д.А., Альбрехт В.Г., Ерохин Ю.В., Баталин А.С., Баталина А.А., Поленов Ю.А. Березовское золоторудное месторождение. История и минералогия. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2005. 200 с.
- Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А., Введение в топоминералогия Урала. М.: Наука, 1986. 294 с.
- Churchman G.J., Lowe D.J. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils. *In*: Huang, P.M.; Li, Y; Sumner, M.E. (editors) "Handbook of Soil Sciences. 2nd edition. Vol. 1: Properties and Processes". CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, FL, 2012. pp. 20.1-20.72.

УДК 548.0

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА И БОРА ПО ДАННЫМ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ РАСЧЕТОВ. Якушев Д.А.¹, Кузьмина Н.А.², Еремин Н.Н.¹, Светлов И.Л.², Марченко Е.И.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва (marchenko-ekaterina@bk.ru)

FEATURES OF NIOBIUM SILICIDES CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING CARBON AND BORON IMPURITIES BY SUPERCOMPUTER CALCULATIONS. Yakushev D.A.¹, Kuzmina N.A.², Eremin N.N.¹, Svetlov I.L.², Marchenko E.I.¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow (marchenko-ekaterina@bk.ru)

Abstract. Geometric analysis of voids in the Nb₅Si₃ polymorphous modifications structures were studied. The most energetically favorable crystallographic positions in the structures of б-, в- and г –modifications of Nb₅Si₃ for entry of the impurity of boron and carbon atoms were revealed, considered their final geometric characteristics after energy optimization. Calculations were carried out using by atomistic simulation methods.

Keyword: atomistic calculations (GULP program), Nb₅Si₃ modifications, aircraft materials, impurities of C and B in Nb₅Si₃

Одной из важных задач современного материаловедения является создание супержаропрочного материала с низкой плотностью (7,2–7,5 г/см³) и работоспособного при высоких температурах (до 1350°C). Высокотемпературный естественный композит на основе ниобия рассматривают в качестве альтернативного жаропрочного материала будущего, который, возможно, заменит монокристаллические никелевые жаропрочные сплавы при производстве лопаток перспективных газотурбинных двигателей. Армирующей фазой такого композита является силицид ниобия Nb₅Si₃. Целями настоящего исследования являлись: оценка энергий вхождения атомов-примесей В и С в пустоты исследуемых кристаллических структур, рассмотрение геометрий областей дефектов, выявление наиболее энергетически выгодных позиций для вхождения атомов-примесей, полуколичественная оценка максимального содержания примесей В и С в исследуемых полиморфных модификациях силицида ниобия. На сегодняшний день известно три полиморфных модификации Nb₅Si₃ (см. таблицу 1): тетрагональные б- и в-модификации, кристаллизующиеся в одной и той же пространственной группе симметрии *I4/mcm*, но в различных структурных типах (Cr₅B₃ и Mo₅Si₃ соответственно) и гексагональная г- Nb₅Si₃ (пространственная группа симметрии *P6₃/mcm*), структура которой является аналогом структуры минерала мавляновита Mn₅Si₃ [Yusupov et al., 2009].

Таблица 1. Полиморфные модификации Nb₅Si₃.

Модификация, пространственная группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Е	Структурный тип
б, <i>I4/mcm</i> [Aronsson; 1955]	$a=6.570$ $c=11.884$	Cr ₅ B ₃
в, <i>I4/mcm</i> [Kocherzhinsky et al., 1980]	$a=10.0180$ $c=5.0720$	W ₅ Si ₃
г, <i>P6₃/mcm</i> [Schachner et al.; 1954]	$a=7.5360$ $c=5.2490$	Mn ₅ Si ₃

б- и в- модификации С, В, N и О могут находиться лишь в качестве изолированной примеси. С учетом теоретически возможных позиций для атомов-примесей [Марченко и др., 2017] проведено теоретическое моделирование с использованием полуэмпирических методов. Расчеты

Структуры б- и в- модификации представлены плотными каркасами, без очевидных каналов и пустот, в то время как в г- Nb₅Si₃ наблюдается одиночный псевдоканал вдоль параметра *c* структуры.

В работе [Марченко и др., 2017] был проведен геометрический анализ всех имеющихся пустот для трех полиморфных модификаций Nb₅Si₃ на предмет вхождения в них атомов-примесей С, В, N и О. В результате расчетов авторами работы показано, что для г- Nb₅Si₃ наблюдается одномерный канал для миграции атомов С, N и О вдоль псевдоканала структуры вдоль параметра *c*, в то время как в

проводились в программе GULP [Gale, 2006] с использованием модели потенциалов межатомного взаимодействия вида Морзе для пар атомов Nb-Si, Nb-Nb, Si-Si, C-Nb, C-Si, C-C [Марченко и др., 2017] и разработанной в настоящей работе модели для взаимодействий B-Nb, B-B, B-Si. В силу существенной доли ковалентности связей в исследуемых структурах и незначительной разницы значений относительных электроотрицательностей Nb (1,6 эВ) и Si (1,9 эВ) заряды на атомах принимались за нулевые значения и использовалась система атомных радиусов Слэйттера. Расчеты осуществлялись методами Мотта-Литтлтона и моделированием в сверхъядерках различной размерности (сверхъядерка 4Ч4Ч3 (768 атомов) для модификации б-Nb₅Si₃, 3Ч3Ч5 (720 атомов) для модификаций в-Nb₅Si₃ и г-Nb₅Si₃).

В результате работы были выявлены наиболее энергетически выгодные позиции для вхождения атомов бора и углерода в исследуемые структуры. Так, атом углерода при вхождении в г-Nb₅Si₃ находится в правильной октаэдрической координации из атомов Nb с длинами связей Nb-

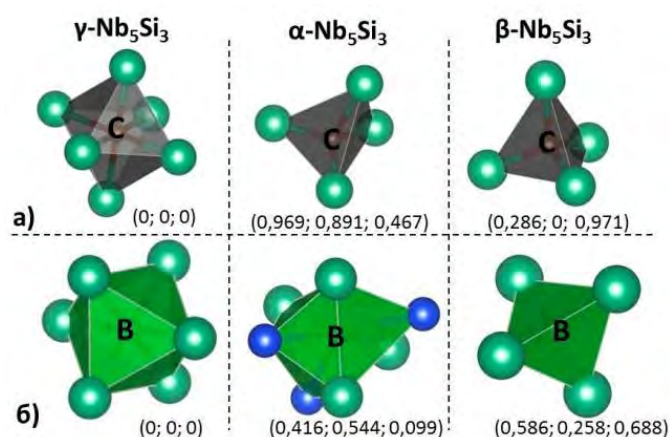


Рис. 1. Энергетически выгодные позиции для вхождения атомов углерода (а) и бора (б) в структуры трех полиморфных модификаций Nb₅Si₃

С 2,31 Е и объемом 16,42 Е³, тогда как в б- и в- модификациях для атомов углерода характерно окружение из 4-х атомов Nb в виде искаженных тетраэдров с объемами 3,97 и 4,02 Е³, соответственно. Энергии 0 эВ, 0,25 эВ, 0,04 эВ (Рис. 1(а)). Наиболее предпочтительной с энергетической точки зрения позицией для атомов бора в г-Nb₅Si₃ является также октаэдр, но большего объема (16,56 Е³); в б-Nb₅Si₃ – бор координируют 4 атома Nb и 3 атома Si, образуя искаженный семивершинник объемом 16,02 Е³, энергия такого дефекта на 2,41 эВ больше, чем вхождение бора в Nb-октаэдр г-Nb₅Si₃. Для в- модификации энергетически выгодным полиэдром для вхождения

атомов бора является тетраэдр из атомов Nb (как и в случае вхождения углерода) объемом 4,36 Е³ и энергией на 0,85 эВ больше, чем вхождение В в Nb-октаэдр г-модификации (Рис. 1(б)). Таким образом, энергетическая оптимизация областей дефектов в некоторых случаях приводит к изменению стартовой геометрии области дефекта. Лишь для г-Nb₅Si₃ сохраняется начальная октаэдрическая координация атомов Nb, меняются лишь длины связей и объем полиэдра в зависимости от размера атома-примеси. Следует отметить, что в силу ограниченности применения моделей потенциалов межатомных взаимодействия возможно сравнение значений энергий вхождения углерода и бора по отдельности относительно различных модификаций.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-0475.

Литература

- Марченко Е.И., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н. Локализация позиций примесей углерода в кристаллических структурах полиморфных модификаций Nb₅Si₃ по данным атомистического компьютерного моделирования // Труды ВИАМ. Москва. 2017. № 3. С. 35-44.
- Aronsson B. The crystal structure of Mo₅Si₃ and W₅Si₃ // Acta Chem. Scan. 1955. V. 9. Pp. 1107-1110.
- Gale J.D., Rohl A.I. The General Utility Lattice Program (gulp), Molecular Simulation. 2003. V. 29. N. 5. Pp. 291-341.
- Kocherzhinsky Yu.A., Yupko L.M., Shishkin E.A. The Nb-Si phase diagram // Russian Metallurgy. 1980. V. 184.
- Schanchner H., Cerwenka E., Nowotny H. Neue Silizide vom Mn₅Si₃-Typ mit D 88-Struktur // Monatshefte fuer Chem. 1954. V. 85. Pp. 245-245.
- Yusupov R.G., Stanley C.J., Welch M.D., Spratt J., Cressey G., Rumsey M.S., Selmann R., Igamberdiev E. Mavlyanovite, Mn₅Si₃: a new mineral species from a lamproite diatreme, Chatkal Rige, Uzbekistan. // Mineralogical Magazine. 2009. V. 73. Pp. 43-50.

УДК 577.471

ОЦЕНКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ (H_2 - CH_4) ПОСЛЕ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ В ШАХТЕ МЕТОДАМИ НЕПРЕРЫВНОГО ДИСТАНЦИОННЫМИ МОНИТОРИНГА (WSN).**Асавин А.М.¹, Пуха В.В.², Нивин В.А.², Чесалова Е.И.³**¹Государственный Геологический Музей РАН Москва, ²Геологический институт КНЦ РАН Апатиты, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (aalex06@inbox.ru)**MONITORING H_2 - CH_4 INTO ORE-GAS MIXTURE DURING MINING ACTIVITY BY WSN NETWORK EQUIPMENT WITH NEW SENSORS (LOVOZERO, KOLA PENINSULA).****Asavin A.M.¹, Puh V.V.², Nivin V.A.², Chesalova E.I.³**¹State Geological Museum RAS, Moscow, ²Geological Institute Kola Scientific Center RAS, Apatite, ³V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (aalex06@inbox.ru)

Abstract. During mining of Lovozero rare earth deposit, many different ore gases emit into the environment. There is no detail information about exact composition of this afterdamp and about dynamic of the gas emission into ore tunnels after explosion of the ore zone. There was no way until we created the new equipment of WSN gas monitoring to direct measure composition and abundance of the ore gas in the mining tunnel atmosphere. In 2016 during field season, we tested this apparatus and gas sensors into the zone of mining activities. As main result of this investigation we observed specific form of maximum of the time-series H_2 concentration. This form is asymmetric and has two maximums. The causes of these forms and volume of the gas emission are discussed in this work.

Keywords: hydrogen, gas monitoring, WSN network, mining deposit environment

При проведении горно-взрывных работ одной из главных опасностей для человека является возможность возникновения высоких временных локальных концентраций опасных газов (в частности взрывных смесей газов). Для оценки таких опасностей применяют локальные заборы газов и датчики. Однако существующие методики и аппаратура не позволяют проводить непрерывные измерения с достаточно большой дискретностью по времени и непосредственно в зоне взрыва. Новым подходом к этой проблеме можно считать беспроводную аппаратуру передачи данных (WSN – wireless sensor network), сопряженную со специализированными газовыми датчиками с низким энергопотреблением. Внешний вид узла сети вместе с аккумулятором, позволяющим примерно в течении 2-3 недель автономно работать ему представлен на Рис.1. Это фото сделано непосредственно в штреке. После разряда источников питания непосредственно в штреке производилась замена элементов питания и снятие собранной на хабе информации по мониторингу атмосферы (Рис 1. Б). К сожалению, низкие температуры в штреке и минимальная частота измерений, выбранная нами на период испытаний, приводила к быстрой разрядке автономных источников питания. По плану автономность работы сети должна была быть около 1 месяца, однако реально приходилось примерно раз в неделю проверять заряд аккумуляторов и батареек. Возможно, что для увеличения длительности придется выбрать более емкие источники питания, либо отказаться от автономного энергоснабжения. Этот вопрос требует дальнейшей разработки.

Работа WSN строится на автоматической передаче данных от узлов сети на центральный хаб. На хабе данные аккумулируются и позднее передаются для обработки в IT-сеть либо через витую пару, либо через беспроводную сеть. Площадь, которая контролируется сетью определяется, прежде всего, расстоянием между узлами, которое обеспечивает надежную передачу данных. К сожалению, в литературе нет данных по оценке величины такого расстояния в подземных выработках. По нашим данным для условий рудника Карнасурт и выбора для связи радиочастоты 780 МГц такое расстояние составляет 50-80 м. Примерно в 1.5 раза можно увеличить дистанцию применяя специализированные антенны. Сами датчики могут быть также отнесены на значительное расстояние от узла в зависимости от длины соединительного кабеля. Мы испытывали, например, датчики с длинного кабеля в 5 м. Таким образом рабочая схема сети выглядит следующим образом.

В зоне максимально близкой к зоне взрыва располагается сенсор. По кабелю он соединен с узлом сети. В узле установлена радиоаппаратура управления сенсором, система сбора данных и передачи информации на соседний узел и далее до центрального хаба.

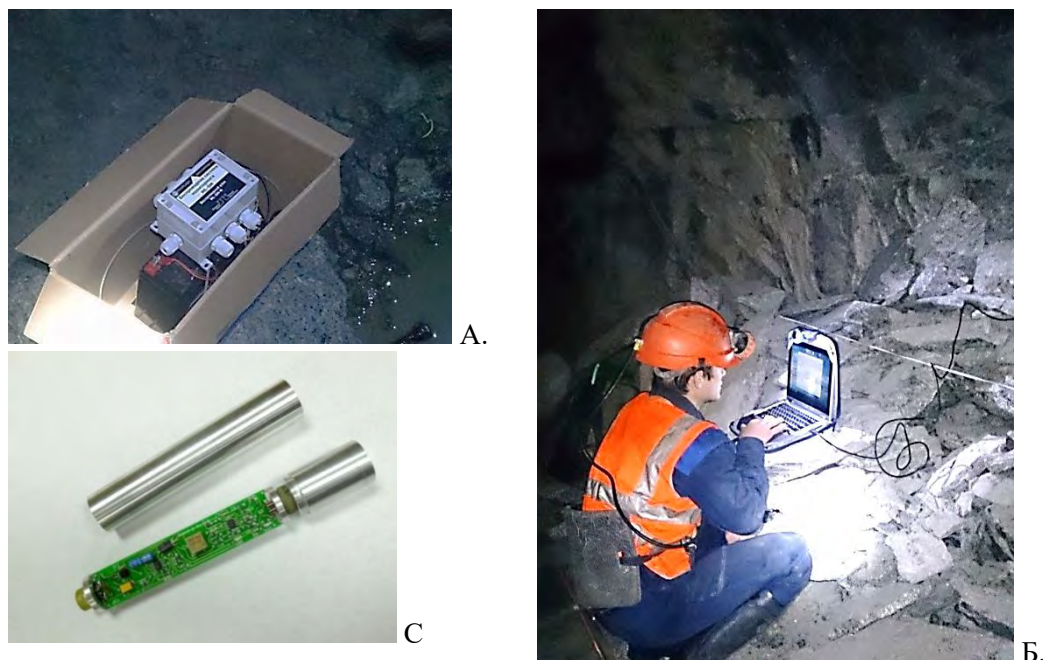


Рис.1. Внешний вид аппаратур сети WSN. А- в сборе: в коробке передающий узел и аккумулятор. Б – автор статьи снимает текущие показания с хаба на ноутбук. С – внешний вид сенсора водорода со снятым защитным футляром. Видна микросхема сенсора и разъем для подключения кабеля от узла.

В сегменте сети, которые мы использовали на руднике, располагалось 3-5 узлов. Это было сделано для того чтобы продублировать измерение в окрестностях взрыва и максимально обезопасить сам хаб сбора данных. Испытания проводили в двух штреках (Рис.2). Они существенно отличались по степени обводненности.

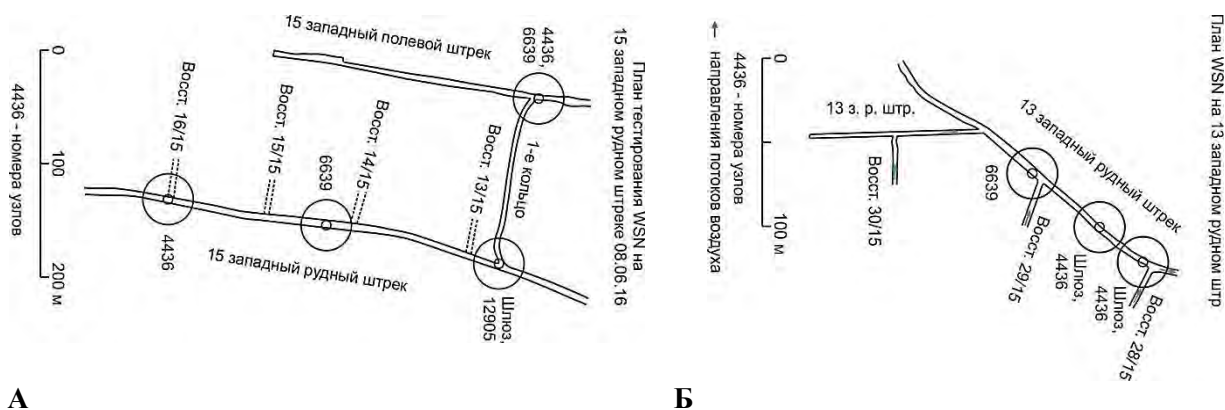


Рис.2. Расположение узлов WSN сети в двух штреках 15 (А) и 13 (Б). Зона отпалки сосредоточена в восстающей 30/15. Ближайший к взрыву узел 6639.

В верхнем, 13 штреке она максимальна. Это создавало самые неблагоприятные условия для радиосвязи. Именно в нем располагался рабочий сегмент сети в котором снимались показания, в восстающей где осуществлялись взрывные работы. На фото (Рис.3) видна водяная взвесь, которая образуется из многочисленных потоков с кровли и стенок штрека. Нижняя поверхность штрека полностью залита водой. Фактически передвигаться приходилось по колени в воде и даже у стенок штрека было сложно найти место, не залитое водой. Такое обводнение должно приводить к сильному ухудшению радиосвязи. Кроме того, испытания показали, что надо кардинально улучшать гидроизоляцию аппаратуры. Ряд узлов по этой причине вышел из строя уже спустя 2 месяца работы.

Всего за время испытаний было получено около 1000 измерений. Интервал между измерениями меняли от 15 мин до 2-3 часов. Поскольку такое большое количество измерений невозможно привести в рамках данной работы в табличной форме мы приводим только отдельные графики по выполненному комплексу работ (как это обычно и делается в подобных работах по мониторингу газовых примесей в атмосфере) см. Рис.4.



Рис.3. Фотографии 13 штрека. Наблюдается сильное обводнение штрека в виде водяной взвеси в атмосфере (А) и большого слоя воды на дне штрека (Б).

На Рис.4 представлены типичные пики содержаний водорода, связанные с взрывами. Взрывные работы проводят обычно один раз в сутки примерно в одно время. Но, например, 29.08 взрывы не проводились и пик отсутствует. Снижение содержаний водорода происходит достаточно быстро, что в общем свидетельствует об эффективной системе вентиляции в шахте. В тоже время неожиданным фактом, который был установлен нашими измерениями, оказалось очень значительная разница между фоновым и пиковым содержаниями водорода. Даже в нашем, ограниченном по времени мониторинге, эта разница достигает 800, а обычно изменение составляет 12-40 раз.

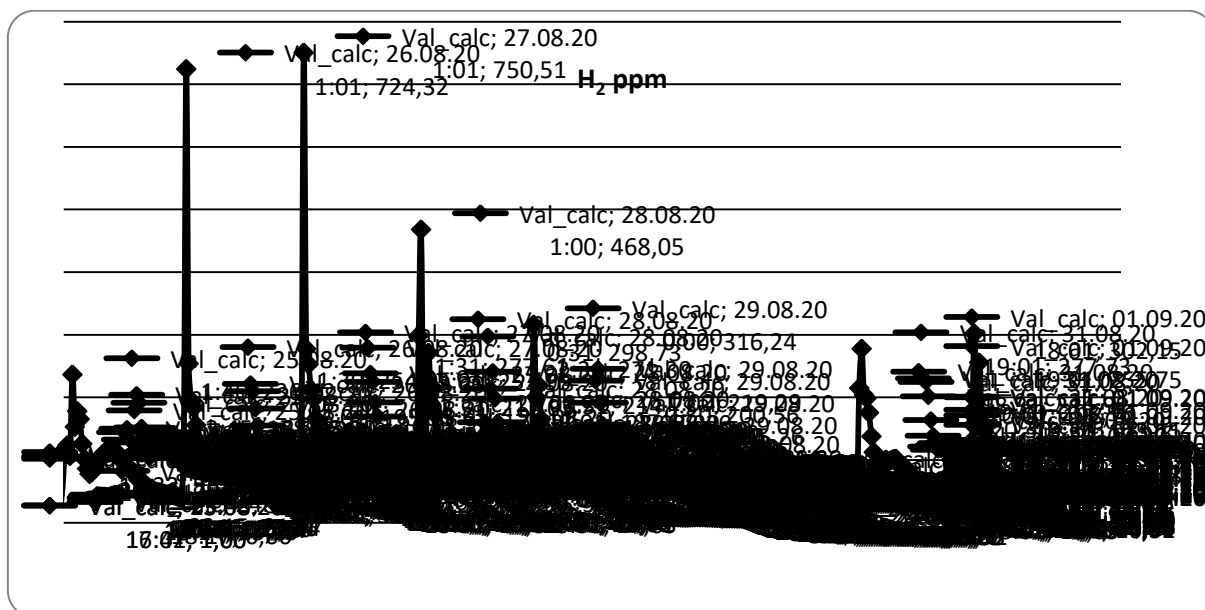


Рис.4. Временной ряд мониторинга содержания водорода в атмосфере на одном из узлов 13 штрека.

То есть эти данные указывают на возможность появления критических опасных содержаний в атмосфере насыщенной пылью непосредственно после взрыва, а, следовательно, и возникновения взрывоопасной ситуации.

Вторым важным наблюдением, которое ранее никем не было описано, это то, что в форма максимума достаточно необычной формы, что видимо отражает динамику выделения водорода из пород в результате взрыва. Общий вид представляет собой двузубый пик. Между максимумами наблюдается незначительный временной интервал, в котором концентрация резко снижается – «быстрый минимум». На втором максимуме, который примерно в два раза меньше первого концентрация резко возрастает, а затем снова падает, но уже более медленными темпом – «второй пик». После первого максимума, в первые полчаса после взрыва концентрация падает до некоторого небольшого минимума – «главный минимум», а затем после небольшого повышения постепенно снижается до фоновой (практически нулевого значения).



Рис.5. Детали формы аномалии водорода после взрыва.

Благодаря возможностям разработанной аппаратуры у нас впервые появляется возможность с достаточно высокой дискретностью в режиме реального времени наблюдать истечение газов из пород, вскрытых взрывом. С помощью полученных графиков по расчету площадей под пиками максимумов мы попытались рассчитать объемы выделившихся газов для 7 максимумов на Рис.4. Не для всех максимумов удалось выполнить разделение на 3 участка и тогда в таблице считались объединенные объемы.

Таблица 1. Расчет соотношения объемов H_2 выделившегося из пород после взрыва (параметры расчета :сечение штольни $11.9 м^2$, скорость потока $0.7 м/с$, интервал дискретизации $10 сек$)

№ Максимум	Площадь пиков на графике от.ед.			Длительность сек.			Объем водорода $м^3$		
	1 пик	2 пик	2 пик	1 пик	2 пик	2 пик	1 пик	2 пик	2 пик
1	10840	10790	67500	10840	10790	67500	11	11.6	42.6
2	17980		70140	17980		70140	23		35.3
3	18040		66540	18040		66540	34		38.3
4	5390	14380	64860	5390	14380	64860	12.4	20	46
5	3530	12580	70190	3530	12580	70190	6.4	13.4	24.5
6	16130		66650	16130		66650	22		33
7	5330	53980		5330	53980		7.4	33.11	

Анализ полученных данных еще предстоит сделать, но в целом работа показала хорошие перспективы использования WSN для геомониторинга газовых примесей в подземных выработках.

Благодарности. Работа поддержана программой И.32П "Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации"

УДК 552.11: 553.21:550.89:552.351.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ГАББРО-СИЕНИТОВОГО РАСПЛАВА В НАДЛИКВИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ МАССИВА СЕВЕРНЫЙ ТИМАН. Безмен Н.И., Горбачев П.Н.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (bezmen@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF GABBRO-SYENITE MELT DIFFERENTIATION IN SUPERLIQUIDUS CONDITIONS ON THE EXAMPLE OF NORTHERN TIMAN MASSIFE. Bezmen N.I, Gorbachev P.N.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (bezmen@iem.ac.ru)

Abstract. In this work we experimentally studied the interaction of gabbro-syenite melt corresponding to the average composition of Northern Timan rocks with a complex hydrogen-containing fluid at 1000° C and 400 MPa. The composition of the magmatic fluid closed to natural has controlled by the special cell in high gas pressure vessel. In superliquidus conditions the initial melt exfoliate in the melts of different composition, forming a contrast, cryptic and rhythmic melt stratification of the samples. The temperature gradients are absent in the natural hypabyssal conditions, as a result of gravitational migration of nano-clusters of different densities are formed the convection cells. Thereby, as a result of the our's experimental data, in the low-gradient conditions fluid melts are completely differentiated in liquid state. As the migration of fluid components in the upper part of the massife the processes of crystallization are activated from the bottom to the top of the magma chamber.

Keywords: *Experiment, gabbro-syenite, differentiation melts, superliquidus, contrast, cryptic, rhythmic melt stratification*

ВВЕДЕНИЕ

Щелочные породы представляют собой многокомпонентные системы и во многих случаях исключительно богаты летучими компонентами, особенно H₂, H₂O, CO₂, F, P и S, которые играют важную роль в их генезисе. Сложность изучения щелочных пород в присутствии магматического флюида явилась причиной проведения экспериментальных исследований по изучению фазовых соотношений между минералами и расплавами в основном в «сухих» условиях. Целью наших исследований явилось изучение дифференциации щелочного расплава в надликвидусных условиях под давлением сложного, близкого к природному, магматического флюида применительно к конкретному габбро-сиенитовому массиву Северного Тимана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Как правило, флюидная фаза щелочных массивов содержит воду, водород, фтор и другие флюидные компоненты, поэтому опыты проводились в установке высокого газового давления при контролируемых фугитивностях газов в системе Н-О-С-Ф, основных компонентов магмогенного флюида габбро-сиенитового комплекса Северного Тимана. Особенность экспериментальной методики заключалась в непосредственном дозировании водорода в составе флюида путем его диффузии через стенки платиновых ампул с использованием усовершенствованной методики мембраны Шоу (Безмен и др., 2016) и контроля фугитивностей других газов в системе Н-О-С буферными реакциями с участием углерода. Схема водородной ячейки с заряженной ампулой подробно описана в работах (Безмен, 2001; Безмен и др., 2016). В качестве исходной силикатной навески использовали приготовленный из окислов столбик стекла, соответствующий средневзвешенному составу (таблица 1) комплекса «Северный Тиман». Чтобы избежать диффузии железа в платиновую ампулу из расплава во время опыта, опыты проводили в тиглях из стеклографита, который одновременно являлся индикатором активности углерода. Тигель вставляли в платиновую ампулу диаметром 8 мм, высотой 50 мм с толщиной стенки 0.2 мм. Затем в ампулу заливали воду, вес которой определялся температурой и давлением и составлял 200 мг. Присутствие воды в реакционной ампуле после опыта считали обязательным условием надежности эксперимента. Заваренную ампулу вставляли в Re-реактор, который заполняли под давлением 100 атм аргон-водородной смесью с заданной мольной долей водорода. Состав флюидной фазы в экспериментах контролировали фугитивностью водорода и присутствием

атомарного углерода в виде тигля из стеклографита. Расчет газов во флюидной фазе проводили исходя из предположения идеальной смеси реальных газов: $X_{H_2O}=0.29$; $X_{H_2}=0.12$; $X_{CO_2}=0.01$; $X_{CO}=0.01$; $X_{CH_4}=0.57$; $\log f_{O_2}=-14.2$. Расчеты показывают, что эксперимент проводился в окислительно-восстановительных условиях, соответствующих полю устойчивости магнетита (Безмен и др., 2016). Кроме того, в габбро-сиенитовом массиве Северного Тимана роговая обманка и актинолит содержат значительные количества фтора, в качестве аксессуаров присутствуют минералы, содержащие фтор: фторапатит, флюорит, поэтому В расплав добавили 3.5. мас.% F в виде фторпласта (C_nF_{n+2}).

Анализ образцов выполняли широким зондом (20-40 μm) на растровом электронном микроскопе (СЭМ) TescanVega II XMU с энергодисперсионным (INCAx-sight) и волновым (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами. Расположение анализов на рисунках показано белыми кружками и квадратами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После эксперимента образец расслоился на три основные зоны (Рис. 1, 2): щелочно-сиенитовую в нижней части образца (*II*), промежуточную зону габбро-сиенитового состава (*III*) и преимущественно щелочного габбро в верхней зоне (*IV* – *V*).

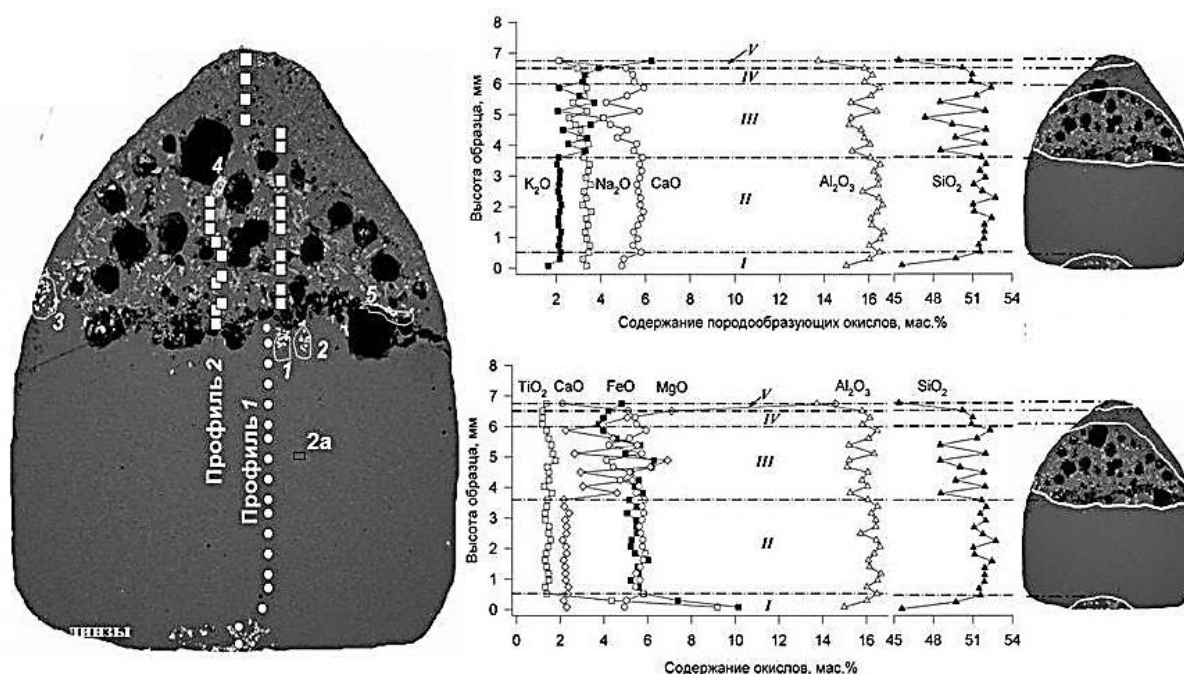


Рис. 1. *I* – линза щелочного габбро, обогащенная ильменитом и титаномagnetитом; *II* – сиенитовый слой; *III* – зона ритмически расслоенного габбро-сиенита с линзами рудного сиенитового расплава; *IV* – слой щелочного габбро; *V* – слой щелочного амфиболитового габбро

В сиенитовой зоне в нижней части в виде линзы обособился сильно обогащенный рудными компонентами (таблица 1) расплав щелочного габбро-пироксенита (*I*). В зоне (*III*) на основании анализа по параллельным профилям 1 и 2 (Рис. 2) было определено, что она ритмически расслоена (Рис. 2) и состоит из чередования слоев щелочного габбро (*IIIa*) и щелочного сиенита (*IIIб*, таблица 1). Кроме того в этой зоне хаотично располагаются линзовые обособления щелочного сиенита (Рис. 1, 2), обогащенного рудными минералами – образовавшимися во время заковки титаномagnetитовыми и ильменитовыми глобулами. Усредненный состав этих обособлений представлен в таблица 1 (*VI*). Еще выше по разрезу наблюдается зона щелочного габбро с амфиболом, представленным актинолитом и бурой роговой обманкой, количество которых увеличивается к верхней части образца в виде скрытого расслоения (*IV* – *V* на Рис. 1, 2) вплоть до образования щелочного габбро-амфиболита (*V*, таблица 1).

Таблица 1. Составы стекол, полученных в результате дифференциации исходного габбро-сиенитового расплава.

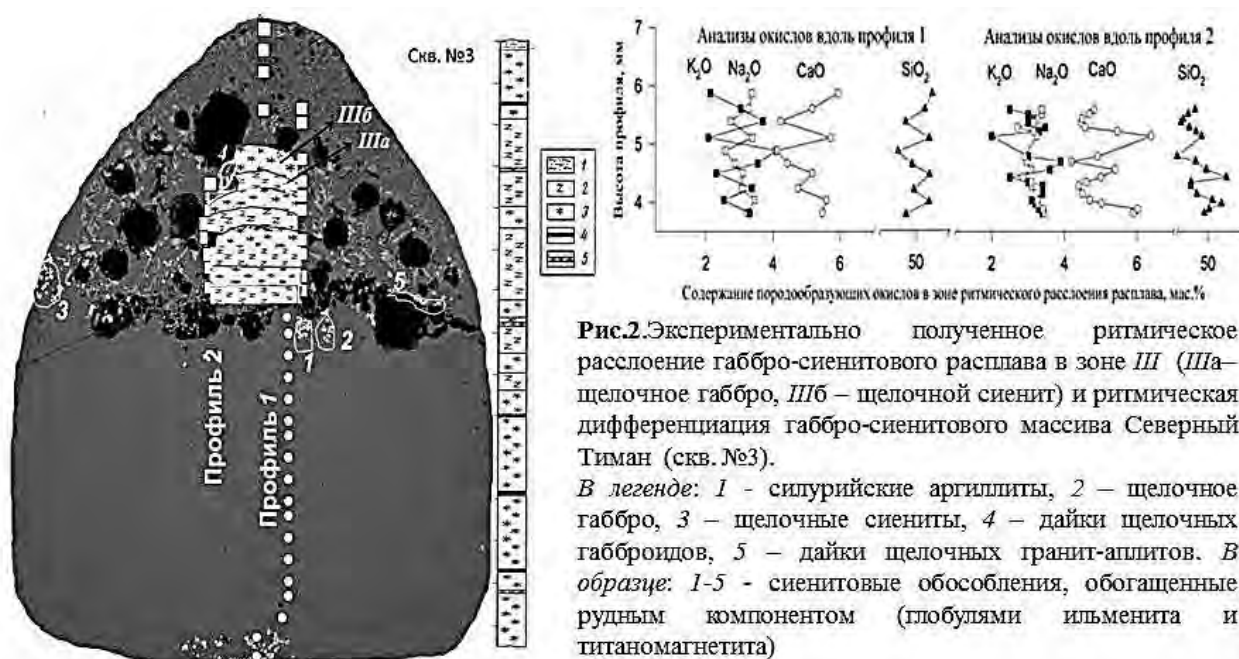
Компонент	Исход.состав	I	II	III	IIIa	IIIb	IV	V	VI
SiO ₂	52.23	45.60	51,73	49.93	47.36	50.74	50.68	45.37	49.40
TiO ₂	2.06	9.19	1,41	1.52	1,79	1,37	1.20	1.36	5.03
Al ₂ O ₃	15,69	14.99	16.31	15.72	15.21	16,49	15.92	13.74	15.56
FeO	9.51	10.15	5,46	5.37	6.29	3.97	3.98	4.81	7.32
MnO	0.15	0.24	0.12	0.08	0.08	0.05	0.13	0.04	0.09
MgO	4.55	2.30	2.26	4.26	6.91	2,25	5.36	14.58	2.27
CaO	4.59	4.94	5.72	5.06	4.12	5,93	5.35	2.11	5.08
Na ₂ O	3.02	3.35	3.38	3.10	2,58	3,36	3.17	2.17	3.49
K ₂ O	2.36	1.64	2.14	2.93	4.10	2,13	3.45	6.27	1.95
F	0	4.14	3.30	4.22	4.89	3,62	3.92	6.04	3.19
H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ CH ₄ *	0	3.46	7,78	7.96	7.08	10.09	6.38	3.51	6.39
сумма	97.59	100	100	100	100	100	100	100	100

*) Приближенные содержания флюидных компонентов путем дополнения до 100% анализа микрозонда.

I, II, III, IV, V – средние составы обособившихся расплавов в результате эксперимента см. текст.

IIIa, IIIb – состав верхнего ритма, а – слой сиенита, б – слой щелочного габбро.

VI – средние составы сиенитовых обособлений в габбро, обогащенные рудными компонентами (ильменитом и титаномагнетитом).



МЕХАНИЗМ НАДЛИКВИДУСНОЙ НАНО-КЛАСТЕРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ФЛЮИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Знание структуры силикатного расплава является ключом к пониманию механизма магматической дифференциации. В магматических расплавах всегда присутствуют флюидные компоненты, которые сильно влияют на свойства расплава: температуру ликвидуса, вязкость, теплопроводность, энтропию и другие термодинамические свойства. В связи с этим во флюид-содержащих магматических расплавах при температурах выше ликвидуса формируются полимолекулярные нано-размеров кластеры (Безмен, 2001). По современным данным изучения *insitu* флюидно-металлических систем кластеры представляют собой промежуточное состояние вещества между жидкостью и кристаллами и имеют слоистое строение, «jellium» модель: упорядоченное ядро и оболочку, сложенную лигандами OH, Cl, F, CO, CO₂, Cr₂O₃, P₂O₅ и др. (Cohen, Knight, 1990), которая стабилизируют существование кластеров во времени.

В предыдущих работах при изучении нано-кластерной дифференциации основных расплавов методами электронной микроскопии было показано, что кластеры имеют псевдокристаллическое ядро, окруженное флюидными компонентами с размерами 6-10 nm (Безмен, 2001). В соответствии с термодинамикой необратимых процессов (Гленсдорф, Пригожин, 1973), когда микроскопические явления происходят кооперативно (согласованно), из большого числа флуктуирующих нано-кластеров получают абсолютное распространение определенные их группы, которые и способны гравитационно перемещаться в деполимеризованном расплаве с образованием скрытого, ритмического и контрастного расслоения. Особенно важно подчеркнуть, что эффект разделения наблюдается в безградиентном по температуре поле.

Таким образом, как видно на Рис. 1, 2 в процессе эксперимента слои и линзы расплавов контрастного расслоения, а также скрытого расслоения расплава щелочного габбро(IV – V), образуются в результате флотационно гравитационной миграции флюидно-силикатных нано-кластеров, преимущественно габбрового состава. Повышенные содержания титана приурочены к расплавам щелочного габбро-пироксенита (I) в сиенитовой зоне (II) и в щелочных сиенитовых обособлениях в виде отдельных линз в ритмически расслоенной габбро-сиенитовой зоне (Рис. 2).

Обычно ритмическое расслоение в магматических расплавах связывается с теплопереносом, возникающим в результате термических или химических градиентов, при этом формируются конвективные ячейки (D-D типа), приводящие к магматической стратификации (Френкель, 1995). Горные породы характеризуются низкой теплопроводностью, поэтому в гипабиссальных условиях в магматических камерах температурные градиенты расплава составляют сотые и десятые доли градуса. Такие температурные градиенты не способны привести к возникновению конвекционных ячеек в магматической камере. Изучение аналитических данных вдоль профиля 1 габбро-сиенитовой зоны (III), расплавы которой содержали в отличие от других зон значительное количество флюидных компонентов, показало, что стекла этой зоны ритмически расслоены с образованием чередующихся расплавов щелочных габбро и сиенитов (Рис. 1). Чтобы окончательно убедиться в корректности этого вывода, мы провели дополнительное аналитическое исследование стекол в зоне (III) вдоль профиля 2 параллельно профилю 1. Полученные результаты представлены на Рис 2. Видно, что данные микроанализа вдоль профилей 1 и 2 в целом совпадают с незначительными отклонениями, вероятно, связанными с отделением летучих компонентов во время закалки образца. Таким образом, главным фактором конвекции является различие в плотности нано-кластеров. В результате возникают стратифицированные слои различной плотности и соответственно состава магматического расплава (Рис. 2).

Рассматривая различные механизмы магматической стратификации комплексов, мы пришли к выводу, что в гипабиссальных условиях, при которых почти полностью отсутствуют градиенты температур, возникает плотностная конвективная дифференциация флюидного магматического расплава в результате гравитационной миграции нано-кластеров различной плотности. Таким образом, в безградиентных условиях высоко-флюидные магматические расплавы полностью дифференцируются в жидком виде. По мере миграции флюидных компонентов, как самих по себе, так и в составе флюидных оболочек мигрирующих кластеров, в верхней части магматической камеры дополнительно развиваются эффекты расслоения под действием притока флюидов. В нижних частях магматической камеры снизу вверх активируются процессы кристаллизации вследствие образования областей солидуса при диссипации флюидных компонентов из расплава.

Литература

- Безмен Н.И. Надликвидусная дифференциация флюидных магматических расплавов в восстановительных условиях как возможный механизм формирования расслоенных массивов (экспериментальные исследования) // Петрология. 2001. Т. 9. № 4. С. 398-416.
- Безмен Н.И., Горбачев П.Н., Мартыненко В.М. Экспериментальное изучение влияния воды на буферные равновесия магнетит-вюстит и вюстит-металлическое железо // Петрология. 2016. Т. 24. № 1. С. 93–109.
- Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- Френкель М.Я. Тепловая и химическая дифференциация базитовых магм. М.: Наука, 1995. 239 с.
- Cohen M.L., Knight W.D. The physics of metal clusters // Physics Today. 1990. V. 12. P. 42-50.

УДК: 574.2:631.61

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb-210 и Cs-137 ПО ДАННЫМ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЧВЫ ОСТРОВА МАТУА (Центральные Курилы). Борисов А.П.¹, Иванов А.Н.², Линник В.Г.^{1,2}, Соловьева Г.Ю.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва. (alexpb@mail.ru)

DETERMINATION OF Pb-210 AND Cs-137 DATA OF GAMMA-SPECTROMETRY IN THE SURFACE LAYER OF THE SOIL OF MATUA ISLAND (Central Kuriles). Borisov A.P.¹, Ivanov A.N.², Linnik V.G.^{1,2}, Solovyeva G.Yu.¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, ²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow (alexpb@mail.ru)

Abstract. The results of the distribution of Pb-210 and Cs-137 in soil samples obtained during the expedition work on Matua Island in 2016 located in the central part of the Kuril island are presented. A part of the cores selected in the expedition was measured layer-by-layer after sample preparation with a low-bandwidth broadband gamma spectrometer Canberra made from high-purity germanium BEGe3825. The results of the distribution of Pb-210 radioisotopes and Cs-137 over the depth of the column made it possible to estimate the rate of growth of soil layers. The maximum of Cs-137 was observed in the horizon 2.5-3 cm, and the Pb-210 distribution is well approximated with the line of trend of exponential type with the value of the reliability of the approximation $R^2 = 0.85-0.90$. It makes possible to estimate the rate of rate of growth of soil layers according to Pb-210. Both values agree well and are $0.09 \pm 0.027 \text{ cm year}^{-1}$.

Объект и методы исследований. Объект исследования – остров Матуа – находится в средней части Курильской островной дуги, площадь острова составляет 52 км², максимальная высота – 1446 м над уровнем моря. Вулканическая постройка о. Матуа приурочена к поверхностям надводных и подводных морских террас, срезающих вершину огромного комплексного вулканоида с размером подводного основания 30×40 км и объемом 1200 км³ (Новейший..., 2005). Около 11,5 тыс лет назад произошло извержение, в результате чего образовалась кальдера размером 3,5х5 км (Арсланов и др., 2011). Полость кальдеры древнего вулкана в настоящее время заполнена и в значительной степени перекрыта продуктами деятельности более молодого конуса – Пик Сарычева. Этот стратовулкан возник всего 400-600 лет назад и считается одним из самых активных на Курильских островах: только за исторический период с середины XVIII в. по настоящее время достоверно известно не менее 10 извержений (Дегтерев и др., 2011). При этом Пик Сарычева является единственным вулканом Курильской дуги, при извержениях которого сектор пеплопада выходил далеко за пределы островной гряды, выпадая на Камчатке, на территории Хабаровского края и Сахалина. Породы, извергаемые вулканом на современном этапе, по химическому составу соответствуют андезитобазальтам (Дегтерев и др., 2012). Последнее крупное извержение произошло в июне 2009 г.

Климат о. Матуа – морской умеренный с чертами муссонного, с прохладной (-6.3⁰) и очень снежной зимой с частыми метелями (138 дней в году) и аномально холодным летом. Среднемесячная температура составляет в июне +5,1⁰С и только в августе повышается до +10,6⁰С. Сильное охлаждающее влияние оказывает прилегающая морская акватория: температура прибрежных вод летом обычно не превышает +5-6⁰С.

На Матуа за год в среднем выпадает 1278 мм осадков с максимумом в сентябре-октябре (по 143 мм/мес.), но при этом на острове почти нет постоянных водотоков. Мощный чехол грубых пирокластических отложений приводит к тому, что почти все выпадающие осадки фильтруются через рыхлую толщу в глубинные слои. Частые извержения и грубый характер пирокластических отложений с провальным режимом фильтрации приводят к тому, что на острове в качестве фоновых на острове формируются своеобразные вулканические слоистые иллювиально-гумусовые почвы. Их отличительные черты – полигенетический профиль, слоистость, наличие многочисленных погребенных горизонтов, легкий механический состав, высокая водопроницаемость, глубокая миграция органических соединений.

В растительном покрове преобладают три вида растительных сообществ: луга, верещатниковые тундры и заросли ольхового стланика. Последние преобладают по площади на

морских террасах и склонах кальдеры древнего вулкана, сменяясь выше 400 мн.у.м.разреженными луговыми группировками и фрагментами горных тундр. В геосистемной иерархии о. Матуа представляет природно-территориальный комплекс (ПТК) ранга ландшафт, внутри которого выделяется три местности – современных вулканических пустынь, древних вулканических построек вулкана Матуа и морских террас разных уровней (Иванов, 2017).

Местность вулканических пустынь сформирована вокруг стратовулкана Пик Сарычева и занимает около половины острова. Верхняя часть местности представляет собой безжизненную вулканическую пустыню, сформированную разновозрастными лавами и отложениями пирокластических потоков. Почвенный покров отсутствует, появляются растения-пионеры.

Местность древних вулканических построек вулкана Матуа наиболее разнообразна по морфологической структуре. Литогенную основу образуют крутые склоны кальдеры древнего вулкана, отложения лавовых и пирокластических потоков более молодых извержений, фрагменты разновозрастных вулканических плато. В верхней части местности, приближенной к вулканическим пустыням, большую площадь занимают заросли мертвого ольхового стланика, погибшего во время извержения 2009 г. Однако на большей части местности преобладают густые заросли ольховника, сочетающиеся участками горных тундр и луговыми полянами.

Местность морских террас локализована в юго-восточной части острова и состоит из нескольких групп морских террас – низких (от 2-3 м до 20 м), средних (до 30 м) и высоких (до 60-70 м). Возраст террас высокого уровня оценивается как средне-верхнеплейстоценовый. В растительном покрове абсолютно преобладают заросли ольховника, в почвах, наряду с иллювиально-гумусовым процессом, наблюдаются признаки перемещения и осаждения альфегумусовых комплексов.

Три поверхностных почвенных керны для исследования удельной активности ^{137}Cs и ^{210}Pb были отобраны в июне 2016 в местности древних построек вулкана Матуа и морских террас.

Местность морских террас.

Разрез №1. Почвенный керн отобран в эрозионно-суффозионной ложбине между 10- и 15-метровыми морскими террасами в зоне разгрузки грунтовых вод под осоково-сфагновым сообществом на торфяной болотной почве.

О – 0-4 см – слабо разложившиеся остатки мхов и трав светло-бурого цвета с отдельными крупнозернистыми песчинками. В нижней части – прослой цунамигенных песков мощностью 0,5 см.

Т – 4-18 см – бурый торф слабо-средней степени разложения с отдельными крупнозернистыми песчинками.

D– 18-23 см – дресва и щебень пирокластических отложений.

Местность лавового «плато».

Разрез №2. Почвенный керн отобран на 100-метровой субгоризонтальной выровненной поверхности лавового «плато» под ольховником вейниково-крупнотравным на вулканических слоистых иллювиально-гумусовых почвах. Описание почвы:

О – 0-7 см – темно-бурый, влажный, уплотненный слаборазложившийся опад листьев ольховника и стеблей трав.

АН – 7-19 см – темно-серый с буровато-красноватым оттенком, влажный, структура непрочная мелкокомковатая, легкосуглинистый, обилие корней стланика и трав, отдельные включения дресвы пирокластики, переход ясный, граница ровная.

D– 19-37 см... - дресва и щебень пирокластических отложений с отдельными глыбами до 10-12 см с крупнозернистым песчаным заполнителем, пропитанным органикой

Местность древних построек вулкана.

Разрез №3. Почвенный керн отобран в нижней части склона кальдеры древнего вулкана крутизной 20-25° на высоте 160 мн.у.м с кустарниково-луговой растительностью на вулканических слоистых иллювиально-гумусовых почвах. Для растительного покрова характерно сочетание зарослей ольхового стланика, рябины и луговых полей с преобладанием крупнотравья (шеломайник, таволга). Описание почвы:

ОН- 0-12 см – темно-серый, почти черный, влажный, с легким буроватым оттенком, представлен высокоминерализованной органикой с обилием корней, по текстуре похожей на торф, но растирающейся целиком с большим количеством иловатых частиц, насыщен мелкими включениями пирокластики размером от 1-2 мм до 5-7 мм.

АО - 12-16 см – темно-серый, почти черный, влажный, высокоминерализованная органика с мелкими включениями пирокластики размером от 3-4 до 8-10 мм, переход ясный, граница ровная.

D - 16-20... см – дресва и щебень пирокластических отложений черного цвета с заполнителем из высокоминерализованной органики. Радиологический анализ керна проводился в слое 0-15 см.

Результаты исследований и обсуждение

Распределение удельной активности ^{137}Cs и ^{210}Pb представлены на Рис.1. Отобранные керны в лабораторных условиях были разделены на пробы с шагом по глубине 1 см, которые были высушены до воздушно-сухого состояния. Отобранные керны были послойно измерены после пробоподготовки на низкофоновом широкополосном гамма-спектрометре Canberra из особо чистого германия BEGe3825.

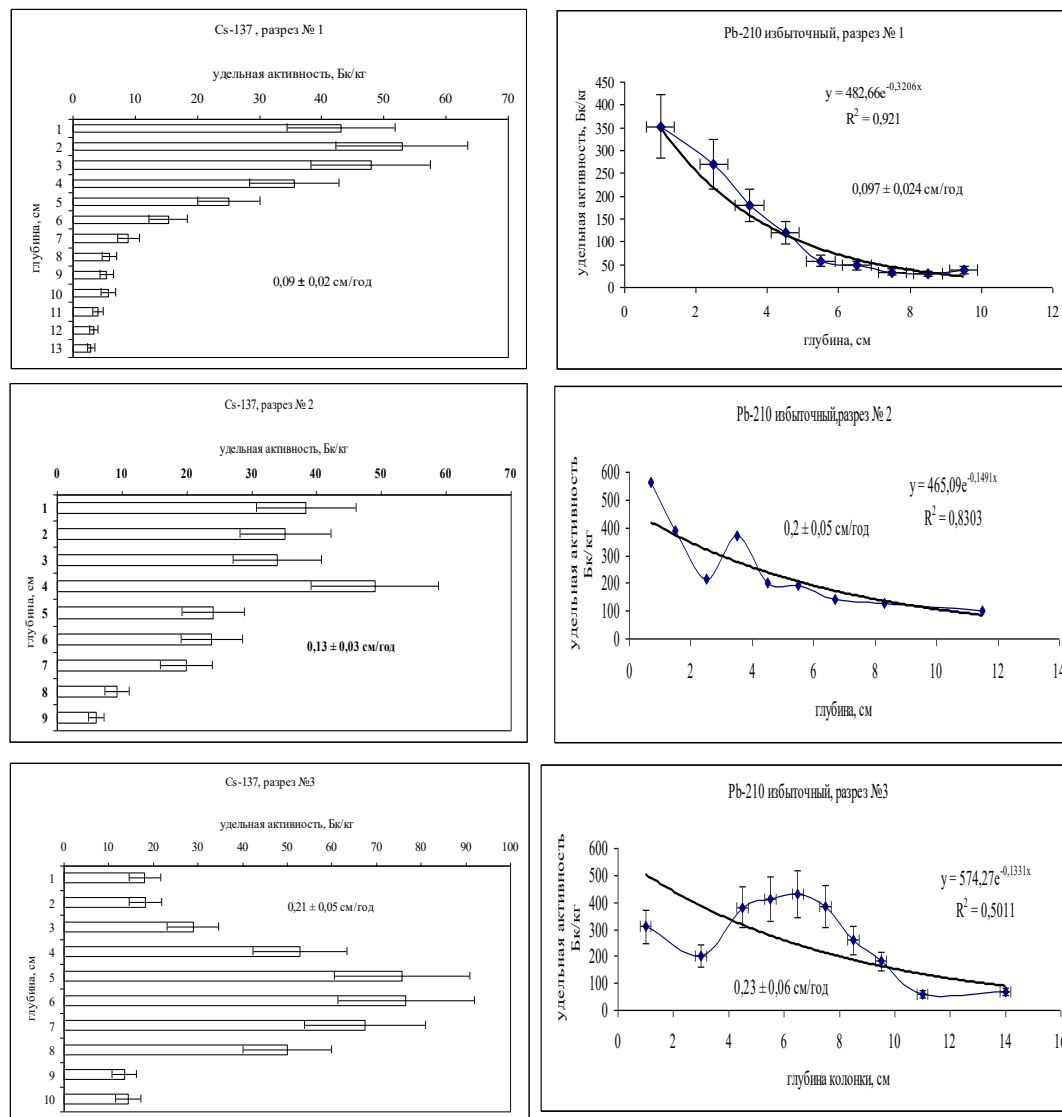


Рис.1. Распределение удельной активности ^{137}Cs и ^{210}Pb и оценка скорости формирования почвенного профиля в почвах о. Матуа.

На Рис. 1 показаны профили распределения ^{210}Pb «избыточного» в трех отобранных колонках. Величину «избыточного» ^{210}Pb определяют путем вычитания удельной радиоактивности ^{226}Ra из исходного «суммарного» содержания ^{210}Pb свинца-210 в соответствующем слое колонки. Полученное значение отражает седиментационное поступление свинца-210 из атмосферы, дополнительно к его содержанию в пробах разреза, образованному за счет радиоактивного распада ^{226}Ra . В идеальном случае, когда скорость роста почвенных слоев постоянна, а перемешивание незначительно, содержание избыточного ^{210}Pb должно экспоненциально убывать вглубь колонки вплоть до горизонтов, где оно становится равным активности ^{226}Ra , отражая так называемое «вековое» равновесие этих двух радионуклидов. При таких условиях параметры аппроксимирующей экспоненты служат основанием для расчета скорости нарастания почвенных

слоев. В нашем случае вертикальное распределение «избыточного» ^{210}Pb в измеренных колонках имело монотонный характер только для разреза №1 (для двух других колонок – №2 и №3 – нарушалось) и удовлетворительно описывалось экспоненциальной зависимостью $A(z) = A_0 e^{(\lambda z/S)}$, где $A(z)$ – содержание «избыточного» ^{210}Pb (Бк/кг) в слое z (см), A_0 – содержание в поверхностном слое осадка ^{210}Pb (Бк/кг), λ – постоянная радиоактивного распада ^{210}Pb ($0,0311 \text{ год}^{-1}$), S – скорость осадконакопления (см/год) с коэффициентами корреляции R^2 – 0,921; 0,83, и 0,5 соответственно. Показатель этих экспонент соответствует скоростям осадконакопления $0,097 \pm 0,024$ см/год в первом разрезе, $0,2 \pm 0,05$ см/год во втором и $0,23 \pm 0,06$ см/год соответственно в третьем.

Дополнительная проверка величины скорости образования почвы была проведена с помощью техногенного ^{137}Cs . Вертикальное распределение этого долгоживущего радионуклида имеет максимум на горизонтах 2 см, 4 см и 6 см соответственно для каждого разреза, что соответствует $0,09 \pm 0,02$ см/год, $0,13 \pm 0,03$ см/год и $0,21 \pm 0,05$ см/год соответственно, что хорошо согласуется со скоростью осадконакопления полученной по ^{210}Pb «избыточному».

Следует отметить, что загрязнение ^{137}Cs о. Матуа сформировалось за счет «глобальных» выпадений, однако имело место поступление ^{137}Cs после аварии АЭС Фукусима (Япония) в 2011 г. Согласно данным, полученным в работе (Mikhailovskaya et al., 2017) вклад «фукусимских» выпадений для территории Дальнего Востока сильно варьировал по пространству и составлял для Сахалина 3,4-19%, для Камчатки – 3,7-22%. Такие различия могли быть связаны с неодинаковым количеством выпавших осадков. Причем для южной части Камчатки, где количество выпавших осадков равно 1200 мм, что сопоставимо с аналогичными данными по о. Матуа, вклад «фукусимских» выпадений равен 9%. Вероятнее всего, на рис.1 «фукусимские» выпадения выявлены на глубине 2 см (разрез №1). Причина появления максимума ^{137}Cs в разрезе №2 в слое 4 см может быть как за счет «фукусимских» выпадений, так и в результате локальных нарушений вертикального сложения почвы. Наблюдаемый максимум ^{137}Cs в разрезе №3 на глубине 5-6 см вероятнее всего связан с намытой более «чистой» почвой, так как этот разрез расположен на очень крутом склоне ($20-25^\circ$). Чисто геоморфологические причины локального нарушения вертикальной структуры почвы подтверждаются характером распределения ^{210}Pb в разрезах №2 и №3, где распределение ^{210}Pb имеет отличный от экспоненты характер заглубления.

Таким образом, учитывая интенсивный промывной режим почвы, а также возможные локальные нарушения структуры почвы, которые могли привести к трансформации исходного распределения радионуклидов по глубине почвы, полученные ниже результаты следует рассматривать как предварительные.

Литература

- Арсланов Х. А., Мелекесцев И. В., Разжигаета Н. Г. и др. Возраст почвенно-пирокластического чехла и хронология вулканической деятельности на о. Матуа (Центральные Курилы) в голоцене // Материалы VII Всероссийского совещания по изучению четвертичного периода (Апатиты, 12-17 сентября 2011 г.). Апатиты-СПб.: 2011. Т. 1. С. 44-46.
- Дегтерев А. В., Рыбин А. В., Мелекесцев И. В., Разжигаета Н. Г. Эксплозивные извержения вулкана Пик Сарычева в голоцене (о. Матуа, Центральные Курилы): геохимия тефры // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. № 6. С. 16-26.
- Дегтерев А. В., Рыбин А. В., Разжигаета Н. Г. Исторические извержения вулкана Пик Сарычева (о. Матуа, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2011. № 1. Вып. 7. С. 102-119.
- Иванов А. Н. Остров Матуа: активный вулкан и военная база // Природа. 2017. №2. С. 18-26.
- Новейший и современный вулканизм на территории России (отв. ред. Н. П. Лаверов). М.: Наука, 2005. 604 с.
- Mikhailovskaya L.N., Molchanova I.V., Pozolotina V.N., Zhuravlev Yu.N., Timofeeva Ya.O., Burdukovsky M.L. Radioactive contamination of the soil-plant cover at certain locations of Primorsky Krai, Sakhalin Island and Kamchatka Peninsula: Assessment of the Fukushima fallout // Journal of Environmental Radioactivity 172 (2017) 1-9.

УДК: 550.47:574.21+574.24:57.042:573.4

БИОГЕОХИМИЯ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ АРДОНСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СУБРЕГИОНА БИОСФЕРЫ. Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Тютиков С.Ф., Дегтярёв А.П., Сафонов В.А., Гуляева У.А., Кречетова Е.А., Ермаков В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (val1910@mail.ru)

BIOGEOCHEMISTRY OF LIVING MATTER UNDER CONDITION OF THE POLYMETALLIC SUBREGION OF THE BIOSPHERE. Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Tyutikov S.F., Degtyarev A.P., Safonov V.A., Gulyaeva U.A., Krechetova E.A., Ermakov V.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (val1910@mail.ru)

Abstract. The responses of plants and animals to variation of the level of trace elements (Pb, Cd, Cu, Zn, As, Se, etc.) in the components of the environment of the basin of Ardon (North Ossetia) were investigated. Under the influence of natural and anthropogenic factors, there is a local increase in the content of Pb, Cd, Cu, Zn and As in soils and organisms compared to background territories. It was revealed an increased synthesis of sulfur-containing phytochelatins in the leaves of the willow, buckthorn and mother and stepmother. Man-made pollution had no effect on the contents of pigments and their ratios in the leaves of mother and stepmother, dandelion and willow. The greatest impact of metals affects the synthesis of pigments and phytochelatines of metallophytes (various species of willow). The species richness of plants, biomass harvests and projective covering of grassy vegetation were decreased on technogenic sites. It was Identified a new type of metallofit *Cladochaetacandidissima* (M. Bieb.) – kladoheta pure. Elevated levels of lead and arsenic in soils and plants of the floodplain of the river Ardon is accompanied by an increase of their concentrations in blood and hair of animals.

Keywords: biogeochemical differentiation, heavy metals, trace element, environmental monitoring

Изучены реакции растений и животных на изменение уровня содержания микроэлементов (Pb, Cd, Cu, Zn, As, Se и др.) в компонентах среды бассейна р. Ардон (Северная Осетия). Под влиянием природных и техногенных факторов происходит локальное увеличение содержания Pb, Cd, Cu, Zn и As в почвах и организмах по сравнению с фоновыми территориями. Выявлена активизация синтеза биологически активных серосодержащих соединений (БАСС) в листьях ивы, облепихи и мать-и-мачехи. Техногенное загрязнение среды не влияло на содержание пигментов и их соотношения в листьях мать-и-мачехи, одуванчика и ивы. Наибольшее влияние металлов сказывается на синтезе пигментов и БАСС у металлофитов (различные виды ивы). На техногенных участках снижалось видовое богатство растений, биомасса укосов и проективное покрытие травянистой растительности. Выявлен новый вид-металлофит *Cladochaetacandidissima* (M. Bieb.) – кладохета чистейшая. Повышенный уровень свинца и мышьяка в почвах и растениях поймы р. Ардон сопровождается увеличением их концентраций в крови и волосах животных.

Используя новые методы биогеохимической индикации, изучены специфические реакции растений и животных на изменение уровня содержания микроэлементов (Pb, Cd, Cu, Zn, As, Se и др.) в абиотических компонентах среды бассейна р. Ардон (Северная Осетия). Исследования проводились 2016г. на Северном Кавказе, в Республике Северная Осетия - Алания (PCO-A) на 5 площадках с различной степенью загрязнения металлами вблизи п. Нижний Унал Алагирского административного района. Это точки 5 и 8 в пределах Унальского хвостохранилища и участки 6, 7 и 9, удаленные на различное расстояние от этого источника загрязнения металлами (Рис. 1).

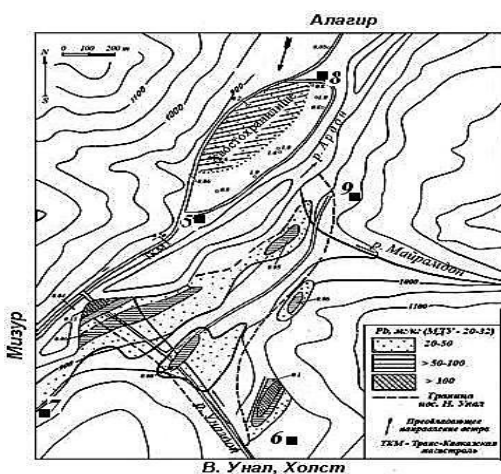


Рис. 1. Точки отбора проб почв и растений в Унальской котловине, в районе расположения Унальского хвостохранилища.

Работы проводились по традиционной БГХ схеме, включающей комплексное исследование и отбор проб почв, растений, органов и тканей животных на стационарных точках. Вместе с тем,

учитывая особенности техногенного загрязнения тяжелыми металлами (Pb, Cd, Cu, Zn) окружающей территории Унальской котловины и их перенос в процессе дефляции пульпы, особое внимание было уделено БГХ и экологической оценке горно-луговых экосистем.

В результате опробования почв на нумерованных пробных площадках (точках) в районе хвостохранилища удалось получить градиент концентраций металлов и их суммы на обследованных участках: $8 > 5 > 7 > 6 > 9$, что было необходимо для проведения исследований по геохимической экологии организмов. Пределы колебаний (в мг/кг воздушно-сухой массы почвы) составили: для свинца – от 36.6 до 2621, для меди – от 27.8 до 370.6, для цинка – от 118.8 до 933, для кадмия – от 1 до 34.4 и для мышьяка – от 6.3 до 71. При этом сумма металлов в почвах (Cu, Pb, Zn, Cd) изменялась от 208 до 3053 мг/кг.

Градиент концентраций металлов в почвах закономерно отражается и на их содержании в укосах растений с опробованных участков: $8 > 5 > 7 > 6 > 9$. Лимиты составили: свинца – от 4.8 до 634 мг/кг, меди – от 5.3 до 70.8 мг/кг, цинка – от 17.4 до 256.2 мг/кг, кадмия – от 0.3 до 10.9 мг/кг и мышьяка – от 1.01 до 42.05 мг/кг.

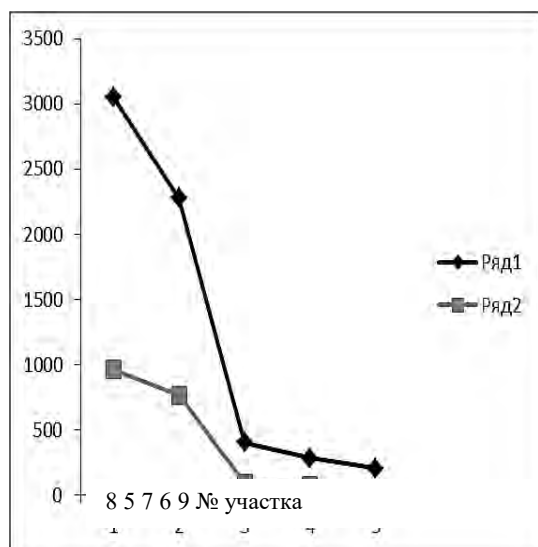


Рис. 2. Изменение содержания суммы металлов, в мг/кг (Cu, Pb, Zn, Cd) в почвах (ряд 1) и укосах растений (ряд 2) на экспериментальных участках в районе Унальскогхвостохранилища

Установлена высокая положительная корреляция между суммой металлов в почвах и укосах растений (Рис. 2). Коэффициент корреляции оказался равным 0.998. По содержанию металлов укосы с точек вне хвостохранилища приближаются к фоновым участкам, а по цинку – к состоянию дефицита, что связано с преобладанием карбонатных пород в районе поселка Унал.

Флористическое обследование экспериментальных участков показало заметное снижение числа видов растений на техногенных площадках (8 и 5). Общее количество видов здесь не превышало 31, в то время как на участках 6, 7 и 9 оно достигало 52 видов на площади 100 м². Снижалось также общая биомасса укоса с 1 м² (Таблица 1). Таким образом, техногенные факторы резко снижают видовое разнообразие флоры.

Таблица 1. Соотношение суммы металлов в почвах и растениях с флористическими признаками

Точка	Сумма металлов в почвах, мг/кг	Сумма металлов в укосах, мг/кг	Биомасса, кг/м ²	Число видов на 100 м ²	Признаки хлороза, скручивания листьев
8	3053	962	0.27	30	++
5	2276	766	0.48	31	++
7	405	91	3.12	52	-
6	285	69	3.76	54	-
9	203	27	3.84	48	-

Установлена положительная корреляция между величиной биомассы с 1 м² и числом видов на площадке ($r = +0.962$) и отрицательная связь между суммой металлов в почвах и биомассой ($r = -0.981$). Корреляция между суммой металлов в почвах и числом видов на площадке также отрицательная ($r = -0.960$).

Учитывая широкое распространение кладохеты чистейшей (*Cladochaeta candidissima* (M.Bieb.)) из семейства Сложноцветные на галечниковых отложениях поймы р. Ардон, оно было испытано в качестве индикатора загрязнения металлами почв и грунтов. Оказалось, что кладохета интенсивно аккумулирует металлы. На Рис. 3 показано наиболее высокое содержание Cu, Pb и Cd в образцах растения, произрастающего в непосредственной близости от хвостохранилища. Концентрации достигают: 422 мг/кг (Pb), 250 мг/кг (Cu) и 65 мг/кг (Cd). Таким образом, в обследуемом районе выявлен еще один индикатор-металлофит Cd, накапливающий также Pb и Cu. Ранее нами к индикаторам Cd были отнесены различные виды ивы и тополя (Ермаков и др., 2015).

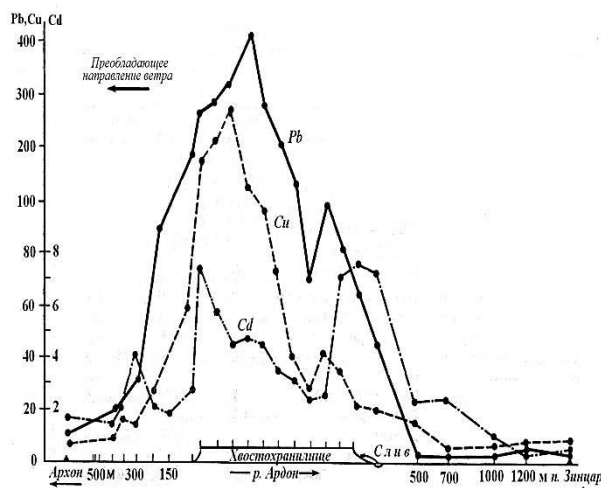


Рис. 3. Изменение концентраций Pb, Cu и Cd в кладохете чистой *Cladochaetacandidissima* (M.Bieb.), произрастающей в пределах Унальского хвостохранилища и на галечниковых участках поймы р. Ардон.

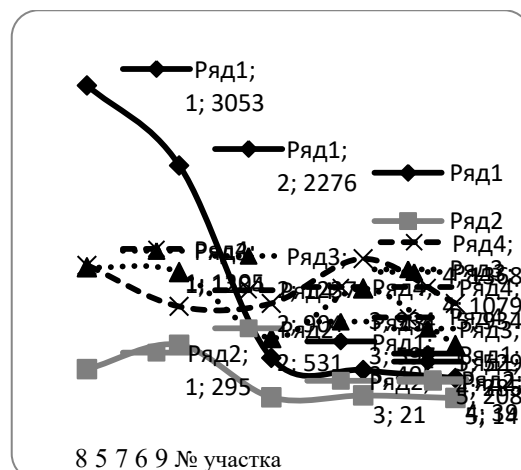


Рис. 4. Варьирование содержания суммы металлов, в мг/кг (Cu, Pb, Zn, Cd) в почвах (ряд 1), в молочае (ряд 2), суммы БАСС в молочае (ряд 3), суммы пигментов в листьях молочая (ряд 4).

Кроме видового разнообразия ландшафтов Унальской котловины оценены концентрации пигментов и БАСС в листьях растений. В большинстве листьев растений общий уровень последних не коррелировал с суммой металлов в почвах и растениях. Однако положительная связь была установлена для листьев ивы и молочая. На Рис. 4. приведены данные по изменению суммы БАСС в зависимости от других параметров.

При этом в листьях молочая прутьевидного - *Euphorbiavirgata* (WaldstetKit) установлена положительная корреляция между: суммой металлов в почвах и их суммой в листьях ($r = +0.833$); суммой металлов в почвах и суммой БАСС в листьях ($r = +0.795$); суммой металлов в листьях и суммой БАСС ($r = +0.755$).

Используя хроматографические и спектрофотометрические методы (Ермаков и др., 2015; Ermakov et al., 2016), были исследованы спиртовые экстракты из свежесобранных растений. Оказалось, что уровень пигментов в листьях (облепиха, ива, молочай, земляника, подорожник, девясил, клевер, астрагалы) был лишь в ряде случаев наиболее высоким у растений, произрастающих в техногенных участках около хвостохранилища. Так, не обнаружено значимой связи между суммой металлов в почвах и концентрацией пигментов в листьях молочая ($r = +0.185$). Нет ее и между содержанием металлов в листьях молочая и уровнем пигментов ($r = -0.140$).

В 2016 г. особое внимание было уделено изучению реакций животных на экстремальные геохимические и техногенные факторы. Данные по содержанию микроэлементов в образцах биоматериала крупного рогатого скота приведены на Рис. 5.

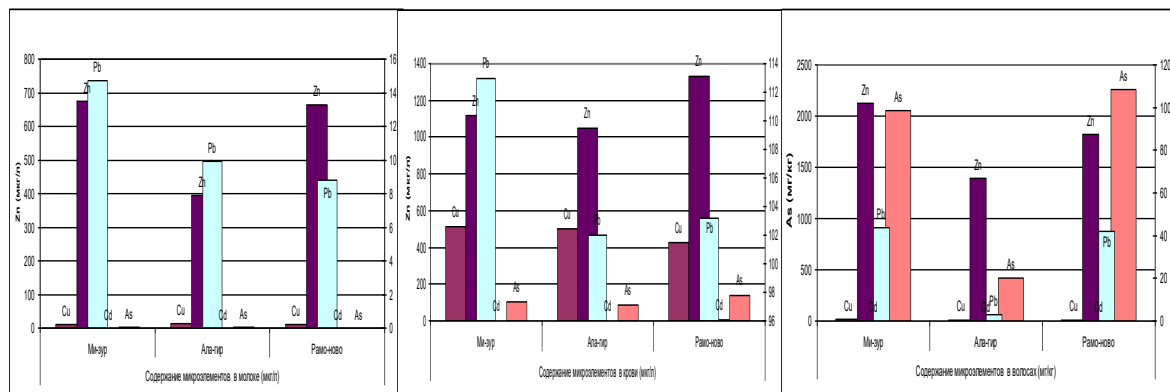


Рис. 5. Содержание меди, цинка, свинца, кадмия и мышьяка в молоке, крови и волосяном покрове крупного рогатого скота.

Установлено, что по относительно низкому содержанию металлов и мышьяка заметно отличаются образцы биоматериала, отобранного в г. Алагир. Исключение составляет концентрация меди в молоке коров из Алагира – 13.4 мкг/л, но это значение не выходит за рамки фонового, как и содержание микроэлемента в крови и волосах животных. Несмотря на более высокий уровень содержания цинка в крови и волосах коров из п. Мизур и п. Рамоново по сравнению с пробами из г. Алагира, полученные значения также соответствуют фоновым, характерным для нерудных территорий. Концентрации свинца, как и мышьяка, повышены во всех исследованных объектах из Мизура. При этом в волосах коров из п. Рамоново повышено содержание не только свинца, но и мышьяка.

Выявленная ранее вторичная БГХ гиперсвинцовая аномалия на равнинном участке поймы р. Ардон (п. Рамоново) характеризуется также повышенным уровнем мышьяка в среде и организме животных, что требует более детальных экологических и БГХ исследований в данном населенном пункте (Tyutikov and Ermakov, 2010). Наиболее низкие концентрации металлов и мышьяка обнаружены в молоке животных, а наиболее высокие – в волосах животных. Это согласуется с существующими данными о барьерных функциях организмов. Тем не менее, повышенный уровень Pb и As в крови и волосах животных может рассматриваться как фактор риска в связи с возможным их неблагоприятным влиянием на физиологические процессы в организме обследуемых животных, несмотря на отсутствие видимых патологических нарушений.

Таким образом, при изучении реакций животных на экстремальные геохимические и техногенные факторы установлено, что животные по-разному реагируют на экстремальные геохимические условия среды обитания. В противоположность растениям, они обладают мощными барьерными функциями, которые проявляются как при потреблении кормов (всасывание через мембраны кишечника), так и в процессе внутреннего метаболизма. Кроме того, животные способны значительную часть токсичных химических элементов нейтрализовать путем выведения в покровные ткани. Это является проявлением гомеостатических функций этих организмов.

Литература

- Ермаков В.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д. (2015) Применение ВЭЖХ НАМ и ОФА-спектрофлуориметрии для определения биологически активных серосодержащих соединений. *Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах)*. Барнаул: ИВЭП СО РАН (2), 154-157.
- Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф. и др. (2015) Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий. *Геохимия* (11), 978-990.
- Ermakov V.V., Khushvakhtova S.D., Tyutikov S.F., Danilova V.N., Safonov V.A., Krechetova E.A. (2016) Geochemical ecology of plants under conditions of polymetallic Biogeochemical provinces. *Experiment in GeoSciences* 22 (1), 86-87. ISSN 0869-2904.
- Tyutikov S.F., Ermakov V.V. (2010) Geographic variation of the content of microelements and biogeochemical indices in cattle blood and milk. *Rus. Agricult. Sci* 36 (3), 201-204.

УДК 550.47

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАКТЕРИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ. Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (drozdova_olga@yahoo.fr)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF BACTERIA ON ELEMENTS BEHAVIOR IN SOILS. Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (drozdova_olga@yahoo.fr)

Abstract. The processes of weathering and soil formation affect the distribution of metals in the soil liquid phase. There are a lot of mechanisms that control the release of elements in soil. Bacteria can affect on these processes. This work aims to quantitatively assess the effects of microbial activity on the leaching of elements from soil in aqueous solution. The results of the studies showed that the mobility of metals in soils in the presence of heterotrophic bacteria is various and depends on a combination of several simultaneous processes: the decrease in the pH; exometabolite production; degradation of DOC and organo-mineral complexes by heterotrophic bacteria; and adsorption of element at cell surfaces and biological uptake.

Keywords: soil, elements, metals, bacteria

Почвы - это динамические системы, в которых происходят взаимодействия между органическими и неорганическими компонентами, и биотой. Эти взаимодействия оказывают значительное влияние на формы нахождения металлов в окружающей среде (Ledinetal., 1996). К настоящему времени значительное количество работ посвящено изучению сорбции металлов на различных фракциях почв, поверхностях клеток и бактериальных полисахаридов (Feinetal., 1997; AlessiandFein, 2010; Yuetal., 2015). Бактерии могут влиять на поведение металлов и формы их нахождения в почвенных растворах и природных водах не только за счет их сорбции на клеточных стенках, но и за счет деструкции органо-минеральных соединений. Благодаря активности различных ферментных систем микроорганизмы играют ведущую роль в деструкции органического вещества. Бактериальное разложение растворимых комплексов элементов с органическими веществами может привести к освобождению металлов в раствор, повышая их концентрацию в ионной форме.

Данная работа направлена на оценку влияния микробной активности на процесс деструкции органических веществ (ОВ) и поведение элементов в контрастных почвенных горизонтах.

Исследования проводились с разными по составу (содержанию ОВ и элементов) горизонтами подзола иллювиально-гумусового (элювиально-гумусовый (E_h) и иллювиально-железистый (B_f)) и болотной торфяно-глеевой почвы (торфяной (Т) горизонт) в присутствии гетеротрофных бактерий (*Pseudomonasaureofaciens*).

Все эксперименты проводили с воздушно-сухими стерильными образцами почвенных горизонтов (после 2 ч автоклавирования при 121 °С) при 23 ± 2°С с постоянным перемешиванием. В суспензии почв (1г/л 0.005 MNaNO₃) добавляли 1г_{вл.}/л биомассы бактерий (к контрольным вариантам бактерии не добавлялись). Отбор проб проводился после 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144 и 168 часов, аликвоты центрифугировались при 4500g и отфильтровывались 0,45-мкм ацетат-целлюлозные фильтры (для отделения бактерий). В растворах определяли концентрации металлов методом ИСП-МС (Agilent 7500 ceseries), содержания растворенного органического (РОУ) и неорганического углерода на анализаторе ShimadzuTOC-6000.

В системах без бактерий в ходе экспериментов значения pH раствора практически не изменялось. Во время биотических экспериментов происходило снижение pH раствора (в среднем на 0,6 единиц), что, скорее всего, связано с выделением бактериями экзометаболитов, способных подкислять среду.

Концентрация органического углерода немного увеличивается со временем экспериментов в абиотических системах, что может быть связано с выщелачиванием органических веществ из исследуемых почвенных горизонтов (Рис. 1). В течение первых 24 часов эксперимента с клетками живых бактерий, увеличение концентраций РОУ составило 10-25 % в системах с горизонтами E_h , B_f подзола, что предположительно связано с выделением бактериями экзополисахаридов. Затем (>24 часов) в экспериментах наблюдалось уменьшение содержаний РОУ со временем, которое составило

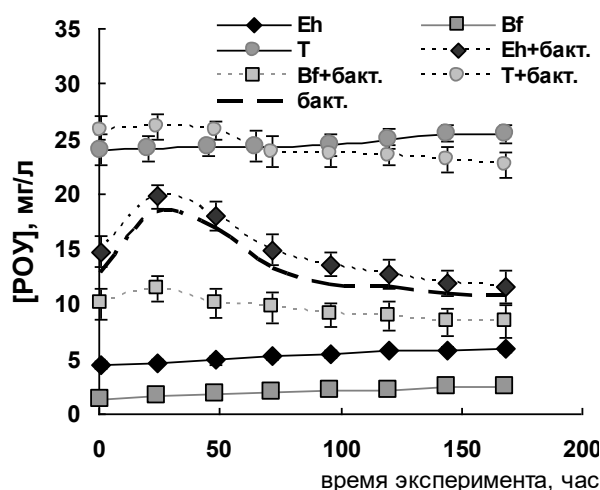


Рис. 1. Изменения содержания РОУ во время экспериментов.

элементов в системах с бактериями и абиотическими было значительно ниже, по сравнению с рассмотренными горизонтами подзола (E_h и B_f), что может быть связано с достаточно высокой буферной емкостью торфа к подкислению и низкой степенью его деградации.

22, 16 и 7 % от исходного содержания в системах с E_h , B_f и T горизонтов соответственно. Параллельно снижению [РОУ] происходило увеличение в 1,5 раза концентраций растворенного неорганического углерода, что соответствует биодеструкции органических веществ. Низкая степень деструкции ОВ торфяного горизонта связана с высокой устойчивостью к разложению мхов рода *Sphagnum* (Головацкая и Никонова, 2013), формирующих данный горизонт.

Было получено, что присутствие клеток живых бактерий значительно усиливает высвобождение Fe, Ni, Cd и Pb из исследуемых почвенных горизонтов подзола (Рис. 2). В отличие от этого, наличие в системе бактерий не оказывает такого влияния на поведение Cu и Al в экспериментах. В системах с торфяным (T) горизонтом разница в содержаниях

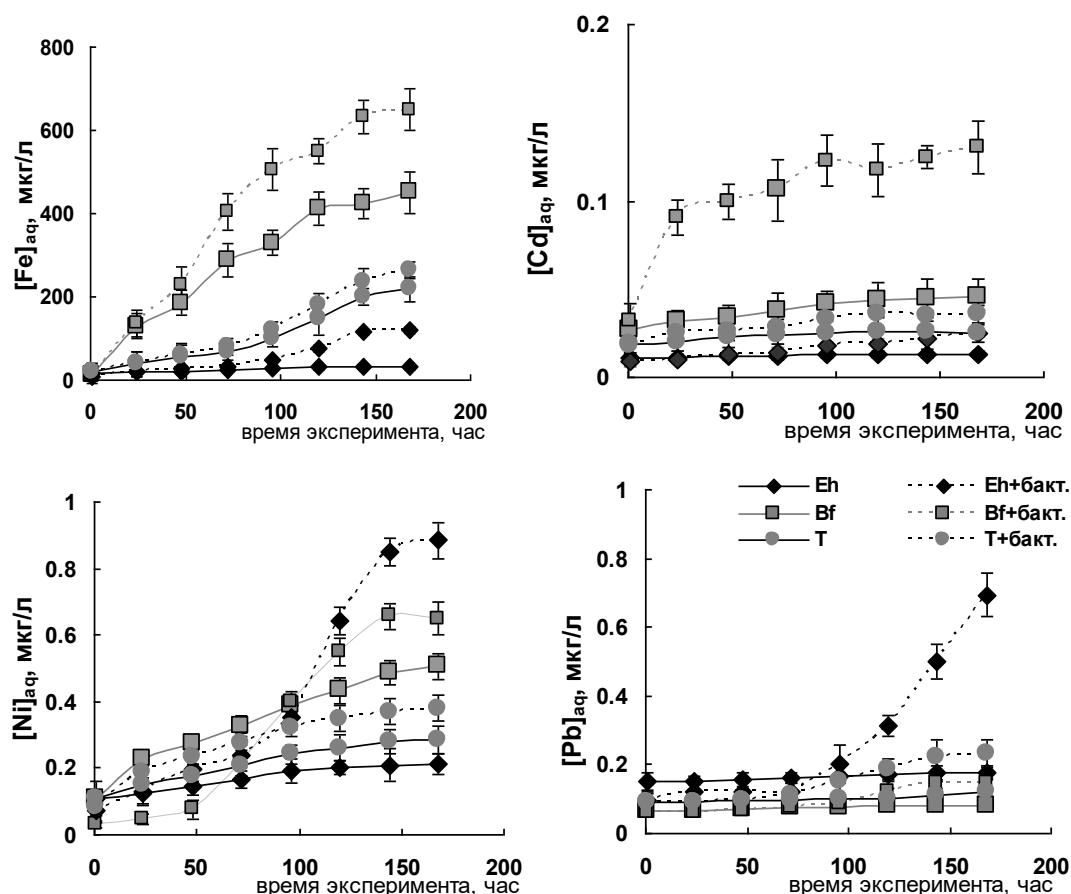


Рис. 2. Изменения содержания металлов во время экспериментов.

В начале экспериментов для многих элементов наблюдалось снижение их содержаний в растворе при добавлении бактерий относительно абиотических систем (Рис. 2), что, скорее всего, связано с сорбцией металлов на клеточных стенках бактерий и внутриклеточным поглощением элементов.

Повышение выщелачивания элементов из почвенной матрицы в присутствии бактерий по сравнению с абиотическими системами может быть связано как с изменением pH раствора, так и с

биodeградации комплексов металлов с органическими веществами, что может привести к увеличению их концентраций в растворе.

Несмотря на снижение pH в присутствии живых бактерий, которое увеличивает растворимость Al, концентрации его в растворе в ходе всего эксперимента были схожи с содержаниями в абиотических системах. Таким образом, влияние изменения pH на скорость выщелачивания металлов из почвы в условиях наших экспериментов не является основным. Значительное влияние *P. aureofaciens* на мобилизацию Fe может быть связано с метаболизмом этих бактерий. Наиболее вероятным механизмом этой мобилизации является комплексообразование Fe^{3+} сидерофорами, хорошо известное для мобилизации железа в водный раствор из его оксидов (Крамер, 2004).

В системах без бактерий в ходе эксперимента содержание Cu увеличивается в 2,5-3 раза для различных горизонтов. Выявлена корреляция между содержаниями Cu и концентрациями РОУ в растворе. Отсутствие влияния бактерий на поведение Cu может быть связано с тем, что комплексы меди с органическим веществом достаточно прочные и не подвергаются биологической деструкции в условиях наших экспериментов. В отличие от этого, можно предположить, что для Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Fe^{3+} прочность комплексов с органическими лигандами является оптимальным для извлечения металлов из почвенной матрицы в процессе биологического разложения органических веществ.

Концентрации рассмотренных элементов (Fe, Ni, Cd, Pb, Cu и Al) в растворе в конце экспериментов с живыми бактериями были сопоставимы с известными содержаниями для почвенных растворов подзолов (Пономарева и Сотникова, 1972; KellerandDomergue, 1996; Riiseetal., 2000).

Проведенные эксперименты показывают, что водорастворимые органические вещества разрушаются в почве наиболее интенсивно в первые четыре дня. Это так же влияет на изменение форм металлов. Поэтому для изучения химического состава и форм элементов в почвах лучше использовать только свежие образцы.

Полученные в ходе экспериментов с клетками бактерий результаты могут объясняться комбинацией нескольких одновременных процессов, которые происходят в системе «почва – бактерии» и приводят к изменениям в формах элементов: снижение pH раствора; биodeградация РОВ и органо-минеральных соединений; сорбция на поверхности клеток и биологическое поглощение; и присутствие в растворе экзометаболитов, продуцированных бактериями, способных связывать металлы. Совокупное воздействие всех механизмов будет оказывать влияние на поведение металлов в почвенном растворе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №15-05-05000; №16-55-150002.

Литература

- Головацкая Е.А., Никонова Л.Г. Разложение растительных остатков в торфяных почвах олиготрофных болот. Вестник Томского государственного университета. Биология. 2013. № 3 (23). С. 137–151.
- Пономарева В.В., Сотникова Н.С. Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах,- Биогeoхимические процессы в подзолистых почвах. Изд-во «Наука», Ленинград, 1972. С.5-56.
- Alessi D.S., Fein J.B. Cadmium adsorption to mixtures of soil components: testing the component additivity approach. Chemical Geology, 2010.Vol. 270. P. 186–195.
- Fein J.B., Daughney C.J., Yee N., Davis T.A. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. Geochim Cosmochim Acta, 1997.Vol. 61(16). P. 3319–3328.
- Keller C., Domergue F.L. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a podzol. Geoderma, 1996.Vol. 71. P. 263–274.
- Kraemer S.M. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores. Aquatic Sciences, 2004.Vol. 66. P. 3–18.
- Ledin M. Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil systems. Earth-Science Reviews, 2000.Vol. 51. P. 1-31.
- Riise G., Van Hees P., Lundstrom U., Strand L.T. Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. Geoderma, 2000.Vol. 94. P. 237–247.
- Yue Zh.-B., Li Q., Li Ch., Chen T., Wang J. Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria. Bioresource Technology, 2015. Vol. 194.P. 399–402.

УДК 621.039.736

ПЕРЕРАБОТКА СТЕКОЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ В УСТОЙЧИВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ. Колпакова Т.Г., Котельников А.Р., Сук Н.И.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (lancerchg@gmail.com, kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)

PROCESSING OF BOROSILICATE GLASS WASTEFORMS INTO STABLE MINERAL PHASES. Kolpakova T.G., Kotelnikov A.R., Suk N.I.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka. Moscow district (lancerchg@gmail.com, kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The purpose of our work was processing of borosilicate glasses, containing elements of radioactive waste, in a stable mineral matrix. We have proposed and experimentally verified 2 methods of processing a borosilicate glass wasteform: a method of salting and phase separation method. During the experiments, we synthesized minerals-concentrators of radioactive waste elements such as loparite, euxenite and Cs-containing silicate.

Keywords: *loparite, experiment, borosilicate system, crystallization*

Согласно принципу фазового и химического соответствия (ФХС) (Котельников и др, 1994) матрица с элементами ВАО должна быть стабильной в условиях земной коры, то есть находиться в состоянии термодинамического равновесия с окружающими ее породами. Однако современные стекольные матрицы не удовлетворяют этому условию, стекло нестабильно в условиях земной коры. Поэтому необходима переработка существующих стекол. Целью данной работы была разработка возможных способов переработки боросиликатных стекол. Нами были предложены и проверены 2 метода переработки боросиликатных стекольных матриц: метод высаливания и ликвационный метод. В качестве элементов-имитаторов радионуклидов (РН) в составе боросиликатного стекла были выбраны Sr, Cs, La и Ce, как наиболее значимые в составе радиоактивных отходов. Составы продуктов опытов определялись на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с Si(Li) полупроводниковым детектором INCA XSight с волновым спектрометром INCA Wave 500 ($I = 400 \text{ пА}$).

Метод высаливания заключается во введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества –высаливателя. Этим обусловлено увеличением термодинамической активности высаливаемого вещества при добавлении высаливателя, независимо от того, сопровождается или не сопровождается высаливание образованием новой фазы.

Мы применили этот метод в наших опытах. Здесь раствором служил боросиликатный расплав, а в качестве высаливателя использовался оксид алюминия, так как по литературным данным этот компонент приводит к увеличению восприимчивости стекла к девитрификации (Plodines and Wiley, 1979). Для лучшей кристаллизации титано-ниобатов (в частности, лопарита) в качестве реактивов использовались оксиды Ti и Nb и природный лопарит в качестве затравки. В работе (Сук и др., 2008, 2013) экспериментально исследовано образование лопарита в сложных силикатно-солевых системах. Исходя из этих работ, и были выбраны следующие параметры опытов: 2 кбар и 1100°C . Опыты проводили в сухих условиях и в присутствии воды.

В опытах (№6858 - 6860) были получены 3 фазы: ниобиевый рутил, эвксенит и стекло (Рис. 1). Отношение Ti/Nb в рутиле меняется от 1.13-5.62. Состав рутила отвечает формуле: $(\text{Ti}_{(0.73-0.9)}, \text{Nb}_{(0.13-0.8)})_{(0.86-0.98)}\text{O}_2$. Его количество составляет 15% от объема образца. Размер

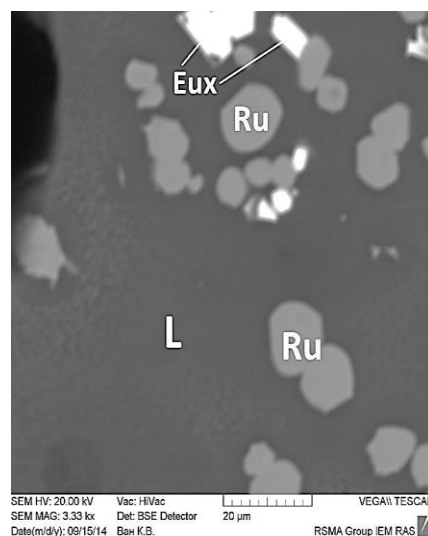


Рис. 1. Продукты опыта № 6860. Ru – ниобиевый рутил, Eux – эвксенит, L – стекло. Фотография сделана в отраженных электронах

кристаллов рутила не превосходит 10 мкм. Эвксенит отвечает формуле $(\text{Ca}_{0.18}\text{La}_{0.14}\text{Ce}_{0.64})_{0.96}(\text{Ti}_{0.81}\text{Nb}_{1.18})_{1.99}\text{O}_6$. Его количество составляет 2% от объема образца. Замещение элементов в изоморфном ряду эвксенит (YNbTiO_6) – ферсмит (CaNb_2O_6) происходит по схеме: $\text{Y}^{3+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$. Таким образом, если полученное нами соединение является эвксенитом, то его формульный состав должен отвечать этой схеме изоморфизма. Как видно из графика (Рис. 2), экспериментальные данные хорошо соответствуют указанному типу изоморфизма. Анализ стекол показал значимые концентрации элементов-имитаторов РН (таблица 1), таких как Sr и Cs.

Таким образом, показано, что с помощью метода высаливания можно добиться кристаллизации расплава, используя в качестве высаливателя оксид алюминия.

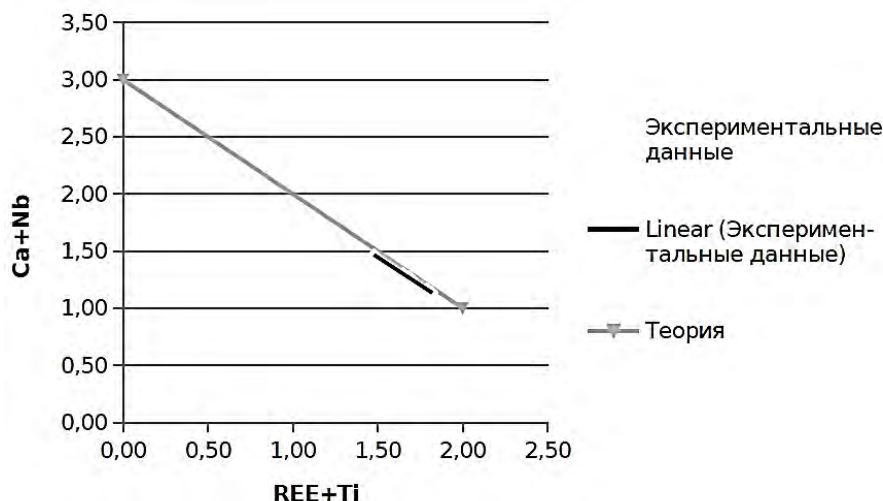


Рис. 2. График зависимости изменения состава твердого раствора теоретического и экспериментально полученного эвксенита.

Таблица 1. Содержания элементов-имитаторов РН в стеклах, полученных в опытах № 6858 – 6860 (мас.%)

Опыт	La_2O_3	Ce_2O_3	SrO	Cs_2O
6858	0.16	0.24	1.20	1.54
6859	0.31	0.79	0.96	1.33
6860	2.18	0.60	1.25	1.02

Ликвационный метод разделения элементов заключается в том, что в результате ликвации образуется расплав, обеднённый кремнезёмом (Галахов и др., 1968; Алексева и Галахов, 1976), и обогащённый компонентами лопарита. В производственных рекомендациях по плавлению боросиликатных стекол (Plodines and Wiley, 1979) указано, что добавление алюминия приводит к увеличению вероятности гетерогенности стекла. Поэтому для достижения области ликвации в наших опытах добавлялся Al_2O_3 , и снижалась температура. Опыты проводили при атмосферном давлении. Вначале ампулы нагревали до 1300°C для плавления шихты и гомогенизации расплава, а затем снижали температуру до 850° для достижения области ликвации.

В результате экспериментов (№ 6897, 6934) было получено 3 фазы: два несмешивающихся расплава и лопарит (Рис.3,4). Один расплав обогащён бором и компонентами лопарита (Ti, Nb, REE, Sr, Ca, Na), второй имеет алюмосиликатный состав и обогащён Mg. Содержания элементов-имитаторов РН в 5 раз меньше, чем в первых опытах (таблица 2). Однако по-прежнему цезий обогащал расплав. Лопарит в этих опытах является единственной кристаллической фазой и его средний состав отвечает формуле $(\text{Na}_{1,19}\text{Ca}_{0,41}\text{Sr}_{0,12}\text{Ce}_{0,2}\text{La}_{0,07})_2(\text{Ti}_{1,22}\text{Nb}_{0,72})_{1,94}\text{O}_6$.

В остаточном боросиликатном расплаве присутствуют такие элементы, как Na, Al и Si в значимых количествах. Мы предположили, что при более низких температурах (600°C), цезий сформирует собственную фазу. Для проверки этого, был проведен эксперимент (№6974), который отличается от предыдущих только режимом охлаждения. С 850°C до 600°C ампулы ступенчато охлаждались с шагом в 25°C через каждые 30 мин.

В результате эксперимента было получено 5 фаз (Рис.5). Как и в предыдущих опытах, наблюдалась ликвация. Распределение элементов между расплавами аналогично наблюдаемому в предыдущих опытах. Среди кристаллических фаз здесь, кроме лопарита, синтезировались титанат

натрия и цезиевый нефелин. Содержания элементов – имитаторов РН в стеклах ниже предела обнаружения (таблица 3). Предположительно цезиевый силикат является боросодержащим нефелином, состав которого отвечает формуле $(\text{Na}_{0,58}\text{Cs}_{0,08})_{0,66}(\text{B}_{1,34}\text{Si}_{0,45}\text{Al}_{0,31})_{2,1}\text{O}_4$.

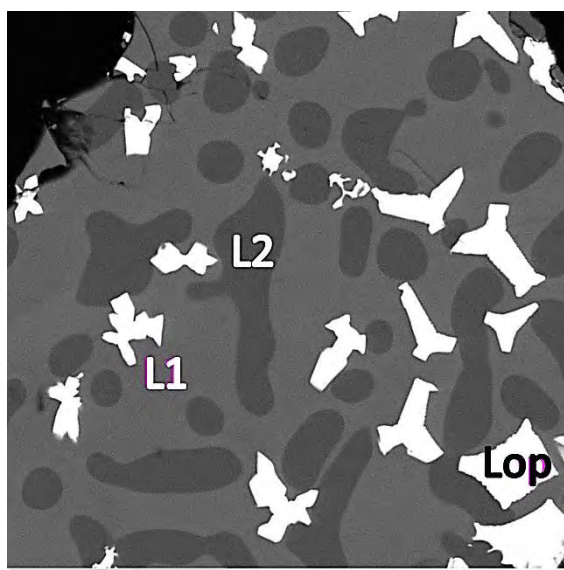


Рис. 3. Продукты опыта № 6934. Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов. Фотография сделана в отраженных электронах

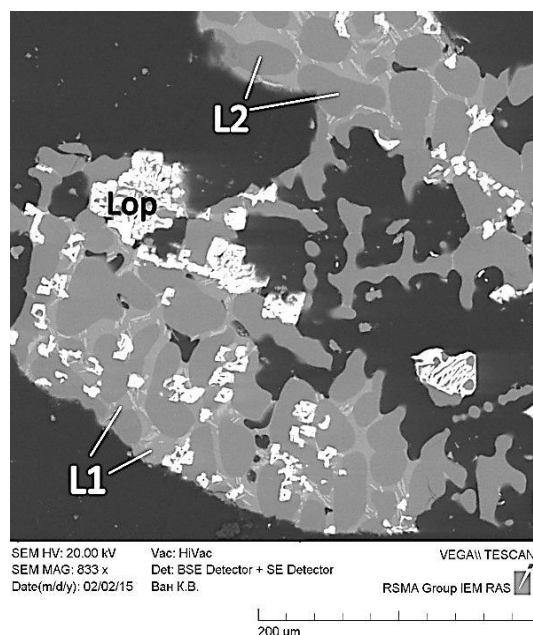


Рис. 4. Продукты опыта № 6897. Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов. Фотография сделана в отраженных электронах

Таблица 2. Средние составы стекол из опытов №6897 и 6934, мас. %

Опыт	Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SrO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Cs ₂ O	Total
№6897	L2	29.51	0.93	32.10	0.00	1.36	0.08	26.82	8.63	0.45	0.00	0.07	0.06	100
№6897	L1	16.59	17.61	8.61	5.41	0.22	0.17	30.27	18.20	0.51	0.38	0.35	1.70	100
№6934	L2	37.82	0.71	28.47	0.04	2.98	0.03	28.10	0.00	1.46	0.20	0.18	0.00	100
№6934	L1	28.32	16.04	12.50	2.52	0.48	0.27	33.82	4.44	0.88	0.21	0.24	0.28	100

Таблица 3. Средние составы стекол из опыта № 6974, мас %.

Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	SrO	Cs ₂ O	Total
L2	7.02	55.08	1.35	0.13	0.20	22.27	0.03	0.87	0.21	0.32	0.21	0.05	87.75
L1	35.10	0.70	25.66	0.07	1.83	26.12	0.06	0.09	0.20	0.15	0.34	0.08	90.39

Выводы

Проверено два метода возможной переработки боросиликатного стекла. Доказано, что метод высаливания и ликвационный метод разделения элементов являются эффективными методами, приводящими к кристаллизации минералов, устойчивых в природных процессах. В результате ликвации образовывался боросиликатный расплав, обедненный SiO₂, из которого кристаллизовались лопарит, титанат натрия и цезиевый силикат.

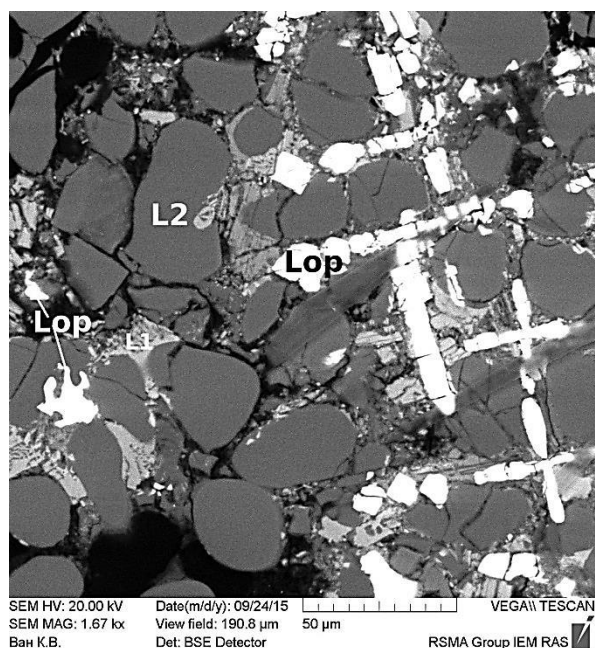


Рис. 5. Продукты опыта № 6974. Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов. Фотография сделана в отраженных электронах

Литература

- Алексеева О. С., Галахов Ф. Я. «Область метастабильной ликвации в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ». Физика и химия стекла, том 2, выпуск 5, 1976.
- Галахов Ф. Я., Алексеева О. С. Неорг. материалы, 4, 2161, 1968.
- Котельников А.Р, Зырянов В.Н, Эпельбаум М.Б. «Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры» // Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов. Миас, 1994, в. 18, сс 83-103.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах. Докл. АН. 2008. Т. 419, № 4, с. 543-546.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А. Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным). Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 569-588.
- Plodinec, M.J. and J.R. Wiley. 1979. Viscosity and Electrical Conductivity of Glass Melts as a Function of Waste Composition. Ceramics in Nuclear Waste Management. Cincinnati, CONF-790420. T.D. Chikalla and J.E. Mendel, eds. Technical Information Center: 210-212.

УДК 550.4.02:550:46

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БИОТЫ ИЗ ГИДРОТЕРМ КАЛЬДЕРЫ ВУЛКАНА УЗОН НА КАМЧАТКЕ. СВЯЗЬ С НАФТИДАМИ. Коноплева И.В., Севастьянов В.С., Кузнецова О.В., Власова Л.Н., Галимов Э.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (konopleva@geokhi.ru)

INVESTIGATION OF BIOTA'S ORGANIC MATTER CATAGENETIC TRANSFORMATION FROM VOLCANO'S UZONE HYDROTHERM CALDER ON KAMCHATKA. RELATIONSHIP WITH NAFTIDS. Konopleva I.V., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V., Vlasova L.N., Galimov E.M. V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (konopleva@geokhi.ru)

Abstract. The composition of biomarkers for oil in the Uzon volcano caldera (Kamchatka) was studied. An experiment on the thermohydrolysis of biota, which is considered as a source of oil, was performed. Biota was sampled in the thermal small lake of the caldera. The determined composition of naphthide biomarkers from the Uzon caldera is typical for oils formed from a biological material, mainly of bacterial origin. Similarities in the composition and distribution of naphthide biomarkers (steranes and gopans) in the Uzon caldera, biota, and the biota's thermohydrolysis products have been found. This coincidence proves that the Uzon caldera's hydrocarbons are mainly a product of hydrothermal processing of plant detritus and biomass of microorganisms that live in the sphere of the thermal water cycle.

Keywords: Uzon caldera, Kamchatka, oil, biota thermohydrolysis, biomarker analysis

В зоне вулканической активности Камчатки, в районе гидротерм кальдеры влк. Узон обнаружены источники молодой нефти. Узонская нефть образовалась по одним оценкам около 1000 лет назад, по другим - ее возраст не превышает 50 лет. Биомассу микроорганизмов и остатков растений в районе кальдеры, рассматривают в качестве источника органического вещества гидротермальных нафтидов.

С целью выявления природы органического вещества, из которого формируются углеводороды нефти из кальдеры влк. Узон, проведено исследование по выявлению генетической связи узонских нефтепроявлений с органическим веществом биоты, обитающей в гидротермальных озерах кальдеры, на основе анализа биомаркеров.

Объекты и методы исследования

На территории кальдеры, в пределах Центрального гидротермального поля были отобраны нефтяные пленки с поверхности воды, заполнявшей свежие закопущки. На этом же гидротермальном поле была отобрана живая биота, обитающая в термальных озерах. Образец представлял собой смесь органического и минерального вещества. Биота была декарбонатизирована, промыта и высушена. Был осуществлен модельный эксперимент по катагенетическому преобразованию биоты: термогидролиз в платиновой ампуле при 300°C в течение 24 час.

Образцы нефти, биоты и биоты после термогидролиза (биота1) были подвергнуты фракционированию путем последовательного элюирования из хроматографической колонки растворителями увеличивающейся полярности. Анализ биомаркеров проводили по данным хромато-масс-спектрометрического анализа гексановых фракций, который был выполнен на газовом хроматографе ThermoFisherScientificTrace GC, соединенном с ионной ловушкой Polaris Q. В работе использовали составную капиллярную колонку длиной 60 м (30 м TR-MS и 30 м TR-5MS), внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель-гелий. Температурная программа: начало - 80°C, нагрев до 200°C со скоростью 4°C/мин, далее нагрев до 300°C со скоростью 3°C/мин и выдержкой при этой температуре 40 мин. Параметры работы масс-спектрометра: ионизирующее напряжение 70 эВ, температура ионного источника 250°C, интерфейса 300°C. Биомаркеры идентифицировались по характерным осколочным ионам при m/z 191, 217, 218.

Результаты

Состав и строение биомаркеров позволяет определить происхождение нефти, а также оценить уровень преобразования исходного органического вещества (ОВ) и степень зрелости, т.е. максимальные температуры, в которых находилась нефть в период образования. Узонская нефть богата стеранами с биологической конфигурацией ($\alpha\alpha\alpha R$), их доля составляет от 50 до 60% от суммы изомеров. Среди стеранов преобладают этилхолестан (C_{29}) и метилхолестан (C_{28}). Терпаны представлены, главным образом, гопанами ($\Gamma_{27}-\Gamma_{35}$), трициклические терпаны практически отсутствуют. В стеранах в процессе катагенеза происходят изомеризационные превращения, в ходе которых биомолекула стерана с $C_{20}R$ конфигурацией превращается в более стабильную геомолекулу с $C_{20}S$, а регулярные α стераны переходят в более устойчивую форму изостеранов $\beta\beta$. Степень катагенетического преобразования ОВ и сгенерированных этим ОВ нефти характеризуется параметрами, основанными на соотношениях биомолекул и новообразованных изомеров-геостеранов: $k_1 C_{29} = \alpha\alpha 20S / (\alpha\alpha S + \alpha\alpha R)$; $k_2 C_{29} = \beta\beta (20S + 20R) / \beta\beta (S + R) + \alpha\alpha (S + R)$. Значение $k_1 C_{29}$ увеличивается от 0 в незрелом ОВ до 0,2-0,25 в слабопреобразованном и достигает на средних стадиях катагенеза равновесных значений 0,50-0,55. Параметр $k_2 C_{29}$ растет от 0 до равновесных значений 0,67-0,71.

На диаграмме распределения образцов биоты и узонской нефти в координатах коэффициентов зрелости (Рис. 1) видно, что степень катагенетической преобразованности растет в ряду: биота < U_{z1} < биота 1 < U_{z2} . При этом значения этих параметров значительно ниже термодинамически равновесных, т.е. узонские нефтепроявления характеризуются слабой степенью катагенетической преобразованности. Причина вариабельности степени зрелости образцов нефти U_{z1} и U_{z2} возможно объясняется неравномерностью прогрева в зоне образования нефти.

Параметры биомаркеров изученных нафтидов, биоты и продуктов термогидролиза приведены в таблице 1.

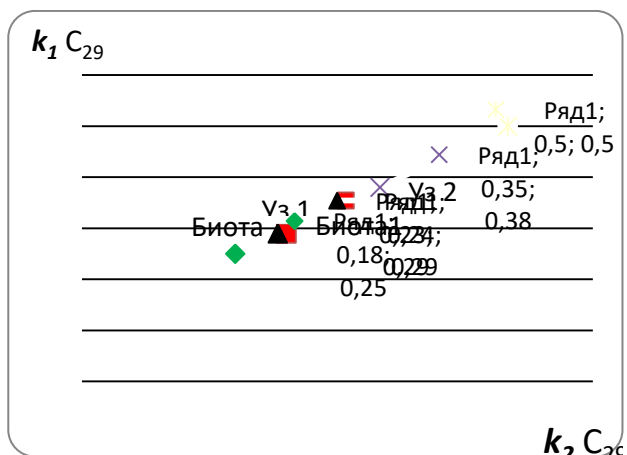


Рис. 1. Распределение образцов биоты и нефти по соотношению коэффициентов зрелости.

Таблица 1. Геохимическая характеристика нефтепроявлений и образцов биоты из кальдеры Узон.

№	Образец	Стераны			Гопаны			
		$C_{27}:C_{28}:C_{29}$ ($\alpha\alpha\alpha$)	$k_1 C_{29}$	$k_2 C_{29}$	$S/(S+R) \Gamma_{31}-\Gamma_{35}$	Ts/Tm	$\Gamma_{30}/\Sigma \Gamma_{31-35}$	Гопаны/ Стераны
1	Биота	11:30:59	0,18	0,25	0,47	-	0,70	2,9
2	Биота 1	12:32:56	0,24	0,29	0,48	-	0,31	3,6
3	U_{z1}	10:43:47	0,23	0,29	0,50	0,16	0,98	0,9
4	U_{z2}	16:40:44	0,35	0,38	0,58	0,11	1,99	1,1

Закключение о происхождении нефти можно сделать по результатам изучения стеранов состава $C_{27}-C_{29}$ (таблица 1). Преобладание этилхолестана (C_{29}) и высокое содержание метилхолестана (C_{28}) указывает на значительный вклад наземной и озерной растительности в формирование исходного ОВ, что говорит о континентальном происхождении узонской нефти. В органическом веществе биоты превалирует содержание этилхолестана (C_{29}). Подобное распределение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 8:35:57$ в образце узонской нефти наблюдали в работе Фурсенко с соавторами. Различия в распределении стеранов могут быть связаны с вариабельностью сапропелевой и гумусовой составляющей исходного ОВ.

Соотношение биогопанов и нефтяных структур также используется для определения степени катагенетической преобразованности нефти. Атом C_{22} в углеводородах ряда C_{31} и выше - хирален и легко подвержен эпимеризации, поэтому нефтяные гопаны имеют 22R и 22S-эпимеры, а для биогопанов, характерна только R-конфигурация. С ростом катагенетической превращенности

ОВ в гопанах увеличивается количество S-эпимеров по отношению к R. По суммарному показателю $S/(S+R)$ для гомогопанов Γ_{31} - Γ_{35} наблюдается рост степени катагенетической преобразованности в ряду биота < биота1 < У31 < У32 (таблица 1).

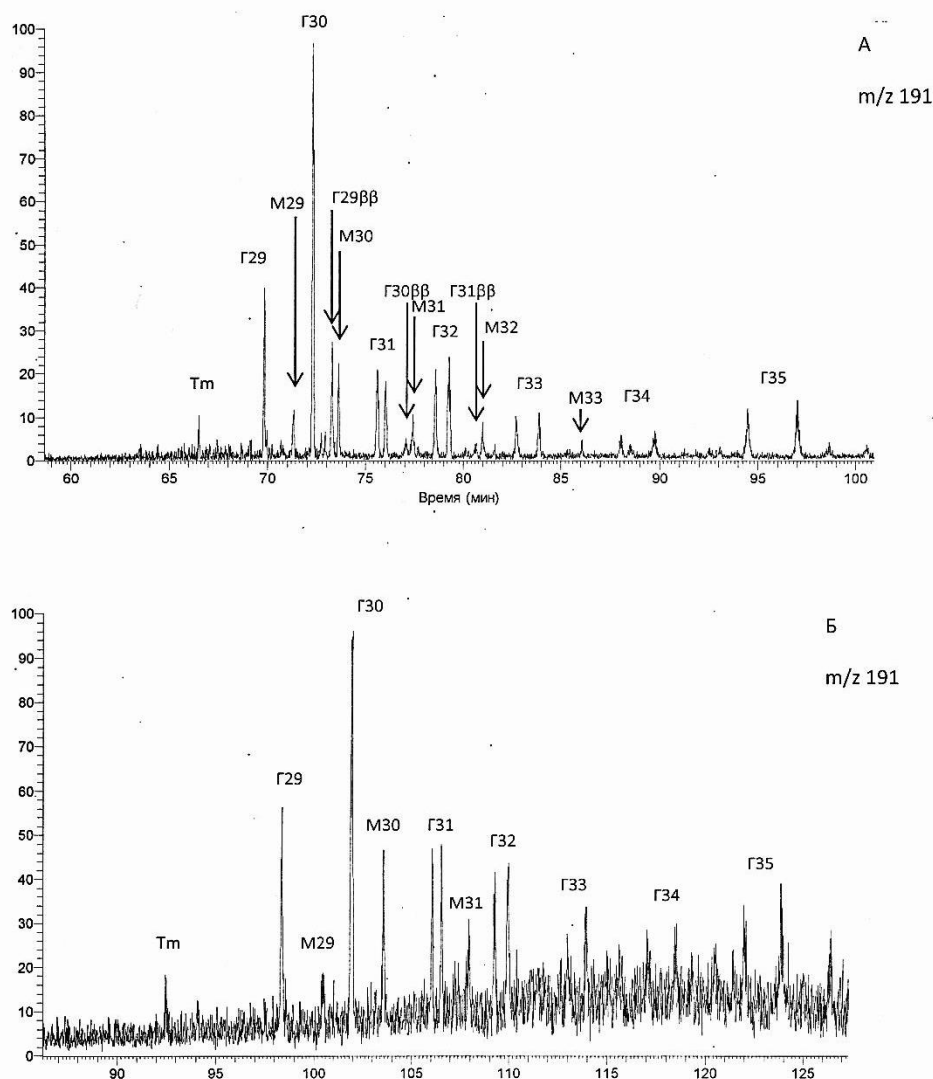


Рис. 2 Масс-фрагментограммы терпанов в насыщенной фракции биоты (А) и биоты после термогидролиза (Б).

Сравнивая масс-хроматограммы образцов биоты и биоты1 (Рис.2), можно отметить сходство в распределении углеводородов: отсутствие тритерпанов, относительно высокие концентрации гомогопанов и гомогопана Γ_{35} . Различие заключается в том, что в биоте в значительной концентрации присутствуют биогопаны, в то время как в биоте1 (после термогидролиза) углеводороды с такой структурой отмечаются только на уровне следов. Отсутствуют биогопаны и в нефтяных образцах.

Отношение трисноргопанов $Ts/Tm < 0,2$, что указывает на низкий уровень катагенетической превращенности. ОВ. Считается, что Tm - биологически образованная структура, а Ts образовался из Tm посредством термальных и диагенетических процессов. В образцах биоты Ts отсутствует.

Процессы термолиза органического вещества, являющегося составной частью клеток всех организмов, играют ведущую роль в образовании нефти. В результате термогидролиза, проведенного в лабораторных условиях, органическое вещество биоты с большой долей бактериальной составляющей, претерпело преобразование аналогичное природному катагенезу: трансформацию биогопанов в нефтяные гопаны, биостеранов - в геостераны.

Выводы

В результате проведенных исследований выявлено сходство в составе и распределении биомаркеров, что является аргументом в пользу гипотезы о генетической связи узонской нефти с органическим веществом биоты, обитающей в термальных водах кальдеры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 14-17-00792.

Литература

- Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. Самая молодая нефть Земли. Докл. РАН, 2011, т.438, №3, с. 345-347.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. Геохимия, 2015, №12, с. 1059-1069.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. Кальдера вулкана Узон – уникальная природная лаборатория современного нефтидогенеза. Геология и геофизика, 2011, т. 52, №8, с. 986-990.
- Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. Геохимия нефтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса. Геологияи геофизика, 2014, т. 55, №5-6, с. 918-930.
- Simoneit B.R., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. Appl. Geochem., 2009, v.24, p. 303-309.

УДК 621.039.736

МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ. Котельников А.Р.¹, Ковальский А.М.¹, Тихомирова В.И.¹, Ахмеджанова Г.М.¹, Сук Н.И.¹, Бычков А.М.², Колпакова Т.Г.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)

MINERAL MATRIX MATERIALS FOR FIXATION OF RADIONUCLIDES. Kotelnikov A.R.¹, Kovalsky A.M.¹, Tikhomirova V.I.¹, Akhmedzhanova G.M.¹, Suk N.I.¹, Bychkov A.M.², Kolkpaka T.G.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)

Abstract. For immobilization of radwaste elements in the Earth crust we for the first time enunciate the principle of phase and chemical accordance in the system matrix – enclosing rock. This principle allows producing motivated synthesis of specific mineral matrixes. Mineral matrixes for immobilization of alkaline, alkaline-earth and rare earth elements – radionuclides were experimental synthesized. Besides that the methods of fixation and separation of noble metals (radwaste components) and halogenides (Br and I) were developed and tested. The problem of processing of glass matrixes (borosilicate and aluminophosphate glasses) to the stable crystalline mineral materials is considered. Methods of radwaste elements fixation from glasses to mineral solid solutions have been developed.

Keywords: experiment, radioactive waste, mineral matrix, borosilicate and aluminophosphate glasses

За более чем полувековой период эксплуатации ядерных реакторов к настоящему времени накоплены большие количества радиоактивных отходов (РАО). Существующие методы иммобилизации радионуклидов в стекла не удовлетворяют требованиям безопасного хранения матричных материалов поскольку стекла являются метастабильными фазами.

В нашей работе рассматриваются две основные проблемы иммобилизации РАО:

1. синтез минеральных матричных материалов для фиксации радионуклидов (на основе твердых растворов пороодообразующих и акцессорных минералов);
2. переработка стекольных матриц в устойчивые минеральные матрицы.

Решение первой задачи предусматривает создание матричных материалов, устойчивых в условиях длительного хранения в породах земной коры. Для разработки минеральных матриц нами впервые сформулирован принцип фазового и химического соответствия в системе матрица – вмещающая порода, позволяющий проводить целенаправленный синтез определенных минеральных матриц.

Были разработаны следующие требования к матричным материалам:

1. способность связывать и удерживать в виде твердых растворов возможно большее число радионуклидов и продуктов их распада в течении длительного (по геологическим масштабам времени);
2. быть устойчивым материалом по отношению к процессам физико-химического выветривания в условиях захоронения (длительного хранения);
3. обладать комплексом физико-механических свойств, которые необходимо иметь любому матричному материалу: механической прочностью, высокой теплопроводностью, малыми коэффициентами теплового расширения, устойчивостью к радиационным повреждениям;
4. технологическая схема их производства должна быть максимально простой;
5. матричный материал должен по своим качествам удовлетворять концепции фазового и химического соответствия в системе: матрица – раствор – вмещающая порода.

В нашей работе мы решили применить метод так называемого «мокрого» процесса, позволяющий проводить управляемую фиксацию радионуклидов на минеральных сорбентах при нормальных условиях, позволяющий резко снизить РТ-параметры синтеза матричных материалов. Общая схема процесса может быть представлена следующим образом: **водный раствор элементов РАО → сепарация РАО на группы элементов → сорбция из водных растворов, реакции осаждения, реакции замещения → фазовая трансформация → минеральная матрица для размещения в породах Земной коры.**

Нами предложены оригинальные методы синтеза минеральных матричных материалов на основе реакций сорбции, метасоматических реакций замещения и реакций осаждения из водных растворов, протекающих при комнатной температуре и давлении. Последующая фазовая трансформация превращает данные материалы в высокоустойчивые минеральные матричные материалы, геохимически совместимые с горными породами предполагаемых полигонов размещения и захоронения матриц с радионуклидами. Состав радиоактивных отходов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав радиоактивных отходов (после 5-летней выдержки в бассейнах – отстойниках)

Z ¹⁾	Элемент	мас.% ²⁾	Z	Элемент	мас.%	Z	Элемент	мас.%
11	Na	19.94	32	Ge	0.00091	50	Sn	0.05
12	Mg	0.56	33	As	0.00037	51	Sb	0.03
13	Al	4.54	34	Se	0.13	52	Te	0.07
14	Si	0.84	35	Br	0.06	53	I	0.29
15	P	0.01	37	Rb	1.29	55	Cs	7.10
19	K	6.74	38	Sr	1.75	56	Ba	2.66
20	Ca	0.85	39	Y	2.02	57	La	1.46
24	Cr	0.09	40	Zr	9.70	58	Ce	6.64
25	Mn	1.12	41	Nb	0.02	59	Pr	2.03
26	Fe	4.47	42	Mo	6.17	60	Nd	7.10
28	Ni	0.83	43	Tc	1.63	62	Sm	1.28
	Сумма	39.99	44	Ru	3.77	63	Eu	0.38
			45	Rh	1.00	64	Gd	0.06
			46	Pd	1.29	65	Tb	0.003
			47	Ag	0.03	66	Dy	0.00009
			48	Cd	0.03		Сумма	58.52
			49	In	0.03			
						92	U	0.66
						93	Np	0.02
						94	Pu	0.03
						95	Am	0.57
						96	Cm	0.02
							Сумма	1.30

1) Z – номер элемента, элементы Z= 11÷28 - конструкционные и технологические; Z= 32÷66 – осколочные; Z= 92÷96 актиниды. 2) содержания элементов в пересчете на сухой остаток.

Наиболее опасными группами радионуклидов являются: (1)щелочные и щелочноземельные элементы (Rb, Cs, Sr, Ba); (2)редкоземельные и трансурановые (La...Dy; U...Am)элементы; (3)галогениды (Br, I); (4) благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Ag).

Экспериментально синтезированы минеральные матрицы для иммобилизации щелочных, щелочноземельныхи редкоземельных элементов – радионуклидов. Кроме того, разработаны и опробованы методики фиксации и выделения благородных металлов (компонентов РАО) и галогенидов (брома и йода). Проведенные испытания показали высокую стойкость синтезированных материалов к гидролитическому выщелачиванию.

Рассмотрены вопросы переработки стекольных матриц (боросиликатных и алюмофосфатных стекол) в устойчивые кристаллические минеральные материалы.

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.

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами (Рис. 1). При этом происходило разделение элементов между фазами. Из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Се обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле (рис. 2). В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло – SiO₂ редкоземельные элементы концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах (Рис. 3).

Экспериментально разработаны способы фиксации элементов РАО из стекол в твердые растворы минералов.Нами были предложены и проверены 2 метода переработки боросиликатных стекольных матриц: метод высаливания и ликвационный метод.

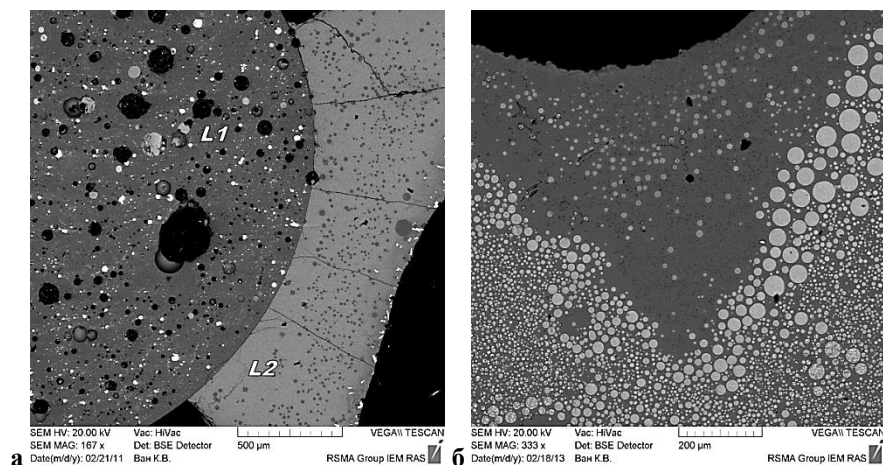


Рис. 1. Жидкостная несмешиваемость между боросиликатным и фосфатным (а) расплавами (L1 – боросиликатный расплав, L2 – фосфатный расплав) при $T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар и между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами (б) при $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1.5$ кбар.

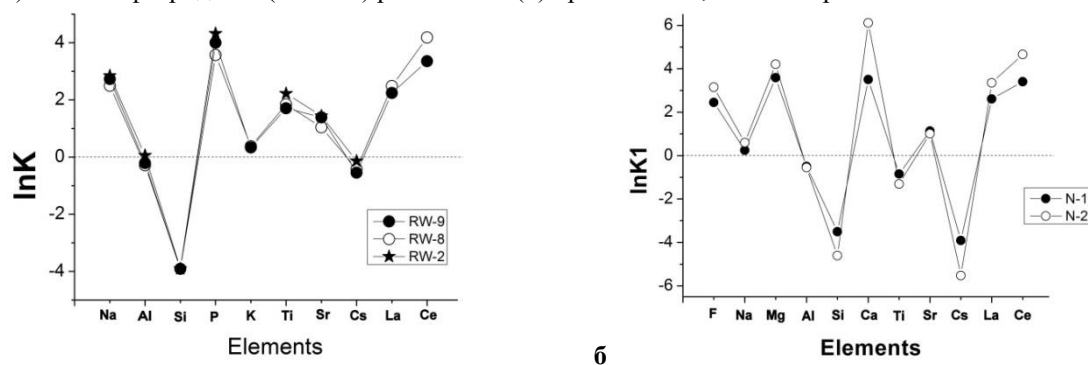


Рис. 2. Коэффициенты разделения $K=C_{L2}/C_{L1}$ элементов ($\ln K$) между боросиликатным стеклом (L1) и фосфатной фазой (L2) в сухой системе (а) и коэффициенты разделения элементов между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой ($\ln K1$) в сухой (N-1) и водосодержащей системах (N-2) (б).

Показано, что с помощью **метода высаливания** можно добиться кристаллизации расплава (с образованием ниобиевого рутила и эксенита), используя в качестве высаливателя оксид алюминия (Рис. 4).

Ликвационный метод разделения элементов заключался в том, что в результате ликвации образовывался боросиликатный расплав, обедненный SiO_2 , из которого кристаллизовались лопарит, титанат натрия и цезиевый силикат (Рис. 5).

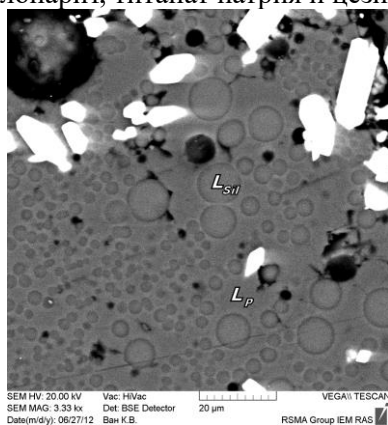


Рис. 3. Образование кристаллов монацита в системе алюмофосфатное стекло – SiO_2 при 1200°C , $P=2$ кбар в «сухих» условиях. L_p – фосфатный расплав, L_{Sil} – силикатный расплав.

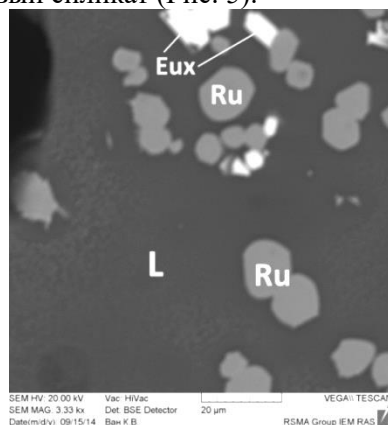


Рис. 4. Продукты опыта, полученные с помощью метода высаливания при 2 кбар и 1100°C . Ru – ниобиевый рутил, Eux – эксенит, L – стекло. Фотография сделана в отраженных электронах.

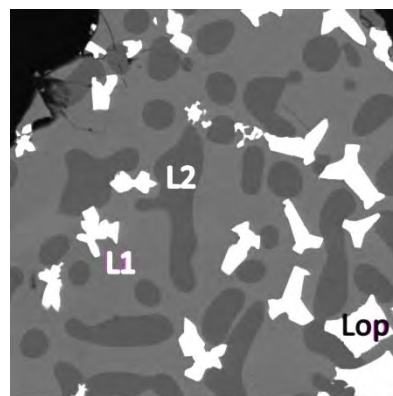


Рис. 5. Продукты опыта, полученные с помощью ликвационного метода ($1300^{\circ}\text{C} \rightarrow 850^{\circ}\text{C}$). Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов. Фотография сделана в отраженных электронах.

УДК 621.039.73

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА С ИМИТАТОРАМИ ВАО В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНИЛИЩА. Мартынов К.В.¹, Захарова Е.В.¹, Некрасов А.Н.², Котельников А.Р.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (mark0s@mail.ru)

LEACHING OF PHOSPHATIC GLASS CONTAINING HLRW SIMULATORS IN THE CONDITIONS OF DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY. Martynov K.V.¹, Zakharova E.V.¹, Nekrasov A.N.², Kotelnikov A.R.²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (mark0s@mail.ru)

Abstract. Tests of matrix materials for high level radioactive waste (HLRW) on leaching carry usually out in the water exchange mode modeling flowing conditions. In the conditions of deep repository, taking into account the choice of the site by hydrogeological criteria and creation of the isolating engineering barriers there are no bases to expect active water exchange within their area. Is more realistic to consider the water exchange mode in repository after its closing and an equilibration of hydrostatic pressure as stagnant, characterized by saturation of underground waters the dissolved components of the containing rocks, engineering barriers and matrix materials close to equilibrium and prevalence of diffusive transport of components in a liquid phase. Leaching of phosphatic glass at contact with artificial underground water was studied in stagnant conditions in the presence of bentonite as main barrier material, at temperatures of 25 and 120°C. It has been shown that leaching rates in these conditions were several times less than in "flowing" tests while salt loading of solution increased on one and a half-two orders. It can't but influence the sorption and diffusive processes defining migration of radionuclides.

Keywords: engineering barriers, underground waters, water exchange mode, bentonite, saturation conditions, leaching rate

Фосфатные стекла, соержащие высокоактивные отходы (ВАО) переработки отработанного топлива промышленных и энергетических ядерных реакторов, производящиеся на ФГУП «ПО «Маяк», предполагается разместить для окончательной изоляции в пункте глубинного захоронения (ПГЗРО), проектируемом на Енисейском участке Нижнеканского гранито-гнейсового массива [Laverovetal., 2016]. Участок для размещения ПГЗРО тщательно выбирался по гидрогеологическим, геохимическим и физическим характеристикам горных пород и массива в целом. Для обеспечения надежной изоляции радионуклидов в ПГЗРО будет создана система инженерных барьеров безопасности (ИББ), к которым относятся: матрица ВАО (фосфатное стекло), металлический контейнер, бентонитовый буфер, глиняные засыпки и цементобетонные заглушки. Основная роль в противодействии выносу радионуклидов за пределы ИББ отводится бентониту за счет минимизации фильтрационного транспорта и обеспечения сорбционной задержки радионуклидов при диффузионном механизме рассеяния. В такой обстановке нет оснований ожидать активного водообмена в ближней зоне в пределах ИББ. Более реалистично рассматривать режим в ПГЗРО после его закрытия и выравнивания гидростатического давления как застойный, характеризующийся близким к равновесному насыщением подземных вод компонентами вмещающих пород, инженерных барьеров и матричных материалов и преобладанием диффузионного транспорта компонентов в жидкой фазе. В то же время испытания матричных материалов для ВАО на выщелачивание обычно проводят в ненасыщенных растворах в режиме водообмена, моделирующем проточные условия [ГОСТ Р 52126-2003]. По этой методике было изучено выщелачивание модельного фосфатного стекла с имитаторами ВАО в зависимости от состава выщелачивающего раствора, определяемого типом барьерной глины [Мартынов и др., 2014], и температуры [Мартынов и др., 2015]. Полученные данные представляют интерес для сравнения устойчивости матричных материалов друг с другом или в разных физико-химических условиях, но не отражают их поведение в обстановке ПГЗРО. Поэтому были проведены новые эксперименты по взаимодействию фосфатного стекла с модельной подземной водой в застойных условиях (без смены выщелачивающего раствора) в присутствии бентонита, как основного барьерного материала, при температурах 25 и 120°C.

Материалами для экспериментов были: фосфатное стекло с имитаторами ВАО, хакасский природный бентонит и модельная подземная вода. Их характеристика, а также описание основных

методов исследования есть в приведенных выше работах. Образцы стекла были измельчены до размера зерен менее 0.25 мкм, а удельная поверхность измельченных образцов оценена в 200 см²/г. Все материалы загружались вместе в герметичные полипропиленовые пробирки (для температуры 25°C) или в тefлоновые вкладыши для автоклавов (для температуры 120°C) в соотношении стекло : бентонит : вода = 0.5 г : 1 г : 20 см³ (25°C) и 1 г : 1 г : 15 см³ (120°C) и выдерживались необходимое время при соответствующей температуре. После завершения опытов жидкую фазу отделяли фильтрованием, а твердые продукты сушили при температуре 95°C.

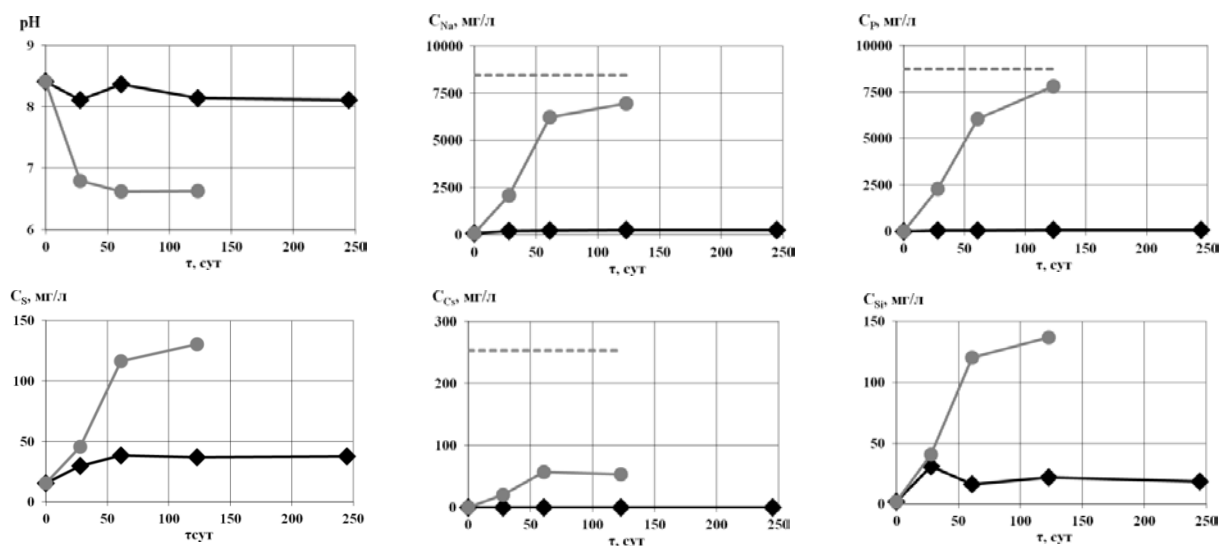


Рис. 1. Изменение pH и состава выщелатов после взаимодействия модельной подземной воды с природным бентонитом и фосфатным стеклом в застойном режиме при температурах 25 (ромбы) и 120°C (кружки). Пунктир – расчет концентраций Na, P и Cs по данным PCMA о содержаниях этих элементов в стекле, выщелоченном в течение 123 суток при температуре 120°C.

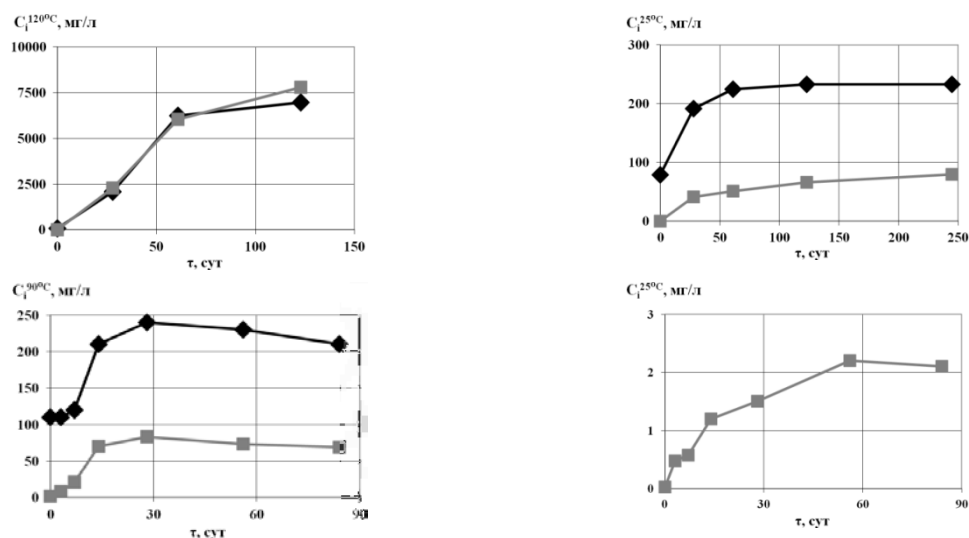


Рис. 2. Изменение содержания натрия (ромбы) и фосфора (квадраты) в выщелатах при разных температурах и режимах водообмена: сверху – застойный, внизу – проточный.

Некоторые характеристики выщелатов после опытов представлены на Рис. 1. Прежде всего, как и для проточного режима, обращает на себя внимание сильная температурная зависимость для pH и содержаний выщелоченных компонентов в выщелатах. Причем для pH наблюдалась температурная инверсия по сравнению с проточным режимом (здесь и далее для сравнения использованы результаты выщелачивания фосфатного стекла в проточном режиме [Мартынов и др., 2014, 2015]). Содержания в выщелатах Na, P, S и Cs определялись в основном выщелачиванием из стекла, Si – выщелачиванием из бентонита. Особенно высокими концентрациями в выщелатах отличались натрий и фосфор, что связано с макрокомпонентным Na-Al-P составом стекла.

Алюминий при инконгруэнтном растворении стекла переходил в малорастворимые твердые фазы (в основном варисцит – $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а натрий и фосфор преимущественно переходили в раствор в соответствии с высокими произведениями растворимости фосфатов натрия [Киргинцев и др., 1972]. В результате образовался концентрированный, особенно при повышенных температурах, натрий-фосфатный раствор. Сравнение концентраций натрия и фосфора в выщелатах при различных режимах водообмена показано на Рис. 2. При анализе этих данных нужно понимать, что если для застойного режима концентрации определяются кинетикой растворения стекла, то для проточного режима – еще и продолжительностью периодов выщелачивания, заканчивающихся обновлением выщелачивающего раствора, что имитирует проточные условия. Именно поэтому при прекращении увеличения продолжительности периодов выщелачивания, прекращался рост концентраций выщелоченных компонентов.

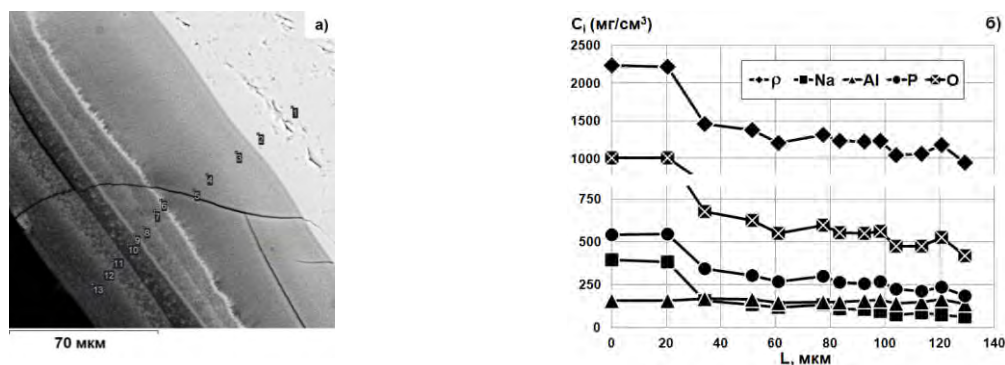


Рис. 3. СЭМ-изображение коррозионного слоя (а) и изменение объемных содержаний главных стеклообразующих элементов и плотности (ρ) вдоль профиля, перпендикулярного поверхности монолитного образца стекла (б), после его выщелачивания в проточном режиме водообмена.

При разных режимах проведения экспериментов изменялись структура и состав выщелоченного стекла, изучавшиеся методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В режиме периодической смены раствора, имитирующей проточные условия, при температуре 90°C в течение 84 суток на поверхности монолитного образца образовался коррозионный слой, состоявший из отдельных прослоев, соответствующих сменам раствора (Рис. 3а). Объемное содержание хорошо выщелачиваемых элементов (Na и P) в коррозионном слое по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и его плотность (ρ) были ниже, чем для неизмененного стекла (Рис. 3б). Однако объемное содержание инертного алюминия в коррозионном слое по сравнению со стеклом оставалось неизменным, что говорило об отсутствии усадки (уплотнения) или разуплотнения коррозионного слоя. В застойном режиме выщелачивания при температуре 120°C за 123 суток взаимодействия измельченного стекла с выщелачивающим раствором даже в центральных частях (ядрах) самых крупных обломков исходного стекла не сохранилось. Зональность, которая наблюдается в некоторых обломках (Рис. 4), связана с усадкой ядер (до 1.3 раз) и разуплотнением (до 0.6 раз) периферийных зон обломков. Эти изменения фиксировались по объемному содержанию алюминия. Однако с учетом усадки/разуплотнения объемные содержания элементов во всех зонах выщелоченных стекол были примерно равны и соответствовали составу коррозионного слоя при проточном выщелачивании.

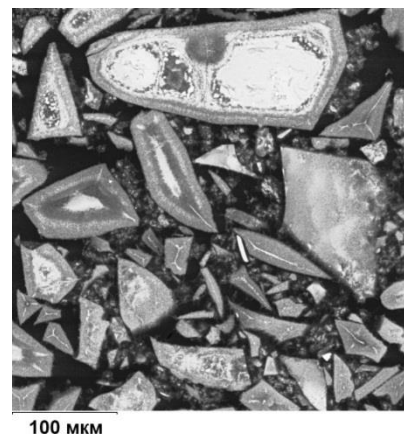


Рис. 4. СЭМ-изображение обломков стекла после выщелачивания измельченного образца в застойном режиме водообмена.

Знание состава выщелоченного стекла, определенного по результатам РСМА, позволило рассчитать количества элементов (Na, P и Cs), перешедших из стекла в раствор и их ожидаемые концентрации для максимально продолжительного (123 суток) эксперимента при температуре 120°C. Расчет для натрия и фосфора хорошо совпал с результатами анализа выщелата, но для цезия оказался сильно завышен (Рис. 1). Это объясняется сорбцией $\frac{3}{4}$ выщелоченного цезия на минералах бентонита, прежде всего – на монтмориллоните. Во-вторых, знание состава продуктов выщелачивания стекла необходимо для корректной оценки скоростей и глубин выщелачивания по количеству элементов, переходящих в выщелат [Мартынов и др., 2015]. Такая оценка по натрию и

фосфору согласно методу, описанному в цитируемой работе, была сделана для выщелачивания стекла в застойных условиях. На Рис. 5 ее результаты для температуры 120°C сравниваются с параметрами выщелачивания для проточного режима при 90°C. Результаты по цезию, также отраженные на Рис. 5, по причине его сильной сорбции на бентоните не годятся для этих расчетов. Видно, что скорость и глубина выщелачивания для сравниваемых условий отличаются в несколько раз. То же самое можно сказать о параметрах выщелачивания для низкотемпературных условий (таблица 1). Более того, согласно прогнозу по аппроксимационной модели, с увеличением времени выщелачивания разница в параметрах для застойного и проточного режима будет возрастать. Это наглядно иллюстрируют приведенные в таблице 1 расчетные значения интегральной скорости выщелачивания для разных временных интервалов.

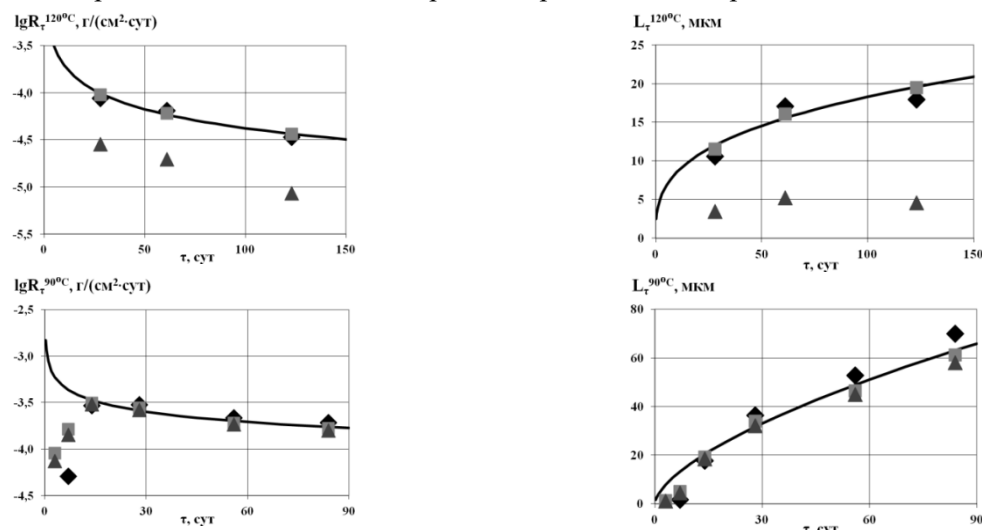


Рис. 5.Изменение скорости и глубины выщелачивания стекла при повышенных температурах и разных режимах водообмена: вверху – застойный, внизу – проточный. Символы – экспериментальные данные по Na (ромбы), P (квадраты) и Cs (треугольники), линии – аппроксимирующие кривые.

Таблица 1.Коэффициенты модели выщелачивания стекла при разных режимах водообмена и температурах значения интегральной скорости выщелачивания через 100 и 1000 суток.

Режим и температура, °C	n*	ω, мкм	k	R ²	-lgR _{τ=100} -lgR _{τ=1000}	
					г/(см ² ·сут)	
Застойный, 25	4	0.049±0.002	0.32±0.01	0.99	6.3	7.0
Застойный, 120	6	4±1	0.33±0.06	0.86	4.4	5.1
Проточный, 25	12	0.012±0.004	0.80±0.07	0.96	6.0	6.2
Проточный, 90	12	3.9±0.8	0.63±0.05	0.95	3.8	4.2

* количество экспериментальных точек для расчетов

Таким образом, показано, что скорость и глубина выщелачивания фосфатного стекла в присутствии бентонита в реальных застойных условиях водообмена, прогнозируемых для ближней зоны в пределах ИББ ПГЗРОв несколько раз ниже, чем в проточных условиях тестов на выщелачивание матриц для ВАО. В то же время солевая нагрузка выщелачивателей в застойных условиях сильно возрастает (и вероятно, гораздо больше, чем на полтора-два порядка, как получилось для сравниваемых здесь экспериментов), что не может не оказать влияния на сорбционные и диффузионные процессы, определяющие миграцию радионуклидов. Поэтому первостепенной задачей для корректного изучения диффузионной миграции радионуклидов в ближней зоне ПГЗРО становится определение предельной солевой нагрузки растворов при выщелачивании фосфатного стекла подземной водой.

Литература

- Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. 2016. *Elements*. Vol. 12. P. 253–256.
 ГОСТ Р 52126-2003. Постановление Госстандарта России от 30 октября 2003 г. № 305-ст. 13 с.
 Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. 1972. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Изд-во «Химия». 248 с.
 Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. 2014. *Вопр. радиац. безопасности*. № 2. С. 43-50.
 Мартынов К.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В. 2015. *Вопр. радиац. безопасности*. № 4. С. 10-21.

УДК 621.039.73

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФАТНОГО РАСПЛАВА К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОСТЕКЛОВАНИИ РАО. Мартынов К.В.¹, Захарова Е.В.¹, Ремизов М.Б.², Козлов П.В.², Тусикова Н.В.², Некрасов А.Н.³, Котельников А.Р.³

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, ²ФГУП "ПО "Маяк", Озерск, Челябинская область, ³Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (mark0s@mail.ru)

INCREASE IN RESISTANCE OF THE PHOSPHATIC MELT TO CRYSTALLIZATION DURING VITRIFICATION OF HLRW. Martynov K.V.¹, Zakharova E.V.¹, Remizov M.B.², Kozlov P.V.², Tusikova N.V.², Nekrasov A.N.³, Kotelnikov A.R.³

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, ²FSUE Mayak PA, Ozersk Chelyabinsk district, ³Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (mark0s@mail.ru)

Abstract. Conditions of spontaneous cooling of the central part of glass blocks at production of the phosphatic glass with high level radioactive waste (HLRW) were simulated. It was shown that there is a partial crystallization of the phosphatic melt having procedural composition during his cooling from 1000 to 400°C with a rate 30°C/hour. It can lead to undesirable changes of target characteristics of the received material. To suppress crystallization additional modifiers were entered into the melt. The maximum effect has been reached at addition of 5 mass.% SiO₂. At the same time temperature of frit melting didn't increase. A small increase in viscosity of siliceous melts within a working temperature interval can be compensated by a silicon dioxide combination with the additives of zinc and bromine which lower viscosity of melts and temperature of glassmaking and at the same time they increase resistance of the phosphatic melt to crystallization. Preliminary data on leaching of glasses in artificial ground water by PCT technique have shown that recommended additives don't increase leaching rate of glasses.

Keywords: cooling rate, melt crystallization, additional modifiers, melt viscosity, glassmaking interval, leaching rate

Процесс отверждения расплавов при их охлаждении определяется во многом кинетическими факторами. В зависимости от скорости охлаждения из одного расплава могут образоваться как кристаллические фазы, так и стекло, или их комбинации. При стекловании даже частичная кристаллизация расплавов как-правило является негативным явлением. Избавиться от нее можно, например, увеличив скорость охлаждения расплава. Но то, чего легко добиться в лаборатории для маленьких образцов, в промышленных масштабах часто бывает трудно реализуемо. Так центральные части фосфатных стекловых блоков, производимые на ФГУП «ПО «Маяк» при остекловывании жидких высокоактивных отходов (ВАО), остывают со скоростью не превышающей 30°C/час. Проведенные ранее эксперименты по охлаждению модельного фосфатного расплава, содержащего имитаторы ВАО (La, U), даже с гораздо большей скоростью (200°C/час) продемонстрировали возможность глубокой кристаллизации такого расплава. Выпадение кристаллической фазы $\text{Na}_7(\text{Al,Cr,Fe})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ сопровождалась обеднением остаточного расплава алюминием, что делало образовавшееся из него стекло малоустойчивым к выщелачиванию водными растворами, и одновременно, концентрацией в остаточном расплаве имитаторов ВАО, переходящих при его затвердевании в это легко выщелачиваемое стекло [Мартынов и др., 2015]. Различные пути кристаллизации $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ расплавов в зависимости от исходного состава при скорости охлаждения 100°C/час рассмотрены в работе [Мартынов и др., 2016]. Закономерности перераспределения главных компонентов стеклообразующей системы между кристаллическими фазами и расплавом были объяснены как результат сочетания термодинамических (равновесных) и кинетических факторов.

Таким образом, возможность, пути и последствия кристаллизации фосфатных расплавов при остекловывании ВАО были экспериментально и теоретически обоснованы. Оставался не решенным главный для практики вопрос: можно ли воспрепятствовать этому процессу, и каким образом. Из работ по изучению свойств боросиликатных стекол для ВАО известно, что различные оксиды по-разному влияют на устойчивость боросиликатных расплавов к кристаллизации [Соболев и др., 1999]. Это должно быть справедливо также и для фосфатных расплавов. При

изучении девитрификации фосфатных стекол в процессе отжига было обнаружено, что наиболее устойчивыми к кристаллизации были стекла, содержащие SiO_2 [Мартынов и др., 2011]. Основываясь на общих принципах теории стеклообразования [Гуляев, 2008], для экспериментов по кристаллизации фосфатных расплавов кроме SiO_2 были выбраны следующие модифицирующие добавки: оксиды щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов, а также B_2O_3 и неоксидные компоненты - галогены (выделенные ячейки в таблице 1). Базовый состав был максимально приближен к составам фосфатных стекол ФГУП «ПО «Маяк» [Вашман и др., 1997].

Таблица 1. Компонентный состав закаленных фосфатных стекол по данным РСМА, мас. %

№	1(базовый)	2	3	4	5	6	7	8	9
B_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	5*	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6±0.6
Na_2O	22.1±0.2	21.3±0.3	21.4±0.4	21.2±0.5	21.3±0.3	22.0±0.7	22.8±0.5	17.8±0.3	21.7±0.5
MgO	-	-	4.7±0.1	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3	14.9±0.4	13.9±0.2	13.4±0.3	13.6±0.4	14.1±0.2	13.4±0.3	14±1	12.6±0.2	12.4±0.3
SiO_2	0.55±0.09	0.6±0.1	0.5±0.1	4.9±0.3	0.5±0.1	0.5±0.1	0.4±0.2	9.4±0.2	8.8±0.6
P_2O_5	52.3±0.4	49.3±0.5	49.3±0.4	50.1±0.5	48.9±0.8	48.8±0.5	50.7±0.5	45.3±0.9	45.1±0.9
SO_3	0.20±0.08	0.3±0.1	0.22±0.01	0.37±0.06	0.3±0.2	0.3±0.1	0.4±0.2	0.26±0.03	0.38±0.07
CaO	1.0±0.1	5.9±0.2	0.9±0.1	0.98±0.08	0.94±0.09	1.00±0.06	0.93±0.09	1.0±0.1	0.9±0.1
Cr_2O_3	0.5±0.3	0.4±0.1	0.5±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.35±0.08	0.4±0.1
Fe_2O_3	1.56±0.1	1.4±0.2	1.40±0.07	1.3±0.2	1.4±0.2	1.3±0.2	1.42±0.09	0.4±0.2	1.3±0.1
NiO	0.3±0.2	0.4±0.2	0.3±0.2	0.5±0.2	0.3±0.2	0.4±0.2	0.3±0.1	0.3±0.2	0.3±0.2
ZnO	-	-	-	-	-	5.1±0.1	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	1.3±0.3	-	-
SrO	2.3±0.1	2.3±0.3	2.3±0.2	2.4±0.3	2.2±0.2	2.2±0.1	2.3±0.2	1.9±0.3	1.9±0.2
ZrO_2	1.7±0.4	1.4±0.4	1.6±0.5	1.7±0.8	1.9±0.7	1.6±0.5	2.1±0.5	2.1±0.5	2.2±0.8
MoO_3	0.9±0.2	1.1±0.6	1.3±0.4	0.7±0.4	1.1±0.6	1.0±0.6	0.9±0.4	1.0±0.3	1.1±0.3
Cs_2O	0.44±0.07	0.5±0.2	0.5±0.2	0.5±0.1	0.5±0.2	0.6±0.2	0.5±0.2	0.5±0.2	1.1±0.1
La_2O_3	0.23±0.02	0.28	0.4±0.2	0.3±0.1	0.12±0.05	0.2±0.1	0.38±0.03	0.22±0.03	0.21±0.09
Ce_2O_3	0.6±0.1	0.6±0.2	0.6±0.3	0.6±0.2	0.5±0.3	0.7±0.3	0.7±0.2	0.5±0.2	0.7±0.1
Nd_2O_3	0.6±0.1	0.6±0.3	0.7±0.1	0.5±0.2	0.5±0.2	0.5±0.2	0.6±0.3	0.5±0.3	0.5±0.2
PbO	-	-	-	-	5.1±0.2	-	-	-	-

* - теоретическое содержание

Исходные стекла получали быстрым охлаждением(закалкой)расплавов, приготовленных в алуновдвых тиглях при температурах до 1100°C из кальциноватов, полученных выпариванием азотнокислых растворов, флюсованных ортофосфорной кислотой. Исходные образцы стекол вторично плавил при 1000°C в печи с программируемым терморегулятором и охлаждали со скоростями 50, 30 и 10°C/час до температуры 400°C и далее до комнатной температуры в выключенной печи. Основными изучаемыми свойствами материалов были: вязкость расплавов, а также фазовый состав, структура и скорость выщелачивания продуктов отверждения расплавов. Для определения вязкости расплавов использовался вибрационный вискозиметр. Градуировка вискозиметра проводилась по расплаву борного ангидрида в интервале значений вязкости от 5 до 170 дПа·с (Пз). Погрешность измерения вязкости не превышала 10 отн. %.

Фазовый состав и структура образцов были изучены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов для получения изображений и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight для проведения элементного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для структурной идентификации кристаллических фаз также снимали дифрактограммы на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне углов отражения $2\theta=20-130^\circ$. Длина волны рентгеновского излучения – 1,5406 Å ($\text{CuK}\alpha_1$). Химическую устойчивость материалов к длительному выщелачиванию определяли на измельченных образцах по методике РСТ в течение 7 суток при температуре 90°C [ASTM C1285-14, 2014]. Содержания катионов растворах анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Как выщелачивающий раствор была использована модельная подземная вода, имеющая pH=8, приготовленная из реагентов CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaHCO_3 в количестве 75, 70 и 272 мг/л, что соответствует макрокомпонентному химическому составу подземных вод на участке, предназначенном для глубинного захоронения остеклованных ВАО [Андерсон и др., 2011].

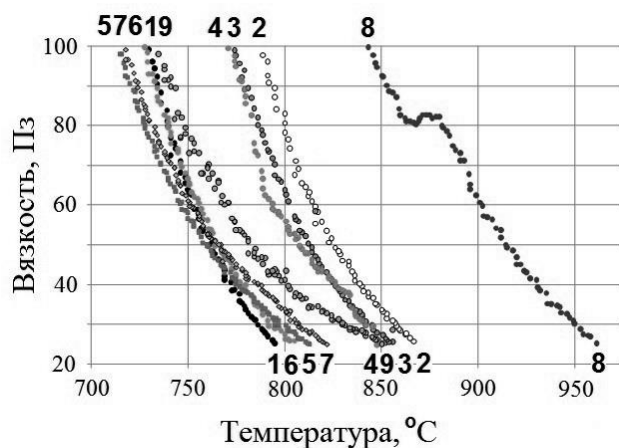


Рис. 1. Вязкость расплавов в оптимальном технологическом диапазоне.

охлаждения 30°C/час его кристаллизация стала достаточно глубокой – более 70 об.% (Рис. 2а). Преобладающая кристаллическая фаза 1 по данным РСМА имела состав $\text{Na}_{2.68}\text{Al}_{1.60}\text{Fe}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{P}_{3.06}\text{O}_{12}$ и образовывала изометричные кристаллы с тригонально-ромбоэдрической ($R\bar{3}cH$) насиконоподобной структурой (Рис. 2б). Фаза 2 формировала удлиненные кристаллы $\text{Na}_{1.65}\text{Al}_{1.86}\text{Zr}_{0.07}\text{P}_{3.20}\text{O}_{12}$, дающие предположительно единственное отражение на дифрактограмме. Фаза 3 – $\text{Na}_{2.13}\text{Ca}_{0.63}\text{Sr}_{0.49}\text{Al}_{0.22}\text{Zr}_{0.12}\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.47}\text{Nd}_{0.36}\text{P}_{3.07}\text{O}_{12}$ – концентратор стронция и редких земель (РЗЭ), выделяется повышенной яркостью на СЭМ-изображении. В результате кристаллизации в стекле (4) уменьшились содержания алюминия, железа и фосфора и увеличились содержания кальция, стронция и РЗЭ.

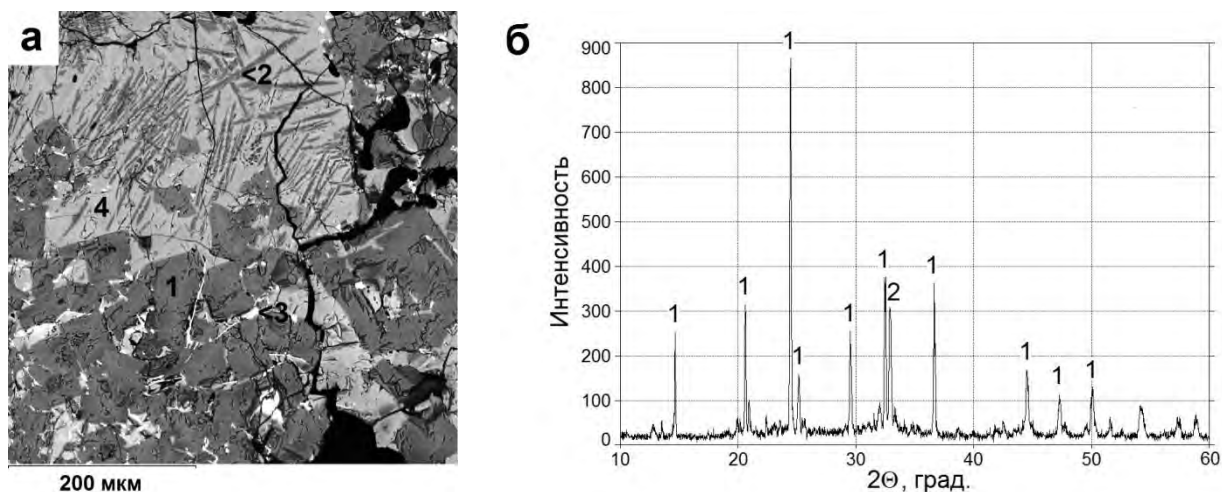


Рис. 2. СЭМ-изображение (а) и дифрактограмма (б) образца № 1/30. Пояснения – в тексте.

Расплавы составов № 2 (CaO) и 9 ($\text{SiO}_2 + \text{NaF}$) практически полностью закристаллизовывались уже при скорости охлаждения 50°C/час. Для расплавов № 3 (MgO), 6 (ZnO) и 7 (NaBr) эта скорость соответствовала началу кристаллизации, но глубина кристаллизации с уменьшением скорости охлаждения до 30°C/час заметно не изменилась, а состав стекол после частичной кристаллизации расплава практически не отличался от исходного. Расплав № 5 (PbO) начал кристаллизоваться только при скорости охлаждения 30°C/час, но сразу очень интенсивно. Самой низкой (10°C/час) оказалась критическая скорость охлаждения для состава № 4 (SiO_2), причем даже в этом случае, количество образовавшихся кристаллических фаз было настолько мало, что их отражения не проявились на дифрактограмме. На Рис. 3 представлен участкообразца наиболее богатый кристаллами, среди которых преобладают изометричные кристаллы 1, имеющие состав $\text{Na}_{2.60}\text{Sr}_{0.06}\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.13}\text{Zr}_{0.07}\text{Si}_{0.38}\text{P}_{2.86}\text{O}_{12}$, меньше удлиненных кристаллов AlPO_4 (2), еще меньше ярких кристаллов La-Ce-Nd монацита (3). Состав стекла (4) практически точно соответствовал исходному. Полученные данные позволили сделать вывод, что из исследованных добавок кремнезем максимально подавляет кристаллизацию расплава базового состава при медленном охлаждении. Неплохой потенциал в этом отношении имеют магний, бром и цинк.

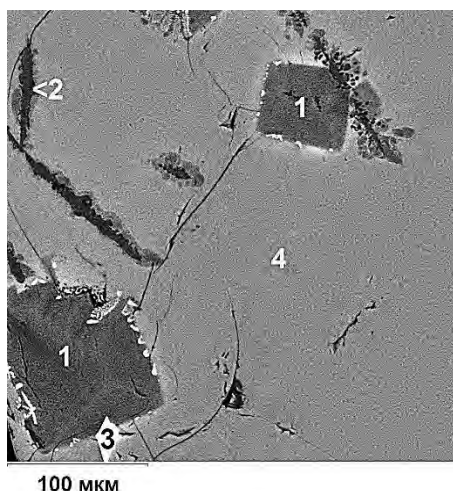


Рис. 3. СЭМ-изображение образца № 4/10. Пояснения – в тексте.

улучшили этот показатель. Правда для состава № 3 увеличилась скорость выщелачивания по цезию, что не позволяет уверенно отнести MgO к перспективной добавке. Необходимо заметить, что увеличение скорости выщелачивания может наблюдаться не только из-за образования более растворимых фаз, но и в результате появления порово-трещинной структуры, приводящей к увеличению физической поверхности взаимодействия матрицы с выщелачивающим раствором. Можно предположить, что небольшое увеличение скорости выщелачивания образца № 4/10 связано именно с этим фактором. Полученные данные показали, что рекомендуемые антикристаллизационные добавки: SiO₂, ZnO, NaBr не увеличивают скорости выщелачивания стекол модельной подземной водой.

Однако, следует иметь в виду, что магний сильно увеличивает, цинк не ухудшает, а бром уменьшают вязкость расплавов в низкотемпературной области (Рис. 1).

Скорости выщелачивания измельченных образцов полученных материалов в модельной подземной воде, определенные по наиболее растворимым элементам по методике РСТ представлены на Рис. 4. На обеих диаграммах образцы расположены по мере увеличения R_{Na} , что практически совпадает с последовательностью по R_p , но не всегда совпадает с последовательностью по R_{Cs} . Кристаллизация расплавов № 1 (базовый), 2 (CaO) и 9 (SiO₂+NaF) при их охлаждении со скоростью 30°C/час увеличила скорости выщелачивания продуктов их отверждения относительно соответствующих закаленных стекол. Добавки к составам № 5 (PbO), 7 (NaBr), а также к не представленному на диаграмме составу № 6 (ZnO) не ухудшили, а добавки к составам № 3 (MgO) и 4 (SiO₂) даже

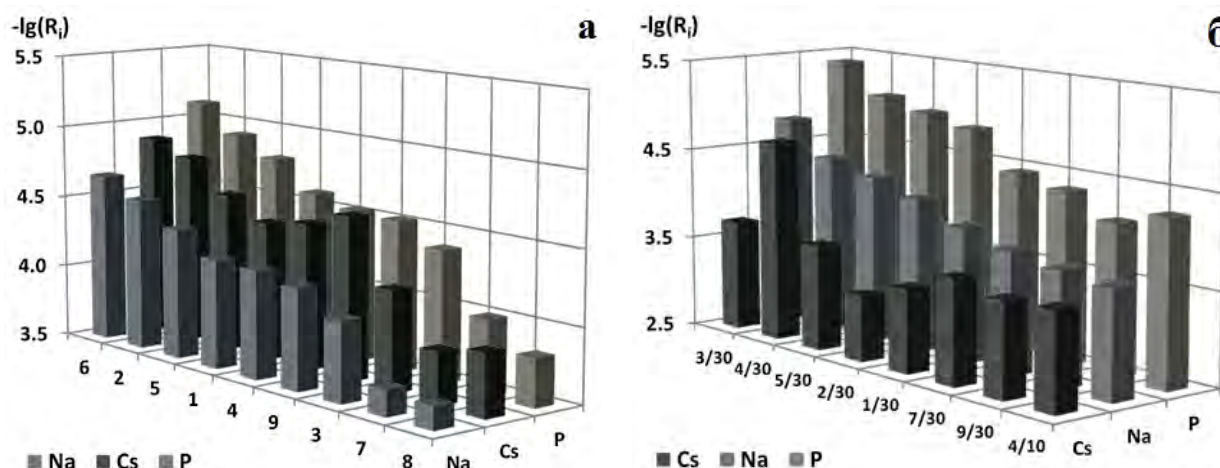


Рис. 4. Скорости выщелачивания R_i , г/(см²·сут) закаленных стекол (а) и стеклокристаллических продуктов медленного охлаждения расплавов (б) в модельной подземной воде (90°C, 7 суток).

Литература

- ASTMC1285-14. 2014. *Annual Book of ASTM Standards*. Vol. 12.01.27 p.
- Андерсон Е.Б., Белов С.В., Камнев Е.Н. и др. 2011. Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: Издательство «Горная книга». 592 с.
- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др. 1997. Фосфатные стекла радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 172 с.
- Гулюян Ю.А. 2008. Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-Икс. 736 с.
- Мартынов К.В., Буданцева Н.А., Тананаев И.Г. и др. 2011. *Вестник ОНЗ РАН*. Т. 3. NZ6072.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. 2015. *Труды ВЕСЭМПГ*. Т. 1. С. 399-404.
- Мартынов К.В., Ширяев А.А., Стефановский С.В. и др. 2016. *Труды ВЕСЭМПГ*. С. 161-162.
- Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. 1999. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат. 240 с.

УДК 550.4.02

СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПО ДАННЫМ КАСКАДНОЙ И НЕПРЕРЫВНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД. Алехин Ю.В., Макарова М.А.,

Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С., Николаева И.Ю., Макаров М.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва (frolikovam@gmail.com)

COMPARISON OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF PARTICLES OF COLLOIDAL DIMENSIONS BY DATA OF CASCADE AND CONTINUOUS FILTRATION OF NATURAL WATERS. Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I.

M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow (frolikovam@gmail.com)

Abstract. The previously developed principles of separation of colloids into size fractions (cascade filtration) have a limitation - the mode of separation of particles of a known size is replaced by gel filtration, when the possibility of controlling the diameter is lost. To solve the problem in a new approach, we used track membranes with a known diameter of the initial cylindrical pores and the distribution density, for which it is possible to calculate the current values of the hydraulic diameters from the data on the dynamics of the flow rate change as the living section of the pores decreases and the knowledge of the initial flow through distilled water. A consequence of such a continuous separation of colloids, but with a known distribution of their sizes, which are in equilibrium with dissolved forms, is the possibility of analyzing the fraction of trace elements that is excreted precisely with particles of known dimensionality, that is, with the fraction of all trace elements that are adsorbed on them.

Keywords: cascade filtration, continuous filtration, hydraulic diameter, molecular weight distribution of particles, separation of particles of colloidal dimension, microcomponents

Ранее были развиты принципы разделения водных проб с высоким содержанием коллоидов на размерные фракции (каскадная фильтрация с использованием до 7-11 номиналов фильтров при последовательно уменьшающемся диаметре пор) и изучения их миграции с микроэлементами, а также комплексообразования микроэлементов с РОВ водных объектов (Pinaet. al., 2016; Алехин, Ильина, 2015). Для данного метода есть ограничения - режим выделения известной размерной фракции сменяется режимом фильтрования через коллоидный гель, и теряется возможность контроля диаметра пор, уже далекого от стартового номинала фильтра. Есть возможность решения задачи без использования тестовых белковых молекул известного размера, если применять трековые мембраны с известным геометрическим диаметром исходных цилиндрических пор и плотностью их распределения в ядерных фильтрах. В этом случае легко получить значения эффективного гидравлического диаметра из данных по динамике уменьшения расхода по мере уменьшении живого сечения потока и точном знании исходного объемного расхода по дистиллированной воде (Алехин и др., 2017). Отличие нашего нового динамического подхода – это непрерывное фильтрование исходного раствора, адсорбционно равновесного с истинно растворенными формами элементов, и лишь частично находящимися на взвеси коллоидных частиц. Следствием процесса является перманентное выведение на фильтре различных частиц уменьшающейся коллоидной размерности, но всегда с той долей микроэлементов, которая именно на них адсорбирована. Кривые выведения (изменения концентрации от времени и от общего объема фильтрата) поэтому имеют вид кривых, где для каждого элемента асимптотическим пределом является его стационарная концентрация в истинно растворенной форме. Для проведения непрерывной и каскадной фильтрации использованы больше объемные пробы (до 35 литров) из оз. Игнатково и оз. Ерешевик (Владимирская обл.), а также р. Сказкадон (Северная Осетия), отобранные в 2015 и 2016 году. Для сопоставления с данными по каскадной фильтрации была использована проба оз. Игнатково 2008 г (Pinaet. al., 2016). Непрерывная фильтрация осуществлялась при разрежении 0,16 атм. с использованием трековых мембран ФиТрем 0,2 мкм и 0,4 мкм, с пробоотбором через каждые 3-4 литра. В дальнейшем (2017 г.) данные были детализированы, с пробоотбором через каждые 50 мл. Для каскадной фильтрации использовались как ацетат-целлюлозные мембраны, так и ядерные (лавсановые трековые). Все пробы анализировались на широкий круг микроэлементов на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element-2 фирмы

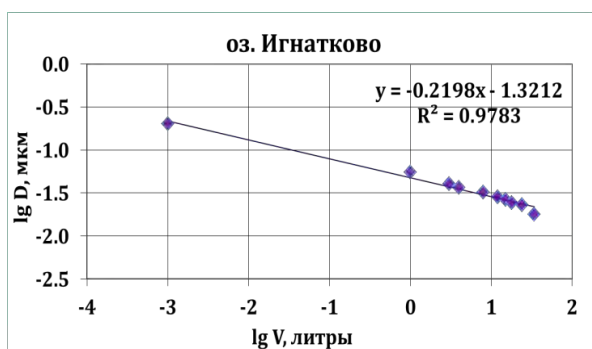


Рис. 1. Зависимость гидравлического диаметра от профильтровавшегося объема (расхода)

заявленным диаметром пор 0,2 мкм статистически средний гидравлический диаметр равен 0,38 мкм, а для мембраны с порами 0,4 мкм - 0,53 мкм. Поэтому, для каждой пробы при непрерывной фильтрации необходим предварительный контроль скорости по дистиллированной воде (выход на постоянные значения). При этом обеспечивается дополнительная промывка мембраны и полное вытеснение заземленного воздуха пор. Из объемного расхода по дистиллированной воде, легко перейти от профильтровавшихся объёмов к гидравлическому диаметру (Алехин, 1973, Алехин и др., 2017) по формуле $D^2/d^2 = V_t/V_{(H_2O)}$ где D – гидравлический диаметр, мкм; d – исходный номинальный размер поры, мкм; V_t – объёмный расход в текущий момент времени; $V_{(H_2O)}$ – объёмный расход по дистиллированной воде. При построении графиков зависимости гидравлического диаметра от объёма (Рис. 1), были использованы данные, полученные при непрерывной фильтрации (время, объём, скорость, расход по дистиллированной воде для каждого номинала фильтра).

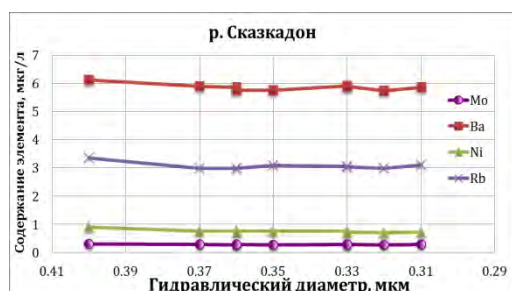


Рис. 2. Изменения концентраций микроэлементов, находящихся в ионной форме при непрерывной фильтрации

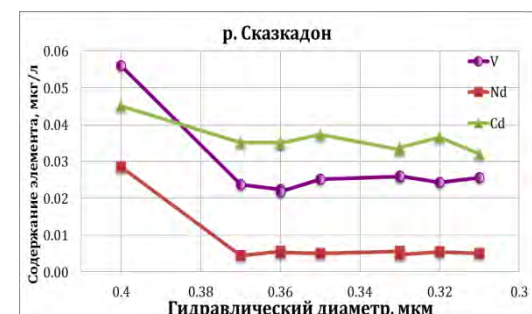


Рис. 3. Закономерность изменения концентрации микроэлементов, присутствующих в виде коллоидов при непрерывной фильтрации

По характеру поведения элементы можно разделить на две группы. Первая группа элементов ведёт себя консервативно (Рис. 2). Элементы не адсорбируются, не изменяют свои концентрации с первого момента фильтрации, находятся в ионной форме. Значимо сорбируемые элементы непрерывно изменяют концентрации в процессе, но посленачала фильтрации, когда резко падает содержание элементов в фильтрате, они практически не меняются (Рис. 3).

Разница между первой и последней точкой на графиках показывает долю переноса истинно-растворенной формы относительно валового содержания.

Элементы выводятся с фракциями коллоидной размерности, остаются - истинно-растворённые формы и простые комплексы. Процент выведения в виде коллоидов, это величина для всех элементов разная и характерная. Можно построить ряды адсорбции для интересующего

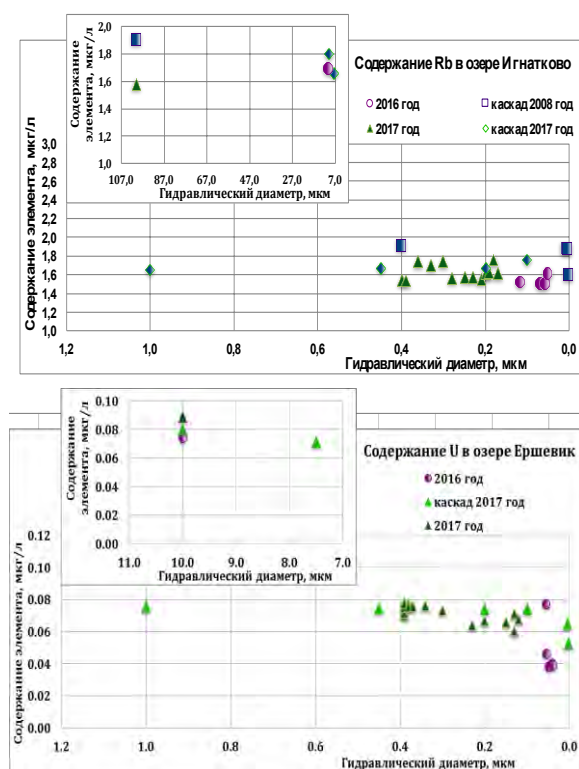


Рис. 4. Сопоставление результатов каскадной и непрерывной фильтрации.

непрерывной фильтрации, изучить их молекулярно-массовое распределение. Было проведено сопоставление данных по каскадной и непрерывной фильтрации (Рис. 4). При переходе от объёмных расходов к гидравлическому диаметру, хорошо видно, что происходит изменение режима фильтрации с переходом к гель-фильтрованию с малыми диаметрами пор. Данные для непрерывной и каскадной фильтрации согласуются по многим элементам (Cd, Sb, Re, U, Co, Cr, Ni и др.).

Наблюдается снижение оптической плотности от исходной пробы к последнему фильтрату (Рис. 5), что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по органическому веществу именно гуминовой природы. При стартовых высоких содержаниях растворенного и взвешенного ОВ в фильтратах наблюдается неустойчивость на кривых выведения Сорг., связанная с коагуляцией.

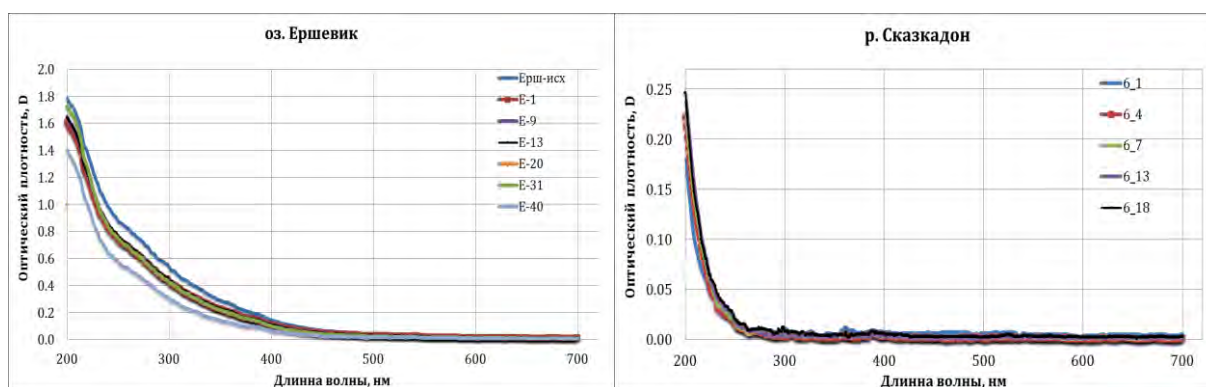


Рис. 5. Распределение спектров поглощения растворенного органического вещества при непрерывной фильтрации для последовательных фильтратов.

Большая часть органического вещества в ряде проб представлена гумусовыми и фульвокислотами, которые являются важнейшими комплексообразователями, а органометаллические комплексы присутствуют как в составе водорастворимых соединений, так и в виде адсорбированных форм на агрегатах и взвешях органического вещества, они длительно сохраняются в широком диапазоне условий водного стока. Измеренное методом каталитического

объекта. В мировой практике считается, что практически все микроэлементы адсорбированы на 90-95% на частицах коллоидной размерности и только последние 5% относятся к истинно растворённой части. Наши результаты по непрерывной фильтрации показывают, что процент выведения микроэлементов с неконсервативным поведением изменяется по мере уменьшения диаметров при забивании пор гель-фазой и для ряда микроэлементов достигает предельных значений при гидравлических диаметрах существенно меньших, чем 0,2 мкм или 0,4 мкм.

Выведение фракций коллоидной размерности на мембранах ФиТреМ 0,2 мкм, 0,4 мкм охватывает интервал объёмов 1-3, не более 5, литров, а далее переходим в режим гель-фильтрации, который отражен в соотношениях концентраций микроэлементов. В процессе микро- и гельфильтрации, отношение концентраций для каждого элемента, показывает соотношение долей коллоидных фракций различной дисперсности в каждый момент времени (в каждый пробе последовательного фильтрата) и растворённой. Это позволяет детализировать информацию по распределению микроэлементов в размерных фракциях при

сжигания ОВ дает содержание общего органического углерода, но основной вклад в изменение состава фильтратов, при непрерывной фильтрации, дает именно содержание ОВ гуминовой природы, и при решении задач связанных с задерживанием органического вещества на фильтрах, мы предлагаем использовать метод спектрофотометрии. Для того, чтобы оценить задержку на фильтре, доминирующего в природных водах, ОВ гуминовой природы, были построены графики зависимости оптической плотности на 430 длине волны от профильтрованного объема (Рис. 6).

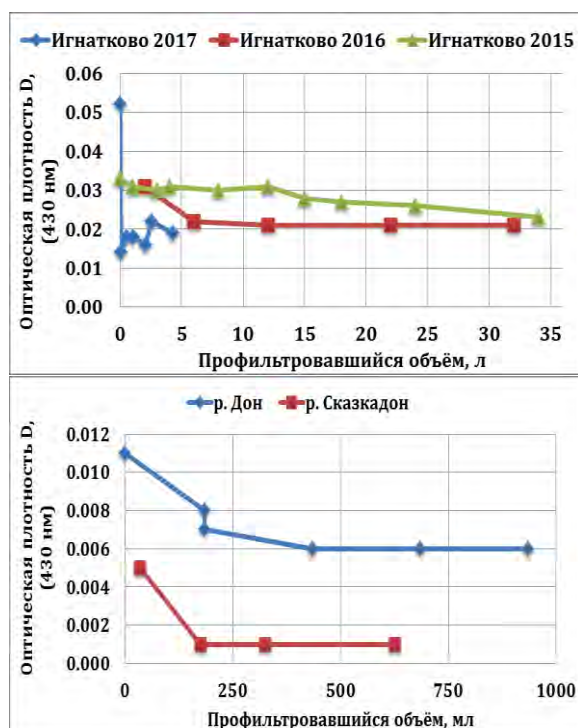


Рис. 6. Распределение спектров поглощения растворенного органического вещества при 430 нм относительно расходов.

Таким образом, в результате проведенного исследования были получены следующие результаты. Трековые мембраны ФиТреМ не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велик процент кластерных слияний пор. Поэтому, для каждой пробы при непрерывной фильтрации необходим предварительный контроль скорости по дистиллированной воде. Необходимо детализировать данные по начальной динамике изменения расходов и концентраций, так как основные процессы забивания (уменьшения) порового пространства происходят именно на этом этапе.

В водах Северной Осетии (район Сказский ледник) с низким содержанием органического вещества коллоиды размером порядка 0,4 мкм характерны для V, Nd, Cd, для остальных элементов характерны ионные формы миграции. Для р. Дон коллоидные формы определены для Cd, Te, Nd, U, для остальных элементов – ионные. В водах с высоким содержанием ОВ (Владимирская Мещера, оз. Игнатково и оз. Ершевик) в коллоиды инкорпорированы Pb, V, Cr, а для оз. Ершевик также Zr, Y, Ba, Ce, Pr, Nd, Co, U, остальные элементы доминируют в ионных формах.

При измерениях спектрофотометрических характеристик (длины волн 200-700 нм с шагом 1 нм), наблюдается снижение оптической плотности от исходной пробы к последнему фильтрату, что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по ОВ именно гуминовой природы и его молекулярно-массовому распределению.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-03065.

Литература

- Алехин Ю.В., Ильина С.М. Принципы фильтрационного выделения размерных фракций в водных пробах с высоким содержанием органического вещества гуминовой природы (каскадная фильтрация) // Материалы II Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Владивосток: Дальнаука. 2015. С. 587-590.
- Алехин Ю.В. Гидродинамика процессов фильтрации и фильтрационный эффект // Очерки физико-химической петрологии. В. III. Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. С. 156-193
- Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С. Экспериментальная гидрогеохимия: новые подходы при выделении и изучении фракций коллоидной размерности // XIII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва: РГГУ, 5–7 апреля, 2017 г.), доклады. – Т. 2. – М.: МГРИ-РГГРУ, 2017. – стр. 234-235.
- Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water – mire – humic lake – river – large oligotrophic lake of a subarctic watershed // Aquatic Geochemistry, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2016, № 22(1), p. 65-95.

УДК 552.08:556.332.4

НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД. Жариков А.В., Мальковский В.И.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (vil@igem.ru)

NEW METHOD OF EXPERIMENTAL STUDY OF ROCK SAMPLE PERMEABILITY. Zharikov A.V., Malkovsky V.I.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (vil@igem.ru)

Abstract. New technique of permeability anisotropy determination in rock sample during the single test run is presented.

Keywords: rock, sample, permeability, anisotropy, fluid

Параметры течения флюидов в горных массивах существенно зависят от анизотропии проницаемости пород, их слагающих. Вместе с тем, если необходимо определить проницаемость пород, залегающих на значительных глубинах *insitu*, в эксперименте необходимо воссоздать нагруженное состояние пород, поскольку их проницаемость может сильно зависеть от механического напряжения [Шмонов и др., 2002]. При проведении измерений существующими методами различные компоненты тензора проницаемости определяются последовательно, в отдельных опытах. Причем после каждого опыта механическую нагрузку снимают, располагают образец в измерительной ячейке таким образом, чтобы определить значение новой компоненты тензора, снова нагружают образец и проводят следующее измерение и т.д. Такой подход представляется корректным только в том случае, если после подачи и снятия механической нагрузки свойства образца возвращаются в исходное состояние. Однако из данных экспериментов известно, что это условие выполняется далеко не всегда [Morrow et al., 1986], причем разница между начальным и конечным значениями проницаемости после цикла изменения механической нагрузки может быть весьма значительной [Darot, Reuschle, 2000].

Поэтому для определения анизотропной проницаемости пород, для которых характерны значительные остаточные эффекты циклических изменений температуры и механических напряжений, необходим метод, который позволяет определить все компоненты тензора проницаемости в течение единственного опыта. В качестве первого шага в разработке такого подхода предлагается методика эксперимента для определения компонент тензора проницаемости в случае, когда две главные компоненты из трех равны. Такой тип анизотропии весьма распространен и характерен, например, для сланцеватых пород.

При использовании предлагаемого метода осевая и радиальная компоненты тензора проницаемости определяются в течение одного опыта, причем положение образца в измерительной ячейке и *PT*-параметры опыта не изменяются. Опыт проводится в два прогона. Образец цилиндрической формы устанавливается между обтюраторами таким образом, что две равные радиальные компоненты тензора соответствуют осям координат, параллельным основаниям цилиндра, а третья (осевая) совпадает с его осью. Применительно к приведенным примерам пород с рассматриваемым типом анизотропии это означает, что ось цилиндрического образца перпендикулярна сланцеватости или слоистости. Во время первого прогона флюид подводится к образцу и выводится из него через малые отверстия в обтюляторах, расположенные по оси образца. Линии тока флюида в этом случае имеют явно выраженную криволинейную форму. Наличие радиальной составляющей скорости фильтрации во входном и выходном участках образца обуславливает значительное влияние радиальной компоненты проницаемости на характеристики течения. Во время второго прогона флюид подводится к образцу и отводится из него через отверстия, расположенные на оси, и через кольцевые щели, расположенные на периферии образца (Рис.1). Наличие добавочных кольцевых участков втекания и вытекания уменьшит кривизну линий тока, а сравнение характеристик течения, полученных во время первого и второго прогона, позволит дифференцировать влияние осевой и радиальной компонент проницаемости.

Для определения характеристик течения газа для первого и второго прогонов опыта рассмотрим следующую модель. Введем цилиндрические координаты r, z , ось z направлена вдоль оси образца от входного течения к выходному, r – расстояние до оси образца.

Предположим, что пористость образца мала, и влиянием сжимаемости флюида в поровых пустотах образца на течение можно пренебречь. Как показывает практика расчетов течений газа в образцах, сделанное предположение выполняется с удовлетворительной точностью в интервале давлений 0.1 – 2 МПа для значений пористости вплоть до 10%. С учетом сделанного предположения уравнения закона Дарси и уравнение неразрывности для компонент поля скоростей v_z и v_r даже в случае нестационарного течения флюида в образце запишутся в виде

$$v_z = -\frac{k_z}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z}, \quad v_r = -\frac{k_r}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r}; \quad \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \rho v_r)}{\partial r} = 0.$$

где k_z, k_r – осевая и радиальная компоненты проницаемости, μ – динамическая вязкость газа, p – давление.

Подставляя выражения компонент поля скоростей в уравнение неразрывности, получим

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \rho \frac{\partial p}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_r r \rho \frac{\partial p}{\partial r} \right) = 0. \quad (1)$$

Зависимость компонент проницаемости от давления газа описывается формулой Клинкенберга (Klinkenberg, 1941)

$$k_z = k_z^0 (1 + b/p), \quad k_r = k_r^0 (1 + b/p),$$

где b, k_z^0, k_r^0 – константы.

Поскольку температура в образце постоянна, уравнение состояния газа можно записать в виде

$$\rho = ap,$$

где a – константа.

Тогда уравнение (1) можно записать в виде

$$k_z^0 \frac{\partial}{\partial z} \left[(p+b) \frac{\partial p}{\partial z} \right] + \frac{k_r^0}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r(p+b) \frac{\partial p}{\partial r} \right] = 0. \quad (2)$$

Уравнение (2) описывает течение флюида в образце для обоих прогонов опыта.

Граничные условия для первого прогона запишутся в виде

$$\begin{aligned} r = 0, \quad \partial p / \partial r = 0; \quad r = r_0, \quad \partial p / \partial r = 0; \\ z = 0, \quad \begin{aligned} &r < r_{in}, \quad p = p_{in}; \\ &r > r_{in}, \quad \partial p / \partial z = 0; \end{aligned} \\ z = l/2, \quad p = p_m. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь r_{in} – диаметр входного отверстия в обтюраторе входного сечения образца, l – длина образца по образующей.

Граничные условия для второго прогона запишутся в виде

$$\begin{aligned} r = 0, \quad \partial p / \partial r = 0; \quad r = r_0, \quad \partial p / \partial r = 0; \\ z = 0, \quad \begin{aligned} &r < r_{in} \text{ или } r_0 - \delta_b < r < r_0, \quad p = p_{in}; \\ &r_{in} < r < r_0 - \delta_b, \quad \partial p / \partial z = 0; \end{aligned} \\ z = l/2, \quad p = p_m, \end{aligned} \quad (4)$$

где δ_b – ширина кольцевых вырезов на периферии входного и выходного обтюраторов.

Введем переменную

$$\psi = \frac{p^2}{2} + bp,$$

которую естественно назвать динамическим потенциалом течения флюида, и связанные с ней обозначения

$$\psi_{in} = \frac{p_{in}^2}{2} + bp_{in}, \quad \psi_a = \frac{p_a^2}{2} + bp_a.$$

где p_a – давление на выходе из измерительной ячейки.

Введем безразмерные переменные

$$Z = \frac{z}{l}, \quad R = \frac{k_z^0 r}{k_r^0 l}, \quad \Psi = \frac{\psi - \psi_a}{\psi_{in} - \psi_a}, \quad R_{in} = \frac{k_z^0 r_{in}}{k_r^0 l}, \quad R_0 = \frac{k_z^0 r_0}{k_r^0 l}, \quad \Delta_b = \frac{k_z^0 \delta_b}{k_r^0 l}.$$

В безразмерных переменных уравнение фильтрации (2) примет вид

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) = 0. \quad (5)$$

Граничные условия (3) запишутся в виде

$$\begin{aligned} Z=0, \quad R < R_{in}, \quad \Psi &= 1; \\ R_{in} < R < R_0, \quad \partial \Psi / \partial Z &= 0; \\ Z=0.5, \quad \Psi &= 0.5; \\ R=0, \quad \partial \Psi / \partial R &= 0; \\ R=R_0, \quad \partial \Psi / \partial R &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Граничные условия (4) примут вид

$$\begin{aligned} Z=0, \quad R < R_{in} \text{ или } R_0 - \Delta_b < R < R_0, \quad \Psi &= 1; \\ R_{in} < R < R_0 - \Delta_b, \quad \partial \Psi / \partial Z &= 0; \\ Z=0.5, \quad \Psi &= 0.5; \\ R=0, \quad \partial \Psi / \partial R &= 0; \\ R=R_0, \quad \partial \Psi / \partial R &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Масса флюида, протекающего в единицу времени через сечение $z=l/2$, равно

$$q = 2\pi \int_0^{r_0} k_z v_z \rho r dr = -2\pi k_z^0 a \int_0^{r_0} r \frac{\partial \Psi}{\partial r} dr = -2\pi k_z^0 a \left(\frac{k_z^0}{k_r^0} \right)^2 (\psi_{in} - \psi_a) \int_0^{R_0} \frac{\partial \Psi}{\partial R} R dR$$

Введем обозначение

$$Q = - \int_0^{R_0} \frac{\partial \Psi}{\partial R} R dR.$$

Тогда

$$q_i = 2\pi k_z^0 a \left(\frac{k_z^0}{k_r^0} \right)^2 (\psi_{in} - \psi_a) Q_i, \quad i = 1, 2,$$

где i – номер прогона.

При использовании метода затухания импульса давления [Braceetal., 1968] и модифицированного, как описано в [Шмонов и др., 2002], проницаемость определяется на основании зависимости от времени давления газа во входном резервуаре, соединенным со входным сечением образца. В соответствии с номером прогона опыта, резервуар может быть соединен только с центральной круглой площадкой на оси образца (1-й прогон) или одновременно с центральной площадкой и периферийной кольцевой областью входного сечения образца (2-й прогон). Газ из выходного сечения вытекает в атмосферу либо через центральную круглую площадку в выходном сечении (1-й прогон), либо через эту площадку и периферийную кольцевую область выходного сечения (2-й прогон).

Уравнение баланса газа во входном резервуаре имеет вид

$$Va \frac{dp_{in}}{dt} = -q_i, \quad (8)$$

где V – объем входного резервуара.

Подставляя в (8) выражение для q_i и динамического потенциала ψ , получим

$$\frac{dp_{in}}{dt} = - \left(\frac{p_{in}^2}{2} + bp_{in} - \frac{p_a^2}{2} - bp_a \right) 2\pi k_z^0 \left(\frac{k_r^0}{k_z^0} \right)^2 Q_i. \quad (9)$$

Обозначим

$$C_i = 2\pi k_z^0 \left(\frac{k_r^0}{k_z^0} \right)^2 Q_i, \quad E_i = C_i \left(\frac{p_a^2}{2} + bp_a^2 \right),$$

i – номер прогона опыта.

Тогда уравнение (9) примет вид

$$\frac{dp_{in}}{dt} = -C_i \left(\frac{p_{in}^2}{2} + bp_{in} \right) + E_i.$$

Это – частный случай уравнения Риккати с разделяющимися переменными. Общее решение уравнения имеет вид

$$\frac{p_{in} - p_a}{p_{in} + p_a + 2b} = \tau, \text{ где } \tau = \left(\frac{p_{in} - p_a}{p_{in} + p_a + 2b} \right) \Big|_{t=0} \times \exp \{ -C_i(p_a + b)t \}.$$

Отсюда

$$p_{in} = \frac{(p_a + 2b)\tau + p_a}{1 - \tau}. \quad (10)$$

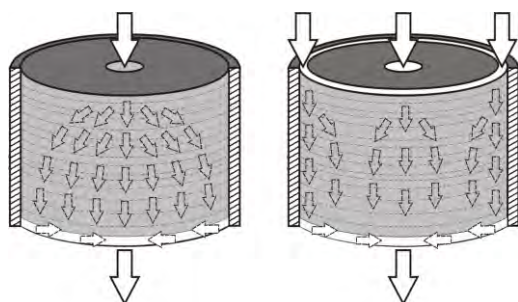
На основании данных обоих прогонов эксперимента величины k_z^0, k_r^0, b определяют из условия минимума функции

$$\Phi(k_z^0, k_r^0, b) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{J_i} \left[(p_{in}^{\text{calc}}(t_j) - p_{in}^{\text{exp}}(t_j))^2 \right]_i \rightarrow \min,$$

где p_{in}^{calc} – значение p_{in} , вычисленное по формуле (10); p_{in}^{exp} – измеренное значение p_{in} ; J_i – количество измерений p_{in} , произведенных в течение i -го прогона.

Описанная процедура составляет основу методики измерения осевой и радиальной составляющих проницаемости и параметра b для пород с выраженной слоистой структурой.

На Рис. 2 приведен пример использования данной методики для определения анизотропной проницаемости пород Стрельцовского месторождения. Были получены значения проницаемости дацита для воды в вертикальном (перпендикулярном слоистости) и горизонтальном (параллельном слоистости) направлениях:



Режим 1 Режим 2

Рис. 1. Схема опыта по определению анизотропной проницаемости.

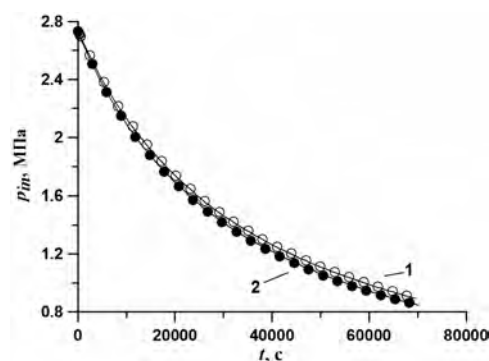


Рис. 2. Определение анизотропной проницаемости дацита со Стрельцовского месторождения. Точки – измеренные давления во входном резервуаре, линии – расчетные значения.

$$k_{\text{верт}} = 0.1517 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ и } k_{\text{гор}} = 0.6583 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2.$$

Литература

- Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. Флюидная проницаемость пород земной коры. М.: Научный мир. 2002. – 216 с.
- Bear J., Zaslavsky D., Irmay S. Physical principles of water percolation and seepage. Paris: UNESCO. 1968. – 465 p.
- Darot M., Reuschle T. Acoustic wave velocity and permeability evolution during pressure cycles on a thermally cracked granite // International journal of rock mechanics and mining sciences & Geomechanics abstracts. 2000. V.37. P.1019-1026.
- Klinkenberg L.J. (1941) The permeability of porous media to liquids and gases // Amer. Inst. Drilling and Production Practice. P. 200-213.
- Moore D.E., Morrow C.A., Byerlee J.D. High-temperature permeability and groundwater chemistry of some Nevada test site tuffs // Journal of Geophysical Research. 1986. V.91, N°B2. P. 2163-2171.
- Morrow C.A., Zhang Bo-Chong, Byerlee J.D. Effective pressure law for permeability of Westerlee granite under cycling loading // Journal of Geophysical Research. 1986. V.91, N°B3. P. 3870-3876.

УДК 550.34.016

СХЕМЫ РАССТАНОВКИ ДАТЧИКОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД (ЛАБОРАТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ). Шихова Н.М., Патонин А.В.

Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли, п. Борок Ярославской обл. (patonin@borok.yar.ru)

SCHEMES OF TRANSDUCERS ARRANGEMENT FOR ULTRASONIC SOUNDING OF ROCKS (LABORATORY EXPERIMENT). Shikhova N.M., Patonin A.V.

Borok Geophysical Observatory Shmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok, Yaroslavl' Region (patonin@borok.yar.ru)

Abstract. A comparative analysis of known and original schemes for arranging ultrasonic sensors and configurations of sounding lanes, used not only to reconstruct the field of propagation velocities of elastic waves in the volume of rock samples, but also to determine the coordinates of the sources of acoustic emission signals is performed. A cylindrical specimen with a diameter of 30 mm and a height of 60 mm was used as the model for sensors arrangement. The number of emitter-receiver traces, their total length, the number of directions orthogonal to the axis of the cylinder (the compression axis of the sample), the points of at least of 5 traces intersection and the uniformity of the distribution of traces over the sample volume were used as criteria for schemes optimality. Examples of the implementation of individual schemes with an analysis of their advantages and disadvantages are presented. Two modifications of the arrangement of sensors are proposed, which satisfy the optimality criteria. These schemes are supposed to be used in laboratory experiments under conditions of uniaxial and triaxial deformation.

Keywords: rock, laboratory experiment, ultrasonic sounding, acoustic emission

При ультразвуковом исследовании образцов горных пород на управляемых прессах решаются задачи восстановления поля скоростей распространения упругих волн в объеме образца и локации источников акустической эмиссии. Схема расстановки датчиков, позволяющая решать эти задачи на определенном уровне точности, была разработана для прессы INOVA ГО БОРОК в 2006 г. (Патонин, 2006). Повышение требований к точности измерений, решение задач определения анизотропии скоростей и продвижения волны порового давления при подаче его на один из торцов образца потребовало усовершенствования схемы и количественного обоснования новых вариантов размещения ультразвуковых датчиков. Сравнительный анализ известных (Fortinet.al., 2006; Ponset.al., 2011; Stanchitset.al., 2009) и оригинальных схем расстановки ультразвуковых датчиков и конфигураций трасс зондирования позволил выявить из семи рассмотренных два оптимальных варианта для условий лабораторных испытаний.

В качестве модели использовался цилиндрический образец диаметром 30 мм и высотой 60 мм. Критериями оптимальности выбора схем служили: количество трасс излучатель - приемник, их общая длина, число направлений, ортогональных оси цилиндра (оси сжатия образца), наличие точек пересечения не менее 5-ти трасс, равномерность распределения трасс по объему образца. Отметим, что во всех анализируемых схемах предполагается, что каждый из приемных датчиков может быть и излучателем.

Первая схема (Рис.1) выбиралась из расчета расстановки максимального количества датчиков (16 шт), с возможностью установки на свободные места дополнительных тензометрических датчиков и датчиков сдвиговых волн и существуют технологические вертикальные пространства для фиксации верхнего пуансона. Определения скоростей распространения упругих волн в двух ортогональных плоскостях решается в данной схеме достаточно эффективно: максимальный угол между нормалью к излучателю и направлением на приемный датчик равен 40.9 градусов. При таком угле подхода скорости распространения упругих волн определяются с хорошей достоверностью для всего хода эксперимента.

Для решения задач локации источников схема не оптимальна, так как расположение датчиков, например, №№ 4, 8, 12, 16 по одной прямой ухудшает пространственное разрешение определения координат. При этом угол между диаграммами направленности этих датчиков с датчиками соседней вертикальной линейки составляет 90°, что также ухудшает качество локации.

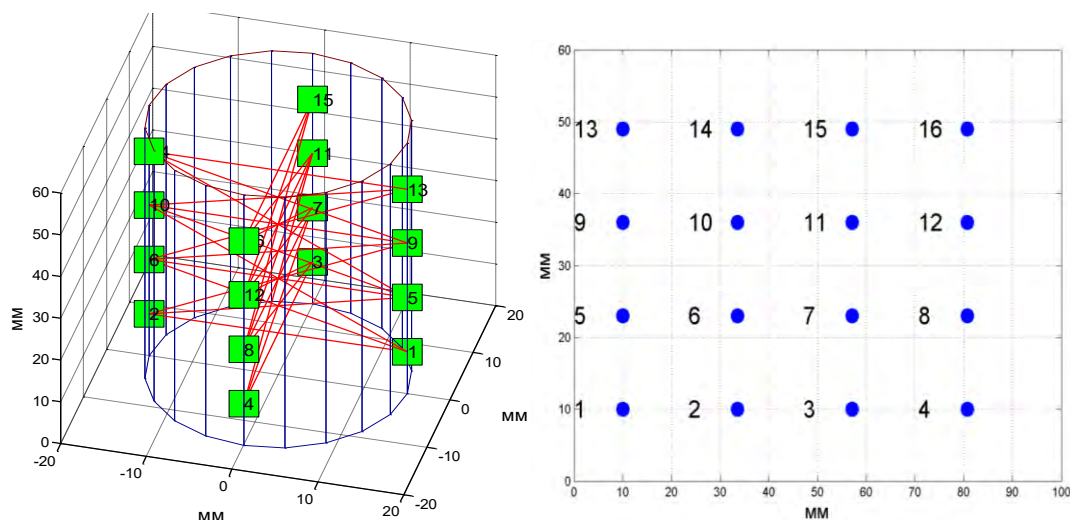


Рис.1. Расположение УЗ датчиков и трасс зондирования в схеме №1 и развертка поверхности образца с датчиками.

Схема №2 (Рис.2) предполагает расстановку 14 датчиков, с равномерным шагом по оси Z и равномерным сдвигом датчиков на каждом горизонтальном слое на угол 60° относительно предыдущего слоя. При таком размещении датчиков реализуется наибольшее количество трасс зондирования из всех проанализированных схем, существуют 7 плоскостей, в которых трассы направлены ортогонально оси образца и проходят через ось (в других рассмотренных схемах число таких уровней меньше). Наибольший угол между нормальными к излучателю и приемнику равен 60° .

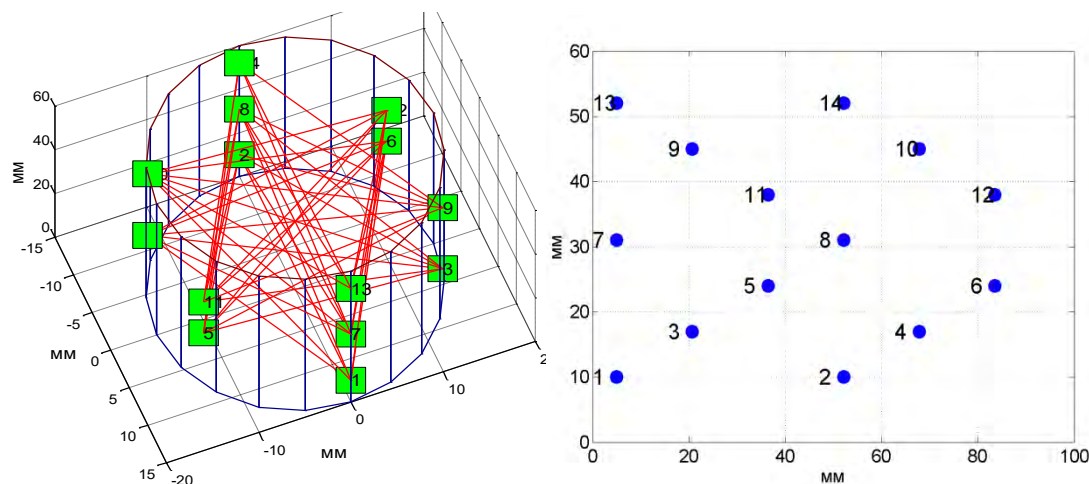


Рис.2. Расположение УЗ датчиков и трасс зондирования в схеме №2 и развертка поверхности образца с датчиками.

При анализе равномерности покрытия объема трассами зондирования образец данного объема разбивался на 3 слоя высотой 20 мм, а затем каждый слой делился на параллелепипеды с основаниями 5х5мм. На Рис. 3 схематично представлены результаты расчетов числа точек трасс зондирования, попавших в каждый такой объем для схем 1 и 2. Уровни 1-3 соответствуют слоям, а каждая клетка - объему.

В схеме №3 (Рис.4) по 5 датчиков из 15 размещены в 3-х горизонтальных плоскостях. Средний слой повернут по горизонтали на угол 36° относительно нижнего слоя. При такой расстановке имеются две зоны на уровне 20 и 40 мм по оси Z, в центре которых сходятся 5 трасс, что позволяет с высокой точностью для этих зон определять параметры эллипсоида скоростей. Для схемы №3 наибольший угол между нормальными к излучателю и приемнику равен 51° . На макете из эталонного материала нами показано, что условия приема в предлагаемых точках такой расстановки также удовлетворяют требованиям качественного приема сигнала, информацию о котором можно использовать для расчета скоростей распространения упругих волн.

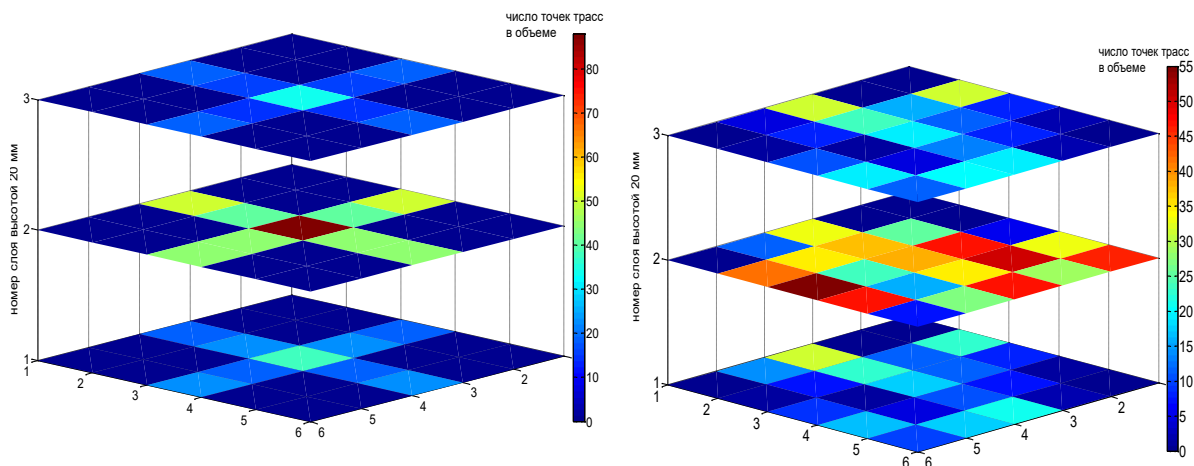


Рис.3. Количество точек трасс зондирования в объемах 5*5*20 мм.
Слева - в схеме № 1 справа - в схеме № 2.

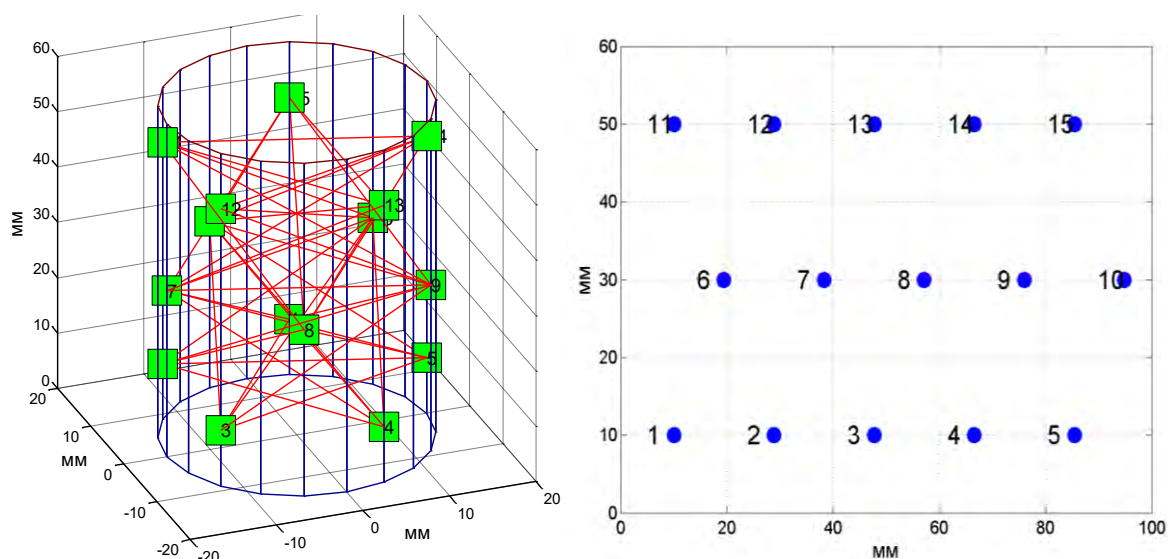


Рис.4. Расположение УЗ датчиков и трасс зондирования в схеме №3
и развертка поверхности образца с датчиками

Таблица 1. Характеристики схем расстановки датчиков

№ схемы	Количество датчиков	Общее число трасс зондирования	Число трасс, ортогональных оси сжатия	m	L, мм	D	C _v , %
1	16	28	8	8.67	936	252	183
2	14	45	7	13.1	1412	208	110
3	15	45	15	13	1400	109	80.5
4	15	35	15	10.2	1100	109	103
5	15	35	15	10.1	1090	84.2	91
6	15	35	0	10	1073	164	129
7	14	31	7	9.3	1006	127	121

Обозначения: m-среднее значение, D - дисперсия, C_v - коэффициент вариации длин трасс зондирования, попавших в 1/108 образца; L - общая длина трасс зондирования.

Для каждой схемы рассчитаны средние значения и параметры изменчивости числа точек трасс зондирования, попавших в элементарные объемы 5X5X20 мм. В решении задач определения поля скоростей в объеме и локации источников акустической эмиссии важно, чтобы количество точек трасс, попадающих в каждый объем, было наиболее равномерным, то есть коэффициент вариации и дисперсия ряда числа точек трасс в объемах - принимали наименьшее, а общая длина

трасс - наибольшее значения. Из таблицы видно, что для схемы №3 условия оптимальности выше, чем для других схем, поэтому она может быть выбрана в качестве базовой для решения задач ультразвукового зондирования горных пород в лабораторных условиях.

Заключение

Проведен сравнительный анализ известных и оригинальных схем расстановки ультразвуковых датчиков и конфигураций трасс зондирования, используемых не только для восстановления поля скоростей распространения упругих волн в объеме образцов горных пород, но и для определения координат источников сигналов акустической эмиссии на модели - цилиндрическом образце диаметром 30 мм и высотой 60 мм. В качестве критериев оптимальности выбора схем выбирались: количество трасс излучатель - приемник, их общая длина, число направлений, ортогональных оси цилиндра (оси сжатия образца), наличие точек пересечения не менее 5-ти трасс, равномерность распределения трасс по объему образца.

Представлены примеры реализации отдельных схем с анализом их преимуществ и недостатков. Предложены варианты расположения датчиков, удовлетворяющие критериям оптимальности, которые предполагается использовать при проведении лабораторных экспериментов в условиях одноосной и трехосной деформации. Показано, что оптимальной для решения задач локации и восстановления поля скоростей может служить схема №3. Для неё равномерность покрытия объема образца трассами зондирования наибольшая, присутствуют две узловые точки, для которых возможен расчет эллипсоида скоростей (для эллипсоидной модели) и угол подхода сигнала акустической эмиссии находится в пределах диаграммы направленности приемников. Схема №2 при меньшей оптимальности расположения приемников, но при большом количестве направлений горизонтального зондирования на различных высотах, может быть эффективно использована для исследования динамики распространения фронта порового давления при инъекции его в одно из оснований образца, а также для исследования динамики разрушения слоистых материалов. Схемы №1 и 4-7 не эффективны для решения указанного круга задач.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-47-02-003.

Литература

- Fortin J., Stanchits S., Dresen G., and Gueguen Y. Acoustic emission and velocities associated with the formation of compaction bands in sandstone// J. Geophys. Res. 2006. V. 111. 10203. doi:10.1029/2005JB003854
- Pons A., David C., Fortin J., Stanchits S., Menendez B., Mengus J.-M. X-ray imaging of water motion during capillary imbibition: A study on how compaction bands impact fluid flow in Bentheim sandstone// J. Geophys. Res. 2011. V.116, B03205. DOI: 10.1029/2010JB007973
- Stanchits S., Fortin J., Guéguen Y., Dresen G. Initiation and propagation of compaction bands in dry and wet Bentheim sandstone // Pure Appl. Geophys. 2009. V.166. P. 843– 868.
- Патонин А.В. Геофизический комплекс INOVA : методика и техника лабораторного эксперимента // Сейсмические приборы, 2006, вып. 42, с. 3–14.

УДК 552.11, 552.4, 551.22

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РОСТА КЛИНОПИРОКСЕНА ИЗ ВОДОНАСЫЩЕННОГО АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА. Симакин А.Г.^{1,2}, Девятова В.Н.¹¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва(simakin@iem.ac.ru)**MEASUREMENT OF THE SPEED OF CLINOPYROXENE GROWTH FROM ANDESITE MELT. Simakin A.G.^{1,2}, Devyatova V.N.¹**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. The crystallization of water-saturated andesite melt (andesite from Shiveluch volcano, Kamchatka) was studied at $P_{H_2O} = 3\text{Kbar}$ and temperature oscillating (3 cycles) in the ranges 980-960°C and 995-985°C with period about 30 min. The growth of clinopyroxene proceeded continuously in the whole runs time. Rhythmically zoned crystals of clinopyroxenewith size 40-100 μm were produced. The number of zones is comparable with the number of cycles. We calculated the growth rate based on the zones width and the half-period of the oscillations. The growth rate for the different zones was in the range 0.8-1.8 $\cdot 10^{-6}$ cm/sec. Temperature dependence of the growth rate corresponds to the T_1 of Cpx of 1025-1030°C. The initial undercooling for CPx crystallization was in the range 25-60°C and was gradually approaching zero in the hot half-periods.

Keywords: andesite melt, crystallization, clinopyroxene, zone crystals, temperature oscillations, growth of the crystals, growth rate

Скорость роста магматических минералов из расплавов сложного состава изучена фрагментарно.

Нами получены новые данные по зависимости скорости роста клинопироксена от переохлаждения при кристаллизации андезитового водонасыщенного расплава при $P_{H_2O}=3$ Кбар в условиях колебаний температуры. Для экспериментов использован высокомагнезиальный андезит вулкана Шивелуч. В результате экспериментов при субликвидусных температурах получены ритмически зональные кристаллы клинопироксена и незначительное количество магнетита (<1 об.%). Температура задавалась в виде колебаний прямоугольной формы в диапазоне 980-960°C (опыт 131) и 995-985°C (опыт 135) по 3 цикла с полупериодом около 15 мин (± 1) в каждом из опытов (Рис. 2). Размеры выросших кристаллов Срх достигают 40-100 мкм (Рис.3,4).

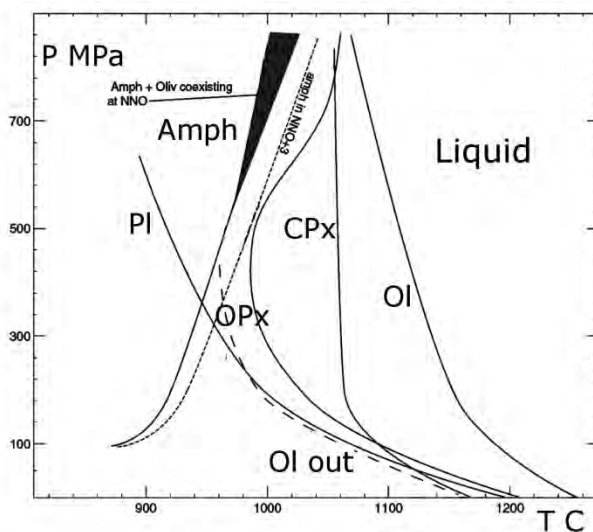


Рис.1 Фазовая диаграмма андезитов, по (Krawchinskyetal., 2012)

По литературным данным (Симакин, Шапошникова 2017, Almeevetal., 2013, Krawchinskyetal., 2012) во всей температурной области наших экспериментов устойчив клинопироксен (Рис.1). Равновесная мольная доля пироксена оценивается в 3-4 об.%, что близко к нашим наблюдениям.

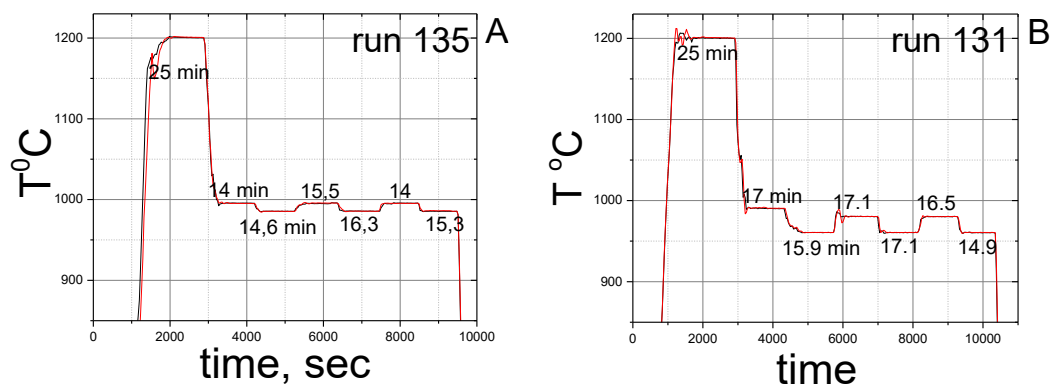


Рис.2. Температурный режим опытов, по данным блока регистратора температуры; а – опыт 135; в - 131;

Наблюдения на микрозонде показали, что кристаллы Sr_x ритмически зональны, в них наблюдаются зоны с повышенным и пониженным содержанием FeO (низкотемпературных и высокотемпературных). Число наблюдаемых зон в кристаллах (5) близко к числу температурных циклов (6). При этом ширина последнего высокомагнезильного (высокотемпературного) слоя в опыте 131 составляет всего лишь несколько микрон. Это свидетельствует, о том что содержание пироксена в расплаве почти достигает равновесного при $T=980^{\circ}\text{C}$ на третьем колебании. Первая фаза (горячая) колебаний уходит на формирование кристалла.

А Б В

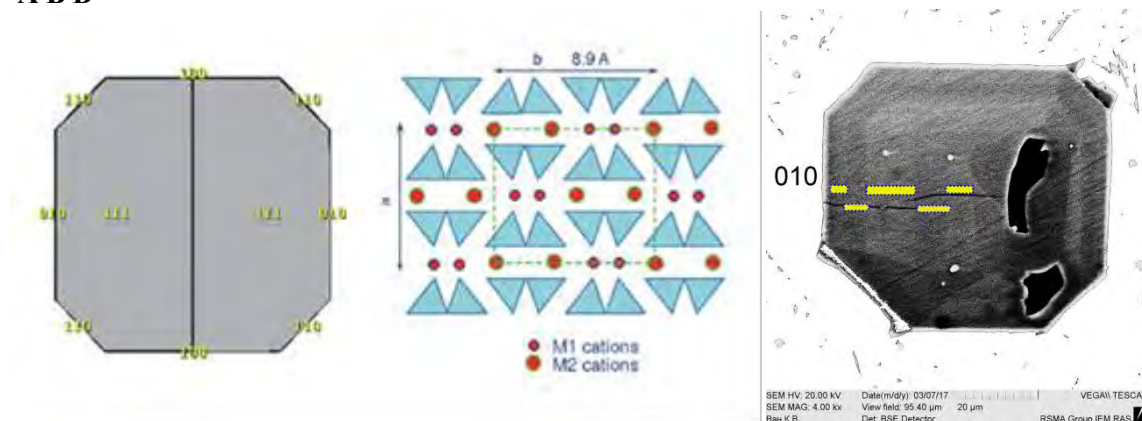


Рис.3. А. Схематическое сечение кристалла диопсида, проекции (a,b,c=0) с нанесенными индексами граней. Направление быстрого роста происходит вдоль оси с, наши сечения перпендикулярны этому направлению. Б. Структура диопсида перпендикулярно оси с. В. Один из кристаллов опыта 135, переохлаждение 30-40 $^{\circ}\text{C}$, BSE фотография. За счет яркости-контраста стекло и закалочные фазы – белые.

Ориентация наблюдаемых срезов кристаллов Sr_x приблизительно была оценена с помощью графического кристаллографического интернет приложения “Smorf. Crystalmodels” www.smorf.nl.

Срезы зональных кристаллов оказались примерно перпендикулярны оси с, а наблюдаемая зональность отвечала росту грани (010). При начальном сбросе температура росли футляровидные кристаллы. Во внутренних зонах кристалла наблюдаются полости (Рис.3В) со стеклом, быстрый рост сопровождался захватом стекла и амфибола (Рис.4 Б). Размер зон роста (Рис.3В, 4Б) от центра к краю уменьшается, что связано с приближением состава расплава к равновесному.

Поскольку рост кристаллов происходил непрерывно, то зная температурный режим опытов и ширину зон (L), мы вычислили скорость роста зон по формуле $G=L/\omega_{1/2}$. Мы определяли значение максимальной скорости при данном переохлаждении, для чего брались средние зоны кристаллов.

Б

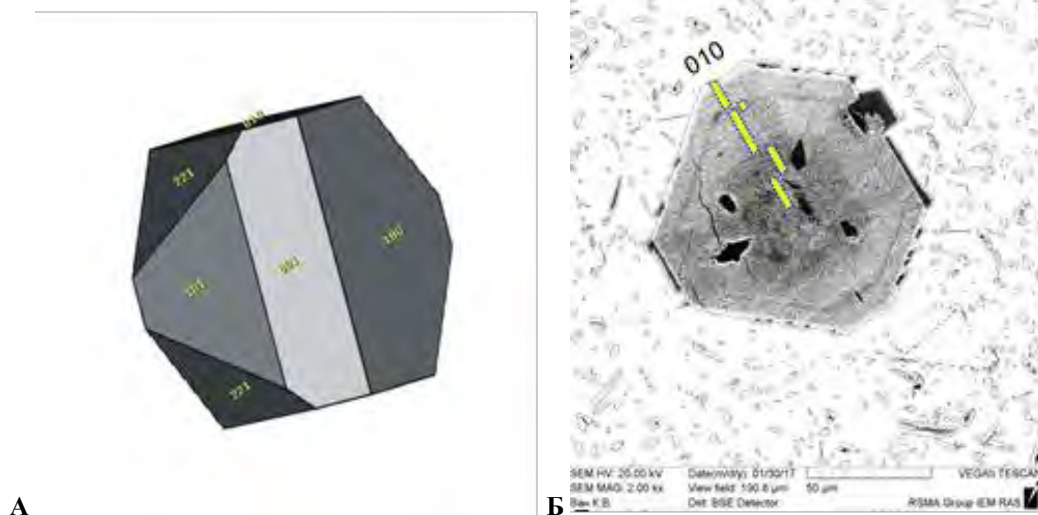


Рис.4. А. Кристалл диопсида в объеме, ориентировка близкая к наблюдаемой в образце 131
Б. Один из кристаллов опыта 131, BSE фотография. Меньшее число зон мы связываем с тем, что разрез через кристалл проходит неточно через центр кристалла. В этих случаях интерпретация зон начинается с окраинных частей кристалла, которые можно приписать к конечным циклам.

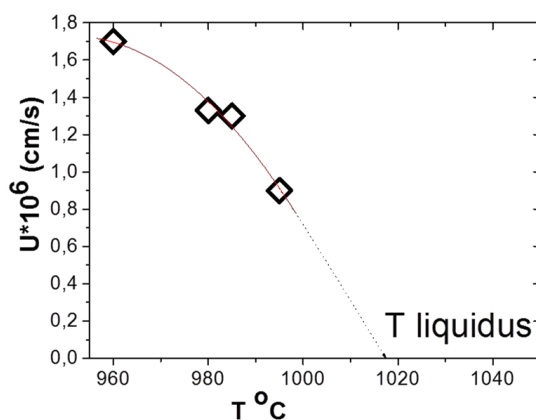


Рис.5.А. Зависимость скорости роста грани 010 от температуры.

Величина скорости роста грани (010) нелинейно растет с падением температуры (Рис.5) в исследованном интервале. Экстраполируя эту зависимость (ее квадратичную аппроксимацию) к нулевой скорости мы получили температуру ликвидуса клинопироксена $T_l = 1020 \pm 10^\circ\text{C}$. Эта оценка близка к литературным данным для андезитового расплава при сопоставимых условиях - по (Almeev et al., 2013) она составляет $1025\text{--}1030^\circ\text{C}$. Соответственно, начальное переохлаждение для клинопироксена было $\Delta T \approx 45\text{--}65^\circ\text{C}$ (опыт 131), $\Delta T \approx 30\text{--}40^\circ\text{C}$ (опыт 135). Для больших переохлаждений скорость роста приближается к $2 \cdot 10^{-6}$ см/сек.

Примененная новая методика позволяет находить скорости роста магматических минералов без многочисленных опытов с различной выдержкой или сложной обработки распределений кристаллов по размерам. Помимо этого попутно удастся оценить величину ликвидусной температуры изучаемого минерала.

Литература

- Симакин А. Г., Шапошникова О. Ю. (2017) Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология, т. 25, 2, 215–230.
- Almeev, R. R., Kimura, J.-I., Ariskin, A. A., Ozerov, A. Y. (2013). Decoding crystal fractionation in calc-alkaline magmas from Bezimianny Volcano (Kamchatka, Russia) using mineral and bulk rock compositions. // Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 263, 141–171.
- Krawczynski M.J., Grove T.L., Behrens H. (2012) Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H_2O content, and oxygen fugacity // Contrib. Mineral.Petrol., v.164, 317–339.

Авторский указатель

А

Аверин А.А.	254
Азарова Н.С.	45
Аксенов С.М.	150
Алексеев В.А.	180, 184, 227, 250
Алехин Ю.В.	316
Алферьева Я.О.	102
Ананьев В.В.	64
Асавин А.М.	278
Асанов В.А.	238
Ахмеджанова Г.М.	305

Б

Багуля А.В.	180
Балаклейский Н.С.	136
Балицкая Л.В.	105, 108, 112
Балицкий В.С.	105, 108, 112, 161, 265
Балицкий Д.В.	112
Баранов А.В.	175
Баренбаум А.А.	188, 192
Безмен Н.И.	282
Бляхарчук Т.А.	258
Бобров А.В.	17
Бовкун А.В.	45
Борисов А.П.	286
Борисовский С.Е.	76
Брай Г.	3
Брандштеттер Ф.	200
Бубликова Т.М.	105, 161, 265
Булатов В.К.	3, 24
Бурмистров А.А.	254
Бухтияров П.Г.	271
Бычинский В.А.	163, 166
Бычков А.М.	305
Бычков А.Ю.	102, 117
Бычков Д.А.	26

В

Варламов Д.А.	32, 68, 88, 92, 159
Вигасина М.Ф.	154
Власова Л.Н.	301
Волков А.Е.	180
Волков А.С.	150
Воропаев С.А.	7, 196
Вудланд А.	3
Вяткин С.В.	140

Г

Гавричев К.С.	177
Галимов Э. М.	301

Гирнис А.В.	3
Голунова М.А.	105
Гончарова Л.А.	180
Горбачев Н.С.	49, 53, 57
Горбачев П.Н.	282
Горбунов С.А.	180
Граменицкий Е.Н.	102, 154
Гуляева У.А.	290
Гурбанова О.А.	150

Д

Дадзе Т.П.	115
Данилова В.Н.	290
Девятова В.Н.	154, 328
Дегтярёв А.П.	290
Демидова С.И.	200
Димитрова О.В.	150
Днестровский А.Ю.	7
Дорофеева В.А.	204, 246
Дроздова О.Ю.	294
Дунаева А.Н.	208
Душенко Н.В.	7, 196

Е

Енчева С.	64
Еремин Н.Н.	276
Еремин О.В.	163, 166
Ермаков В.В.	290
Ермина О.С.	117
Ерофеева К.Г.	274

Ж

Жариков А.В.	11, 320
Жаркова Е.В.	83, 169
Жимулев Е.И.	14

З

Закиров И.В.	173
Захарова Е.В.	308, 312
Зевакин Е.А.	268
Зедгенизов Д.А.	17
Зиновьева Н. Г.	76, 102, 254
Зубкова Н.В.	161

И

Иванов А.А.	212
Иванов А.Н.	286
Игнатъев Ю.А.	21
Искрина	
(Григорьева) А.В.	17

К		Линник В.Г.	286
Кадик А.А.	21, 169, 215	Липко С.В.	136, 146
Казанский А.Ю.	242	Литвин Ю.А.	32, 35
Калинин Г.М.	159	Логинов Б.А.	136
Калинина Г.В.	180, 184	Луканин О.А.	21, 29, 215
Канева Е.В.	146	Люль А.Ю.	231, 235
Кашаев А.А.	146	М	
Каширцева Г.А.	115	Макалкин А.Б.	220
Ковальская Т.Н.	159	Макаров М.И.	316
Ковальский А.М.	305	Макарова М.А.	316
Когарко Л.Н.	24	Мальковский В.И.	320
Козаченко (Маркова) Е.А.	316	Мартынов К.В.	308
Козлов П.В.	312	Мартынов К.В.	312
Колпакова Т.Г.	297, 305	Марченко Е.И.	276
Колташев В.В.	21, 215	Митяев А.С.	68
Коновалова Н.С.	180	Михайлов М.А.	163
Кононкова Н.Н.	200, 215, 268	Н	
Коноплева И.В.	301	Нагорная Е.В.	140
Коптев-Дворников Е.В.	26, 83	Некрасов А.Н.	49, 53, 57, 112, 308, 312
Коржинская В.С.	60, 120, 122, 124	Нивин В.А.	278
Корнеева А.А.	99	Никитин С.М.	238
Корочанцев А.В.	196	Николаева И.Ю.	316
Костюк А.В.	49, 53, 57	Новиков М.П.	115
Котельников А.Р.	60, 64, 80, 102, 124, 128, 154, 159, 297, 305, 308, 312	Нтафлос Т.	200
Котельникова З.А.	60, 64, 124, 128	Нугманов И.И.	196
Котова Н.П.	22, 132, 134, 143	О	
Кочеров А.В.	196	Окатьева Н.М.	180
Коцуг Д.Г.	140	Осадчий В.О.	173
Кречетова Е.А.	290	Осадчий Е.Г.	175
Криулина Г.Ю.	17	П	
Кронрод В.А.	208, 220	Павленкова Н.И.	29
Кронрод Е.В.	224	Павлова Л.Ф.	215
Крюкова Е.Б.	21, 215	Павлова Т.А.	180, 184
Кузина Д.М.	196	Паньков И.Л.	238
Кузнецова О.В.	301	Патонин А.В.	324
Кузьмина Н.А.	276	Пентелей С.В.	108
Кузьмина Т.Г.	268	Перетяжко И.С.	80
Кузюра А.В.	32	Персигов Э.С.	271
Куражковский А.Ю.	258	Печерский Д.М.	242
Куровская Н.А.	21	Пиронон Ж.	108
Кусков О.Л.	208, 224	Плясунов А.В.	115
Куюнко Н.С.	227	Полотнянко Н.А.	177
Л		Полухина Н.Г.	180
Лаврентьева З.А.	231, 235	Прудникова А.Д.	140
Лапицкий С.А.	294	Пука В.В.	278
Лебедев Е.Б.	11, 29, 268	Пущаровский Д.Ю.	112
Лиманов Е.В.	32		

Р		Х	
Расс И.Т.	71	Ханин Д.А.	161, 274
Редькин А.Ф.	143	Хисина Н.Р.	254
Ремизов М.Б.	312	Ходоревская Л.И.	88, 92
Русак А.А.	102	Хорошилов А.В.	177
Русаль О.С.	166	Хушвахтова С.Д.	290
Русол А.В.	246		
Рязанцев К.М.	200	Ц	
С		Цельмович В.А.	242, 258
Савина Е.А.	80	Цехоня Т.И.	215
Салова Т.П.	86	Ч	
Сафонов В.А.	290	Чареев Д.А.	177
Сафонов О.Г.	68	Чевычелов В.Ю.	96, 99
Светлов И.Л.	276	Чепуров А.А.	42
Севастьянов В.С.	301	Чернявский М.М.	180
Сенин В.Г.	215, 254	Чесалова Е.И.	278
Сеткова Т.В.	112, 161, 265	Ш	
Симакин А.Г.	86, 328	Шаповалов Ю.Б.	60
Скрипник А.Я.	238	Шерметова М.А.	136
Соловова И.П.	76	Шипилова Е.С.	316
Соловьева Г.Ю.	286	Ширяев А.А.	254
Сонин В.М.	14	Шихова Н.М.	324
Спивак А.В.	35	Шмулович К.И.	71
Старков Н.И.	180	Шорников С. И.	262
Стенников А.В.	117	Шпекин М.И.	192
Столярова Т.А.	175	Шубин И.И.	83
Суворова В.А.	146, 173	Щ	
Сук Н.И.	60, 64, 80, 124, 297, 305	Щедрина Т.В.	180
Султанов Д.М.	53, 57	Щекина Т.И.	102, 154
Т		Э	
Тан Найнг Со	180	Эпова Е.С.	166
Тароев В.К.	146	Ю	
Таусон В.Л.	136, 146	Юдовская М.А.	76
Тестов Д.С.	177	Я	
Тихомирова В.И.	305	Яковлев О. И.	262
Тусикова Н.В.	312	Якубович О.В.	154
Тюрин А.В.	177	Якушев Д.А.	276
Тютиков С.Ф.	290	Ямнова Н.А.	150
У		Янев Й.	64
Устинова Г.К.	250	М	
Ф		Matsumoto К.	224
Федькин В.В.	38	У	
Филенко Р.А.	166	Yamada R.	224
Филина М.И.	24		

СОДЕРЖАНИЕ

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ	3
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРИДОТИТ- ОСАДОК В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА. Булатов В.К., Гирнис А.В., Вудланд А., Брай Г.П. <i>EXPERIMENTAL IMODELING OF SEDIMENT PERIDOTITE INTERACTION UNDER TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS.</i> Bulatov V.K., Girnis A.V., Woodland A., Brey G.P.	3
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАВИТАЦИИ КАК ВОЗМОЖНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АЛМАЗА В ПРИРОДЕ. Душенко Н.В., Днестровский А.Ю., Воропаев С.А. <i>EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF CAVITATION AS A POSSIBLE PROCESS OF SYNTHESIS OF DIAMOND IN NATURE.</i> Dushenko N.V., Dnestrovskii A.Yu., Voropaev S.A.	7
ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ. Жариков А.В., Лебедев Е.Б. <i>A FORECAST OF POSSIBLE CHANGES IN PHYSICAL PROPERTIES OF ENCLOSING ROCKS OF UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE DEPOSITORY ON THE BASE OF THE EXPERIMENTAL DATA.</i> Zharikov A.V., Lebedev E.B.	11
РАСТВОРЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ ПРИ 4 ГПа И 1400°C. Жимулев Е.И., Сонин В.М. <i>DISSOLUTION OF OCTAHEDRAL CRYSTALS IN A HETEROGENEOUS MEDIUM AT 4 GPa AND 1400°C.</i> Zhimulev E.I., Sonin V.M.	14
РАСПЛАВ/ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В АЛМАЗАХ МЕСТРОЖДЕНИЯ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА: РЕКОНСТРУКЦИЯ СОСТАВА АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ. Искрина (Григорьева) А.В., Бобров А.В., Криулина Г.Ю., Зедгенизов Д.А. <i>MELT/FLUID INCLUSIONS IN DIAMONDS FROM THE LOMONOSOV DEPOSIT: RECONSTRUCTION OF THE COMPOSITION OF DIAMOND-FORMING MEDIUM.</i> Iskrina (Grigoryeva) A.V., Bobrov A.V., Kriulina G.Y., Zedgenizov D.A.	17
РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АЗОТА, УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА ПРИ 1.5 ГПа, 1400°C И ЛЕТУЧЕСТЯХ КИСЛОРОДА, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ РАННЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ. [Кадик А.А.], Луканин О.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А., Крюкова Е.Б., Колташев В.В. <i>SOLUBILITY AND SPECIATION OF NITROGEN, CARBON AND HYDROGEN IN SILICATE MELTS IN EQUILIBRIUM WITH LIQUID IRON ALLOYS AT 1.5 GPa, 1400°C AND OXYGEN FUGACITIES THAT ARE CHARACTERISTIC OF THE EARLY EARTH'S MANTLE.</i> [Kadik A.A.], Lukanin O.A., Kurovskaya N. A., Ignat'ev Yu.A., Kryukova E.B., Koltashev V.V.	21
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПИРОКСЕНА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОБАРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ РАСПЛАВОВ, БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ К КИМБЕРЛИТАМ. Когарко Л.Н., Филина М.И., Булатов В.К. <i>FRACTIONATION OF PYROXEN IN THE PROCESS OF HIGH-BAR DIFFERENTIATION OF HIGH-CALCIUM LARNIT-NORMATIVE MELTS CLOSE BY COMPOSITION TO KIMBERLITES.</i> Kogarko L.N., Filina M.I., Bulatov V.K.	24
ОЦЕНКА ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ВЫСОКОБАРНЫХ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ПОМОЩЬЮ ЛИКВИДУСНЫХ ТЕРМОБАРОМЕТРОВ. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. <i>ESTIMATION OF OXYGEN FUGACITY IN HIGH-PRESSURE QUENCHING EXPERIMENTS USING LIQUIDUS TERMOBAROMETERS.</i> Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.	26
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНЫХ ВОЛН В ДУНИТЕ И СЕРПЕНТИНИТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДЫ 300 МПа ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20-850°C (роль водных флюидов в формировании зоны пониженных скоростей в верхней мантии Земли). Лебедев Е.Б., Павленкова Н.И., Луканин О.А. <i>EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE LONGITUDINAL WAVE VELOCITY IN DUNITE AND SERPENTINITE UNDER WATER PRESSURE OF 300 MPa AT TEMPERATURES of 20-850°C (the role of aqueous fluids in the formation zone of low velocities in the upper mantle of the Earth).</i> Lebedev E.B., Pavlenkova N.I., Lukanin O.A.	29

ГРАНАТИЗАЦИЯ ОЛИВИНА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ - МОДЕЛЬ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОГО ПЕРЕХОДА В МАНТИИ ЗЕМЛИ. Лиманов Е.В., Варламов Д.А., Кузюра А.В., Литвин Ю.А.

GARNETIZATION OF OLIVINE IN EXPERIMENT – MODEL OF ULTRABASIC-BASIC TRANSITION IN THE EARTH MANTLE. Limanov E.V., Varlamov D.A., Kuzyura A.V., Litvin U.A. 32

ГЕНЕЗИС НИЖНЕМАНТИЙНЫХ АЛМАЗОВ И АССОЦИИРУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ.

Спивак А.В., Литвин Ю.А.

ORIGIN OF LOWER-MANTLE DIAMONDS AND ASSOCIATED MINERALS. Spivak A.V., Litvin Yu.A. 35

ТЕРМАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКЛОГИТОВ МАКСЮТОВСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ). Федькин В.В.38

THERMAL CHARACTERISTIC OF ECLOGITES OF THE MAKSYUTOV COMPLEX (SOUTH URAL)

Fedkin V.V. 38

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ГРАНАТА В СИСТЕМЕ СЕРПЕНТИН-ХРОМИТ-СаО. Чепуров А.А.

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM-RICH CHROMIUM GARNET IN THE SYSTEM SERPENTINE-

CHROMITE-CaO. Chepurov A.A. 42

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ 45**ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ СВЯЗУЮЩЕЙ МАССЫ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД КИМОЗЕРА (КАРЕЛИЯ). Азарова Н.С., Бовкун А.В.**

TYPOMORPHIC FEATURES OF OXIDE MINERALS FROM THE GROUNDMASS OF KIMBERLITE ROCKS OF KIMOZERO (KARELIA). Azarova N.S., Bovkun A.V. 45

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОАМПУЛЬНОЙ МЕТОДИКИ С ПЕРИДОТИТОВОЙ АМПУЛОЙ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ФЛЮИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ ПРИ ДОКРИТИЧЕСКИХ И НАДКРИТИЧЕСКИХ P-T.

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

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF MELTING OF FLUID-CONTAINING UPPER MANTLE AT SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL P-T CONDITIONS WITH THE USE OF MULTI-AMPOULE

METHODOLOGY WITH PERIDOTITE AMPOULE. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N. 49

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ Na И K НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДКРИТИЧЕСКИХ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ ЭКЛОГИТ-СаСО₃-Н₂О+СО₂ ПРИ P=4 ГПА, T=1200-1300°C. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.

EFFECT OF CHLORIDE Na AND K ON THE FORMATION OF UNDERCRITICAL CARBONATITES MELTS IN THE ECLOGITE-CaCO₃-H₂O+CO₂ SYSTEM AT P=4 GPa, T=1200-1300°C.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Soultanov D.M. 53

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТОВ Na и K НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КАРБОНАТНЫМ И ЩЕЛОЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВАМИ В СИСТЕМЕ ЭКЛОГИТ - СаСО₃-Н₂О ПРИ P=4 ГПА, T=1100-1400°C.

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

EFFECT OF CARBONATES Na AND K FOR THE PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATION BETWEEN CARBONATE AND ALCALIC SILICATE MELTS IN THE SYSTEM ECLOGITE- CaCO₃-H₂O+CO₂ AT

P=4 GPa, T=1100-1400°C. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Soultanov D.M. 57

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ – ФТОРИДНЫЙ СОЛЕВОЙ РАСПЛАВ ПРИ T=800-1200°C И P=1-2 КБАР (В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ).

Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б.

INVESTIGATION OF REAR AND RARE-EARTH ORE COMPONENTS DISTRIBUTION IN THE SYSTEMS ALUMINOSILICATE MELT – FLUORIDE SALT MELT AT T=800-1200°C AND P=2 KBAR (IN WATER

PRESENCE). Kotelnikov A.R., Suk N.I., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Shapovalov Yu.B. 60

ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.В.

INVESTIGATION OF LIQUID IMMISCIBILITY IN FLUID-MAGMATIC SYSTEMS. Kotelnikov A.R., Suk N.I.,

Kotelnikova Z.A., Yanev Y., Encheva S., Ananiev V.V. 64

ПЛАВЛЕНИЕ БЕЗПЛАГИОКЛАЗОВОГО ГРАНАТ-ДВУСЛЮДЯНОГО МЕТАПЕЛИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 6, 10 И 15 КБАР. Митяев А.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А. <i>MELTING OF PLAGIOCLASE-FREE GARNET-TWO-MICA SCHIST AT PRESSURES 6, 10 AND 15 KBAR. Mityaev A.S., Safonov O.G., Varlamov D.A.</i>	68
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АПАТИТОМ И ФОСФАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ 0.5 ГПа И 900°C. Расс И.Т., Шмулович К.И. <i>TRACE-ELEMENT PARTITIONING BETWEEN APATITE AND PHOSPHATE MELT AT 0.5 GPa AND 900°C. Rass I.T., Shmulovich K.I.</i>	71
ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ МАССИВА УИТКОМСТ, ТРАНСВААЛЬ. Соловова И.П., Юдовская М.А., Борисовский С.Е., Зиновьева Н.Г. <i>THERMOMETRIC STUDY OF MICROINCLUSIONS IN OLIVINE OF UITKOMST MASSIVE, TRANSVAAL. Solovova I., Yudovskaya M., Borisovskiy S., Zinov'eva N.</i>	76
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ТРАХИРИОЛИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОНГОЛИИ. Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING OF TRACHYRHYOLITE FROM CENTRAL MONGOLIA Suk N.I., Kotelnikov A.R., Peretyazhko I.S., Savina E.A.</i>	80
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В МИНЕРАЛАХ КИВАККСКОГО МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОГО РАССЛОЕННОГО ИНТРУЗИВА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ). Шубин И.И., Жаркова Е.В., Коптев-Дворников Е.В. <i>EXPERIMENTAL MEASUREMENT INTRINSIC OXYGEN FUGACITY IN THE MINERALS OF KIVAKK MACHIT-ULTRAMAFITE FILLED INTRUSION (NORTHERN KARELIA). Shubin I.I., Zharkova E.V., Koptev-Dvornikov E.V.</i>	83
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ.....	86
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЛЮИДА В СИСТЕМЕ C-O-S. Салова Т.П., Симакин А.Г. <i>EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE PROPERTIES OF REDUCED FLUID IN THE SYSTEM C-O-S. Salova T.P., Simakin A.G.</i>	86
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛИТА С КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 900°C, 6.5 КБАР. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. <i>EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF AMPHIBOLITES WITH CARBONATE-ALKALINE FLUID AT 900 °C, 6.5 KBAR. Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.</i>	88
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С H₂O-HCL ФЛЮИДОМ ПРИ 650-750°C, 7 КБАР: ПРИЛОЖЕНИЕ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. <i>EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF AMPHIBOLE WITH H₂O-HCL FLUID UNDER ПРИ 650-750°C, 7 KBAR: APPLICATION TO HIGH-TEMPERATURE METASOMATOSIS. Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.</i>	92
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Pb И Zn В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА ПРИ ДАВЛЕНИИ ОКОЛО 270 И 510 МПа. Чевычелов В.Ю. <i>PARTITIONING OF Pb AND Zn IN THE PROCESS OF GRANITE MELT CRYSTALLIZATION AT PRESSURE NEAR 270 AND 510 MPa. Chevychelov V.Yu.</i>	96
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cl, H₂O И CO₂ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ T = 1000°C И P = 200 МПа. Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А. <i>PARTITIONING OF Cl, H₂O AND CO₂ IN FLUID-MAGMATIC SYSTEMS AT T = 1000°C AND P = 200 MPa. Chevychelov V.Yu., Korneeva A.A.</i>	99
ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДНОГО ФЛЮИДА В МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ФТОРОМ. Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Русак А.А., Котельников А.Р., Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н. Г., Бычков А.Ю.	

CHANGE IN THE MELT COMPOSITION DEPENDING ON THE CONCENTRATION OF WATER FLUID IN THE MODEL GRANITE SYSTEM WITH FLUORINE. Shchekina T.I., Alferyeva Ya.O., Rusak A.A., Kotelnikov A.R., Gramenitskiy E.N., Zinovyeva N.G., Bychkov A.V. 102

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ 105

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОМАНИКИТОВ С ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ.

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М.

INTERACTION OF DOMANIKITES WITH HYDROTHERMAL SOLUTIONS: EXPERIMENT USING FLUID INCLUSIONS. Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M. 105

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВОДЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОСТОЯНИЕ ВОДНО-НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ: ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В.

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND WATER ON THE PHASE COMPOSITION AND STATE OF WATER-OIL SYSTEMS: EXPERIMENT USING SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS. Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Pironon J., Penteley S.V. 108

ВЫРАЩИВАНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ И ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пушаровский Д.Ю., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н.

GROWTH AND SOME PROBLEMS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF GERMANIUM OXIDE AND HIGH GERMANIUM QUARTZ. Balitsky V.S., Balitsky D.V., Pushcharovsky D.Yu., Balitskaya L.V., Setkova T.V., Nekrasov A.N. 112

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОВЕЛЛИТА CaMoO_4 В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 573 К. Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Новиков М.П., Плясунов А.В.

EXPERIMENTAL STUDY OF SOLUBILITY OF POWELLITE CaMoO_4 IN WEAKLY ACIDIC SOLUTIONS AT 573 K. Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Novikov M.P., Plyasunov A.V. 115

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. Ермина О.С., Бычков А.Ю., Стенников А.В.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE TRANSFORMATION OF ORGANIC SUBSTANCES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS. Ermina O.S., Bychkov A.Y., Stennikov A.V. 117

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА ($\text{HF} + \text{HCl}$) НА ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (Ta, Nb, Mn, Fe) ПРИ РАСТВОРЕНИИ ТАНТАЛИТА ПРИ $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ БАР (БУФЕР Co-CoO). Коржинская В.С.

EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION ($\text{HF} + \text{HCl}$) ON THE BEHAVIOR OF METALS (Ta, Nb, Mn, Fe) AT DISSOLUTION OF TANTALITE AT $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ BAR (Co-CoO BUFFER). Korzhinskaya V.S. 120

ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА, ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА В СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ($\text{HF} + \text{HCl}$) ПРИ $T = 550^\circ\text{C}$ И $P = 1000$ БАР. Коржинская В.С., Котова Н.П.

BEHAVIOR OF NIOBIUM AND TANTAL OXIDES, PYROCHLOR AND TANTALITE IN MIXED AQUEOUS SOLUTIONS ($\text{HF} + \text{HCl}$) AT $T = 550^\circ\text{C}$ AND $P = 1000$ BAR. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. 122

РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ $T = 550-850^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И.

PYROCHLORE SOLUBILITY IN FLUORIDE SOLUTIONS AT $550-850^\circ\text{C}$, $P = 1$ KBAR IN PRESENCE OF SILICATE MATERIAL. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Suk N.I. 124

ФЛЮИДНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ВОДА–СОЛЬ–КВАРЦ. Котельникова З.А., Котельников А.Р.

FLUID IMMISCIBILITY IN SYSTEMS WATER–SALT–QUARTZ. Kotelnikova Z.A., Kotelnikov A.R. 128

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА ($\text{HF} + \text{HCl}$) НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа. Котова Н.П.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF FLUID COMPOUND ($\text{HF} + \text{HCl}$) ON TANTALUM OXIDE SOLUBILITY AT $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ MPa. Kotova N.P. 132

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ
ОКСИДА НИОБИЯ В РАСТВОРАХ NaF И LiF. Котова Н.П.**

*EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN NaF AND
LiF SOLUTION. Kotova N.P. 134*

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Pt И Pd В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ.
Липко С.В., Таусон В.Л., Балаклеяский Н.С., Шерметова М.А., Логинов Б.А.**

*SURFICIAL NON-AUTONOMOUS PHASE FORMATION CONDITIONS AND THEIR EFFECT ON
DISTRIBUTION OF Pt AND Pd IN MULTI-COMPONENT HYDROTHERMAL SYSTEMS.
Lipko S.V., Tauson V.L., Balakleyevskiy N.S., Shermetova M.A., Loginov B.A. 136*

**ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ЗОЛОТО-МОЛИБДЕН-
МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕСЧАНКА, ЗАПАДНАЯ ЧУКОТКА, ПО
СОДЕРЖАНИЮ ПАРАМАГНИТНЫХ ТИТАНОВЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ.**

Прудникова А.Д., Кошуг Д.Г., Вяткин С.В., Нагорная Е.В.

*THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF VEIN QUARTZ ESTIMATED FROM OF THE
CONCENTRATION OF THE TITANIUM PARAMAGNETIC CENTER IN QUARTZ: A CASE STUDY OF THE
PESCHANKA PORPHYRY COPPER-MOLYBDENUM-GOLD DEPOSIT, WESTERN CHUKCHI PENINSULA,
RUSSIA. Prudnikova A.D., Koshchug D.G., Vyatkin S.V., Nagornaya E.V. 140*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ИНКОНГРУЭНТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF-HF ПРИ 800°C И 200
МПа. Редькин А.Ф., Котова Н.П.**

*EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC MODELING OF PYROCHLORE INCONGRUENT
SOLUBILITY IN NaF-HF SOLUTIONS AT 800° AND 200 MPa. Redkin A.F., Kotova N.P. 143*

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ МЕЖДУ ЖЕЛЕЗИСТОЙ СЛЮДОЙ, КПШ И КАЛЬСИЛИТОМ ПРИ 500°C
и 1 КБАР В РАСТВОРЕ КОН. Суворова Л.Ф., Канева Е.В., Липко С.В., Таусон В.Л.,
Тароев В.К., Кашаев А.А.**

*REE DISTRIBUTION BETWEEN FERROUS MICA, K-FELDSPAR AND KALSILITE AT 500°C AND 1 Kb IN
KOH SOLUTION. Suvorova L.F., Kaneva E.V., Lipko S.V., Tauson V.L., Taroev V.K., Kashaev A.A. 146*

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ..... 150

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОСФАТОВ
ВИСМУТА И НИКЕЛЯ. Волков А.С., Димитрова О.В., Ямнова Н.А., Гурбанова О.А., Аксенов С.М.**

*HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW BISMUTH AND NICKEL
PHOSPHATES. Volkov A.S., Dimitrova O.V., Yamnova N.A., Gurbanova O.A., Aksenov S.M. 150*

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СОДАЛИТА
(ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Шекина Т.И.,
Якубович О.В., Вигасина М.Ф., Девятова В.Н.**

*THE PECULIARITIES OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE FLUORINE-BEARING
SODALITE (EXPERIMENTAL DATA). Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Shchekina T.I., Yakubovich O.V.,
Vigasina M.F., Debiyatova V.N. 154*

**СИНТЕЗ ГАЛЛИЕВЫХ АНАЛОГОВ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В СИСТЕМЕ K₂O – Na₂O – CaO – Ga₂O₃ –
SiO₂. Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Калинин Г.М., Котельников А.Р.**

*THE SYNTHESIS OF FIELDSPARS GALLIUM ANALOGS IN THE K₂O-Na₂O-CaO- Ga₂O₃ – SiO₂ SYSTEM.
Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R. 159*

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ Co-Cl-БОРАЦИТА.
Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Бубликова Т.М., Зубкова Н.В., Ханин Д.А.**

*HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF Co-Cl-BORACITE CRYSTALS.
Setkova T.V., Balitskiy V.S., Bublikova T.M., Zubkova N.V., Khanin D.A. 161*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ..... 163

**ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА.
Еремин О.В., Михайлов М.А., Бычинский В.А.**

<i>EVALUATION OF GIBBS ENERGIES OF FORMATION FROM THE ELEMENTS FOR BERYLLIUM INDIALITE. Eremin O.V., Mikhailov M.A., Buchinskii V.A.</i>	163
ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АЛУНИТА ИЗ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА (ЗАБАЙКАЛЬЕ). Еремин О.В., Филенко Р.А., Эпова Е.С., Русаль О.С., Бычинский В.А.	
<i>EVALUATION OF STANDARD GIBBS ENERGIES OF THE MINERALS ALUNITE GROUP FROM THE SUPERGENE ZONE OF TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT SHERLOVAYA GORA (TRANSBAIKALIA). Eremin O.V., Filenko R.A., Epova E.S., Rusal' O.S., Buchinskii V.A.</i>	166
ЦИРКОНЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА КРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОГО ВОЗРАСТА. Жаркова Е.В., Кадик А.А.	
<i>ZIRCONES. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY IN CRYSTALLS OF DIFFERENT AGES. Zharcova E.V., Kadik A.A.</i>	169
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОЛОВА В ВОДЯНОМ ПАРЕ ПРИ 400°C. Закиров И.В., Суворова В.А., Осадчий В.О.	
<i>AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLUBILITY OF TIN IN H₂O VAPOR AT 400C. Zakirov I.V., Suvorova V.A., Osadchii V.O.</i>	173
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЕСТЕРИТА (Cu₂ZnSnS₄). Столярова Т.А., Баранов А.В., Осадчий Е.Г.	
<i>CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDART ENTALPY FORMATION OF KESTERITE (Cu₂ZnSnS₄). Stolyarova T.A., Baranov A.V., Osadchii E.G.</i>	175
ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСУЛЬФИДА ПЛАТИНЫ. Тестов Д.С., Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Хорошилов А.В., Чареев Д.А., Гавричев К.С.	
<i>HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CRYSTALLINE PLATINUM DISULFIDE. Testov D.S., Tyurin A.V., Polotnyanko N.A., Khoroshilov A.V., Chareev D.A., Gavrichev K.S.</i>	177
ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ	180
ИЗУЧЕНИЕ СЛЕДОВ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЯДЕР ГАЛАКТИЧЕСКИХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В ОЛИВИНАХ ПАЛЛАСИТОВ ТРЕКОВЫМ МЕТОДОМ. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернявский М.М., Щедрина Т.В.	
<i>THE STUDY OF THE SUPERHEAVY NUCLEI OF GALACTIC COSMIC RAYS IN THE OLIVINE CRYSTALS FROM THE PALLASITES BY THE TRACK METHOD. Alexeev V.A., Bagulya A.V., Volkov A.E., Goncharova L.A., Gorbunov S.A., Kalinina G.V., Konovalova N.S., Okateva N.M., Pavlova T.A., Polukhina N.G., Starkov N.I., Than Naing Soe, Chernyavsky M.M., Shchedrina T.V.</i>	180
АБЛЯЦИЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПО ТРЕКОВЫМ ДАННЫМ. Алексеев В.А., Калинина Г.В., Павлова Т.А.	
<i>ABLATION OF THE ORDINARY CHONDRITES BY THE TRACK DATA. Alexeev V.A., Kalinina G.V., Pavlova T.A.</i>	184
ПОСТРОЕНИЕ ХРОНОЛОГИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ. Баренбаум А.А.	
<i>CREATING A CHRONOLOGICAL TIME SCILE FOR SOLAR SYSTEM. Barenbaum A.A.</i>	188
О МЕХАНИЗМЕ И ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛУННЫХ МАСКОНОВ. Баренбаум А.А., Шпекин М.И.	
<i>ON MECHANISM AND TIME-FORMATION OF LUNAR MASCONS. Barenbaum A.A., Shpekin M.I.</i>	192
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК ПРИ СЖАТИИ. Воропаев С.А., Корочанцев А.В., Душенко Н.В., Кочеров А.В., Кузина Д.М., Нугманов И.И.	
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF DESTRUCTION OF THE CHELYABINSK METEORITE COMPONENTS UNDER COMPRESSION. Voropaev S.A., Korochantsev A.V., Dushenko N.V., Kocherov A.V., Kuzina D.M., Nugmanov I.I.</i>	196

ЗОНАЛЬНОСТЬ ФОСФОРА В ЛУННЫХ ФОСФОРИСТЫХ ОЛИВИНАХ. Демидова С.И., Рязанцев К.М., Кононкова Н.Н., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. <i>PHOSPHORUS ZONING IN LUNAR P-BEARING OLIVINES. Demidova S.I., Ryazantsev K.M., Kononkova N.N., Ntaflos Th., Brandstätter F.</i>	200
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА-ГЕРАСИМЕНКО ПО ДАННЫМ МИССИИ «ROSETTA» И КОСМОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ НИХ. Дорофеева В.А. <i>MAIN RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO COMET BY THE "ROSETTA" MISSION AND COSMOCHAMOCAL CONSEQUENCES FROM THEM. Dorofeeva V.A.</i>	204
ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ H₂O В ТИТАНЕ ПРИ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА. Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. <i>TOTAL H₂O CONTENT IN TITAN AT A VARYING DEGREE OF SILICATES HYDRATION.</i> <i>Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.</i>	208
МОЛОДАЯ СИСТЕМА ЗЕМЛЯ – ЛУНА, КАК МАШИНА ЖИЗНИ. Иванов А.А. <i>YOUNG EARTH-MOON SYSTEM AS THE MACHINE OF LIFE. Ivanov A.A.</i>	212
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ Ni, Co, P МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ЛЕТУЧИХ C–O–H КОМПОНЕНТОВ ПРИ 4 ГПа, 1550°C И НИЗКИХ ЛЕТУЧЕСТЯХ КИСЛОРОДА. Кадик А.А., Цехоня Т.И., Луканин О.А., Павлова Л.Ф., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Кононкова Н.Н., Сенин В.Г. <i>FRACTIONATION OF Ni, Co, P BETWEEN SILICATE MELT AND METAL Fe PHASE IN THE PRESENCE OF C–O–H VOLATILES AT 4 GPa, 1550°C, AND LOW OXYGEN FUGACITY. [Kadik A.A.], Tsekhonya T.I., Lukanin O.A., Pavlova L.F., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Kononkova N.N., Senin V.G.</i>	215
ФРАГМЕНТАЦИЯ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ В АККРЕЦИОННЫХ ДИСКАХ ЮПИТЕРА И САТУРНА. Кронрод В.А., Макалкин А.Б. <i>FRAGMENTATION OF PLANETESIMALS IN THE CIRCUMPLANETARY DISKS OF JUPITER AND SATURN. Kronrod V.A., Makalkin A.B.</i>	220
ИНВЕРСИЯ СЕЙСМИЧЕСКИХ, ГРАВИТАЦИОННЫХ И ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛУНЫ. Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Matsumoto K., Yamada R. <i>SEISMIC, SELENODETIC AND PETROLOGIC DATA INVERSION FOR THE PURPOSE OF MOON'S COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES ESTIMATING. Kronrod Ye.V., Kuskov O.L., Matsumoto K., Yamada R.</i>	224
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК. Куюнко Н.С., Алексеев В.А. <i>THERMOLUMINESCENCE STUDIES OF THE METEORITE CHELYABINSK. Kuyunko N.S., Alexeev V.A.</i> ..	227
ЭНСТАТИТОВЫЕ ХОНДРИТЫ EL6 ГРУППЫ: ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА. Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. <i>EL6 ENSTATITE CHONDRITES: THE PECULIARITIES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION.</i> <i>Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.</i>	231
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТРИЦЕ И ХОНДРАХ УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ. Люль А.Ю., Лаврентьева З.А. <i>LITHOPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN CHONDRULES AND MATRIX OF CARBONACEOUS CHONDRITES. Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.</i>	235
СУПЕРХРУПКОСТЬ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КАМЕННОГО МЕТЕОРИТА ЦАРЕВ. Никитин С.М., Скрипник А.Я., Асанов В.А., Паньков И.Л. <i>SUPER-BRITTLE AND DYNAMICAL STRENGTH OF THE TSAREV STONE METEORITE. Nikitin S.M., Skripnik A.Ya., Asanov V.A., Panykov I.L.</i>	238
СВИДЕТЕЛЬСТВО ЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ ЖОМБОЛОКСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО РАЙОНА ВОСТОЧНЫХ САЯН.	

Печерский Д.М., Казанский А.Ю., Цельмович В.А.

EVIDENCE OF ORIGIN OF TERRESTRIAL NATIVE IRON PARTICLES IN THE LACUSTRINE SEDIMENTS ZHOMBOLOK VOLCANIC REGION, EAST SAYAN. Pechersky D.M., Kazansky A.Yu., Tselmovich V.A. 242

МОДЕЛЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛА В СУБПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ КОМЕТНЫХ ЯДЕР: НА ПРИМЕРЕ ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА-ГЕРАСИМЕНКО. Русол А.В., Дорофеева В.А.

MODEL OF HEAT DISTRIBUTION IN SUBSURFACE LAYERS OF COMETARY NUCLEI: USING THE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO COMET AS AN EXAMPLE. Rusol A.V., Dorofeeva V.A. 246

СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОСМОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ХОНДРИТАХ С ИЗВЕСТНЫМИ ОРБИТАМИ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ФАЗЫ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ. Устинова Г.К., Алексеев В.А.

COSMOGENIC RADIONUCLIDE PRODUCTION RATES IN CHONDRITES WITH KNOWN ORBITS AND THEIR DEPENDENCE ON PHASE OF THE SOLAR ACTIVITY. Ustinova G.K., Alexeev V.A. 250

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОН УДАРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА.

Хисина Н.Р., Бурмистров А.А., Ширяев А.А., Аверин А.А., Сенин В.Г., Зиновьева Н.Г.

MINERALOGY OF SHOCK-TRANSFORMED ZONES IN METEORITE ELGA. Khisina N.R., Burmistrov A.A., Shiryayev A.A., Averin A.A., Senin V.G., Zinov'eva N.G. 254

ВСПЛЕСКОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ КОСМОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ТОРФЯНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ БОЛОТА "ТУНДРА". Цельмович В.А., Куражковский А.Ю., Бляхарчук Т.А.

BURST CHANGES OF THE COSMOGENIC SUBSTANCE ENTRANCE IN THE "TUNDRA" PEATBOG. Tselmovich V.A., Kurazhkovskii A.Yu., Blyakharchuk T.A. 258

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ИСПАРЕНИЮ ОЛИВИНА.

Яковлев О.И., Шорников С.И.

ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA ON THE OLIVINE EVAPORATION. Yakovlev O.I., Shornikov S.I. 262

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ 265

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА.

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

FEATURES OF THE MORPHOLOGY OF SYNTHETIC MALACHITE. Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V. 265

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНЫХ ВОЛН В ДУНИТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДЫ 300 МПа ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20-850°C (роль водных флюидов в формировании зоны пониженных скоростей в верхней мантии Земли). Лебедев Е.Б., Конанкова Н.И., Кузьмина Т.Г., Зевакин Е.А.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE MECHANISM OF CHANGE OF LONGITUDINAL WAVE VELOCITY IN DUNITE UNDER WATER PRESSURE OF 300 MPa AT TEMPERATURES OF 20-850°C (the role of aqueous fluids in the formation zone of low velocities in the upper mantle of the Earth). Lebedev E.B., Kononkova N.I., Kuzmina T.G. Zevakin E.A. 268

ВЯЗКОСТЬ БЕЗВОДНЫХ И ВОДОСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ, УЛЬТРАОСНОВНЫХ И КИМБЕРЛИТОВЫХ МАГМ В ПРОЦЕССАХ ЗАРОЖДЕНИЯ, ЭВОЛЮЦИИ И ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. 271

СЕРНОКИСЛОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХРОМА ИЗ ХЛОРИТОВЫХ И ТАЛКОХЛОРИТОВЫХ ПОРОД. Ханин Д.А., Ерофеева К.Г.

DESALINATING SULPHATE OF CHROME FROM CHLORITE AND TALC-CHLORITE ROCKS. Khanin D.A., Erofeeva K.G. 274

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА И БОРА ПО ДАННЫМ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ РАСЧЕТОВ.

Якушев Д.А., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Светлов И.Л., Марченко Е.И.

FEATURES OF NIOBIUM SILICIDES CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING CARBON AND BORON IMPURITIES BY SUPERCOMPUTER CALCULATIONS. Yakushev D.A., Kuzmina N.A., Eremin N.N., Svetlov I.L., Marchenko E.I. 276

ОЦЕНКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ (H_2 - CH_4) ПОСЛЕ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ В ШАХТЕ МЕТОДАМИ НЕПРЕРЫВНОГО ДИСТАНЦИОННЫМИ МОНИТОРИНГА (WSN).

Асавин А.М., Пуха В.В., Нивин В.А., Чесалова Е.И.

MONITORING H_2 - CH_4 INTO ORE-GAS MIXTURE DURING MINING ACTIVITY BY WSN NETWORK EQUIPMENT WITH NEW SENSORS (LOVOZERO, KOLA PENINSULA).

Asavin A.M., Puha V.V., Nivin V.A., Chesalova E.I. 278

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ГАББРО-СИЕНИТОВОГО РАСПЛАВА В НАДЛИКВИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ МАССИВА СЕВЕРНЫЙ ТИМАН. Безмен Н.И., Горбачев П.Н.

EXPERIMENTAL STUDY OF GABBRO-SYENITE MELT DIFFERENTIATION IN SUPERLIQUIDUS CONDITIONS ON THE EXAMPLE OF NORTHERN TIMAN MASSIF. Bezmen N.I., Gorbachev P.N. 282

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb-210 и Cs-137 ПО ДАННЫМ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЧВЫ ОСТРОВА МАТУА (Центральные Курилы). Борисов А.П., Иванов А.Н., Линник В.Г., Соловьева Г.Ю.

DETERMINATION OF Pb-210 AND Cs-137 DATA OF GAMMA-SPECTROMETRY IN THE SURFACE LAYER OF THE SOIL OF MATUA ISLAND (Central Kuriles). Borisov A.P., Ivanov A.N., Linnik V.G., Solovyeva G.Yu. . 286

БИОГЕОХИМИЯ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ АРДОНСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СУБРЕГИОНА БИОСФЕРЫ. Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Тютиков С.Ф., Дегтярёв А.П., Сафонов В.А., Гуляева У.А., Кречетова Е.А., Ермаков В.В.

BIOGEOCHEMISTRY OF LIVING MATTER UNDER CONDITION OF THE POLYMETALLIC SUBREGION OF THE BIOSPHERE. Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Tyutikov S.F., Degtyarev A.P., Safonov V.A., Gulyaeva U.A., Krechetova E.A., Ermakov V.V. 290

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАКТЕРИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ. Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF BACTERIA ON ELEMENTS BEHAVIOR IN SOILS. Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. 294

ПЕРЕРАБОТКА СТЕКОЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ В УСТОЙЧИВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ. Колпакова Т.Г., Котельников А.Р., Сук Н.И.

PROCESSING OF BOROSILICATE GLASS WASTE FORMS INTO STABLE MINERAL PHASES. Kolpakova T.G., Kotelnikov A.R., Suk N.I. 297

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БИОТЫ ИЗ ГИДРОТЕРМ КАЛЬДЕРЫ ВУЛКАНА УЗОН НА КАМЧАТКЕ. СВЯЗЬ С НАФТИДАМИ. Коноплева И.В., Севастьянов В.С., Кузнецова О.В., Власова Л.Н., Галимов Э.М.

INVESTIGATION OF BIOTA'S ORGANIC MATTER CATAGENETIC TRANSFORMATION FROM VOLCANO'S UZONE HYDROTHERM CALDER ON KAMCHATKA. RELATIONSHIP WITH NAFTIDS. Konopleva I.V., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V., Vlasova L.N., Galimov E.M. 301

МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ.

Котельников А.Р., Ковальский А.М., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И., Бычков А.М., Колпакова Т.Г.

MINERAL MATRIX MATERIALS FOR FIXATION OF RADIONUCLIDES. Kotelnikov A.R., Kovalsky A.M., Tikhomirova V.I., Akhmedzhanova G.M., Suk N.I., Bychkov A.M., Kolpakova T.G. 305

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА С ИМИТАТОРАМИ Вао В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНИЛИЩА. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р.

LEACHING OF PHOSPHATIC GLASS CONTAINING HLRW SIMULATORS IN THE CONDITIONS OF DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY. Martynov K.V., Zakharova E.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R. 308

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФАТНОГО РАСПЛАВА К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОСТЕКЛОВАНИИ РАО. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Тусикова Н.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р.

<i>INCREASE IN RESISTANCE OF THE PHOSPHATIC MELT TO CRYSTALLIZATION DURING VITRIFICATION OF HLRW. Martynov K.V., Zakharova E.V., Remizov M.B., Kozlov P.V., Tusikova N.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R.</i>	<i>312</i>
--	------------

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА..... 316

СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПО ДАННЫМ КАСКАДНОЙ И НЕПРЕРЫВНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко (Маркова) Е.А., Шпилова Е.С., Николаева И.Ю., Макаров М.И.	
<i>COMPARISON OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF PARTICLES OF COLLOIDAL DIMENSIONS BY DATA OF CASCADE AND CONTINUOUS FILTRATION OF NATURAL WATERS. Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I.</i>	<i>316</i>

НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД. Жариков А.В., Мальковский В.И.	
<i>NEW METHOD OF EXPERIMENTAL STUDY OF ROCK SAMPLE PERMEABILITY. Zharikov A.V., Malkovsky V.I.</i>	<i>320</i>

СХЕМЫ РАССТАНОВКИ ДАТЧИКОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД (ЛАБОРАТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ). Шихова Н.М., Патонин А.В.	
<i>SCHEMES OF TRANSDUCERS ARRANGEMENT FOR ULTRASONIC SOUNDING OF ROCKS (LABORATORY EXPERIMENT). Shikhova N.M., Patonin A.V.</i>	<i>324</i>

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РОСТА КЛИНОПИРОКСЕНА ИЗ ВОДОНАСЫЩЕННОГО АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА. Симакин А.Г., Девятова В.Н.	
<i>MEASUREMENT OF THE SPEED OF CLINOPYROXENE GROWTH FROM ANDESITE MELT. Simakin A.G., Devyatova V.N.</i>	<i>328</i>

Авторский указатель.....	331
--------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ	331
------------------	-----

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ВЕСЭМПИГ-2017
Москва, 18–19 апреля 2017 г.**

Ответственный редактор д.г.-м.н., О.А.Луканин
Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественный редактор В.Е.Куликовский.
Технический редактор И.П.Петров.
Корректоры:
О.Б.Вереина, Е.Л.Тихомирова.

Компьютерная верстка и набор произведены
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского.

Подписано в печать 16.10.2017 г. Формат 60х84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 40,2.
Тираж 100 экз. Заказ № 17-4.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.