

ТРУДЫ

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

(ВЕСЭМПГ -2016)



Москва, 19–20 апреля 2016 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Российская академия наук
Отделение наук о Земле

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

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

Российский фонд фундаментальных исследований

ТРУДЫ

**ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2016)**

Москва, 19–20 апреля 2016 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

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND
GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2016)**

Moscow, 19–20 April 2016



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

Ответственный редактор
проф. дгмн А.А.Кадик

**Заместитель
ответственного редактора**
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
дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А.Литвин

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

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. /Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, 2016, 217 с. ISBN 978-5-905049-14-9.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2016 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief

prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.A.Kadik

**Deputy
Editor-in-Chief**

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
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R.Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A.Litvin

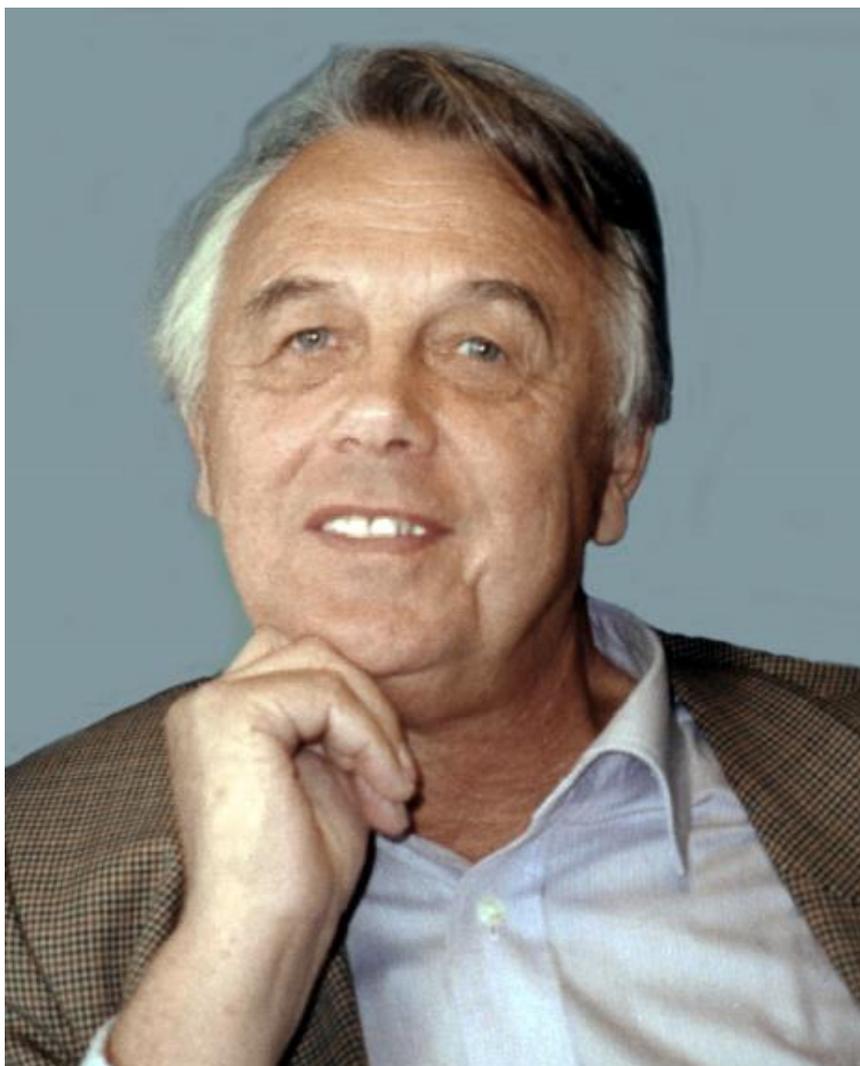
Dr of Geol.-Min.Sci. O.A.Lukanin
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N.Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N.Ryzhenko
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G.Safonov
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I.Yakovlev
T.I.Tsekhonya

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2016 April 19–20. / Ed. A.A.Kadik, M.: GEOKHI RAS, 2016, 217 p. ISBN 978-5-905049-14-9.

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 2016.

ISBN 978-5-905049-14-9

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2016



Этот сборник трудов **ВЕСЭМПГ-2016 года** посвящается светлой памяти

Арнольда Арнольдовича
КАДИКА

профессора, выдающегося ученого в области экспериментальных и теоретических исследований геохимии мантии и ядра Земли. Он внес крупный вклад в изучение крупномасштабного плавления ранней мантии и сегрегации металлического ядра с образованием и магматическим выносом летучих соединений углерода, азота, кислорода и водорода и формированием ранней восстановленной атмосферы Земли. Вместе с чл.-корр. Н.И. Хитаровым профессор А.А. Кадик основал Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ), известный как «Хитариада».

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ PT ПАРАМЕТРАХ

УДК 551.22- 552.11

АМФИБОЛОВЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ МАНТИЙНЫХ ПОРОД (ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ВЕРСИЯ).

Ащепков И.В.

ИГМ СО РАН, Новосибирск (igor.ashchepkov@igm.nsc.ru)

AMPHIBOLE THERMOBAROMETER FOR MANTLE ROCKS (PRELIMINARY VERSION).

Ashchepkov I.V.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk (igor.ashchepkov@igm.nsc.ru)

Abstract. Calibration of S-Al- K-Na-Ca distribution in the structure of the mantle amphiboles (Cr-hornblende ,pargasite, kaersutite) using experimental data (Niida, Green, 1999;. Wallace Green, 1991, etc.) allow to obtain an equation for pressure estimates in 5 - 60 kbar interval. Regression calculated pressures with experimental values (R ~ 0.82) and precision~ 5 kbar allow to use barometer for a wide range of mantle rocks from peridotite to pyroxenites and megacrystals.

Keywords: mantle, experiment, amphibole, peridotite, pyroxenite, empirical barometer, thermometer

Калибровка перераспределения S-Al-K-Na-Ca по данным экспериментов

Для мантийных амфиболов (Cr- роговых обманок, паргаситов, керсутитов, рихтеритов) калировка обмена S-Al-K-Na-Caпо экспериментальным данным [Niida, Green, 1999; Wallace, Green, 1991; Medardetal., 2006 и др] позволила получить предварительное уравнение для оценки давлений в интервале 5 – 32 кбар. Для более высоких давлений (Cr- паргаситов, рихтеритов) калировка проводилась на корреляциях с оценками, рассчитанным для природных ассоциаций по клино- и ортопироксенам. Использована

$$K_D = \frac{Si}{(8-Al-2.2*Ti)*(Na+K)} / Ca$$

Компоненты амфибола в формульных единицах, рассчитаны на 23 О. Полученно предварительное уравнение:

$$P(\text{кбар}) = 0.035 * (4 + K / (Na + K)) * 2 * Mg / Fe + 3.75 * (K + Na) / Ca * K_D * T^0 K^{**0.75} / (1 + 3.32 * Fe) - \ln(1273 / T^0 K^{*5} * (8 * Mg - Al^2 + 3 * Ti + 8 * Cr + 3 * K))$$

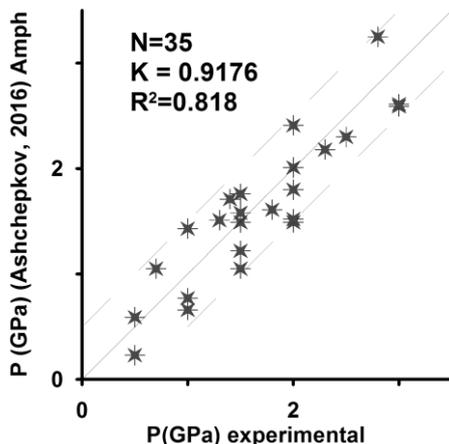


Рис. 1. Зависимости определенного давления от экспериментального.

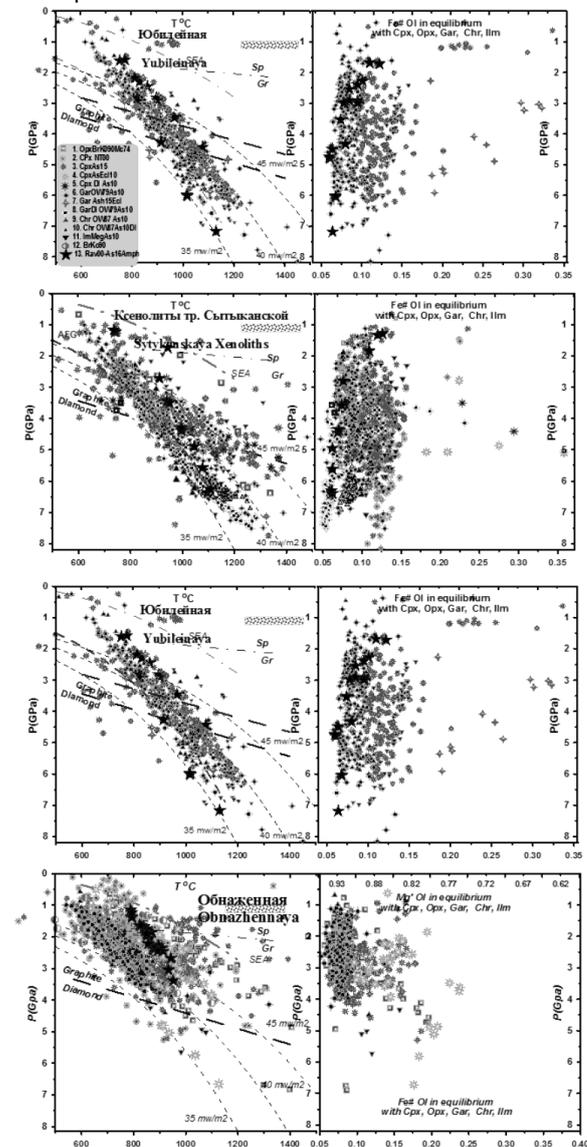


Рис. 2. *PT* параметры для амфиболов (звездочки, см легенду) и других мантийных минералов из кимберлитовых трубок [Ashchepkovetall., 2013], оцененные с помощью мономинеральных методов [Ashchepkovetall., 2010] см условные там же

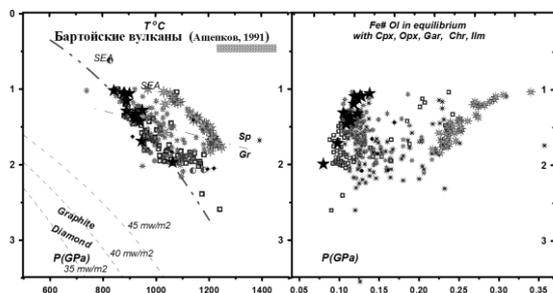


Рис. 3. *PT* параметры для амфиболов и других мантийных минералов из мантийных ксенолитов Бартойских вулканов [Ащепков, 1991]

Приложение термобарометрии для мантийных амфиболов к построению разрезов литосферы

При определении *PT* параметров для природных ассоциаций использована мономинеральная версия Gar-Arph термобарометра, использован (Ravnaetall., 2000) в комбинации с полученным барометром.

Были оценены *PT* параметры для рихтеритов и паргаситов из кимберлитовых трубок Сытыканская, Юбилейная и Ст-роговых обманок - паргаситов Хаарамайского поля и тр. Обнаженная (Ashchepkovetall., 2013). Кроме того, были проведены оценки для мантийных амфиболов Бартойских вулканов (Ащепков, 1991)

Работа частично поддержана грантом РФФИ 16-01-00860.

Литература

- Ащепков И.В. Глубинные ксенолиты Байкальского рифта. Новосибирск, Наука. 1991.
- Ashchepkovetall., 2010. Structure and evolution of the lithospheric mantle beneath Siberian craton, thermobarometric study. *Tectonophysics*, 485.
- Ashchepkov et al., 2013 Regularities and mechanism of formation of the mantle lithosphere structure beneath the Siberian Craton in comparison with other cratons. *Gondwana Research*, 23.
- Ravna E. et al., 2000. Distribution of Fe²⁺ and Mg between coexisting garnet and hornblende in synthetic and natural systems: an empirical calibration of the garnet-hornblende Fe-Mg geothermometer *Lithos*, 53
- Medard et al., 2006. Melting of Amphibole-bearing Wehrlites: an Experimental Study on the Origin of Ultra-calcic Nepheline-normative Melt. *Journal of Petrology* 47.
- Niida, K., Green, D. H. Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 135.
- Wallace M.E., Green D.H. 1991. The effect of bulk rock composition on the stability of amphibole in the upper mantle: implications for solidus positions and mantle metasomatism. *Mineral. Petrol.* 44

УДК 551.14:554.015.4

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В МОДЕЛЬНОМ ПИРОЛИТЕ ПРИ 7 И 3 ГПа И 1400-1900°C.

Бенделиани А.А.^{1,2}, Сироткина Е.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2}, Каргальцев А.А.², Игнат'ев Ю.А.², Кадик А.А.²

¹Геол. ф-м МГУ, ²ГЕОХИ РАН, Москва (garmr9@gmail.com)

MELTING RELATIONS AND INTERPHASE PARTITIONING OF CHROMIUM IN MODEL PYROLITE AT 7 AND 3 GPa AND 1400-1900°C.

Bendeliani A.A.^{1,2}, Sirotkina E.A.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2}, Kargal'tsev A.A.², Ignat'ev Yu.A.², Kadik A.A.².

¹Geol Faculty, Moscow State University, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (garmr9@gmail.com)

Abstract. The phase relations in the model pyrolite (46.18 SiO₂, 3.58 Al₂O₃, 0.50 Cr₂O₃, 38.32 MgO, 8.17 FeO, 3.17 CaO, 0.58 Na₂O) were studied at 7 GPa (1600–1900°C) and 3 GPa (1500°C) upon partial melting. Experiments were performed on a toroidal anvil-with-hole apparatus at the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences. The phase associations obtained at 7 GPa include low-Cr garnet and olivine (the zone of restite), as well as orthopyroxene in the fine-granular garnet-pyroxene aggregate (the zone of quenched melt). In the spinel-depth facies, Cr is predominantly accumulated in chrome spinel from the zone of olivine-rich restite, whereas in the garnet-depth facies, the higher Cr content is observed in the zone of melt. Our data provide quantitative support for the idea that high-Cr garnets were formed in the protolith subjected to partial melting within the spinel-depth facies with further subduction into the garnet-depth facies.

Keywords: garnet, khorringite, melting relations, partial melting, pyrolite, mantle

При получении физико-химических данных о составе и условиях образования мантийных минеральных ассоциаций значительное внимание уделяется межфазовому распределению примесных элементов. Одним из таких элементов является хром, который, несмотря на невысокие валовые содержания в мантии Земли (0.42 мас.% Cr₂O₃) [Ringwood, 1966], способен в значительной степени концентрироваться в глубинных минералах. В данной работе экспериментально изучено распределение хрома между кристаллическими фазами и расплавом в условиях частичного плавления пиrolита в гранатовой (при фиксированном давлении 7 ГПа и температурах 1600, 1700, 1800, 1900°C) и шпинелевой (при давлении 3 ГПа и температуре 1500°C) фациях глубинности.

Эксперименты были проведены на твердофазовой установке типа «наковальня с лункой» (тороид) в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Стартовый состав был представлен модельным пиrolитом (мас.%) [Ringwood, 1966]: 46.18 SiO₂, 3.58 Al₂O₃, 0.50 Cr₂O₃, 38.32 MgO, 8.17 FeO, 3.17 CaO, 0.58 Na₂O. Кроме того, была проведена дополнительная серия экспериментов с добавлением к составу пиrolита 3 мас.% Cr₂O₃.

Фазовый состав и структурные особенности образцов. В образцах, полученных при 7 ГПа, установлено зональное строение (Рис. 1): (1) зона гранат-оливинового состава (рестит); (2) зона плавления, которая в свою очередь подразделялась на область с крупными

вытянутыми, скелетными кристаллами ортопироксена и микрозернистый агрегат в интерстициях (2а), и область закаленного расплава гранат-пироксенового состава (2б). Характерно, что в зоне рестита зерна граната имели идиоморфную форму и правильные шестиугольные очертания, в то время как в зоне закаленного расплава мелкие кристаллы граната имели преимущественно округлую форму.

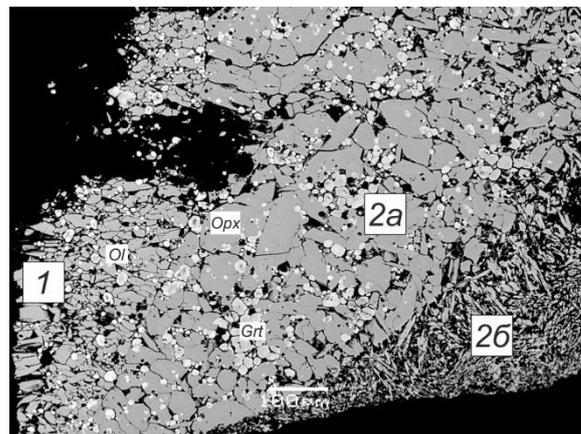


Рис. 1. Структурные особенности продуктов частичного плавления пиrolита при 7 ГПа и 1600°C.

Оценки валового состава рестита показали, что содержание хрома в нем не превышает 0.4 мас.% Cr₂O₃ при общем содержании в стартовом составе 0.5 мас.%. Таким образом, можно сделать вывод о перераспределении хрома в расплаве в условиях частичного плавления в гранатовой фациях глубинности. Концентрация хрома в

гранате из зоны рестита достигает 4.5 мас % Cr_2O_3 , а в гранате закалочного агрегата – 8 мас % (Рис. 2). Все гранаты, полученные в опытах при плавлении пиролита в гранатовой фации глубинности соответствуют дунит-гарцбургитовому парагенезису включений в алмазах [Соболев, 1974]. Однако, такие содержания хрома значительно уступают максимальным концентрациям Cr_2O_3 (до 15 мас %) в природных гранатах из алмазов ультраосновного парагенезиса.

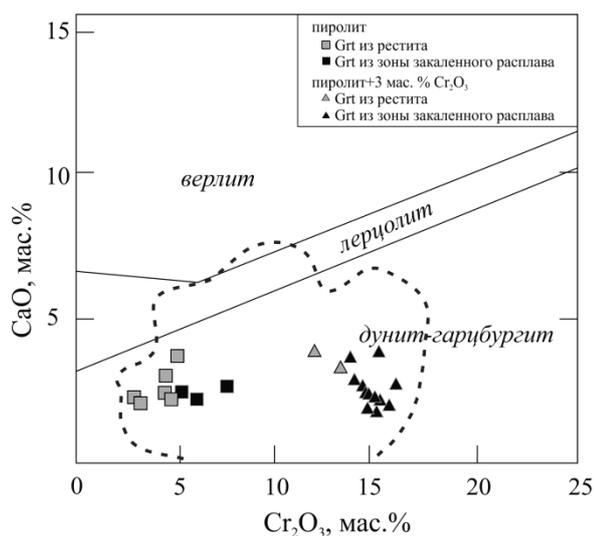


Рис. 2. Особенности состава гранатов, полученных при 7 ГПа и 1600–1900°C. Подразделение гранатов ультраосновной ассоциации на дунит-гарцбургитовый, лерцолитовый и верлитовый типы было произведено на основе данных [Соболев, 1974, Meyer, 1987, Гаранин и др., 1991].

Образец, полученный при 3 ГПа 1500°C, также характеризовался зональным строением, было выявлено по картам распределения химических элементов. Были определены зоны составов: $\text{Srx}+\text{L}$, $\text{Orx}+\text{L}$, $\text{Orx}+\text{Ol}+\text{L}$ (зона плавления); $\text{Ol}+\text{Sp}+\text{Grt}$ (зона рестита). Оценки валовых составов рестита показали, что концентрации хрома в нем достигают 1.4 мас % Cr_2O_3 при общем содержании хрома в стартовом составе 0.5 мас %. Все минералы зоны рестита богаты Cr_2O_3 (в Grt до 3.6, в Sp до 35, в Ol до 0.12 мас %). Таким образом, при частичном плавлении в шпинелевой фации глубинности хром перераспределяется в рестит. Такой высокохромистый рестит, сформировавшийся в виде остатка от частичного плавления в шпинелевой фации глубинности может являться протолитом, дальнейшее погружение которого в гранатовую фацию глубинности приведет к образованию высокохромистых гранатов [Stachel, 1998; Bulatov, 1991].

С целью моделирования частичного плавления протолита с высокими отношениями Cr/Al были проведены опыты с добавлением 3 мас % Cr_2O_3 к стартовому составу. Гранаты, полученные в опытах при частичном плавлении пиролита с заведомо высокими концентрациями хрома, характеризуются высокими отношениями Cr/Al . Концентрации Cr_2O_3 в гранатах из зоны рестита достигают 12 мас % Cr_2O_3 , а из зоны плавления 16 мас % Cr_2O_3 (Рис. 2).

Полученные результаты подтверждают выводы авторов [Stachel, 1998; Bulatov, 1991] о невозможности кристаллизации высокохромистых гранатов при частичном плавлении мантийного вещества в гранатовой фации глубинности позволяют связать кристаллизацию кноррингитовых гранатов с высокохромистым протолитом, основной особенностью которого является высокое валовое отношение Cr/Al может формироваться как остаток от частичного плавления при относительно низких давлениях в области стабильности шпинелевых перидотитов, где рестит будет представлен оливином и хромшпинелью. Высокохромистые гранаты формируются из такого субстрата в ходе его погружения в гранатовую фацию глубинности.

Работа частично поддержана грантами РФФИ 16-05-00419, 16-35-00171.

Литература

- Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. (1991) Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ. 240 с.
- Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Bulatov V, Brey G.P., Foley S.F. (1991) Origin of low-Ca, high-Cr garnets by recrystallization of low-pressure harzburgites. 5th International kimberlite conference, extended abstracts, CPRM, special publication 2/91:29–31
- Homan C.G. (1975) Phase diagram of Bi up to 140 kbars // J. Phys. Chem. Solids, v. 36, p. 1249–1254.
- Meyer H.O.A. Inclusions in diamond. // Mantle xenoliths (ed. P.H. Nixon). Chichester: John Wiley Sons, 1987. P. 501–522.
- Ringwood A.E. (1966) Advances in Earth science. Hurlley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge, p. 287–356.
- Stachel T., Viljoen K.S., Brey G., Harris J.W. (1998) Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. Earth Planet Sci Lett 159:1–12

УДК 550.843

ТРУБКА «ОБНАЖЕННАЯ», ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ОЛИВИНОВ, ОРТОПИРОКСЕНОВ И ХРОМИСТОЙ ШПИНЕЛИ ИЗ НОДУЛЕЙ ГЛУБИННЫХ ПОРОД.

Жаркова Е.В., **Кадик А.А.**

ГЕОХИ РАН, Москва (paragon2000@rambler.ru)

“OBNAZHENNAYA” PIPE, KIMBERLITE PROVINCE OF YAKUTIA. THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF OLIVINES, ORTHOPYROXENES AND CHROMIUM SPINELS FROM THE NODULES OF DEEP ROCKS.

Zharkova E.V., **Kadik A.A.**

V.I.Vernadsky Institute RAS, Moscow (paragon2000@rambler.ru)

Abstract. We take fifteen samples for the investigation from “Obnazhennaya” pipe. It’s located in Low-Olenekskii region in kimberlite province of Yakutia on the bank of Kuoikiriver. The determinations were carried out on high temperature furnace based on two solid electrolytes at temperature interval from 800°C to 1000°C and normal pressure. Thus in the results of the experiments we show, that the intrinsic oxygen fugacity of measured samples lie in the field between the buffers equilibrium IW – WM and has linear dependence $\log fO_2=A-B/T, K$. This means that during the experiments the samples didn’t undergo the redox processes. We also calculated the temperature equilibrium for measured samples. Our results are in good agreements with literature data.

Keywords: *intrinsic oxygen fugacity, olivine, orthopyroxene, spinel, “Obnazhennaya” pipe*

Химический потенциал кислорода является одной из важнейших характеристик термодинамического состояния верхней мантии. Оценка величин летучести кислорода минералов (intrinsic oxygen fugacity - fO_2), свойственных глубинным окислительно-восстановительным реакциям, представляет собой важную задачу, решение которой осуществляется либо с помощью термодинамического анализа минеральных равновесий, либо непосредственно путем экспериментального определения fO_2 минералов глубинного происхождения.

Для исследования были выбраны образцы из трубки «Обнаженная» (таблица 1). Она расположена в Нижне-Оленекском районе Якутской кимберлитовой провинции на берегу реки Куойки. Трубка не является алмазонасной, но получила широкую известность благодаря обилию, разнообразию и свежести глубинных ксенолитов. В фундаментальной книге А.В.Уханова, И.Д.Рябчикова, А.Д.Харькива приводится принятое авторами разделение глубинных ксенолитов, содержащихся в кимберлите трубки «Обнаженная», в котором учитываются их минеральный и химический состав, структура и некоторые геохимические особенности [1].

Определения собственной летучести кислорода оливинов, ортопироксена и хромистой шпинели проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов в интервале температур от 800°C до 1050°C при давлении 1атм. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^\circ C$, собственной летучести кислорода $\pm 0.2 \log fO_2$.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было показано (таблица 1), что собственная летучесть кислорода измеренных образцов лежит в области буферных равновесий IW – WM и подчиняется линейной зависимости $\log fO_2=A-B/T, K$.

Таблица 1 (часть 1). Описание образцов и значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\log fO_2=A-B/T, K$ для оливинов из кимберлитовой трубки «Обнаженная»

Образец	A	B	r	n
Перидотит безгранатовый «крупнозернистого семейства»				
Об 24	11,399	32629	0,997	8
Перидотит безгранатовый «мелкозернистого семейства»				
Об 16	21,567	44192	0,992	8
Об 73	24,492	48659	0,989	9
Гранатовый перидотит высокомагнезиальный				
Об 62	14,647	36389	0,988	9
Об 312	17,952	39977	0,995	9
Гранатовые перидотиты железисто-магнезиальные				
Об 152	17,003	38167	0,988	8
Гранатовый перидотит (гарцбургит) ильменитсодержащий слюдистый				
Об 65	17,339	39238	0,993	9
Об 93	13,784	35834	0,990	9
Гранатовый пироксенит высокомагнезиальный, амфиболизированный				
Об 158	17,881	39653	0,992	9
Лерцолит «крупнозернистого семейства» в начальной стадии гранатизации				
Об 301 край желвака	15,181	36523	0,994	9
Об 301 центр желвака	13,819	34924	0,996	10

Таблица 1 (часть 2). Описание образцов и значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\log fO_2 = A - B/T, K$ для ОI, Орх и CrSpl из нодулей глубинных пород кимберлитовой трубки «Обнаженная»

Образец №	Минерал	A	B	r	n
Гранатизированный пироксенит					
58	OI	11,509	32571	0,984	9
	CrSpl	9,187	29939	0,980	8
Гранатовый пироксенит высокомагнезиальный					
146	OI	9,409	30107	0,979	8
	CrSpl	16,211	38569	0,991	7
Безгранатовый перидотит «крупнозернистого семейства»					
306	OI	9,487	30533	0,980	9
	Орх	14,550	35523	0,984	9
	CrSpl	12,243	34279	0,987	8
Лерцолит с плагиоклазом и амфиболом					
112	OI	8,823	30314	0,983	9
	CrSpl	14,287	35770	0,996	9

r – коэффициент корреляции; n – количество экспериментальных точек.

Таблица 2 (часть 1). Минеральный состав оливинов из кимберлитовой трубки «Обнаженная»

Безгранатовые перидотиты			Гранатовые перидотиты		
Образец №	Fo	Fa	Образец №	Fo	Fa
24	92,10	7,90	62	91,93	8,07
16	89,68	10,32	312	92,15	7,85
73	90,91	9,09	152	91,64	8,36
Об 301			65	-	-
край	91,27	8,73	93	80,93	19,07
центр	91,17	8,83	158	90,59	9,41

Таблица 2 (часть 2). Минеральный состав оливинов, ортопироксена и хромистой шпинели из кимберлитовой трубки «Обнаженная»

Образец	Fo	Fa	Wo	En	Fs	Fm
Об 58						
OI	92,59	7,41	-	-	-	-
CrSpl	-	-	-	-	-	-
Об 112						
OI	88,10	11,90	-	-	-	-
CrSpl	-	-	-	-	-	-
Об 146						
OI	91,92	8,08	-	-	-	-
CrSpl	-	-	-	-	-	-
Об 306						
OI	91,38	8,62	-	-	-	-
Орх	-	-	0,45	91,08	8,47	8,51
CrSpl	-	-	-	-	-	-

Это говорит о том, что во время эксперимента образец не подвергался никаким окислительно-восстановительным процессам. Минеральный состав исследованных образцов приведен в таблице 2 (часть 1 и 2).

Были произведены расчеты температуры равновесия по полученным экспериментальным данным (таблица 3), которые хорошо согласуются с теоретическими расчетами, проведенными другими авторами [1-4].

Таблица 3. Значения равновесных температур для исследованных нодулей глубинных пород из трубки «Обнаженная» и сравнение их с расчетными литературными данными [1-4]

Образец	t°Сравн.	t°С [1]	t°С [4]	t°С [3]	t°С [2]
Об 58					
OI/CrSpl	860	807	881	764	771
Об 112					
OI/CrSpl	722	-	-	-	-
Об 146					
OI/CrSpl	975,3	-	-	-	-
Об 306					
OI/Орх	714,7	772	856	-	-
OI/CrSpl	1086,3	-	-	-	-

Авторы выражают благодарность А.В. Уханову за предоставленную коллекцию. Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-05-00136

Литература

- Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. 1988. Изд. Наука. 286с.
- Ellis D.J., Green D.H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. Contrib. Miner. and Petrol. 1979. V.71. P 13-22
- Harley S.L. An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. Contrib. Miner. and Petrol. 1984. V.85. P 359-373.
- Wells P.R.A. Pyroxene Thermometry in simple and complex systems. Contrib. Miner. and Petrol. 1977. V.62. P.129-139.

УДК 550.843

ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА АЛМАЗОВ.

Жаркова Е.В., Кадик А.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (paragon2000@rambler.ru)

YAKUTIAN KIMBERLITE PROVINCE. DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF THE DIAMONDS.

Zharkova E.V., Kadik A.A.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (paragon2000@rambler.ru)

Abstract. Chemical potential is one of the main characteristics of thermodynamical conditions of upper mantle. Estimation of the values of intrinsic oxygen fugacity (fO_2) peculiar to deep redox reactins is an important problem the solution of which can be solve either with the help of thermodynamical analysis of mineral equations or with help of experimental determination of intrinsic oxygen fugacity of minerals of deep origin on high temperature furnace based on two solid electrolytes. We take six samples for the investigation from three diamond bearing pipes from Yakutyian kimberlite province. The determinations were carried out on high temperature furnace based on two solid electrolytes at temperature interval from 800°C to 1000°C and normal pressure. During the experiment we heat the sample and then cool it. This procidure is nessecary in order to be convinced of the correctness of the experiments, that there was no any redox processes. In our investigations there was no such effects, because we have linear logarithmic dependence. Thus, in the results of the experiments we show, that the intrinsic oxygen fugacty of measured samples lie in the field between the buffers equilibrium IW and QMFand has linear dependence $\log fO_2 = A - B/T, K$.

Keywords: *intrinsic oxygen fugacity, diamond, Yakutian kimberlite province*

Оценкоокислительно-восстановительного состояния алмазоносных минеральных парагенезисов основаны главным образом на равновесии между силикатными, оксидными и сульфидными компонентами. Предполагается, что они отражают и условия образования алмазов в данных породах. Однако не исключается и ксеногенная природа алмазов, сохранение их как реликтов ранних этапов формирования мантии Земли [Соболев Н.В., 1974], или же их продолжающийся рост на поздних этапах преобразования литосферного вещества [Соболев Н.В., и др 1984, Pearson D.J. et al., 1995] Электрохимические определения собственной летучести кислорода кристаллов (intrinsic oxygen fugacity - fO_2) является одним из способов, который может быть использован для прямой оценки окислительно-восстановительных условий их роста.

Цель исследования состояла в выявлении различий собственной летучести кислорода у алмазов из разных фаз внедрения кимберлитовой магмы, различающихся по своей алмазоносности. Для изучения выбраны шесть алмазов из трех алмазоносных кимберлитовых трубок, для которых выявлены заметные различия содержания алмазов в различных фазах внедрения кимберлитовой магмы, а именно: Удачная (УЗА-46, УВА-52), Малокуонапская (776-808 ПК, 809-846 АКБ) и Юбилейная (ТБ, АКБ).

Трубка Удачная, вскрытая рабочим карьером и достаточно хорошо изученная, на

поверхности в плане имела форму восьмерки, а на более глубоких горизонтах оказалась состоящей из двух сближенных трубок – Удачной-Западной и Удачной-Восточной, из которых первая несколько больше по размеру и имеет более высокие содержания алмазов [Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д., 1988].

Трубка Малокуонапская пока единственная в Анаборском районе с близким к промышленному содержанием алмазов. В плане она имеет грушевидную форму и состоит из двух разновидностей кимберлита, отвечающих двум главным фазам внедрения: из порфириовидного кимберлита первой фазы и из автолитовой кимберлитовой брекчии, которая внедрилась на 50 млн. лет позже (вторая фаза). Содержание алмазов в порфириовидном кимберлите (ПК) выше в три раза. В автолитовой брекчии (АКБ) преобладают округлые алмазы уральского типа, часто встречаются алмазы с признаками травления; преобладающий цвет фотолюминисценции сине-голубой. Напротив, в порфириовидном кимберлите большинство алмазов – октаэдрониды и октаэдрониды-додекаэдрониды, часто ламинарные, округлых алмазов мало; фотолюминисценция розово-сиреневая и нередко отсутствует [Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д., 1988].

Трубка Юбилейная также достаточно хорошо изучена. Она представляет собой как бы сочетание воронки взрыва в центре и дайкообразных тел на юго-западном и

северо-восточном флангах. Соответственно выделяются три рудные столба, принадлежащие к двум фазам внедрения. Первая фаза представлена порфириновидным кимберлитом и слагает краевые части трубки, тогда как вторая фаза – автолитовая кимберлитовая брекчия – образует центральную часть. К той же второй фазе относятся осадочно вулканогенные и туфовые кимберлиты кратерной чаши. В целом алмазы тр. Юбилейной отличаются высоким качеством. На 90% это бесцветные октаэдры, ромбододекаэдры и кристаллы переходных форм. Однако, по сравнению с другими трубками Далдын-Алакитского района, в тр. Юбилейная относительно повышено содержание округлых алмазов, как уральского типа, так и додекаэдров с полосами деформации, а вместе с тем и окрашенных алмазов. Наиболее высокие содержания алмазов и их наиболее высокое качество отмечены в автолитовой брекчии; для алмазов из кимберлитовых туфов кратерной чаши характерны следы магматического травления и пониженные содержания [Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д., 1988].

Определения собственной летучести кислорода (fO_2) проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

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

Образец	A	B	r^*	n^{**}	$\log fO_2$ (950°C)
УЗА-46	12.715	33964	0.997	8	- 15.06
УВА-52	16.110	37495	0.984	8	- 14.55
776-808	20.625	42341	0.994	9	- 14.00
809-846	14.687	35687	0.981	9	- 14.49
ТБ	26.785	47153	0.993	8	- 11.77
АКБ	14.875	35758	0.998	9	- 14.36

* - коэффициент детерминации;

** - количество экспериментальных точек.

Результаты экспериментов (таблица 1) описываются линейной зависимостью $\log fO_2 = A - B/T, K$ (r – коэффициент детерминации и n – количество экспериментальных точек). Результаты экспериментов показали, что для алмазов из трубки: Малокуонапская собственная летучесть кислорода (fO_2) лежит в области буферного равновесия WM, а для алмаза из тр. Удачная-Западная в области между буферными равновесиями WM и IW. Интересные результаты получены для

алмазов тр. Юбилейная. Так, если измеренная летучесть кислорода для алмаза из автолитовой кимберлитовой брекчии тр. Юбилейная практически совпадает с fO_2 алмаза тр. Малокуонапская (обр. 809-846) из автолитовой кимберлитовой брекчии, то алмаз из туфа кимберлитового состава ведет себя совершенно иным образом. Он имеет значительно более высокое значение fO_2 и при $t = 950^\circ C$ оно примерно равно 10^{-11} , тогда как для других изученных нами образцов эта величина составляет приблизительно 10^{-14} при той же температуре.

Нами и ранее проводились подобные исследования [Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др., 1997]. Алмазоносные минеральные ассоциации характеризуются широкой вариацией летучести кислорода, значения которой лежат между буферными равновесиями IW и QFM. Наиболее низкие значения летучести кислорода алмазных перидотитов и кианитовых эклогитов близки по величине fO_2 к буферному равновесию IW, и, как предполагается, соответствуют окислительно-восстановительному состоянию мантии Земли на ранних этапах ее формирования [Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др., 1997]. Более высокие значения потенциала кислорода алмазоносных перидотитов отражают эволюцию верхней мантии, формирование ее литосферных и астеносферных слоев, по-видимому, связанную с крупномасштабными процессами плавления, отделения расплавов и образования кристаллических остатков.

Авторы выражают благодарность А.В. Уханову за предоставленную коллекцию. Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-05-00136.

Литература

- Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др. Окислительно-восстановительные условия формирования кристаллов алмазов: электрохимические исследования. Доклады Академии Наук. 1997. Т.357.С. 671-675.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск. Наука. 1974. С.264.
- Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Ефимова Э.С. Геология и геофизика. 1984. Т.25. № 12. С. 63-80.
- Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. 1988. Изд. Наука. 286с. Pearson D.J., Snyder G.A., Shirey S.B. et al. Nature. 1995. V.374. p. 711-713.

УДК 539

ЭФФЕКТ ВХОЖДЕНИЯ МЭЙДЖОРИТОВОГО КОМПОНЕНТА В СТРУКТУРУ СКИАГИТОВОГО ГРАНАТА.

Исмаилова Л.С.¹, Бобров А.В.², Дубровинский Л.С.³

¹ГЕОХИ РАН, ²Геол. ф-т МГУ, ³Баварский Геоинститут, Германия, (leyla.isml@gmail.com)

EFFECT OF COMPOSITION ON STRUCTURAL COMPLEXITY OF SKIAGITE-MAJORITE GARNET.

Ismailova L.S.¹, Bobrov A.V.², Dubrovinsky L.S.³

¹Vernadsky Institute RAS, ²Geol. dep. MSU, ³Bayerisches Geoinstitut, Germany (leyla.isml@gmail.com)

Abstract. Skiagite-Fe-majorite garnets were synthesized using a multi-anvil apparatus at 7.5-9.5 GPa and 1400-1600 K. Single-crystal X-ray diffraction at ambient conditions revealed that synthesized garnets contain from 23 to 76% of a Fe-majorite component. Analysis of single-crystal X-ray diffraction data collected up to 90 GPa of garnets with different composition reveals that with increasing majorite component the bulk modulus increases from 164(3) to 169(3) GPa. These results demonstrate the large influence of the total iron content and Fe³⁺/Fe²⁺ ration in (Mg,Fe)-majorites on their elasticity. At pressures between 50 and 60 GPa the volume of skiagite-majorite garnets drops by about 3%. Combined results of single-crystal X-ray diffraction and high-pressure synchrotron Mossbauer source spectroscopy demonstrate that these changes are associated with the spin transition of Fe in the octahedral site.

Keywords: *skiagite-majorite garnet; single-crystal X-ray diffraction; Mössbauer spectroscopy; equation of state*

Гранаты – одни из наиболее распространённых минералов в верхней мантии и переходной зоне и данные об их поведении в условиях высоких давлений и температур чрезвычайно важны для установления состава, структуры и динамики мантии Земли. Согласно пиrolитовой модели состава Земли, верхняя мантия сложена 4 минералами: оливином ((Mg,Fe)₂SiO₄), ортопироксеном ((Mg,Fe)SiO₃), клинопироксеном ((Ca,Mg)Si₂O₆), и гранатом ((Mg,Fe,Ca)₃(Al,Fe³⁺,Cr)Si₃O₁₂ [Ringwood,1975; Itaand Stixrude,1992]. С увеличением давления происходит растворение пироксеновыхминералов в гранате [Akaogian and Akimoto,1977], достигая существенных значений при давлениях 10–15 ГПа, отвечающих нижним частям верхней мантии и переходной зоне [Stacheletal.,2001]. В процессе растворения в структуре граната увеличиваются содержания кремния в октаэдрической координации, а также Na,Mg и Fe. В результате, объемная доля граната увеличивается с 10% до 40% и более в переходной зоне, где он трансформируется в мэйджоритовый (богатый кремнием) гранат.

В настоящей работе кристаллы скиагита были синтезированы при 7.5-9.5 ГПа и 1100-1300°C с использованием многопуансонного пресса и изучены методами монокристаллической дифракции и мёссбауэровской спектроскопии с использованием алмазных наковален и синхротронного излучения (г. Гренобль, Франция и г. Гамбург, Германия).

Эксперименты по синтезу монокристаллов граната проводились в Баварском Геоинституте (г. Байройт, Германия) на многопуансонном прессе "Sumitomo". В качестве стартовых составов использовались

оксиды ⁵⁷FeO, ⁵⁷Fe₂O₃ и SiO₂, смешанные в мольных долях в соответствии с химической формулой скиагитового граната Fe₃Fe₂Si₃O₁₂. Анализ данных монокристаллической дифракции при комнатных условиях показывает, что в структуру скиагитового граната входит от 24 до 76% Fe-мэйджорита (Fe₄Si₄O₁₂) [Ismailova et al., 2015]. Было установлено, что замещение Fe²⁺ и Si⁴⁺ на Fe³⁺ в октаэдрической позиции ведет к уменьшению объема элементарной ячейки.

Для построения уравнения состояния были использованы 4 состава в ряду скиагит-Fe-мэйджоритового граната и дифракционные данные до 90 ГПа. (Рис.1). Для уравнения состояния Берч-Мернагана третьего порядка было получено, что с увеличением мэйджоритового компонента модуль упругости (K₀) увеличивается от 164(3) ГПа до 169(3) ГПа. Данные результаты показывают, что содержание железа и отношение Fe²⁺/Fe³⁺ значительно влияют на упругие свойства мэйджоритовых гранатов и, следовательно, должны учитываться при построении модели верхней мантии и переходной зоны.

При давлениях 50–60 ГПа зарегистрировано скачкообразное изменение (~4.8%) объема элементарной ячейки с уменьшением на 7% объема FeO₆ полиэдра. Для остальных полиэдров (FeO₈ и SiO₄) не было установлено значительных изменений объема. Для уточнения параметров перехода была применена мёссбауэровская спектроскопия при давлениях до 70 ГПа, что позволило выявить валентное, спиновое, и магнитное состояние железа. Переход Fe³⁺ из высокоспинового состояния с пятью неспаренными электронами в низкоспиновое

с одним неспаренным d -электроном был зафиксирован при 50–60 ГПа по квардрупольному расщеплению и уменьшению изомерного сдвига Fe^{3+} . Данные монокристаллической дифракции и мёссбауэровской спектроскопии находятся в соответствии друг с другом.

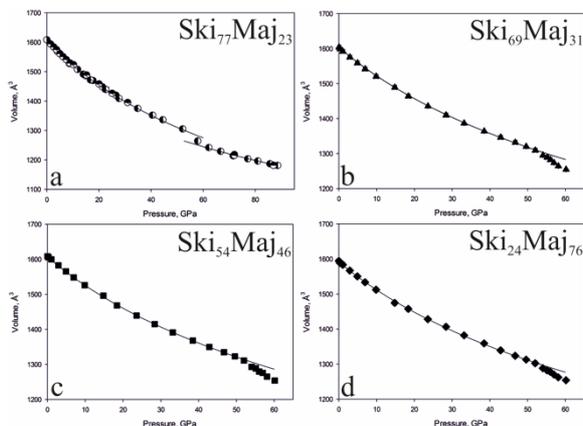


Рис. 1. Уравнение состояния скиагит-мейджоритового граната разного состава
 (a – $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.234(2)}\text{Fe}^{3+}_{1.532(1)}\text{Si}^{4+}_{0.234(2)})\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
 b – $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.31(2)}\text{Fe}^{3+}_{1.39(2)}\text{Si}^{4+}_{0.31(2)})\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
 c – $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.46(2)}\text{Fe}^{3+}_{1.08(2)}\text{Si}^{4+}_{0.46(2)})\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
 d – $\text{Fe}^{2+}_3(\text{Fe}^{2+}_{0.76(5)}\text{Fe}^{3+}_{0.48(5)}\text{Si}^{4+}_{0.76(5)})\text{Si}_3\text{O}_{12}$.
 Линии – уравнение состояния Берч-Мернана третьего порядка.

Полученные результаты позволяют ставить новые задачи в изучении богатых железом фаз верхней мантии и переходной зоны.

Авторы выражают благодарность центрам синхротронного излучения DESY(Hamburg) и ESRF(Grenoble). Работы выполнены при частичной поддержке гранта РФФИ (No. 16-05-00419).

Литература

- Akaogi, M., and Akimoto, S. (1977) Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 15, 90–106.
- Ismailova, L., Bobrov, A., Bykov, M., Bykova, E., Cerantola, V., Kuppenko, I., McCammon, C., Dyadkin, V., Chernyshov, D., Pascarelli, S., and others (2015) High-pressure synthesis of skiaegite-majorite garnet and investigation of its crystal structure. *American Mineralogist*, 100, 2650–2654.
- Ita, J., and Stixrude, L. (1992) Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition. *Journal of Geophysical Research*, 97(B5), 6849–6866.
- Ringwood, A.E. (1975) Composition and petrology of the Earth's upper mantle.
- Stachel, T. (2001) Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. *European Journal of Mineralogy*, 13, 883–892.

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ СТЕКЛА СОСТАВА $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 6.0 ГПа.

Куряева Р.Г., Сурков Н.В., Дмитриева Н.В.

ИГМ СО РАН, Новосибирск (rufina@igm.nsc.ru, diagrams@igm.nsc.ru, dmnv@igm.nsc.ru)

REFRACTIVE INDEX AND COMPRESSIBILITY OF $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ GLASS IN THE PRESSURE RANGE UP TO 6.0 GPa.

Kuryaeva R.G., Surkov N.V., Dmitrieva N.V.

Sobolev Institute RAS SB, Novosibirsk (rufina@igm.nsc.ru, diagrams@igm.nsc.ru, dmnv@igm.nsc.ru)

Abstract. The refractive index for $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ glass in the pressure range up to 6.0 GPa was measured using a polarization-interference microscope and an apparatus with diamond anvils. The compressibility of the glasses, $(d-d_0)/d$, were estimated from the measured refractive indices within the framework of the theory of photoelasticity. The results were compared with the previous data for the glasses of $\text{Ca}(\text{Na}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. The experimentally obtained compressibility of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ glass is higher and the degree of depolymerization is lower than one would expect from the glass with a large excess of CaO relative to Al_2O_3 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$). This phenomenon is discussed in light of the quantitative mismatch of cation modifiers and voids in the glass network and the possible heterogeneity of the glass due to the formation of areas rich in calcium, and areas rich in aluminum- and silicon-containing structural units.

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

Эксперимент. Стекло состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ содержащего избыток CaO по отношению к Al_2O_3 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$), получено плавлением высокочистых оксидов при температуре 1600-1700°C. По разработанной ранее в лаборатории методике [Куряева и Киркинский, 1994], с использованием аппарата с алмазными наковальнями и интерференционно-поляризационного микроскопа, в интервале давлений до 6.0 ГПа измерен показатель преломления стекла и определена его сжимаемость. Метод включает:

1) измерение оптической разности хода Φ , вызванной исследованным объектом,

2) расчет показателя преломления стекла n_x по формуле $\Phi = (n_x - n)m$ (m – толщина образца, n – показатель преломления смеси спиртов метанол-этанол 4:1) и

3) расчет величины изменения относительной плотности (сжимаемости) по уравнению $\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2-1)(n^2+2)(1-\Lambda)$, где $\Lambda = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ – деформационно-поляризационная константа Мюллера. Полученные данные сопоставлены с данными для исследованных ранее других алюмосиликатных стекол системы $\text{Ca}(\text{Na}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Куряева, 2015]. Исследование показало, что стекло состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ имеет более низкую сжимаемость, чем все исследованные ранее стекла системы $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{MgO})\text{-SiO}_2$, но более высокую сжимаемость, чем следовало ожидать от состава с большим избытком CaO по отношению к Al_2O_3 .

Обсуждение результатов. Все силикатные стекла, независимо от присутствия в них любых компонентов, должны подчиняться общей зависимости, при условии правильного подсчета степени деполимеризации. Предпосылками для этого являются: 1) сходство структур силикатных

стекол (расплавов) различных составов, 2) степень деполимеризации является одним из основных факторов, ответственных за сжимаемость стекол (расплавов). Такая зависимость относительного изменения плотности $(d-d_0)/d$ от степени деполимеризации NBO/T , полученная ранее для стекловых систем $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O})\text{-MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ при давлении $p=4.0$ ГПа, приведена на Рис.1.

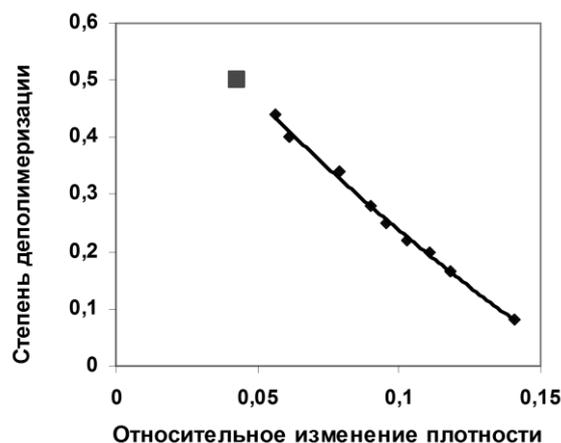


Рис. 1. Корреляция между степенью деполимеризации, NBO/T , и относительным изменением плотности, $(d-d_0)/d$, при давлении $p=4.0$ ГПа для алюмосиликатных и магнийсиликатных стекол. Ромбы – данные взяты из статьи Куряевой [2015]; квадрат – стекло состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (эта статья).

Согласно этой зависимости, значение степени деполимеризации (NBO/T) для стекла состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ равно ~ 0.5 .

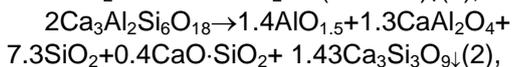
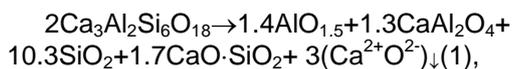
Для получения расчетного значения степени деполимеризации мы привлекли литературные данные:

1) по содержанию высококоординированного алюминия в таком стекле при $p=4.0$ ГПа [Allwardt et al., 2005; 2007];

2) по образованию микрогетерогенности в стеклах с разным содержанием катионов-модификаторов [e.g., Moesgaard et al., 2010]. Анализ литературных данных показал, что в стекле $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ при $p=4.0$ ГПа наряду с Al^{IV} содержится 35-40% Al^{V} и Al^{VI} . В качестве критерия гомогенности или негомогенности стекол (расплавов) мы использовали параметр «степень заполнения пустот» (СЗП), равный отношению числа катионов-модификаторов к числу пустот. Анализ литературных данных показал, что в гомогенном силикатном стекле СЗП не превышает 0.6, выше которой в стекле (расплаве) образуются nanoостровки фазы, богатой кальцием, и состав основной матрицы стекла изменяется. Относительно состава богатой кальцием фазы существуют два мнения:

1) в стекле (расплаве) существуют три типа кислорода [Nesbitt et al., 2011]: 1 – мостиковые (BO), связанные с двумя ионами-сеткообразователями; 2 – немостиковые (NBO), связанные с одним ионом-сеткообразователем и одним модификатором; 3 – «свободные» (O^{2-}), образующиеся в результате диссоциации CaO , входящего в деполимеризованную фазу;

2) предполагается существование деполимеризованной фазы, близкой по составу к $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ [Bockris and Lowe, 1954]. В обсуждаемых случаях образование разных типов кислорода, высококоординированного алюминия и второй фазы для стекла со СЗП=0.6 можно записать следующими схематическими реакциями:



где $\text{AlO}_{1.5}$ – структурная единица, содержащая высококоординированный алюминий (Al^{V} , Al^{VI}), которая не входит в сетку стекла; CaAl_2O_4 – содержит полиэдры (AlO_4), где алюминий имеет координационное число 4, и Ca^{2+} компенсирует избыточный отрицательный заряд; SiO_2 – содержит полиэдры (SiO_4), где все атомы кислорода мостиковые (BO);

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – структурная группировка, которая содержит немостиковые атомы кислорода (NBO), связанные с кальцием; $(\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-})_{\downarrow}$ и

$(\text{Ca}_3)^{6+}(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}_{\downarrow}$ – деполимеризованные фазы, являющиеся причиной микрогетерогенности стекла.

Степень деполимеризации была рассчитана по формуле:

$$\text{NBO/T} = [2\text{O} - 4(\text{T} - \text{T}_h)] / (\text{T} - \text{T}_h),$$

где O – число грамм-молей кислорода, T – общее число грамм-молей сеткообразующих ионов, T_h – число грамм-молей сеткообразующих ионов, имеющих координационное число больше, чем четыре.

Значение NBO/T было рассчитано для высокополимеризованной области (основной матрицы стекла), так как в рассмотренных случаях именно эта фаза, как более сжимаемая, определяет плотностные свойства стекла.

Степень деполимеризации NBO/T, рассчитанная с учетом присутствия высококоординированного алюминия (35-40%) и микрогетерогенности, имеет значения $\text{NBO/T} = 0.49-0.52$, что практически совпадает со значением $\text{NBO/T} = 0.5$, полученным с использованием полуэмпирической зависимости $(d-d_0)/d$ – NBO/T. Полученные экспериментальные значения сжимаемости находятся в хорошем согласии с современным представлением о структуре исследованного стекла.

Литература

- Allwardt, J.R. et al., 2007. *Am. Min.* V. 92. Pp.1093-1104.
- Allwardt, J.R. et al., 2005. *Am. Min.* V. 90. Pp.1218-1222.
- Bockris, J.O'M. and Lowe D.C. 1954. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* V.226. Pp. 423-435.
- Kuryaeva R.G. 2015. *Sol. State Sci.* V. 42. Pp. 52-61.
- Куряева, Р.Г. и Киркинский В.А. 1994. *Приборы и техника эксперимента.* Т. 37(6). Сс. 166-172.
- Moesgaard M. et al. 2010. *Chem. Mater.* V.22. Pp. 4471-4483.
- Nesbitt, H.W. et al. 2011. *J. Non-Cryst. Solids.* V. 357. Pp. 170-180.

УДК 552.11

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ РОСТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ПО ДАННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА).

Лиманов Е.В.^{1,2}, Кузюра А.В.¹, Бовкун А.В.², Литвин Ю.А.¹

¹ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл., ²Геол. фак-т МГУ, Москва (limanov.z@gmail.com)

GENETIC CLASSIFICATION OF PRIMARY GROWTH INCLUSIONS IN UPPER MANTLE DIAMONDS (ACCORDING TO THE PHYSICO-CHEMICAL EXPERIMENTS).

Limanov E.V.^{1,2}, Kuzyura A.V.¹, Bovkun A.V.², Litvin Yu.A.¹

¹IEM RAS, Chernogolovka Moscow region, ²Geol. dep. MSU, Moscow (limanov.z@gmail.com)

Abstract. The paper presents a genetic classification of primary mineral inclusions in diamonds of the upper mantle. The minerals of syngenetic inclusions are classified as (1) primary, paragenetic with diamonds, (2) accessory paragenetic (soluble in parental melts), (3) accessory xenogenetic (insoluble in parental melts). This genetic classification is developed based on the results of physico-chemical experiments.

Keywords: diamond, peridotite, eclogite, primary inclusions, paragenesis, genetic classification, mantle-carbonatite concept

Минералы первичных включений в алмазах верхней мантии принадлежат к перидотитовому и эклогитовому парагенезисам, которые практически не совмещаются в одном и том же монокристалле алмаза. Изменчивые перидотит/эклогит-карбонатит-углеродные составы алмазообразующих сред являются фундаментальной основой мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмазов и ассоциированных минералов. Экспериментально исследованные равновесные диаграммы сингенезиса алмазов и первичных включений характеризуют условия нуклеации и роста алмазов, захвата ими парагенных и ксеногенных минералов (Рис. 1). Насыщенные растворенным углеродом по отношению к алмазу полностью смесимые перидотит-карбонатитовые и эклогит-карбонатитовые расплавы характеризуются равновесной кривой растворимости алмаза. Относительно легкоплавкие карбонатные минералы образуются при близкосолидусных температурах, чем обусловлена их редкая встречаемость во включениях в алмазах верхней мантии. Основная масса алмазов кристаллизовалась при более высоких температурах, поэтому силикатные минералы чаще представлены во включениях в алмазах, чем карбонаты. В алмазообразующих системах перидотит-карбонатит-углеродные расплавы испытывают ультрабазит-базитовую эволюцию с переходом к эклогит-карбонатит-углеродным расплавам. Такого рода парагенетический переход от перидотитов системы ОI-Орх-Срх-Грт к эклогитам системы Срх-Грт возможен в режиме фракционной кристаллизации при их частичном плавлении в случае реакционного исчезновения ОI и Орх.

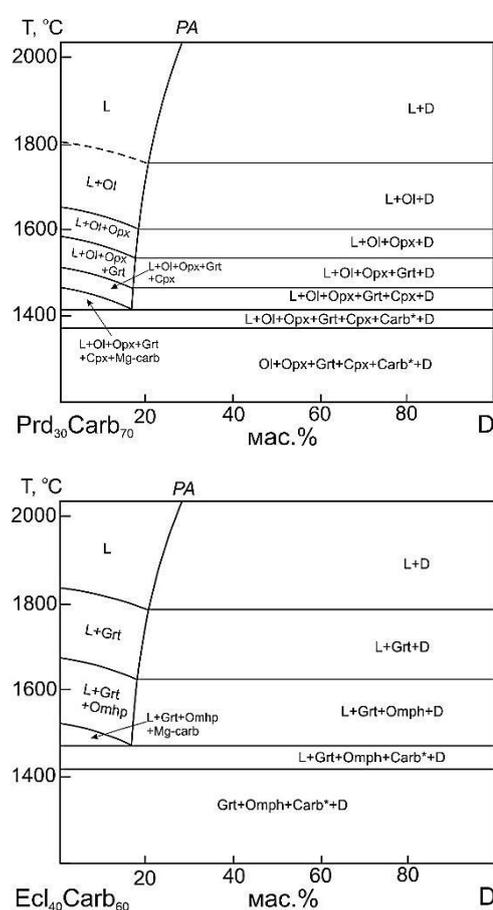


Рис. 1. Фазовые диаграммы сингенезиса алмаза и минеральных фаз перидотитового и эклогитового парагенезиса (политермические сечения); а) Перидотит₃₀ карбонатит₇₀ – алмаз (Prd₃₀Carb₇₀ - D); б) эклогит₄₀ карбонатит₆₀ – алмаз (Ecl₄₀Carb₆₀ - D);

Условные обозначения:
L - расплав, *D* - алмаз, *Ol* - оливин,
Opx - ортопироксен, *Cpx* - клинопироксен,
Grt - гранат; *Omph* - омфациит,
Mg-Carb – магнезиальный карбонат,
*Carb** - карбонаты различного состава.

Построена обобщенная диаграмма материнских сред алмазов и минералов-включений (Рис. 2) как физико-химическая основа генетической классификации первичных включений в алмазах верхней мантии. Минералы сингенетических включений отнесены к (1) главным, парагенным с алмазами (перидотитовые и эклогитовые), (2) акцессорным парагенным (растворимым в материнских расплавах), (3) акцессорным ксеногенным (нерастворимым в материнских расплавах)(Рис. 2).

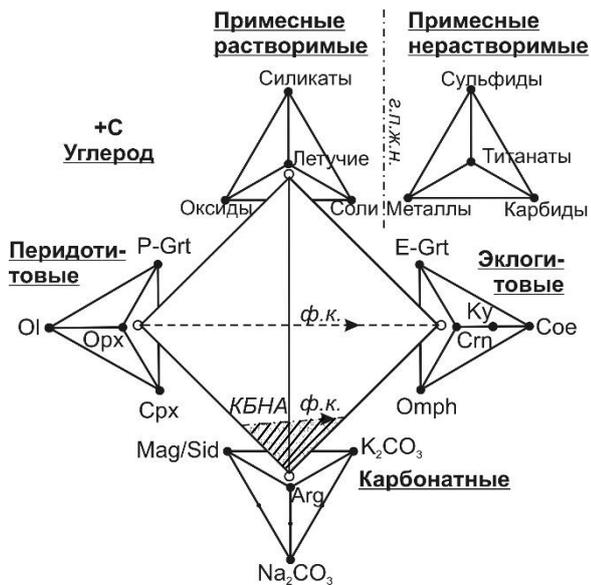


Рис. 2. Диаграмма составов алмазообразующих расплавов верхней мантии (заштрихованное поле). Условные обозначения: *Ol* - оливин, *Orp* - ортопироксен, *Cpx* - клинопироксен, *P-Grt* - гранат перидотитового парагенезиса; *Omph* - омфацит, *E-Grt* - гранат эклогитового парагенезиса, *Crn* - корунд, *Ky* - кианит, *Coe* – коэсит; *Mag* – магнетит, *Arg* – арагонит, *Sid* – сидерит, КБНА – концентрационный барьер нуклеации алмаза, г.л.ж.н. – граница полной жидкостной несмесимости, ф.к. - фракционная кристаллизация.

Фигуративные точки граничных составов могут перемещаться на поверхностях и внутри соответствующих граничных тетраэдров, что соответствует изменчивости составов природных ростовых сред. По экспериментальным определениям для перидотит-карбонатной и эклогит-карбонатной систем значения КБНА (см. Рис.2) смещены в область карбонатитовых составов и соответствуют содержаниям 30 мас.% перидотита и 35 - 40 мас.% эклогита [Bobrov A.V., 2011]. Разработанная генетическая классификация обоснована результатами физико-химического эксперимента и представлена в виде таблиц (таблица 1).

Таблица 1. Генетическая классификация минералов первичных включений в алмазах верхней мантии

Главные (образующие материнские среды)	
Ультрабазитовая ассоциация	Базитовая ассоциация
Оливин (Ol)	Омфацит (Omph)
Ортопироксен (Orp)	Mg-Fe-гранат (Prp-Alm-Grt)
Клинопироксен (Cpx)	Алмаз (Dia)
Хром-гранат (Cr-Grt)	Корунд (Crn)
K-Na-Mg-Fe-Ca Карбонаты	Кианит (Ky)
	Коэсит/кварц (Coe/Qtz)
Алмаз (Dia)	

Второстепенные (акцессорные)	
Растворимые (парагенные)	Нерастворимые (ксеногенные)
Санидин (Sa)	Пентландит (Pn)
Графит (Gr)	Пирротин (Po)
Хромшпинель (Cr-Spl)	Пирит (Py)
Ксенотим (Xtm)	Халькопирит (Ccp)
Циркон (Zrn)	Джерфшерит (Jrf)
Апатит (Ap)	Рутил (Rt)
Магнетит (Mag)	Ильменит (Ilm)
Хромит (Chr)	Перовскит (Prv)
Флогопит (Phl)	Золото (Au)
C-O-H-N-летучие	Железо-никелевые сплавы
	Карбид кремния (?)
	Карбид железа (?)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-05-00537

Литература

Bobrov A.V., Litvin Yu.A. 2011. Mineral equilibria of diamond-forming carbonate-silicate systems. *Geochemistry International*.49 (13), 1267-1363.

УДК 548.3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ Ca- И Mg- ПЕРОВСКИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ Al, ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МАНТИИ ЗЕМЛИ.

Марченко Е.И., Еремин Н.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (marchenko-ekaterina@bk.ru, neremin@geol.msu.ru)

COMPUTER MODELING OF Ca- AND Mg- PEROVSKITES CONTAINING Al ATOMS UNDER EARTH'S MANTLE THERMODYNAMIC CONDITIONS.

Marchenko E.I., Eremin N.N.

MSU, Moscow (marchenko-ekaterina@bk.ru, neremin@geol.msu.ru)

Abstract. Current paper presents semi-empirical theoretical investigation of energy, phase densities and elastic properties for some phases with simple CaSiO₃ and MgSiO₃ composition containing Al atoms. The calculation was performed by using two interatomic potential models at pressure up to 180 GPa. Reproduced and refined the phase diagram of CaSiO₃. Two mechanisms of aluminum atoms incorporation into perovskite structures were investigated. Calculations of defect energies were performed both by Mott-Littleton model and supercell calculations. The results of the calculations show that aluminum is preferably included in the MgSiO₃ than CaSiO₃.

Keywords: computer modeling, defects in perovskites, Al containing perovskites, CaSiO₃

Несмотря на повышенную активность в сфере изучения состава мантии Земли, на сегодняшний день остается много вопросов относительно фазовой стабильности как в минералогии, так и в геохимии глубоких оболочек. В частности, до настоящего времени геохимическая роль Ca в мантии до конца не определена, и существуют противоречивые данные о стабильности высокобарных фаз CaSiO₃ при термодинамических условиях, соответствующих мантии Земли.

Целью настоящего исследования являлось компьютерное моделирование вхождения атомов Al в структуры Mg- и Ca-перовскитов атомистическими методами и исследование фазовой диаграммы для CaSiO₃.

Расчеты осуществлялись полуэмпирическими методами в программе GULP 4.0 [Gale J.D., 2005] в диапазоне давлений 0-180 ГПа с использованием двух наборов потенциалов межатомного взаимодействия [Урусов В.С., Еремин Н.Н., 2012; Pedone A. et al., 2006]. Исследовались три наиболее возможные модификации CaSiO₃: кубическая (*Pm-3m*), тетрагональная (*I4/mcm*) и ромбическая (*Pnma*) (таблица 1).

Проведенные расчеты позволили воспроизвести фазовую диаграмму CaSiO₃ с использованием двух моделей потенциалов межатомного взаимодействия (Рис. 1). Следует отметить, что рассчитанные энергии Гиббса для тетрагональной и кубической модификаций различаются менее чем на 1 эВ, что затрудняет выделение областей стабильности данных модификаций на фазовой диаграмме.

Таблица 1. Исследуемые модификации CaSiO₃ [Caracaseta et al., 2007]

Пр.гр.	Позиции атомов	Параметры эл. яч., Å
<i>Pnma</i>	Ca 4 c 0.51060 0.25 0.0022 Si 4 a 0 0 0 O1 8 d 0.2656 0.0214 0.2344 O2 4 c 0.9983 0.25 0.9584	a=5.0083 b=7.0858 c=5.0243
<i>I4/mcm</i>	Ca 4 b 0 0.5 0.25 Si 4 c 0 0 0 O1 4 a 0 0 0.25 O2 8 h 0.2124 0.7124 0	a= 4.6368 c=6.7240
<i>Pm-3m</i>	Ca 1 b 0.5 0.5 0.5 Si 1 a 0 0 0 O 3 d 0.5 0 0	a=3.2221

Исследование энергии вхождения Al в структуры исследуемых перовскитов проводилось по двум схемам:

- 1) Mg+Si → Al+Al
- 2) Si+Si+O → Al+Al+V, где V-вакансия атома O

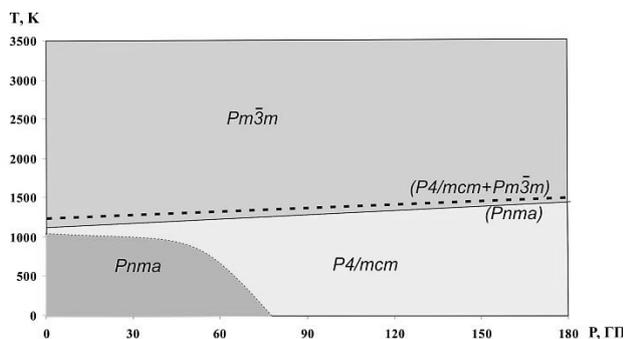


Рис. 1. Фазовая диаграмма для CaSiO_3 по данным атомистического расчета. Цветом показаны результаты моделирования с использованием модели потенциалов [Урусов В.С., Еремин Н.Н., 2012], Пунктирной линией - [Pedone et al., 2006].

Были рассчитаны энергии изолированных дефектов для CaSiO_3 и MgSiO_3 при различных термодинамических параметрах. Для подтверждения корректности расчетов энергии вхождения атомов Al по методу Мотта-Литтлтона также были проведены расчеты в суперячейках. В методических целях было определено влияние размера суперячейки на значения энергий дефектов. Результаты расчетов показали, что для MgSiO_3 наиболее выгодной является схема 1), что качественно согласуется с данными квантовохимических расчетов [2], а для CaSiO_3 – схема 2). Энергии вхождения примеси Al рассчитанные методом Мотта-Литтлтона и в суперячейках неплохо коррелируют между собой и различаются в пределах 1 эВ.

Различие в энергиях вхождения атомов Al в Mg- и Ca- перовскиты составляет 39-40 эВ во всем диапазоне исследуемых давлений, что приводит к резкому предпочтению вхождения Al в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . В дальнейшем планируется перейти от энергетики дефектов к расчету изоморфных емкостей CaSiO_3 и MgSiO_3 по Al при различном давлении методами квантово-химического и полуэмпирического моделирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-04575. Часть компьютерных расчетов осуществлялась на суперкомпьютере МГУ «Ломоносов».

Литература

- Урусов В.С., Еремин Н.Н. 2012 Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. – М.: ГЕОС, Москва
- Caracas R. et al., 2005. CaSiO_3 at lower mantle pressures.- Geophys. Res. Lett.
- Gale J.D. 2005. GULP: Capabilities and prospects, Z. Krist.
- Li L. et al., 2006. Phase stability of CaSiO_3 perovskite at high pressure and temperature: Insights from ab initio molecular dynamics. -Physics of the Earth and Planetary Interiors.
- Pedone A. et al., 2006. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses.- J. Phys. Chem. B.

УДК 549.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ MSH ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

Ращенко С.В.

ИГМ СО РАН, НГУ, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск (rashchenko@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HYDROUS PHASES IN MSH SYSTEM AT HIGH PRESSURES AND MODERATE TEMPERATURES.

Rashchenko S.V.

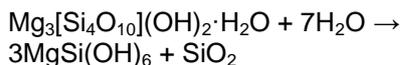
IGM SB RAS, NSU, ISSCM SB RAS, Novosibirsk (rashchenko@igm.nsc.ru)

Abstract. We studied both pressure and temperature limits of the 10Å phase, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$, in the stishovite stability field using Bassett diamond anvil cell with resistive heating and *in situ* synchrotron X-ray diffraction. The product of the high-pressure decomposition of the 10Å-phase at 10 GPa is a hydroxide perovskite $MgSi(OH)_6$. The temperature limit of the 10Å-phase stability at high pressures (450°C) is significantly lower than in the coesite stability field.

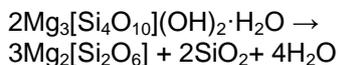
Keywords: hydroxide perovskite, 10Å phase, diamond anvil cell

Водосодержащие фазы системы MSH ($MgO-SiO_2-H_2O$), известные как DHMS (англ. dense hydrous magnesium silicates), представляют большой интерес для моделирования транспорта H_2O в мантию Земли в составе серпентинизированных перидотитов основания океанической литосферы. Геологическая позиция последних наиболее благоприятна для сохранения гидратированных фаз, поскольку (а) обеспечивает накопление H_2O за счёт гидротермального преобразования перидотитов и (б) соответствует термальному минимуму в центральной части субдуцирующей плиты [Syracuse et al., 2010]. Основным резервуаром H_2O в субдуцирующей литосфере таким образом является серпентин, однако природа гидратированных высокобарических фаз, образующихся при его разложении, остаётся дискуссионной.

Использование высокотемпературных аппаратов с алмазными наковальнями в сочетании с такими методами как *in situ* КР-спектроскопия и дифракция СИ позволило нам определить пределы стабильности высокобарного слоистого силиката $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (10Å-фазы) в присутствии водного флюида, а также изучить образование гидроксоперовскита $MgSi(OH)_6$ при давлениях выше 10 ГПа и температуре 400-500°C в соответствии с реакцией:



Температура дегидратации 10Å-фазы в соответствии с реакцией:



заметно понижается с давлением и в невариантной точке составляет всего 450°C (Рис. 1).

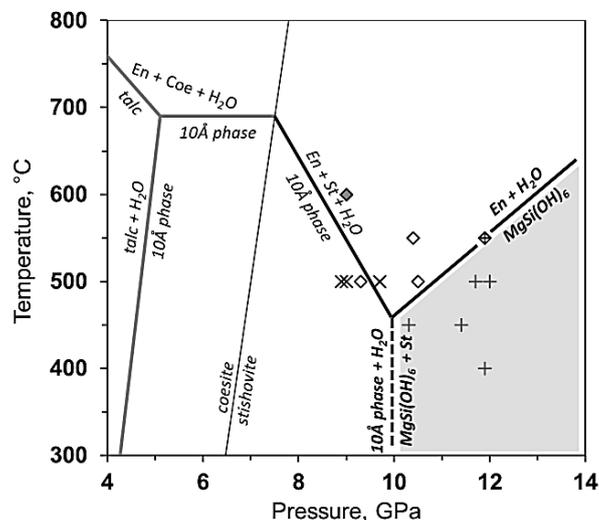


Рис. 1. Поля стабильности 10Å-фазы и гидроксоперовскита в присутствии водного флюида.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №0330-2016-004) при поддержке грантов Минобрнауки (№14.B25.31.0032) и РФФ (№14-13-00834).

Литература

Syracuse E.M. et al. 2010. The global range of subduction zone thermal models. – Physics of the Earth and Planetary Interiors, V. 183, Pp. 73-90.

УДК 550.89

**PT-ГРАНИЦА ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА
(ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 10-50 ГПа).**Симонова Д.А.¹, Спивак А.В.², Литвин Ю.А.²¹ МГУ, Москва, ² ИЭМ РАН, Черноголовка (spivak@iem.ac.ru)**PT-BOUNDARY OF METASTABLE GRAPHITE AREA IN THE DIAMOND FIELD
(EXPERIMENT AT 10-50 GPa).**Simonova D.A.¹, Spivak A.V.², Litvin Yu.A.²¹ MSU, Moscow, ² IEM RAS, Chernogolovka (spivak@iem.ac.ru)

Abstract. It is experimentally shown that graphite exists as kinetically stable metastable phase at *PT* parameters of thermodynamic stability of diamond up to 50 GPa and 1600°C. Boundary of transformation of the metastable graphite to diamond was determined at 30 GPa / 1400°C and 50 GPa / ~ 1600°C.

Keywords: metastable graphite, diamond, HPHT experiment

Фазовое состояние углерода в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли является ключевым моментом при решении вопросов нижнемантийной минералогии и генезиса глубинных алмазов. Первичные включения в глубинных алмазах являются важнейшим источником информации о фазовом составе материнского алмазообразующего очага. По минералогическим данным среди включений в глубинных алмазах, наряду с нижнемантийными минералами, существуют находки целого ряда карбонатных минералов и графита [Kaminsky, 2012]. По экспериментальным и термодинамическим данным [Bundy et al., 1996] можно ожидать, что графит может существовать как метастабильная фаза в условиях нижней мантии Земли. Вопрос об источнике углерода и его фазовом состоянии при *PT*-условиях переходной зоны и нижней мантии остается дискуссионным. Цель настоящей работы – определение *PT*-границы существования метастабильного графита в поле термодинамической стабильности алмаза при давлениях до 50 ГПа.

Синтез моно-, поликристаллического и сферического графита проводился на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» с тороидальным уплотнением при давлении 6 ГПа, температурах 1400-1600°C. В результате получены образцы в виде плотных светло-серых агрегатов, состоящих из графита (до 35–40 об.%) в закалочной карбонатной основной массе. После высокотемпературной закалки расплава твердая карбонатная масса приобретает дендритную или скрытокристаллическую текстуру. Твердая углеродная фаза представлена в виде перекристаллизованного моно-, поликристаллического и сферического графита. Сферические графитовые образования размером 5-50 мкм, и их скопления до первого десятка индивидов формировались при 1400°C. С повышением температуры до 1450°C количество индивидов в скоплениях увеличивается до сотни и более

(Рис. 1а). Индивидуальные пластинчатые формы выделения графита габитуса размером 10 - 30 мкм, а также их срастания наблюдались в экспериментальных образцах, полученных при 1500-1600°C (Рис. 1б).

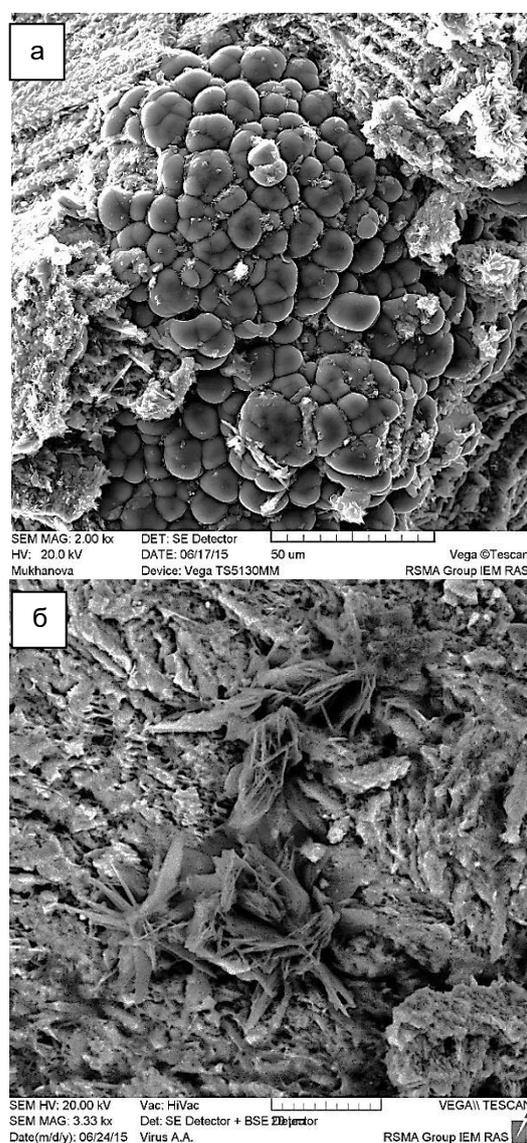


Рис 1. СЭМ изображение синтезированного графита: а – срастания сферических форм, б – срастания пластинчатых форм.

Следует отметить, что PT -параметры всех экспериментов по синтезу графита относятся к полю стабильности алмаза, т.е. графит формировался как метастабильная фаза. Подобное формирование графита как метастабильной фазы часто сопровождается нуклеацию и рост алмазов карбонат-углеродных, карбонат-силикат-углеродных, сульфид-углеродных системах и является конкурирующим процессом алмазообразования [например Spivak, Litvin, 2004; Shushkanova et al., 2008 и др.].

Экспериментальные исследования при давлениях до 50 ГПа и температурах до 2500°C по изучению прямых фазовых переходов метастабильный графит – алмаз проведены с использованием аппарата высокого давления с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Нагрев осуществлялся в течении 1 – 5 мин. Стартовый экспериментальный образец – поликристалл графита, предварительно синтезированного графита.

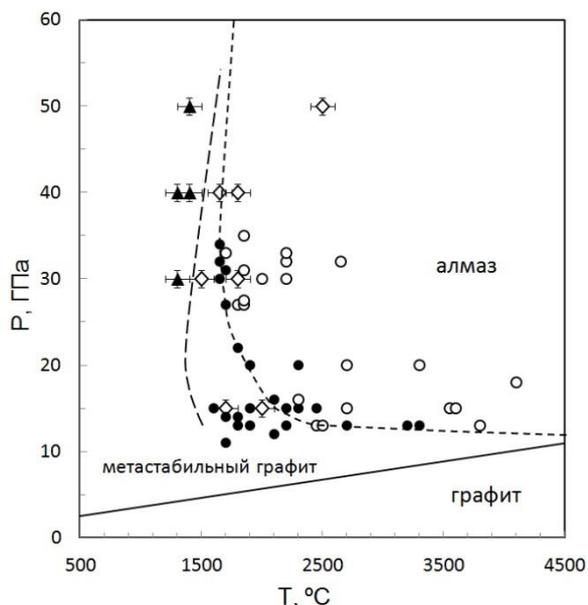


Рис. 2. PT -диаграмма углерода по Bundy и др. (1996).

Линии: сплошная – термодинамическая граница равновесия графит/алмаз; короткий пунктир – граница прямого перехода метастабильный графит – алмаз; длинный пунктир – PT -граница области метастабильного графита по экспериментальным результатам данной работы.

Символы: черные кружки – метастабильный графит; белые кружки – алмаз; треугольники – метастабильный графит; ромбы – наноалмаз (символы с планками погрешностей – экспериментальные точки, полученные авторами данной работы).

По данным Рамановской спектроскопии при достижении необходимых PT -параметров (на Рис. 2. линия с длинным пунктиром) в результате прямого перехода графит-алмаз экспериментальный образец представлял собой светло серый сросток из наноалмазов. Показано, что графит существует как кинетически устойчивая метастабильная фаза при PT параметрах термодинамической стабильности алмаза до 50 ГПа и 1600°C. При давлении выше 30 ГПа экспериментально определена граница фазового перехода метастабильного графита в алмаз при 30 ГПа/1450°C и 50 ГПа/~1600°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-00850.

Литература

- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. 1996. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*. 34. 141-153.
- Kaminsky F. 2012. Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* 110, 127–147.
- Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. 2008. Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO_3 -pyrope-pyrrhotite at 7.0 GPa: the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis. *The Canadian Mineralogist*. 46, 991-1005.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A. 2004. Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties. *Diamond and related materials*. 13, 482-487.

УДК 550.89

ЭВОЛЮЦИЯ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ МАГМ И АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ НИЖНЕЙ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 24-26 ГПа).

Спивак А.В.¹, Литвин Ю.А.¹, Дубровинский Л.С.²¹ ИЭМ РАН, Черноголовка, ² БГИ, Байройт (spivak@iem.ac.ru)

EVOLUTION OF THE LOWER MANTLE ULTRABASIC-BASIC MAGMAS AND DIAMOND-FORMING MELTS (EXPERIMENT AT 24-26 GPa).

Spivak A.V.¹, Litvin Yu.A.¹, Dubrovinsky L.S.²¹ IEM RAS, Chernogolovka, ² BGI, Bayreuth (spivak@iem.ac.ru)

Abstract. Melting relations of the MgO – FeO – SiO₂ – CaO system were studied over its polythermal section (MgO)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀–(SiO₂)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ at 26 GPa. A peritectic reaction of bridgmanite with melt was revealed to form the basic assemblage stishovite SiO₂ + periclase-wustite solid solution phases (MgO·FeO)_{ss} (effect of “stishovite paradox”). Experimental phase relations demonstrate the possibility of ultrabasic-basic fractional evolution of the lower-mantle magma and *in situ* formation of stishovite. Moreover, origin of ultradeep diamonds and associated phases in melts of the MgO – FeO – SiO₂ – CaO – (Mg-Fe-Na-K-carbonate) – carbon system have been examined at 24-26 GPa. A key role of the peritectic reaction of bridgmanite in genesis of basic inclusions in lower-mantle diamonds is verified.

Keywords: ultrabasic-basic magmatic evolution, diamond-forming melts, the lower mantle, HPHT experiment

К системе MgO-FeO-SiO₂-CaSiO₃ принадлежат ультрабазитовые и базитовые минералы ферропериклаз (FPer), бриджменит (Brd), Ca-перовскит (CaPrv), стишовит (Sti), магниовюстит (MWus), которые являются главными породообразующими минералами коренных пород нижней мантии [Akaogi, 2007].

при 26 ГПа. В данном случае Ca-перовскит выступает в качестве одного из главных минералов как ультрабазитовой, так и базитовой ассоциаций нижней мантии.

Таким образом, исследуемая система становится наиболее представительной для исходного нижнемантийного вещества. На основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма фазовых отношений при плавлении в рамках политермического сечения (MgO)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀–(SiO₂)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ при 26 ГПа (рис. 1). Фазовые отношения субсолидуса определены тремя ассоциациями (Per·Wus)_{ss} + Fbrd + CaPrv, (Per·Wus)_{ss} + Fbrd + Sti + CaPrv и (Wus·Per)_{ss} + Sti + CaPrv. Ликвидусные фазы показаны в рамках фазовых полей L + (Per·Wus)_{ss} и L + Sti. Фазовые отношения при солидусных условиях (1800-1900°C) определены моновариантной многокомпонентной реакцией Fbrd + L + CaPrv = (Wus·Per)_{ss} + Sti + CaPrv, что обеспечивает физико-химический механизм образования «стишовитового парадокса». Ca-перовскит появляется в близосолидусных фазовых полях L + Fbrd + (Per·Wus)_{ss} + CaPrv, L + (Per·Wus)_{ss} + Fbrd + Sti + CaPrv и L + (Per·Wus)_{ss} + Sti + CaPrv. В результате проведенных экспериментальных исследований раскрыта перитектическая реакция бриджменита и расплава с образованием стишовита и фаз периклаз-вюститовых твердых растворов («стишовитовый парадокс» [Litvin, 2014]). Показано, что в режиме фракционной кристаллизации может происходить эволюция коренных ультрабазит-базитовых магм нижней мантии с последовательным образованием магниовюстит-бриджменитовых и стишовит-ферропериклазовых пород.

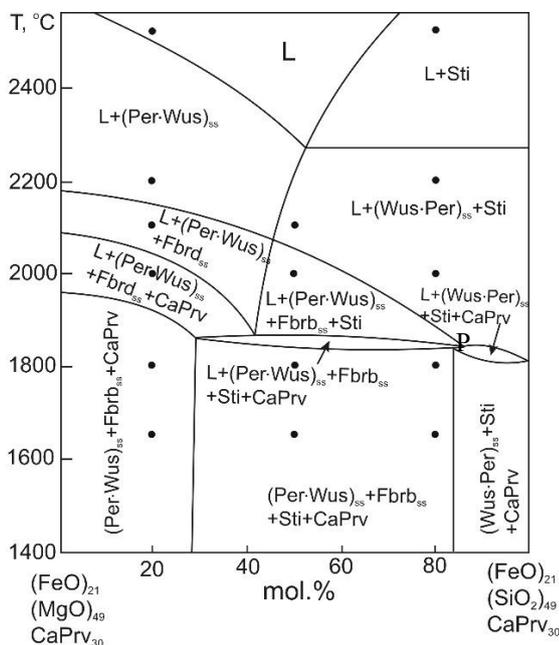


Рис. 1. Диаграмма фазовых отношений при плавлении политермического сечения (MgO)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀–(SiO₂)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ системы MgO-FeO-SiO₂-CaSiO₃ при 26 ГПа; P – квази-инвариантная перитектическая точка L+Fbrd+(Wus·Per)_{ss}+Sti + CaPrv; (Wus·Per)_{ss} – фазы периклаз-вюститовых твердых растворов.

Фазовые отношения при плавлении системы MgO-FeO-SiO₂-CaSiO₃ изучались

Коренные породы нижней мантии являются ключевым источником оксидных и силикатных компонентов при формировании алмазообразующей оксид-силикат-карбонат-углеродной системы, о чем свидетельствует минералогия первичных ростовых включений в «сверхглубинных» алмазах нижней мантии.

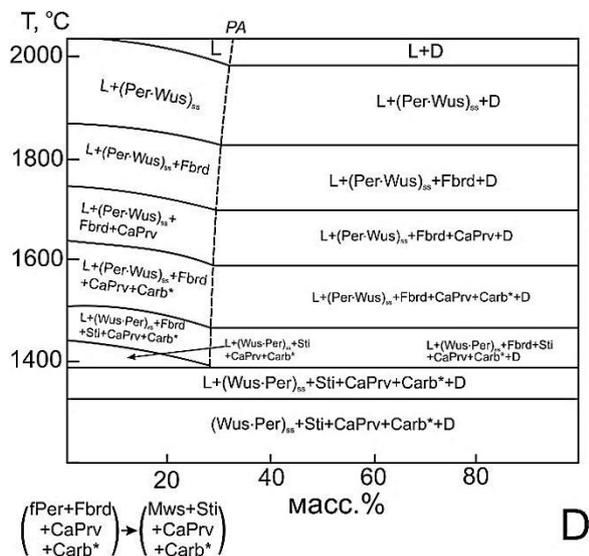


Рис. 2. Схематическая диаграмма сингенезиса сверхглубинного алмаза и первичных парагенных включений в режиме фракционной кристаллизации (символизируется стрелкой между стартовыми и завершающими составами); PA - кривая растворимости алмаза.

Экспериментальное изучение образования нижнемантийных алмазов и сингенетических минералов ультрабазитового и базитового парагенезисов было выполнено с использованием многокомпонентной системы (Mg,Fe)O-(Mg,Fe)SiO₃-SiO₂-CaSiO₃-(MgCO₃-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₃)-C с переменным составом при 24-26 ГПа и 1600-1700°C. Высокая алмазообразующая эффективность оксид-силикат-карбонат-углеродной системы показана путем определения концентрационного барьера нуклеации нижнемантийных алмазов (КБНА), возникновение которого связано с ингибиторным влиянием на кинетику кристаллизации алмаза оксид-силикатной составляющей в оксид-силикат-карбонатных расплавах исследуемой материнской системы. Нуклеация алмазной фазы осуществлена для содержаний силикатной составляющей в материнских расплавах до 65 масс. % в системе (MgO)(FeO)(SiO₂)-(MgCO₃-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₃)-C при 26 ГПа и 1700°C. Таким образом, экспериментально показано увеличение КБНА при значениях до 70 масс.% оксид-силикатной составляющей системы при условиях нижней мантии по сравнению с 30 масс.% верхней мантии [Bobrov, Litvin, 2009].

Совместная кристаллизация индикаторных минералов ультрабазитовой и базитовой ассоциаций с нижнемантийными алмазами находится в соответствии с перитектическим физико-химическим механизмом образования «стишовитового парадокса» (Рис. 2). Парагенезис ферропериклаза и бриджменита осуществлен в ультрабазитовых алмазообразующих расплавах. Во время реализации перитектической реакции бриджменита и расплава фазы твердого раствора периклаз-вюстит совместно с бриджменитом и стишовитом формируются парагенетически. В результате завершения перитектической реакции бриджменит исчезает с образованием базитового парагенезиса фаз твердых растворов вюстита-периклаза и стишовита. Это дополнительно подтверждает, что «стишовитовый парадокс» реализуется в результате перитектической реакции бриджменит + расплав = стишовит + магнезиевюстит и кристаллизации базитовых расплавах оксид-силикат-карбонатит-углеродных систем нижней мантии.

В результате экспериментальных исследований при 24-26 ГПа фазовых отношений при плавлении и образования алмазов в данной системе показано, что в ней проявлен эффект «стишовитового парадокса» и способность алмазообразующих расплавов к *in situ* ультрабазит-базитовой эволюции с формированием магнезиевюстит-бриджменитовых и стишовит-ферропериклазовых минеральных ассоциаций, характерных для первичных включений в сверхглубинных алмазах.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 16-05-00850.

Литература

- Akaogi M. 2007. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. - *Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper* 421, 1-13.
- Bobrov A.V., LitvinYu.A. 2009. Peridotite-eclogite-carbonatite systems at 7.0-8.5 GPa: concentration barrier of diamond nucleation and syngenesis of its silicate and carbonate inclusions. *Russian Geology and Geophysics*.50. 12. 1221-1233.
- Litvin Yu., Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L. 2014. On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 228, 176-185.

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С NaCl-KCl-H₂O ФЛЮИДОМ.

Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.

ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл. (lilia@iem.ac.ru, dima@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF AMPHIBOLE'S INTERACTION WITH NaCl-KCl-H₂O FLUIDS.

Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.

ИЕМ РАН, Черноголовка, Moscow region (lilia@iem.ac.ru, dima@iem.ac.ru)

Abstract. Experimental results of interaction of an amphibole, one of the most important minerals of rocks with medium and basic composition, which are involved in the processes of high temperature metamorphism, metasomatism and melting in the lower and middle crust, with fluids NaCl-KCl-H₂O at various ratios of fluid components, $T = 750^{\circ}\text{C}$ and $p = 7$ kbar are presented. The sequence of formation of newly formed mafic minerals is established with a growth of a ratio of $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ in the fluid, which in general can be expressed as $Hbl \pm Na-Phl \rightarrow Cpx+Bt+Kfs \pm Hbl \rightarrow Grt+Cpx+Bt$. The ratio of K/Na in such minerals as the amphibole, nepheline, feldspar is dependent on this relationship in the fluid.

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

Процессы высокотемпературного метаморфизма, магматизма, и метасоматоза зачастую происходят при участии флюидов, в которых Na-K-Cl являются основными составляющими. Свидетельствами участия таких флюидов являются водно-солевые флюидные включения. Экспериментальные исследования систем минерал – (вода – соль) флюид заключаются в значительной степени в изучении растворимости в подобных флюидах ряда породообразующих минералов, таких как кварц, альбит, гроссуляр, волластонит и др. Экспериментальных данных о взаимодействии темноцветных породообразующих минералов и, тем более, пород с водно-хлоридными растворами намного меньше.

Амфибол – один из важнейших минералов, участвующих в процессах формирования и плавления пород среднего и основного состава в нижней и средней коре. Взаимодействие амфибола с растворами NaCl экспериментально ранее было исследовано при 500 МПа, 900°C [1].

Однако в природных условиях состав флюидной фазы отличается более сложной солевой составляющей (NaCl+KCl, NaCl+CaCl₂ и др.), при этом соотношение K/Na/H₂O во флюиде в значительной степени определяет образование того или иного типа пород. Например, наблюдаемые процессы гранитизации или чарнокитизации, особенно часто приуроченные к докембрийским щитам, определяются спецификой флюида в отношении калия-натрия. Вариации щелочных магматических пород от лейцитовых до нефелиновых фонолитов также зависят от соотношений K/Na в магматическом флюиде.

В данном исследовании представлены результаты экспериментов по взаимодействию природных амфиболов с

флюидами NaCl-KCl-H₂O при $T=750^{\circ}\text{C}$, $p = 7$ кбар. Опыты проводились на стандартных установках высокого газового давления с внутренним нагревом в золотых ампулах (с тем, чтобы избежать потерь железа в стенки ампул) без внешнего контроля фугитивности кислорода $f\text{O}_2$.

В качестве исходного материала был использован природный амфибол (Hbl) - чермакит из метасоматической жилы о-ва Кий (Белое море). Флюидная фаза задавалась различным соотношением NaCl/KCl/H₂O. Ампулы заваривались и выдерживались в режиме опытов 7-14 суток. После экспериментов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась из ампулы, помещалась в контейнер, заливалась эпоксидным клеем, полировалась и анализировалась. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy. Детальнее методика и особенности проведения опытов и анализа фаз после опытов представлены в [1].

В системе амфибол (Na, K)Cl- H₂O при заданных PT параметрах образование тех или иных минеральных ассоциаций определяется как активностью воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$, ($X_{\text{H}_2\text{O}}$), так и соотношением $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}}+X_{\text{NaCl}})$ во флюиде. На Рис. 1 приведены новообразованные минеральные ассоциации в зависимости от состава флюида.

При $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3-0.4$ и отсутствии калия (т.е. $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}}+X_{\text{NaCl}})=0$) после опытов сохраняется амфибол (Hbl) и образуются нефелин (Ne) + содалит (Sd) + плагиоклаз (Pl) + Na-флогопит (Phl). Это хорошо выраженные квадраты и шестиугольники нефелина, либо крупные одиночные кристаллы содалита $\text{Na}_4(\text{Al},\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ с содержанием Cl до 7.3

мас %. Однако уже небольшие добавки калия (KCl) в состав исходных растворов приводят к появлению клинопироксена (*Cpx*) и биотита (*Bt*) наряду с *Nf*, *Sdl* и *Pl*. В интервале $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl}) \approx 0.05 - 0.4$ при той же X_{H_2O} стабильна ассоциация $Cpx+Hbl+Bt+Nf+Sdl\pm Pl\pm Kfs$.

При $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl}) > 0.4$ исчезает амфибол и появляется гранат андрадит-гроссулярового ряда (*Grs*₄₈₋₅₁*Andr*₄₀₋₄₃*Prp*₃₋₂), стабильны *Cpx*, *Bt* и *Kfs*, *Ne* и *Sdl* не отмечены.

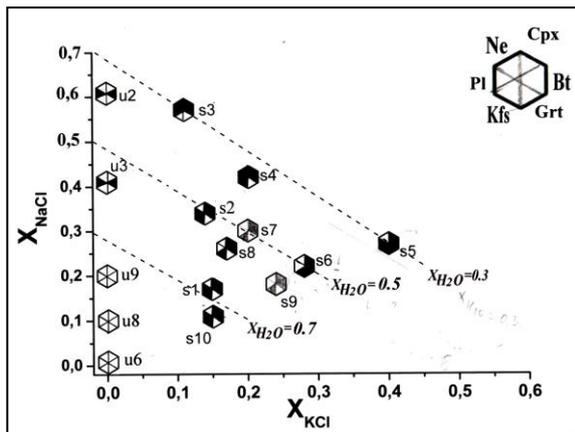


Рис.1. Минеральные ассоциации после опытов при различных соотношениях X_{NaCl} - X_{KCl} при заданных X_{H_2O}

Возникающие в экспериментах клинопироксены отвечают эгирин-авгитам, аналогичным по составу [2], наблюдается прямая корреляция между содержанием Na в *Cpx* и содержанием NaCl во флюиде: $X_{NaCpx} = 0.0326 + 0.5938(X_{NaCl/fl}) - 0.0185(X_{NaCl/fl})^2$.

Соотношение $K/(K+Na)$ в полевых шпатах коррелируется с тем же соотношением во флюиде. Хорошее соответствие наших данных и [3] свидетельствует о том, что *T-P* параметры в интервале $t = 750-900^\circ C$, $p = 7.5 - 10$ кбар не влияют на распределение щелочей между флюидом и полевым шпатом.

K/Na в нефелине и амфиболе также зависит от соотношения $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде. Для нефелина эта зависимость выражается как: $X_{K(Ne)} = 0,00478 + 0,85288 X_{K(флюид)} - 0,71293 [X_{K(флюид)}]^2$, для амфибола $(K/K+Na)Hbl = 0,04 + 1,67 (X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl}))fl - [X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})fl]^2$.

Выводы

Соотношение $KCl/NaCl$ при постоянной и низкой a_{H_2O} определяют тип минеральных ассоциаций: при $X_{KCl}=0$ в парагенезисе наблюдаются амфибол и Na-флогопит. Уже при небольших добавках KCl ($X_{KCl}<0.1$) образующиеся биотит и клинопироксен начинают замещать амфибол; при $X_{KCl}>0.1$ появляется калиевый полевой шпат, при $X_{KCl}>0.27$ устойчив гранат андрадит-гроссулярового ряда. В общем случае последовательность смены меланократовых минералов с ростом $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде может быть выражена как $Hbl \rightarrow Cpx+Bt \pm Hbl \rightarrow Grt+Cpx+Bt$. Соотношение K/Na в таких минералах как амфибол, нефелин, полевые шпаты зависит от данного соотношения во флюиде.

Таким образом, взаимодействие амфибола с $NaCl$ - KCl - H_2O флюидом при низкой a_{H_2O} , $t = 750^\circ C$, $p = 700$ МПа приводит к образованию ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфибол-содержащих пород базитового или среднего состава. Составы таких минералов как нефелин, полевые шпаты, клинопироксен и амфибол позволяют определять соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде. Подобный щелочной метасоматоз может происходить в различных геологических обстановках. Например, это может быть взаимодействие щелочных интрузий с вмещающими породами.

При поддержке гранта РФФИ 14-05-00272 (рук. Ходоревская Л.И.)

Литература

- Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H_2O - $NaCl$ при $900^\circ C$, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // *Петрология*. 2016. № 3. С. 235–254.
- Safonov O.G., Kosova S.A. and Van Reenen D.D. Interaction of Biotite-Amphibole Gneiss with H_2O - CO_2 -(K,Na)Cl fluids at 550MPa and 750 and $800^\circ C$: experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust // *J. Petrology*. 2014. V.55. № 12. P. 2419-2456.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E. Brine-assisted anatexis: Experimental melting in the system haplogranite- H_2O - $NaCl$ - KCl at deep-crustal conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. V. 374. P. 111-120.

УДК 552.13.3

НОВЫЕ ТИПЫ ЭПГ-МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРОКТОЛИТАХ И ПЛАГИОДУНИТАХ
ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА.Арискин А.А.^{1,2}, Данюшевский Л.В.³, Николаев Г.С.², Кислов Е.В.⁴, Япаскерт В.О.¹¹Геологический Факультет МГУ, ²ГЕОХИ РАН, Москва, ³Тасманийский университет, Хобарт, Австралия, ⁴ГИН СО РАН, Улан-Удэ (ariskin@rambler.ru)NEW TYPES OF PGE-MINERALIZATION IN TROCTOLITE AND PLAGIODUNITE
FROM THE YOKO-DOVYREN MASSIF.Ariskin A.A.^{1,2}, Danyushevsky L.V.³, Nikolaev G.S.², Kislov E.V.⁴, Yapaskurt V.O.¹¹Faculty of Geology MSU, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ³University of Tasmania, Australia, ⁴Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude (ariskin@rambler.ru)

Abstract. New data on the occurrence of PGMs associated with Cu-rich sulfide in mesocratic troctolite are discussed. In addition, first findings of PGM-inclusions in chromite from plagioclunite near the base of the Yoko-Dovyren massif are presented. Both laurite (Ru,Os)S₂ and small grains of native alloys of IPGE (Os-Ir-Ru) are predominant among these inclusions (0.5-1.5 μm). Discovering of a separate grain of another alloy of platinum and palladium (~5 μm, Pt₈₅Pd₁₅) in the intercumulus of the plagioclunite looks unexpected.

Keywords: platinum group minerals, troctolite, plagioclunite, chromite, laurite, Pt-Pd alloy

Дунит-троктолит-габброноритовый Йоко-Довыренский плутон и комагматичные силлы плагиоперидотитов включают Cu-Ni сульфидные руды и различные типы малосульфидной минерализации, включая богатые ЭПГ анортозиты (Кислов, 1998) и недавно открытые троктолиты с высокомедистыми сульфидами – в нижней части троктолитовой зоны (Арискин и др., 2015).

массива

Мы представляем новые данные о разнообразии минералов платиновой группы (МПГ) в этих мезократовых и относительно примитивных породах. Установлено, что подобно анортозитам Главного Рифа в минерализованном троктолите наиболее распространены мончеит (Pt,Pd)(Te,Bi)₂, котульскит Pd(Te,Bi,Pb), масловит Pt(Te,Bi)₂ и другие висмотеллуриды платины и палладия. Встречается теллагралит (Pd,Ag)₂₋₄(Te,Pb). Установлено присутствие потарита PdHg и самородного золота.

Первые находки МПГ в плагиодунитах из основания массива представлены мелкими (0.5-1.5 мкм) включениями лаурита RuS₂ и самородных сплавов Os-Ir-Ru в хромите. Впервые здесь документировано зерно самородной платины в интеркумулясе - размером около 5 микрон (~Pt₈₅Pd₁₅).

Работа поддержана грантом РФФ 16-17-10129.

Литература

Арискин А.А. и др. 2015. Новый тип малосульфидной ЭПГ-минерализации в примитивных троктолитах Йоко-Довыренского расслоенного массива. Матер. XII Всероссийского Петрографического Собрания (Петрозаводск), С. 289-291.

Дистлер В.В., Степин А.Г. 1993. Малосульфидный платиноносный горизонт Йоко-Довыренского расслоенного гипербазит-базитового интрузива (Северное Прибайкалье) // ДАН. Т. 328. № 4. С. 498-501.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд. БНЦ СО РАН, 1998. 264 с.

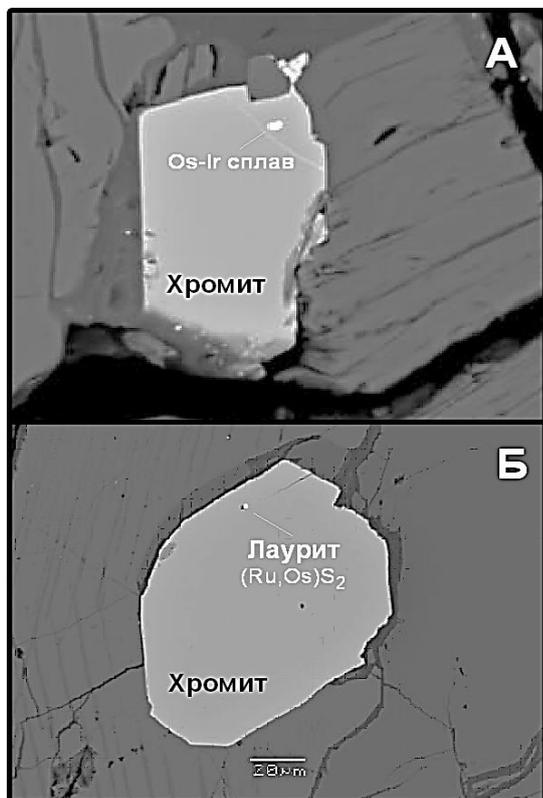


Рис. 1. Включения Os-Ir сплава (А) и лаурита (Б) в хромите из плагиодунитов Йоко-Довыренского

УДК 553.212, 552.111

ВЕРИФИКАЦИЯ ЛИКВИДУСНОГО ТЕРМОБАРОМЕТРА МАГНЕТИТ-СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ НА ПРИМЕРЕ РАССЛОЕННЫХ ИНТРУЗИВОВ.

Арьяева Н.С.¹, Коптев-Дворников Е.В.², Бычков Д.А.²

¹ИГЕМ РАН, Москва, ²Геол. ф-т МГУ, Москва (aryana_@mail.ru, ekoptev@geol.msu.ru)

LIQUIDUS THERMOBAROMETER FOR THE MODELING OF MAGNETITE – MELT EQUILIBRIUM: METHOD AND VERIFICATION.

Aryaeva N.S.¹, Koptev-Dvornikov E.V.², Bychkov D.A.²

¹I GEM RAS, Moscow, ²Faculty of Geology MSU, Moscow (aryana_@mail.ru, ekoptev@geol.msu.ru)

Abstract. A system of equations of thermobarometer for magnetite - silicate melt equilibrium was obtained by multiple linear regression of 93 experimental data of a magnetite solubility in basaltic melts. Equations reproduce experimental data in a wide range of basalt compositions, temperatures and pressures with small errors. Verification of thermobarometers showed the maximum error in liquidus temperature reproducing does not exceed ±7°C. The level of cumulative magnetite appearance in the vertical structure of Tsyringa, Kivakka, Burakovsky intrusions predicted with errors from ±10 to ±50 m.

Keywords: magnetite, spinel, silicate melt, equation, thermobarometry, modeling

Учитывая составы расплавов и длительности закалочных опытов, в выборку было включено 93 эксперимента из базы данных ИНФОРЭКС [Ariskin A.A. et al., 1992]. Диапазон условий и составов полученной выборки характеризуется: температурой от 1030 до 1150°C, давлением от 1 атм. до 15 кбар, летучестью кислорода от -6.1 до -12.91 (от QFM-5.0 до QFM+3.1).

Составы магнетитов пересчитаны на 4 минала (MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, FeFe₂O₄, TiFe₂O₄). Из выражений констант равновесия реакций образования миналов следуют уравнения для расчета их содержаний:

$$X^{Sp} = \exp\left[\frac{A^{Sp} + \beta^{Sp}P}{T} + B^{Sp} + D^{Sp} \lg fO_2 + \sum J_i^{Sp} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{Al_2O_3}\right]$$

$$X^{Mfr} = \exp\left[\frac{A^{Mfr} + \beta^{Mfr}P}{T} + B^{Mfr} + D^{Mfr} \lg fO_2 + \sum J_i^{Mfr} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{FeO}\right]$$

$$X^{Mt} = \exp\left[\frac{A^{Mt} + \beta^{Mt}P}{T} + B^{Mt} + D^{Mt} \lg fO_2 + \sum J_i^{Mt} X_i + \ln \alpha_{FeO} + 2 \ln \alpha_{FeO}\right]$$

$$X^{Usp} = \exp\left[\frac{A^{Usp} + \beta^{Usp}P}{T} + B^{Usp} + D^{Usp} \lg fO_2 + \sum J_i^{Usp} X_i + 2 \ln \alpha_{FeO} + \ln \alpha_{TiO_2}\right]$$

где *P* – давление в кбар, *T* – абсолютная температура, *fO₂* – летучесть кислорода в бар, *X_i* – мольная доля *i*-ого компонента расплава, *A*, *β*, *D*, *J_i* – коэффициенты при соответствующих переменных, *B* – константа, *a_i* – активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешеточной модели силикатной жидкости Нильсена [Френкель М.Я. и др., 1988].

Полученные с помощью надстройки «поиск решения» в Excel значения коэффициентов и констант приведены в таблице 1. С учетом поправочных коэффициентов окончательно содержания миналов равны: $X^{Sp} = 0.93X^{Sp} + 0.63$; $X^{Mfr} = 0.92X^{Mfr} + 1.34$; $X^{Mt} = 0.97X^{Mt} + 1.16$; $X^{Usp} = X^{Usp}$. Корреляции экспериментальных составов с рассчитанными показаны на Рис. 1 (мольные содержания миналов пересчитаны на мас.% оксидов). Величины доверительных интервалов на 95% уровне надежности составляют менее ±0.3 мас.% для MgO, менее ±0.7 мас.% для Al₂O₃, FeO и TiO₂, менее 1.2 мас.% для Fe₂O₃.

Таблица 1. Значения коэффициентов и констант для термобарометра магнетита

	MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	TiFe ₂ O ₄
A	12859,06	0,00	10098,40	9542,36
β	-235,56	-169,57	310,03	101,82
B	-13,02	14,84	-43,88	11,97
D	0,17	-0,21	0,00	0,00
J_{Si}	3,67	-10,41	43,15	-16,11
J_{Ti}	3,94	16,22	14,21	-20,45
J_{Al}	2,79	0,00	59,01	0,96
J_{Fe³⁺}	0,00	-107,29	0,00	-16,78
J_{Fe²⁺}	17,54	-19,64	25,22	-20,48
J_{Mg}	5,48	0,00	50,80	-16,03
J_{Ca}	18,46	-5,59	60,17	-10,64
J_{Na}	30,19	-22,66	14,41	-24,30
J_K	17,52	-26,20	37,70	-27,04

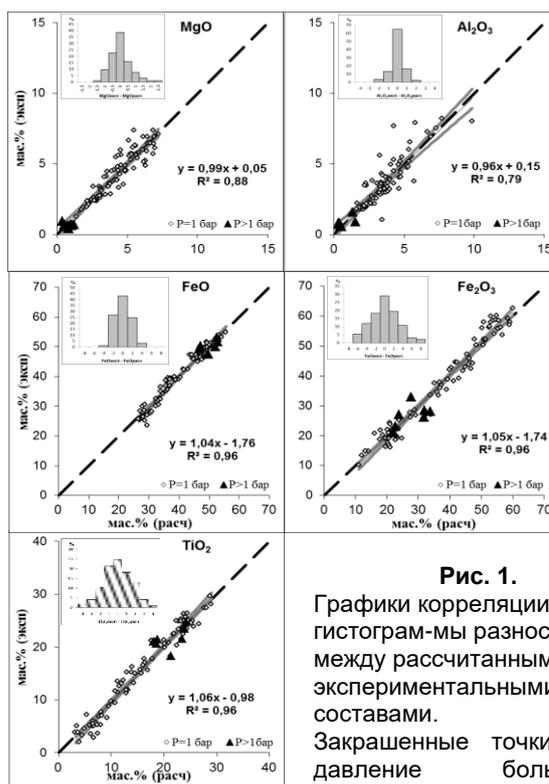


Рис. 1. Графики корреляции и гистограммы разностей между рассчитанными и экспериментальными составами. Закрашенные точки – давление больше 1 бар.

Верификация термобарометра

Верификация температуры ликвидуса выполнена в программе КриМинал [Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V., 2014] с использованием опции «калибровка термобарометров» (Рис. 2). При заданных составе, давлении и летучести кислорода итерационным методом находится такая температура, при которой сумма миналов равна 1. Именно эта температура принимается за температуру ликвидуса.

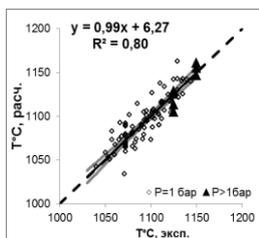


Рис. 2. График корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями температур ликвидуса магнетита. Закрашенные точки – давление больше 1 бар.

Величины доверительного интервала на 95% уровне надежности находятся в диапазоне от ± 2.73 до $\pm 7.2^\circ\text{C}$.

Смысл верификации на расслоенных интрузивах состоял в сравнении реального уровня появления кумулятивных магнетитов в вертикальном разрезе интрузива с уровнем их появления, рассчитанным по термобарометру. Этот уровень определялся пересечением кривой температуры ликвидуса магнетита (рассчитанной по нашему термобарометру) с линией эволюции температуры магмы на поверхности растущего кумулула в ходе формирования магматического объекта (КОМАГМАТ [Френкель М.Я. и др., 1988]). Эта информация имеется для Ципрингского, Киваккского и Бураковского интрузивов по результатам численного моделирования [Коптев-Дворников Е.В., 2011].

Расчёты температур ликвидуса магнетита в программе КриМинал по разработанным термобарометрам с использованием результатов численного моделирования в программе КОМАГМАТ процессов формирования Ципрингского, Киваккского и Бураковского интрузива предсказывают появление кумулятивных магнетитов в вертикальном разрезе с погрешностью от ± 10 до ± 50 м.

Литература

Коптев-Дворников Е.В. и др., 2011. Вестник ОНЗ РАН, Т.3, NZ6040, doi:10.2205/2011NZ000170.

Френкель М.Я. и др., 1988. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм: - М.:Наука.

Ariskin A.A. et al., 1992. Amer. Mineral. Vol.77.

Bychkov D., Koptev-Dvornikov E., 2014. Goldschmidt Abstracts.

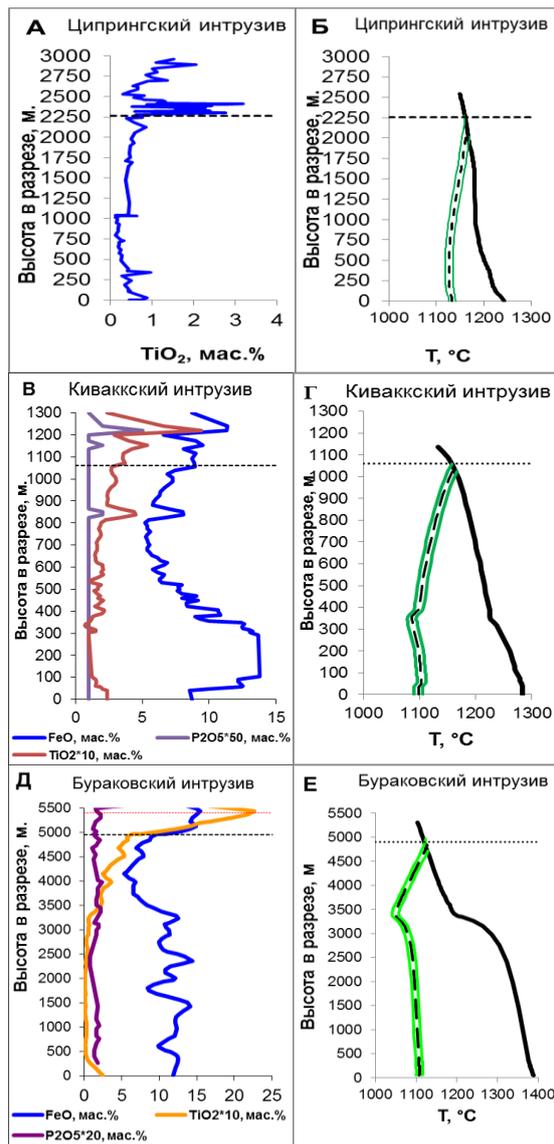


Рис. 3. На графике А изображены распределения TiO_2 в вертикальном разрезе Ципрингского интрузива. На графике В и Д изображены распределения FeO , TiO_2 и P_2O_5 в вертикальных разрезах Киваккского и Бураковского интрузивов соответственно. Штриховые линии на графиках А, В, Д отмечают уровни появления кумулятивного магнетита в разрезах интрузивов.

На графиках Б, Г, Е – черные сплошные линии изображают эволюцию температуры расплава по мере кристаллизации исходной магмы, штриховые линии – изменение температуры ликвидуса магнетита, рассчитанной в программе КриМинал, с использованием разработанных термобарометров. Зеленые линии ограничивают ширину доверительного интервала для температуры ликвидуса минерала, в который с вероятностью 95% попадает истинное значение температуры, необходимой для появления рудной фазы на ликвидусе.

УДК 523

СОСТАВ РАСПЛАВОВ КОМАТИИТОВ ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА БАРБЕРТОН (Ю. АФРИКА) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ.

Асафов Е.В.¹, Соболев А.В.^{1,2}, Гуренко А.А.³, Арндт Н.Т.², Батанова В.Г.^{1,2}, Крашенинников С.П.¹, Вилсон А.Х.⁴, Бирли Г.Р.⁵

¹ГЕОХИ РАН, ²ISTERRE, ³CRPG, ⁴University of the Witwatersrand, ⁵LSU (evasafov@gmail.com)

COMPOSITION OF KOMATIITE MELTS FROM BARBERTON GREENSTONE BELT (S. AFRICA) INFERRED FROM MELT INCLUSIONS IN OLIVINE PHENOCRYSTS.

Asafov E.V.¹, Sobolev A.V.^{1,2}, Gurenko A.A.³, Arndt N.T.², Batanova V.G.^{1,2}, Krasheninnikov S.P.¹, Wilson A.H.⁴, Byerly G.R.⁵

¹GEOKHI RAS, ²ISTERRE, ³CRPG, ⁴University of the Witwatersrand, ⁵LSU (evasafov@gmail.com)

Abstract. This study presents the new major elements and volatile components data on the melt inclusions hosted in the most MgO rich olivine from the komatiites of the 3.3Ga Weltevreden Formation komatiites. Most of the inclusions are affected by the seawater brines contamination that occurred at an early crystallization stage and thus are not representative of the water contents in the mantle source. The most uncontaminated inclusion demonstrated the lowest H₂O (0.05 wt.%) suggesting relatively low water contents in the mantle transition zone 3.3Ga ago.

Keywords: komatiite, melt inclusions, mantle, transition zone

Коматииты – ультрамафические лавы, образовавшиеся в результате высоких степеней плавления, с содержанием MgO более 18мас%, основная масса которых изливалась в Архее. Существует некоторая неопределенность в вопросах определения температуры коматиитовых магм, а также условий их образования, связанная с малым количеством данных по составу летучих компонентов и, главным образом, воды в этих расплавах. Существуют две основные точки зрения о природе коматиитовых магм: 1)коматииты образовались из безводных крайне высокотемпературных магм (по некоторым оценкам до 1600°C), выплавлявшихся в мантийных плюмах; 2) коматиитовые расплавы формировались в супрасубдукционных условиях и содержали несколько процентов воды, за счет чего достигалась высокая степень плавления источника.

Недавние исследования расплавных включений в высокомагнезиальных оливинах (Fo 92.4-Fo 94.2) из коматиитов зеленокаменного пояса Абитиби возрастом 2.7 млрд. лет (Sobolev et al., 2016) указывают на контаминацию расплавов морской водой на ранней стадии эволюции магм, о чем свидетельствуют высокие содержания Cl в расплаве. Тем не менее, признаки взаимодействия с морской водой отсутствуют в расплавных включениях из наиболее магнезиальных оливинов (Fo 94-94.5), которые содержат до 0.8 мас.% H₂O. Это позволяет предположить повышенные содержания воды в первичных расплавах и, следовательно, наличие глубинного водного резервуара в переходной зоне Архейской мантии.

В настоящей работе получены новые данные по содержанию воды и других подвижных компонентов, главных и

примесных элементов в расплавных включениях в оливинах из коматиитов формации Велтевреден (3.3 млрд. лет) зеленокаменного пояса Барбертон, Южная Африка.

Собранные фракции свежего оливина (Fo93-95.5) были выдержаны в течение 5 минут при температуре 1450-1500°C в С-О-Н атмосфере и буфере кварц-фаялит-магнетит (QFM) и закалены в воде. Выведенные на поверхность включения были проанализированы с помощью EPMA и SIMS и содержат 0.2-0.8 мас.% H₂O и от 60 ppm до 0.22 мас.% Cl при содержании MgO от 23 до 29.6 мас.%. В образцах также встречены две серии сильно контаминированных включений, первая - с крайне высокими содержаниями хлора до 2.8 мас.% и умеренно высоким K₂O (0.05-0.1 мас.%), вторая серия – с относительно высокими содержаниями K₂O (до 0.44мас.% при среднем содержании 0.02 мас.% K₂O для большинства проанализированных включений) и умеренно высоким хлором до 0.36 мас.% (рис.1). Обе серии попадают в поле рапы по отношению Na/Cl и содержаниям K₂O (Рис.2А). Все проанализированные включения, даже в наиболее магнезиальных оливинах, обладают концентрациями хлора существенно более высокими, чем ожидается для мантийных выплавов, и рост его содержания в расплавах не отвечает линии фракционной кристаллизации оливина. Увеличение содержания воды во включениях также не соответствуют линии оливинового контроля, и в расплавах с наиболее высоким хлором (>0.1мас.%) обнаруживается прямая корреляция между H₂O и Cl, с постоянным отношением ~0.23. Эти данные свидетельствуют о ранней контаминации коматиитовых магм высокохлористым

компонентом (рапа или соли с остаточными рассолами, Рис.1), который также привносил в расплав воду.

Отсутствие корреляции между водой и хлором в расплавах с содержанием Cl менее 0.1 мас.% может указывать на то, что при относительно небольшой степени контаминации высокохлористым компонентом привнос воды был минимальным. Такие расплавы могут служить источником информации о содержаниях воды в источнике, но наибольший интерес представляют расплавные включения с наиболее низкими содержаниями Cl (<100ppm), которые, предположительно, не были контаминированы. Анализ единственного подобного включения показал минимальную концентрацию воды – 0.05 мас.% H₂O, что может свидетельствовать о пониженных (относительно возраста 2.7 млрд. лет, Sobolev et al., 2016) содержаниях воды в переходной зоне мантии 3.3 млрд. лет назад.

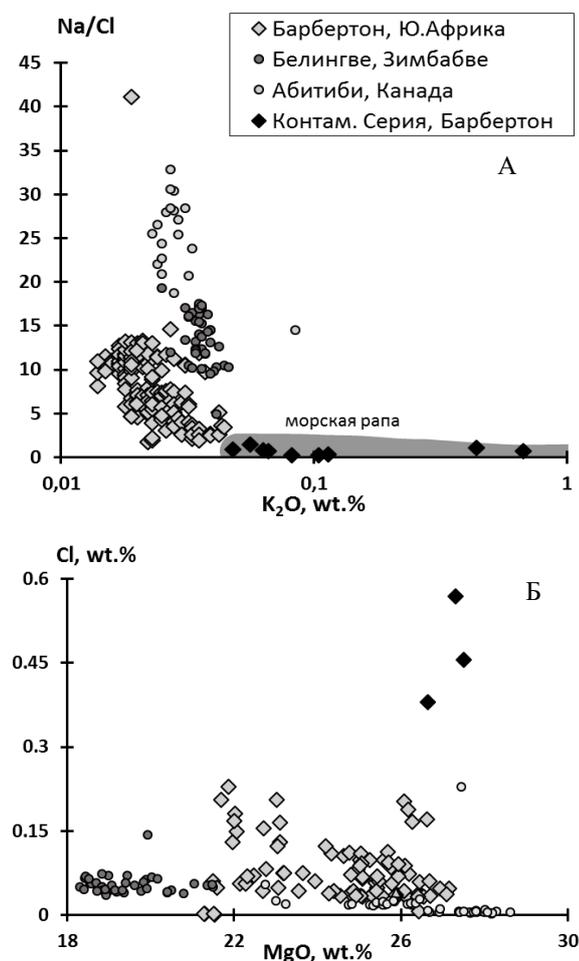


Рис. 1. Состав расплавных включений в оливинах коматиитов Велтевреден, Барбертон, Южная Африка с нанесенным полем рапы (A) (Holland et al., 1986, Fontes et al., 1993). Черными значками показаны две серии сильно контаминированных включений с крайне высокими содержаниями хлора и калия.

Выводы

Полученные данные о составе расплавных включений показали, что родоначальные расплавы коматиитов были сильно контаминированы концентрированными рассолами морской воды (рапой) либо соляными отложениями с остаточной рапой, о чем свидетельствуют повышенные содержания K, Cl и H₂O не согласующиеся с линией фракционной кристаллизации оливина.

Процесс контаминации начался на ранних стадиях кристаллизации магм, и повлиял на большинство изученных расплавов из наиболее магнезиального оливина.

Взаимодействие расплавов с рассолами не оказывает существенного влияния на главные элементы, но при относительно высокой степени взаимодействия (привнос Cl > 1000 ppm) приводит к ощутимому увеличению воды в составе расплавов, что демонстрирует прямая корреляция между водой и хлором.

Контаминированные расплавы могут быть применены для реконструкции содержаний главных элементов в первичном расплаве, но не подходят для надежного определения содержания воды в первичных магмах.

При поддержке гранта РФФ 14-17-00491.

Литература

- Fontes J., Matray J., Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts// Chemical Geology, 1993, V. 109, I. 1-4, p. 149-175.
- Holland H., Lazar B. & McCaffrey M., Evolution of the atmosphere and oceans// Nature, 1986, V. 320, p. 27-33
- Sobolev A., Evgeny V. Asafov, Gurenko A, Arndt N., Batanova V., Portnyagin M., Garbe-Schönberg D. & Krasheninnikov S., Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir// Nature, 2016, V. 531, p. 628-632.

УДК 552.11

ТЕПЛОЁМКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ.

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.

Геол. ф-т МГУ, Москва (dmibychkov@yandex.ru, ekoptev@geol.msu.ru)

HEAT CAPACITY OF SILICATE MELTS: DEPENDENCE ON COMPOSITION AND TEMPERATURE.

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

Geological Faculty, Moscow State University, Moscow (dmibychkov@yandex.ru, ekoptev@geol.msu.ru)

Abstract. It is believed that the temperature dependence of the heat capacity of silicate melts is absent. We discovered a weak but significant temperature dependence on a material of a large number of experimental data (230 heat capacity values) with a large temperature range.

Keywords: *silicate melt, heat capacity*

Для корректного решения задач теплопереноса в области магматической петрологии и геохимии необходимо уметь рассчитывать теплоёмкость силикатного расплава произвольного состава (C_p^L). Известны три версии уравнения для C_p^L [Stebbins et al., 1984; Richet and Bottinga, 1985; Lange and Navrotsky, 1992]. Последняя из этих версий была опубликована в 1992 году. С тех пор было получено значительное количество оценок теплоёмкости для широкого спектра составов расплавов. Это даёт возможность провести ревизию уравнений на более широком экспериментальном материале.

Многогранник экспериментальных составов мы ограничили составами природных лав [Богатиков и др. 1987]. Этим условиям отвечают 230 значений C_p^L , извлечённых из 13 работ. Интервал температур составляет 906-1864 К. Интервал теплоёмкостей составляет 71,3 - 92,9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в пересчёте на моль расплава, состав которого представлен в виде мольных долей однокаатионных оксидов.

В дальнейших расчётах приняты следующие допущения:

- 1) Состав расплава описывается в виде однокаатионных оксидов (SiO₂, TiO₂, AlO_{1,5}, FeO_{1,5}, FeO, MgO, CaO, NaO_{0,5}, KO_{0,5})
- 2) При обработке постулировалось равенство коэффициентов при FeO_{1,5} и FeO.
- 3) Теплоёмкость является аддитивной функцией от состава расплава.
- 4) В качестве стандартного состояния для расчёта теплоёмкости нами принято состояние фазы при температуре 298.15 К и давлении 1 бар (10⁵ Па).

Эти постулаты приняты нами без обсуждения. Их справедливость доказана результатами исследования.

Распространено мнение об отсутствии температурной зависимости теплоёмкости силикатных расплавов [Stebbins et al. 1984; Lange and Navrotsky 1992, 1993 и др.]. Стеббинсом с соавторами было предложено

уравнение вида: $C_p^L(X) = \sum_{i=1}^n a_i X_i$, где X_i -

мольная доля i -го компонента в расплаве, a_i - парциальная мольная теплоёмкость. Сравнение экспериментальных и наших расчётных значений (МНК) показано на Рис. 1.

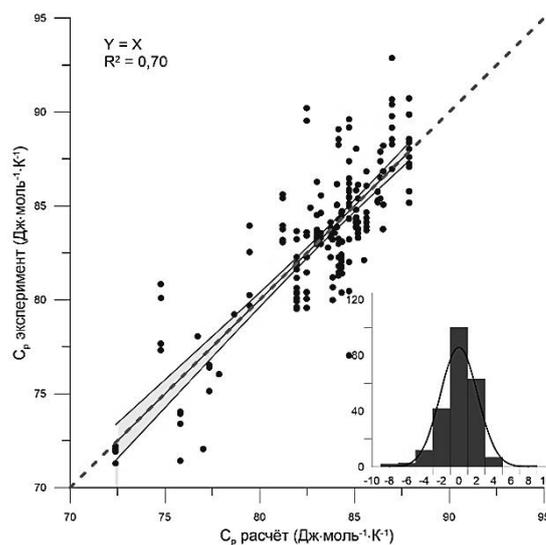


Рис. 1. Результаты аппроксимации экспериментальных $C_p^L(X)$ без учёта температуры (синие точки – экспериментальные данные; чёрная прямая – линия регрессии; кривые – границы доверительного интервала на 95% уровне значимости; сиреневая штриховая – линия равных значений; гистограмма демонстрирует нормальное распределение разностей экспериментальных и расчётных значений)

Несмотря на неплохие характеристики линейной регрессии и нормальное и несмещённое относительно нуля распределение разностей экспериментальных и расчётных величин, обращает внимание широкий разброс значений для политермических серий экспериментов. Величины доверительных интервалов составляют от ±0.33 до ±1.3 Дж К⁻¹·моль⁻¹. Чтобы не перегружать публикацию, мы не приводим найденные значения a_i , поскольку учёт температурной зависимости позволил улучшить результат. Для учёта зависимости C_p от температуры обычно используется уравнение Майера – Келли

$$C_p^L(X, T) = \sum_{i=1}^n X_i (a_i + b_i T + c_i T^{-2} + d_i T^{-0.5} + e_i T^2),$$

где a_i , b_i , c_i , d_i и e_i – парциальные параметры уравнения, T – температура, град. Кельвина.

Для нахождения коэффициентов a_i , b_i , c_i , d_i и e_i мы использовали метод наименьших квадратов в варианте для многомерной линейной регрессии. Результаты обработки представлены в таблице и на Рис.2.

Из таблицы следует, что все парциальные мольные коэффициенты уравнения, найденные на материале выборки с большим размахом температуры, значимо отличаются от нуля. Гистограмма стала заметно симметричнее и уже. Облако точек на Рис. 2 значительно компактнее, чем на Рис. 1, отражением чего является более узкий доверительный интервал от $\pm 0,23$ до $\pm 0,94$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Это означает, что предсказанное нашим уравнением значение теплоёмкости практически для любого природного состава и температуры, с вероятностью 95 % отличается от неизвестного истинного значения теплоёмкости на величину не более 0,94 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Среднее значение разностей между экспериментальными и расчётными значениями теплоёмкостей практически неотличимо от 0, что

свидетельствует о несмещённости полученных оценок теплоёмкостей. В 93 % случаев разности рассчитанных и экспериментальных значений теплоёмкостей лежат в пределах $\pm 2,5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

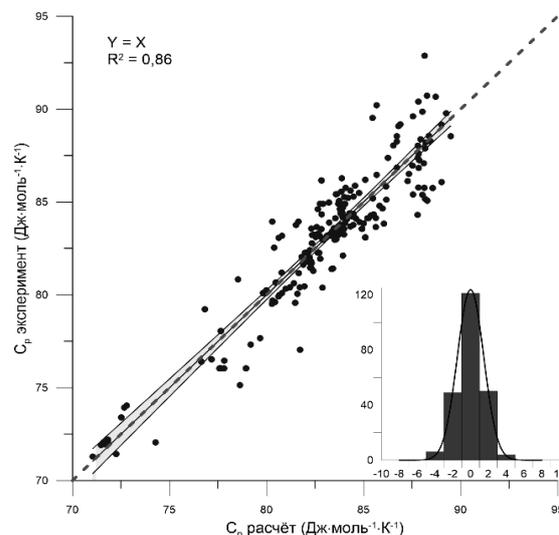


Рис. 2. Результаты аппроксимации

экспериментальных $C_p^L(X, T)$ с учётом

температуры (условные обозначения см. Рис. 1)

Авторы благодарны А.А. Арискину и Е.Г. Осадчому за полезные замечания.

Найденные коэффициенты уравнения Майера-Келли для $C_p^L(X, T)$ и их доверительные интервалы

Компонент	$a_i \cdot 10^4$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	b_i (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻²)	$c_i \cdot 10^9$ (Дж·моль ⁻¹ ·К)	$d_i \cdot 10^6$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ^{-0,5})	$e_i \cdot 10^{-3}$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻³)
SiO ₂	1,97 ± 0,19	-6,63 ± 0,62	1,77 ± 0,18	-0,502 ± 0,049	1,11 ± 0,10
TiO ₂	78,7 ± 14,3	-337 ± 49	33,5 ± 13	-17,5 ± 3,6	68,8 ± 8,5
AlO _{1,5}	-5,53 ± 0,54	17,8 ± 1,8	-5,56 ± 0,53	1,46 ± 0,14	-2,83 ± 0,29
FeO _{1,5}	-18,4 ± 2,1	73,0 ± 7,6	-11,8 ± 1,8	4,33 ± 0,53	-14,3 ± 1,4
FeO	-18,4 ± 2,1	73,0 ± 7,6	-11,8 ± 1,8	4,33 ± 0,53	-14,3 ± 1,4
MgO	3,38 ± 0,40	-9,4 ± 1,3	4,29 ± 0,41	-0,943 ± 0,10	1,28 ± 0,20
CaO	-6,13 ± 0,87	22,2 ± 2,8	-4,48 ± 0,87	1,51 ± 0,23	-3,93 ± 0,45
NaO _{0,5}	5,75 ± 0,77	-17,8 ± 2,4	6,29 ± 0,81	-1,54 ± 0,21	2,75 ± 0,39
KO _{0,5}	-28,8 ± 4,2	102 ± 15	-23,8 ± 3,7	7,18 ± 1,1	-18,1 ± 2,5

Литература

Богатиков ОА и др. Средние химические составы магматических горных пород: Справочник. М.: Недра; 1987.

Bouhifd MA et al. Contrib Mineral Petrol. 2007;153:689–98.

Bouhifd MA et al. Journal of Non-Crystalline Solids. 1998;231(1–2):169–77.

Bouhifd MA et al. Chemical Geology. 2013;346:125–34.

Bouhifd MA et al. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006;70:711–22.

Courtial P, Richet P. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993;57:1267–75.

Di Genova D et al. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014;142:314–33.

Lange RA et al. Contrib Mineral Petrol. 1994;118(2):169–81.

Lange RA, Navrotsky A. Contrib Mineral Petrol. 1992;110:311–20.

Richet P, Bottinga Y. Earth and Planetary Science Letters. 1984;67:415–32.

Richet P, Bottinga Y. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985;49:471–86.

Richet P, Neuville DR. Thermodynamics of Silicate Melts: Configurational Properties. In: Saxena SK, editor. Thermodynamic Data: Systematics and Estimation. Springer-Verlag; 1992. p. 132–161. (Advances in Physical Geochemistry; vol. 10).

Robert G et al. Journal of Non-Crystalline Solids. 2014;390:19–30.

Robie R.A, Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. 1995. USGS Bulletin No.: 2131.

Stebbins JF et al. Contrib Mineral Petrol. 1984;86:131–48.

Webb SL. European Journal of Mineralogy. 2011 Jul 1;23(4):487–97.

УДК 552

ИЗУЧЕНИЕ НУКЛЕАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОПСИДА В Ab-Di РАСПЛАВЕ ПРИ $P=0.2$ ГПа.

Девятова В.Н.¹, Симакин А.Г.^{1,2}

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²ИФЗ РАН, Москва (dev@iem.ac.ru, simakin@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF NUCLATION AND GROWTH OF THE DIOPSIDE IN THE Ab-Di MELT AT $P=0.2$ GPa.

Deviatova V.N.¹, Simakin A.G.^{1,2}

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²IPE RAS, Moscow (dev@iem.ac.ru, simakin@iem.ac.ru)

Abstract. The present investigation is devoted to the experimental support of the theoretical model (Simakin and Bindeman, 2008), which describes evolution of crystal size distributions of igneous phenocrysts in sequence of dissolution and crystallization events. We performed experiments in Ab-Di system in order to investigate the effects of temperature cycling on crystal coarsening. Ripening, or formation of the larger crystals at the expense of the smallest ones, reduces number of crystals at the increase of periods and number of the oscillation. Our experimental work confirms the theoretical model of Simakin and Bindeman (2008).

Keywords: *crystal size distributions, temperature cycling, nucleation, growth*

Явление перекристаллизации известно давно, оно описывается моделями первичной, собирательной, вторичной рекристаллизации в металловедении (Горелик и др., 2005), Оствальдовским созреванием в химии (Ostwald, 1901). Наша работа велась с целью экспериментальной проверки новой модели перекристаллизации (Simakin and Bindeman, 2008), описывающей эволюцию магматических фенокристов за счет повторяющихся актов растворения и роста. Рассмотрим кратко все известные процессы перекристаллизации.

Процессы рекристаллизации происходят в полнокристаллических образцах при постоянной температуре. Процесс первичной рекристаллизации происходит за счет уменьшения свободной энергии системы при нуклеации и росте в твердой фазе бездефектных кристаллов за счет деформированных кристаллов. При собирательной и вторичной рекристаллизации происходит перекристаллизация кристаллов за счет уменьшения поверхностной энергии (стремление углов в тройных стыках к квазиравновесному, уменьшение протяженности границ, миграции границ, и др.). Выше описываемые модели применимы для геологических объектов при описании перекристаллизации в метаморфических породах, процессах ороговикования, литификации пород. В случае роста и переуравновешивания в системе кристалл-расплав-флюид, процесс рекристаллизации обычно описывается моделью Оствальдовского созреваания.

Описанное в дисперсных системах явление Оствальдовского созреваания происходит при постоянной температуре и применяется для частиц порядка 10^{-4} см (Бажал и Куриленко, 1975). Движущей силой процесса является большой вклад поверхностной энергии малых кристаллов в

свободную энергию, и соответственно их большая растворимость. Для Освальдовской перекристаллизации пересчет разницы растворимостей кристаллов разного размера на температуру, вызывающее подобное пересыщение, оценивается максимум в первые градусы (а чаще в доли градуса, в зависимости от размера, составов фазы и расплава). Форма CSD кристаллов, испытавших Оствальдовскую перекристаллизацию, растянута в сторону меньших размеров от максимума.

Новая модель перекристаллизации, предложенная в работе (Simakin and Bindeman, 2008) основана на предположении, что при экспериментальном моделировании магматических систем и в реальных магматических объектах происходят колебания температуры, которые и являющихся движущей силой перекристаллизации. По предложенной модели в процессе подъема температуры растворяются кристаллы и большие, и маленькие, но мелкие за счет большей кривизны поверхности растворяются быстрее. На стадии роста происходит обрастание "выживших кристаллов" с одинаковой скоростью, вне зависимости от размера. Выращивание кристаллов из растворов, перекристаллизация во влажном бетоне и гипсе при колебаниях температуры изучены давно (Hintzmann and Muller-Vogt 1969), (Бажал и Куриленко, 1975) и применяются в химическом производстве.

Особенность данной работы в том, что модель прилагается к магматическим и экспериментальным объектам. Для них математически обосновывается, как в результате повторных актов растворения-роста происходит трансформация CSD-распределений кристаллов из экспоненциальных в логнормальные (растянутые вправо).

Нами была экспериментально изучена перекристаллизация клинопироксена в Ab-Di расплавах в режиме осцилляции температуры, в зависимости от длительности и числа колебаний. Работа велась с гомогенным безпузырчатым стеклом ($C_{H_2O}=3.3$ мас.%) состава $Ab_{55}Di_{45}$, позволяющим моделировать процессы в маловязких трахиандезитовых расплавах. Опыты проводились при $t = 1155 - 1135^\circ C$ ($+5^\circ C$ выше ликвидуса) - ($-15^\circ C$ ниже ликвидуса) и $p = 2$ кбар на установках высокого газового давления с закалкой до $600^\circ C$ за 4-5 мин. Наши исследования проводились с амплитудой колебания температуры $\Delta t = 20^\circ C$. Время полупериода осцилляции температуры - время перегрева и время роста колебалось от 2 мин до 1.5 часов. Количество колебаний изменялось от 1 до 8 осцилляций

Начальный набор кристаллов Crx возникает при первом цикле охлаждения. На его протекание оказывает заметное влияние термическая история. Образующиеся кристаллы служат центрами роста в ходе дальнейшего эксперимента. Кратковременный перегрев ($50^\circ C$, 0.5-1.5 часа) выше ликвидуса способствует растворению этих центров. При малом переохлаждении в $15^\circ C$ кристаллизация наблюдалась только при наличии гетерогенных центров зарождения. Кратковременный (2 мин.) нагрев до $1200^\circ C$ вызвал полное растворение этих центров, а начало гомогенной нуклеации при $DT=15^\circ C$ не было отмечено даже после 5 часов выдержки.

Важным параметром, контролирующим динамику кристаллизации, является диффузионное время полного растворения самого крупного кристалла (полуширина порядка $10/2=5$ мкм) t_1 . Оно оценено нами в 15-20 мин. ((диффузия по (Чехмир и др. 1991, Mungall, 2002), (вязкость по (Hui and Zhang, 2007))) по скорости диффузии кремнезема в расплаве.

Полупериод $< t_1$: В последовательности экспериментов с ростом числа и периода колебаний соответственно наблюдается «созревание» множества кристаллов с ростом среднего размера и сокращения числа кристаллов в объеме. При увеличении циклов от 3 до 8 длина закалочных зерен увеличилась от 13 мкм до 24 мкм, при изменении габитуса кристаллов от призматического (ширина/высота/длина) 1/1/3 к таблитчатому 1/1.9/1.9. В зависимости

от полупериода циклов 2 мин - 20 мин, длина закалочных увеличилась от 13.5 мкм. до 15.6 мкм, при изменении габитуса 1/1.3/5 к 1/1/2.2.

Вторым важным параметром является время релаксации распределения субкритических зародышей (кластеров) в расплаве τ при перегреве. Его невозможно оценить теоретически. В ряде экспериментов при **полупериоде $< t_1 + \tau$** происходит гомогенная нуклеация в начале каждого полупериода роста. При этом режиме в наших опытах выросли наиболее крупные кристаллы с хорошо видимыми ядрами и наростшей закалочной каймой. Длина ядер составляет 16 мкм, вместе с закалочной каймой 47 мкм, при соотношении длина/высота/ширина 1/1.2/1.5.

В одном из опытов с **полупериодом $> t_2 = t_1 + \tau$** после двух периодов колебаний образовалось стекло.

Проведенная экспериментальная работа подтвердила теоретическую модель Simakin and Bindeman (2008). Наши результаты позволяют использовать методику колебания температуры для выращивания крупных равновесных близликвидусных фаз, необходимых при изучении минеральных равновесий.

Литература

- Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. – Киев, Наукова думка, 1975, 218с.
- Горелик С.С., Добаткин В.С., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. – Москва, МИСИС, 2005, 432 с.
- Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б. Динамические явления во флюидно-магматических системах. Москва: Наука, 1991, 141 с.
- Hui H, Zhang Y Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta* 2007, 71:403-416
- Hintzmann W, Muller-Vogt G Crystal growth and lattice parameters of rare-earth doped yttrium phosphate, arsenate and vanadate prepared by the oscillating temperature flux technique. *J Cryst Growth* 1969, 5:274–278
- Mungall J.E. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *GeochimCosmochim Acta* 2002, 66:125-143
- W.Z.Ostwald // *Phys. Chem.* 1901, 37, 385
- Simakin A.G., Bindeman I.N. Evolution of crystal sizes in the series of dissolution and precipitation events in open magma systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2008, 177: 997-1010

УДК 552.111

СООТВЕТСТВИЕ КИСЛОТНОСТИ РАВНОВЕСНЫХ СИЛИКАТНОГО И ФОСФАТНОГО РАСПЛАВОВ.

Зайцев В.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (va_zaitsev@inbox.ru)

CORRESPONDENCE OF MELTS ACIDITY IN SILICATE - PHOSPHATE LIQUATION.

Zaitsev V.A.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (va_zaitsev@inbox.ru)

Abstract. Datasets of experimentally studied silicate-phosphate liquid-liquid equilibria comprised. Data analysis shows well correspondence of co-existing melts acidity in terms $\Sigma n^*Me^{n+}/(Si+Al)$ or $\Sigma n^*Me^{n+}/(Si+Al+x^*Ti+x^*Nb)$ ratio for silicate melt and $\Sigma n^*Me^{n+}/P$ for phosphate melt. $\Sigma n^*Me^{n+}/P$ ratio in phosphate melts, equilibrated with the reasonable silicate melts must be more than 1 and less than 3. This is the new evident contra the liquation hypotheses of apatite ore formation.

Keywords: liquation, silicate-phosphate immiscibility, apatite deposits

Фосфатные тетраэдры, как и силикатные, способны к полимеризации, что приводит к образованию соединений (солей, расплавов, стекол) с разным соотношением фосфор/кислород, от ортофосфатов до метафосфатов.

В связи с дискуссией о генезисе апатитовых месторождений накоплен экспериментальный материал по силикатно-фосфатной ликвации. При этом одни исследователи трактуют экспериментальные результаты как подтверждение ликвационного генезиса апатитовых месторождений (например, Сук, 2015). Другие (например, Когарко, 1990)-считают экспериментальные результаты доказательством невозможности ликвационного генезиса апатитовых месторождений, поскольку область ликвации находится внутри поля кристаллизации апатита, тогда как кристаллизационная эволюция природных расплавов не может приводить к появлению расплавов, более богатых фосфором, чем насыщенные апатитом.

Обобщение данных по составу сосуществующих силикатных и фосфатных расплавов (рис.1) показало хорошее соответствие между их кислотностью (степенью полимеризации), выраженной в виде отношения $\Sigma nMe^{n+}/(Si+Al)$ в силикатной фазе и $\Sigma nMe^{n+}/P$ в фосфатной фазе: силикатные расплавы, равновесные с ортофосфатными – близки по соотношению $\Sigma nMe^{n+}/(Si+Al)$ к нефелину, а наиболее кислые силикатные расплавы равновесны с метафосфатным расплавом.

В системах с геохимически-допустимым составом силикатной жидкости состав равновесного фосфатного расплава характеризуется отношением $\Sigma nMe^{n+}/P$, промежуточным между 3 (что соответствует метафосфатам) и 1, что соответствует ортофосфатам. Из этого следует, что из фосфатных расплавов, равновесного с такими силикатными расплавами должны были бы кристаллизоваться смеси ортофосфата(ов), каким является апатит, и более

конденсированных фосфатов с анионами типа $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$ и т.д. Отсутствие в апатитовых рудах конденсированных фосфатов служит дополнительным доказательством, опровергающим ликвационную теорию их происхождения.

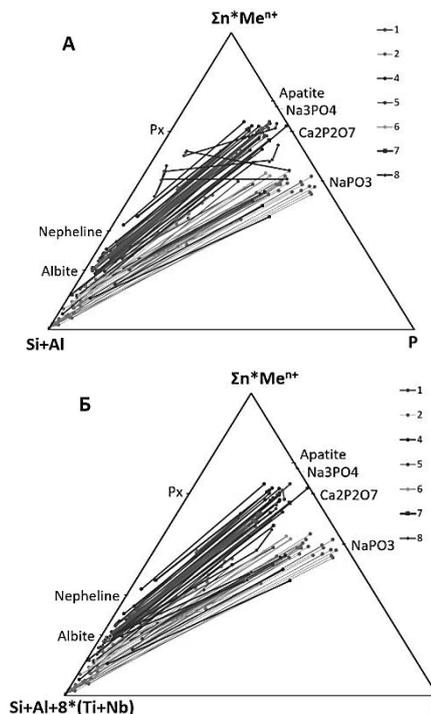


Рис. 1. Составы сосуществующих силикатных и фосфатных расплавов: 1-Ne-Q-Ca₂P₂O₇ + NaF [Кригман и др., 2004], 2- силикатно-фосфатные системы [Сук, 2015], 3-Моделирование ликвации Хибинского массива [Маракушев, Сук 1993], 4 - Di+Ne+Фосфат [Сук, 2015], 5- альбит – апатит – TiO₂ – NaPO₃ – H₂O-REE [Сук, 2015], 6- гаплогранит+H₂O+P₂O₅ [Veksler et al., 2012], 7- апатит+силикатный расплав, [Prowatke, Klemme 2006], 8-плавление ломоносовита, наши данные.

Особый случай представляют титаносиликатные расплавы, полученные в экспериментах по плавлению ломоносовита. Они характеризуются очень высоким отношением $\Sigma nMe^{n+}/(Si+Al)$ по сравнению с тем,

которое можно было бы ожидать для равновесного с ним фосфатного. Наблюдаемая аномальность нивелируется, если вместо $\Sigma nMe^{n+}/(Si+Al)$ использовать отношение $\Sigma nMe^{n+}/(Si+Al+n(Ti+Nb))$, где $n \sim 8$ (Рис. 1Б). Это подтверждает, что несмотря на то, что ионы Ti^{4+} , главным образом находятся не в тетраэдрах, а в пяти- и шести-вершинных полиэдрах [Fancns, 1997], этот элемент выступает в роли кислотного (сеткообразующего) компонента, аналогично тому, как в титаносиликатах он входит в анионную часть формулы, при этом существенно увеличивается активность кремнезема.

Литература

- Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агапитовых магм Москва, Наука, 1977. -294 с.
- Кригман Л.Д., Дорфман А.М., Сенин В.Г., Дингвелл Д. 2004 Растворимость фосфора в расплавах системы Na-Ca-Al-Si-O-F//Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН».
- Маракушев А.А., Сук Н.И., 1993, Экспериментальное моделирование
- расслоенности Хибинского нефелин-сиенитового массива в связи с формированием апатитовых месторождений. Докл. АН.. Т. 330. N 2. С. 241-244.
- Сук Н.И. 2015 Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах (экспериментальные исследования). Докторская диссертация по специальности 25.00.04 - Петрология, вулканология (геол.-минерал. науки)
- Fancns F., 1997 Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K edge American Mineralogist, 82, pp. 36-43
- Lodders K., Fegley Br. 1998. The Planetary Scientist's Companion. - N.Y.: Oxford University Press
- Prowatke S., Klemme S. 2006 Trace element partitioning between apatite and silicate melts, Geochimica et Cosmochimica Acta 70: 4513-4527
- Veksler, I., 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.- Geochimica et Cosmochimica Acta, 79, 15, p. 20-40.

УДК 550.4

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА ПОРЯДОК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ КИМБЕРЛИТОПОДОБНЫХ МАГМ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ.

Когарко Л.Н.

ГЕОХИ РАН, Москва (Kogarko@geokhi.ru)

INFLUENCE OF VOLATILE COMPONENTS ON CRYSTALLIZATION ORDER OF LARNITE-NORMATIVE KIMBERLITE-LIKE MAGMAS. EXPERIMENTAL DATA.

Kogarko L.N.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (Kogarko@geokhi.ru)

Abstract. Experiments were carried out using welded platinum capsules containing glass of larnite nephelinite. CO₂ was added as silver compounds. Order of crystallization under dry condition doesn't depend on pressure –olivine-melilite-clinopyroxene-perovskite. Under water and CO₂ pressure, the order of mineral crystallization changed- olivine-perovskite-melilite-clinopyroxene. Change of the mineral order of crystallization influences on geochemistry of U, Th, Nb, Ta. Study of U and Th distribution in magmatic system of Kugda and Guli massifs (Polar Siberia) demonstrated very interesting feature. Early crystallization of perovskite in Kugda massif led to the enrichment in early olivinites. In Guli massive perovskite crystallized at late stage and rare elements enriched in the late products of differentiation.

Keywords: kimberlite, phase equilibrium of larnite nephelinites, perovskite

В запаянные платиновые капсулы помещали стекло ларнит-нормативного нефелинита. CO₂ добавлялась в виде солей серебра. Порядок выделения минералов в сухих условиях не зависело от давления – оливин-мелилит-пироксен-перовскит. При введении воды и углекислого газа, порядок кристаллизации менялся - оливин, перовскит, мелилит, пироксен. Изменение порядка кристаллизации минералов в ларнит-нормативных расплавах влияет на геохимию

радиоактивных элементов, ниобия и тантала. Анализ распределения урана и тория в магматической системе массивов Кугда и Гули (Полярная Сибирь) показал очень интересную особенность. Ранняя кристаллизация перовскита в массиве Кугда приводит к накоплению редких элементов в ранних оливинитах. В гулинском массиве перовскит кристаллизуется поздно и редкие элементы накапливаются в остаточных продуктах дифференциации.

УДК 523

НОВАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В ГЕОХИ РАН: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

Крашенинников С.П.¹, Соболев А.В.^{1,2}, Батанова В.Г.^{1,2}, Каргальцев А.А.¹, Борисов А.А.^{1,3}
¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ISTerre, Франция, ³ИГЕМ РАН, Москва (spkrasheninnikov@mail.ru)

NEW HIGH-TEMPERATURE APPARATUS FOR ONE-ATMOSPHERE GAZ MIXING EXPERIMENTS AT VERNADSKY INSTITUTE: THE FIRST RESULTS.

Krasheninnikov S.P.¹, Sobolev A.V.^{1,2}, Batanova V.G.^{1,2}, Kargal'tsev A.A.¹, Borisov A.A.^{1,3}
V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²ISTerre, France, ³IGEM RAS, Moscow (spkrasheninnikov@mail.ru)

Abstract. The paper presents new high-temperature vertical tube furnace for one-atmosphere experiments at V.I.Vernadsky Institute (Moscow) and its application in modern petrological studies. Described main features of the furnace and reachable temperature and oxidation conditions. Reported the first results of high-temperature experiments on melt inclusions homogenization and those obtained using the "loop" technique. Modelled temperature values, calculated by (Ford, 1983) and (Herzberg&O'Hara, 2002) equations, show strong dependence on experimental temperature and redox conditions.

Keywords: *thermometry, olivine, melt, melt inclusions, equilibrium, Fe-Mg, tube furnace, 1-atmosphere, loop, experiments*

Запущена в эксплуатацию новая высокотемпературная вертикальная трубчатая печь Nabertherm (до 170 °C) для экспериментов при атмосферном давлении и контролируемой летучести кислорода, конструктивно схожая с описанной в (Каргальцев и др., 2009). Для обеспечения контроля фугитивности в смеси H₂-CO₂ установка оборудована системой регуляторов и расходомеров газа Bronkhorst, позволяющей задавать окислительно-восстановительные условия в пределах буфера NNO ± 3 лог.ед. Термические профили рабочей зоны указывают на наличие семисантиметровой безградиентной горячей области (разница температуры менее 1°C). Данные по температуре в рабочей зоне в режиме реального времени передаются с Pt/Pt10%Rh и Pt6%Rh/Pt30%Rh термопар на компьютер, а колебания температурного режима не превышают ±1°C в течение всего эксперимента. Точность показаний температуры корректировалась методом калибровок по точкам плавления Au и Ni.

В данной установке проводились эксперименты по гомогенизации расплавных включений, захваченных кристаллами оливинов (Sobolev et al, 2016; Назарова и др, в печати). Данные по составам полученных экспериментально-закаленных стекловатых включений в коматиитах Абитиби (Канада) и условиям их формирования позволили определить значения потенциальных температур образования расплавов, а так же наличие водонасыщенного резервуара в архейской мантии (Sobolev et al, 2016).

Методом петли проведено более 20 экспериментов на природных образцах основного-ультраосновного состава в диапазоне температур 1297-1588°C при

фугитивности кислорода на уровне буфера NNO ± 2 лог.ед. Образцы были растерты в мелкую пудру, которая при помощи органического клея была зафиксирована на платиновые петли. Петли были насыщены Fe в ходе предварительного эксперимента. Для достижения гомогенности используемого состава образцы были опущены в печь при надликвидусных температурах в окислительно-восстановительной среде близкой к условиям эксперимента. В ходе каждого эксперимента в горячую безградиентную зону печи при газовой атмосфере было опущено по 5-6 составов одновременно (Hill & Roeder 1974, Barnes 1986, Wan et al, 2008).

Концентрации главных элементов минеральных фаз и закалочных стекол продуктов опытов проанализированы на электронном микрозонде (IsTerre, Франция) с использованием прецизионного аналитического протокола определения состава оливина (Batanova et al, 2015). Критерием достижения условий равновесия в ходе эксперимента служат крайне однородные составы оливина, как показано на Рис. 1. (значения стандартной погрешности средних значений Fo# как правило не превышало 0.1 мол.%). Кроме того, была использована методика, предложенная в работе (Toplis, 2005), основанная на распределении Fe-Mg между сосуществующими оливином и расплавом.

Используя равновесные пары оливин-расплав в программном комплексе Petrolog 3.0 (Danyushevsky & Plechov, 2011) рассчитаны температуры по моделям (Ford et al., 1983) и (Herzberg & O'Hara, 2002), которые отмечены как наиболее точные для описания базальтовых магм (Falloon et al, 2007). На Рис. 2. показано, что разница полученных

значений температур между выбранными моделями увеличивается при повышении температуры эксперимента и значения фугитивности кислорода (до 100°C при 1550 °C и $\lg f_{O_2} = -2,59$). Температуры, измеренные непосредственно в ходе экспериментов, в свою очередь, являются своеобразными средними значениями между выбранными расчетными моделями. Эти данные свидетельствуют о необходимости разработки новой усовершенствованной количественной модели равновесия оливин-расплав для высокотемпературных магнезиальных расплавов и возможности проведения такой работы на базе представленной установки в ГЕОХИ РАН.

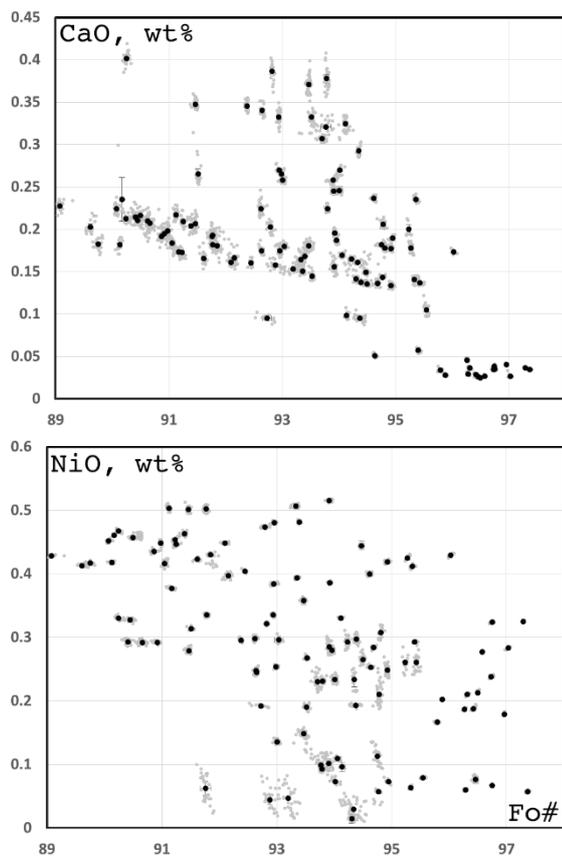


Рис. 1. Диаграммы, иллюстрирующие однородность составов оливина в продуктах опытов, на примере вариаций содержаний CaO и NiO в зависимости от Fo#. Черные точки – средние составы оливинов (усреднение по 8-38 точкам); серые точки – индивидуальные анализы состава оливинов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-17-00491.

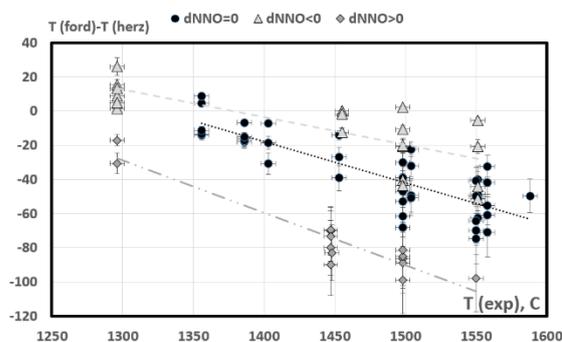


Рис. 2. Зависимость разницы температур, рассчитанных по модели (Ford, 1983) и модели (Herzberg & O'Hara, 2002), от температур и окислительно-восстановительных условий эксперимента.

Литература

- Каргальцев А.А., Воловецкий М.В., Кадик А.А., Луканин О.А. // Геохимия, 2009, № 7, с. 769-774
- Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schoenberg D., Krashenninikov S.P. // Nature, 2016, V. 531, p. 628-632, doi:10.1038/nature17152
- Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П., Миронов Н.Л., Соболев А.В. // ДАН, в печати.
- Hill R. and Roeder P. // J. of Geology, 1974, V. 82, No. 6, p. 709-729
- Barnes S.J. // Geochem. Cosmochem. Acta, 1986, V. 50, p. 1889-1909
- Wan, Z., Coogan, L.A., Canil, D. // Am. Mineral., 2008, V. 93, p. 1142-1147.
- Batanova, V.G., Sobolev, A.V. & Kuzmin, D.V. // Chem. Geol., 2015, V. 419, p. 149-157.
- Toplis M.J. // Contrib. Mineral. Petrol., 2005, V. 149, p. 22-39, doi:10.1007/s00410-004-0629-4
- Danyushevsky L.V., Plechov P. // Geochem. Geophys. Geosyst., 2011, V. 12(7), doi:10.1029/2011GC003516
- Ford C.E., Russell D.G., Groven J.A., Fisk M.R. // J. Petrol., 1983, V. 24, p. 256-265
- Herzberg, C. and M.J. O'Hara // J. Petrol., 2002, V. 43, p. 1857-1883, doi:10.1093/petrology/43.10.1857.
- Fallon T.J., Danyushevsky L.V., Ariskin A.A., Green D.H., Ford C.E. // Chem. Geol., 2007, V. 241, p. 207-233

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ УЛЬТРАБАЗИТОВОЙ МАГМЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ.

Кузюра А.В.¹, Литвин Ю.А.¹, Лиманов Е.В.^{1,2}, Варламов Д.А.¹

¹ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл., ²Геол. фак-т МГУ, Москва (shushkanova@iem.ac.ru, litvin@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL MODELING OF PHYSICO-CHEMICAL DIFFERENTIATION MECHANISM OF ULTRABASIC MAGMA IN THE EARTH MANTLE.

Kuzyura A.V.¹, Litvin Yu.A.¹, Limanov E.V.^{1,2}, Varlamov D.A.¹

¹ИЭМ RAS, Chernogolovka, Moscow region, ²Geol. dep. MSU, Moscow (shushkanova@iem.ac.ru, litvin@iem.ac.ru)

Abstract. Garnet peridotites and eclogites are the main rocks of the Earth mantle. Petrochemical trends demonstrate continuous transitions from peridotite to eclogite rocks (Marakushev, 1984) and compositions of mineral inclusions in diamonds (Sobolev, 1977). However, direct petrogenetic relations of peridotites and eclogites are not clarified enough in relation of physico-chemistry. Experimental research of physico-chemical mechanism able to realize continuous ultrabasic to basic evolution of the mantle peridotite became sensed after experimental discovering of the reaction between olivine and jadeite that leads to olivine disappearing (Gasparik, Litvin, 1997). Experimental studies at 6.0 GPa of phase relations in multicomponent system olivine *Ol* – clinopyroxene *Cpx* – jadeite *Jd* (with end compositions reproducing the compositions of natural phases) were carried out. A preliminary phase diagram of the system was plotted; it reveals a peritectic physico-chemical mechanism of olivine disappearing in the 4-phase peritectics *Ol+Cpx+Grt+L* (in reaction *Ol* and *L* = *Grt* with association of *Jd*-component in a melt). As a result of the reaction olivine disappears, and monovariant cotectics *Omph+Grt+L* appears, that the biminerall eclogites form.

Keywords: ultrabasic-basic evolution, mantle peridotite, olivine – clinopyroxene – jadeite system, reaction of garnetization, physico-chemical experiment, phase diagram

Исследования ксенолитов пород верхней мантии Земли свидетельствуют о том, что верхняя мантия сложена, главным образом, перидотитами, которые доминируют над эклогитами в отношении примерно 95:5 об. % [Mathias et al., 1970; Ringwood, 1975]. При этом, среди верхне-мантийных ксенолитов алмазонасных эклогитовых ксенолитов на 1-2 порядка больше, чем перидотитовых. Вероятно, в верхней мантии имеет место процесс, в результате которого эклогит образуется за счет перидотита, эволюционирует. Петрохимические тренды демонстрируют непрерывные переходы между перидотитовыми и эклогитовыми породами [Маракушев, 1984] и составами минеральных включений в алмазах [Соболев, 1974]. Но прямые петрогенетические отношения перидотитов и эклогитов еще недостаточно ясны в физико-химическом отношении. После экспериментального открытия реакции между оливином и жадеитом, которая приводит к исчезновению оливина [Gasparik, Litvin, 1997], ведется экспериментальный поиск физико-химического механизма, способного осуществить непрерывную ультрабазит-базитовую эволюцию мантийного перидотита.

Такой переход от примитивного гранатового лерцолита верхней мантии к эклогиту должен сопровождаться исчезновением двух главных фаз – оливина и

ортопироксена. Физико-химическим экспериментальным исследованием перидотитовой системы оливин (*Ol*) – ортопироксен (*Opx*) – клинопироксен (*Cpx*) – гранат (*Grt*) при 4 ГПа [Литвин, 1991] установлено, что ортопироксен исчезает в перитектической реакции $Opx + L = Cpx$. В дальнейших исследованиях выяснилось, что оливин реагирует с жадеитовым компонентом с образованием граната [Gasparik, Litvin, 1997].

В данной работе проведены экспериментальные исследования при 6.0 ГПа фазовых отношений в многокомпонентной системе оливин *Ol* – клинопироксен *Cpx* – жадеит *Jd* (с граничными составами, воспроизводящими составы природных фаз). Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке тороидного типа «наковальня с лункой» в Pt или PtRh ампулах. Давления – 6 ГПа, температура 1200-1500°C. Зафиксировано образование сосуществующих кристаллов граната и клинопироксена, а также возникновение парагенной минеральной ассоциации $Ol + Grt + Cpx$. Построена предварительная проекция поверхности ликвидуса системы (Рис. 1) и ее политермические сечения $Cpx_{80}Jd_{20} - Ol_{80}Jd_{20}$ и $Cpx_{60}Jd_{40} - Ol_{60}Jd_{40}$, которые раскрывают перитектический физико-химический механизм исчезновения *Ol* в 4-фазной перитектике $Ol+Cpx+Grt+L$.

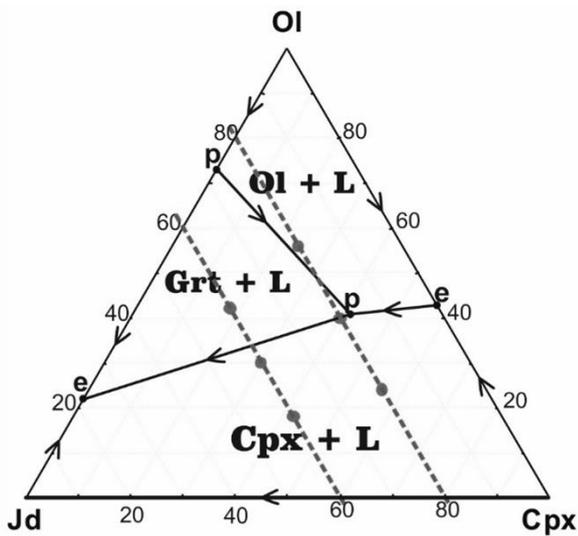


Рис. 1. Схема поверхности ликвидуса системы $Ol - Cpx - Jd$. Обозначения: **p** – перитектические точки, **e** – эвтектические точки. Красными пунктирными линиями показаны изученные экспериментально политермические сечения $Cpx_{80}Jd_{20} - Ol_{80}Jd_{20}$ и $Cpx_{60}Jd_{40} - Ol_{60}Jd_{40}$. Красными точками показаны экспериментальные составы.

По котектической кривой $Ol+Grt+L$ точка состава расплава перемещается в нонвариантную перитектику $Ol+Jd-Cpx+Grt+L$, в которой происходит «гранатизация» оливина. После завершения перитектической реакции с исчезновением Ol фигуративная точка состава расплава оказывается на котектической кривой $Omph+Grt+L$, где кристаллизация завершается.

Принципиальное значение имеет то, что для накопления в расплаве жадеитового компонента, поступившего из перидотитовых Cpx , необходима фракционная кристаллизация. Полная «гранатизация оливина» будет осуществлена в остаточных расплавах при интенсивном фракционировании Ol , Cpx и Grt .

При этом в клинопироксенах возрастает содержание Jd -компонента, их составы приобретают омфацитовую ($Omph$) специализацию. В итоге, кристаллизация расплава перидотитовой системы $Ol - Cpx - Jd$ заканчивается образованием ассоциации биминеральных омфацит-гранатовых ($Omph-Grt$) эклогитов.

При поддержке Программы РАН ПЗ4 «Вещество в условиях высокого статического давления», а также грантов РФФИ 14-05-0053 и 16-05-00850.

Литература

- Mathias M., Siebert J.C., Rickwood P.C. 1970. Some aspects of the mineralogy and petrology of ultramafic xenoliths in kimberlite. Contributions to Mineralogy and Petrology, V. 26. P. 75-123
- Ringwood A.E. 1962. A model for the upper mantle. Journal of Geophysical Research 67, 857-866
- Маракушев А.А. 1984. Перидотитовые нодулы в кимберлитах как индикаторы глубинной структуры литосферы. Доклады советских геологов на 27-й сессии Международного геологического конгресса. Петрология. М.: Наука, 153-160
- Соболев Н.В. 1974. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Gasparik T., Litvin Yu.A. 1997. Stability of $Na_2Mg_2Si_2O_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa. European Journal of Mineralogy 9, 2, 311-326.

УДК 552

СОДЕРЖАНИЕ H₂O В ИСХОДНЫХ МАГМАХ КАМЧАТКИ.

Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П.

ГЕОХИ РАН, Москва (nazarovadariap@gmail.com)

H₂O CONTENT IN PARENTAL MAGMAS OF KAMCHATKA.

Nazarova D.P., Portnyagin M.V., Krashennnikov S.P.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (nazarovadariap@gmail.com)

Abstract. The paper presents an estimate of initial H₂O content in primitive magmas of the Eastern Volcanic Belt, Kamchatka. H₂O content is determined in the range 1.3 - 4.6% wt.%. But there is not monotonic decrease of H₂O content from the front to rear.

Keywords: Kamchatka, subduction zone magmatism, olivine, melt inclusions, H₂O content

Важнейшим параметром состава островодужных магм является содержание в них H₂O. Для оценки содержания H₂O в исходных магмах Восточного Вулканического Фронта (ВВФ) Камчатки (вулканы Авачинский, Горелый, Карымский, Конус Заварицкого) мы использовали новый подход [Sobolev et al., 2016; Назарова и др., в печати], основанный на значительном влиянии присутствия H₂O в расплаве на температуру ликвидуса оливина [Almeev et al., 2007]. Этот метод позволяет оценить содержание H₂O путем сравнения независимо определенных реальных [Сооган et al., 2014] и «сухих» (псевдоликвидусных) [Ford et al., 1983] температур кристаллизации оливина.

Мы изучали магматические включения: расплавные включения и включения шпинели в оливинах из высокомагнезиальных базальтов. Благодаря своему примитивному составу эти породы несут прямую информацию об условиях образования родоначальных магм.

Расплавные включения в большинстве образцов были раскристаллизованы и с целью плавления дочерних фаз во включениях и получения стекла, с зернами оливина был проведен эксперимент при 1300°C в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи с контролируемой летучестью кислорода в ГЕОХИ РАН.

Полученные при помощи микрозонда составы стекол включений были скорректированы до равновесия с оливином-хозяйником в программе Petrolog 3.1 [Danyushevsky, Plechov, 2011] с учетом потери железа. Общее исходное содержание FeO во включениях принималось равным содержанию FeO в материнской породе.

Исходное содержание H₂O для примитивных расплавов Восточного Вулканического Фронта Камчатки определено в диапазоне от 1.3 (±0.6) мас.% для конуса Заварицкого до 4.6 (±1.1) мас.% для Авачинского вулкана. В целом наблюдается уменьшение содержания H₂O от фронта к тылу (Рис. 1). Однако присутствуют большие вариации содержания H₂O в узком интервале расстояний до погружающейся плиты (120-140 км).

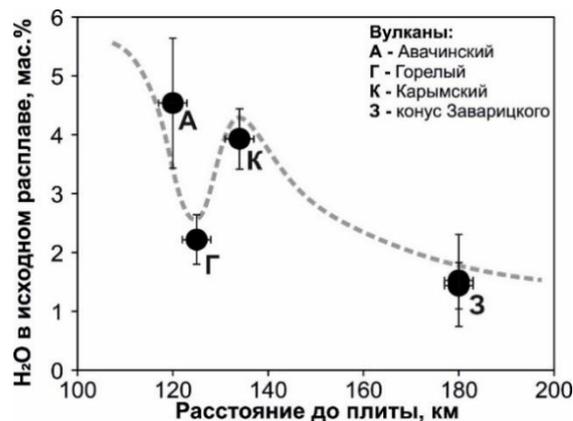


Рис. 1. Зависимость содержания воды в исходных магмах Камчатки от глубины погружающейся плиты. Пунктирной линией показана возможная форма выхода воды из плиты.

Существует большое разнообразие форм потери воды из плит [Van Keken et al., 2011]. Вариации содержания H₂O на рис. 1 могут объясняться изменением скорости выхода H₂O из плиты. Для ВВФ Камчатки, вероятно, наибольшее количество H₂O выделяется на глубинах 100-120 км. На глубинах 120-130 км вода практически не выделяется и в этой области может быть аномально низкое содержание воды в источнике, что наблюдается для вулкана Горелый. И далее, на глубине >130 км, отмечается еще один пик выхода воды. Полученные в этой работе данные подтверждают теоретическую модель [Van Keken et al., 2011].

Полученные оценки содержания H₂O в исходных магмах позволяют впервые оценить условия образования родоначальных магм тыловых вулканов ВВФ Камчатки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-17-00582.

Литература

Назарова и др., ДАН (в печати)
Almeev et al., 2007. Am. Min., V. 92, p. 670-674
Danyushevsky, Plechov, 2011. G³, V. 12(7)
Ford et al., 1983. J. Petrol., V.24, p. 256-265
Sobolev et al., 2016. Nature, V. 531, p. 628-632
Van Keken et al., 2011. J. Geophys. Res., V. 116, B01401

УДК 553.21/24

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОСТАВ ШПИНЕЛИДА В МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАГМАХ.

Николаев Г.С.¹, Арискин А.А.^{1,2}, Бармина Г.С.¹¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²Геологический факультет МГУ (gsnikolaev@rambler.ru)

MODELING THE EFFECT OF WATER ON CRYSTALLIZATION CONDITIONS AND THE COMPOSITION OF SPINEL IN MAFIC TO ULTRAMAFIC MAGMAS.

Nikolaev G.S.¹, Ariskin A.A.^{1,2}, Barmina G.S.¹¹V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²Faculty of Geology MSU (gsnikolaev@rambler.ru)

Abstract. Using a new high-pressure version of the SPINMELT-2.0 program, we modeled the effect of oxygen fugacity, pressure, Cr₂O₃ and H₂O in the melt on the crystallization temperature and the composition of spinel. As a result, topology of the spinel liquidus surface has been constructed. It is established that the water content in the melt has a pronounced effect of the spinel crystallization parameters.

Keywords: SPINMELT, chromite, basalt, equilibrium mineral-melt, geothermometer

Первая версия модели SPINMELT

предназначена для расчёта ликвидусных температур и состава шпинелида (Cr, Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Ti) для базальтового расплава при известной фугитивности кислорода и давлении 1 атм (Ariskin, Nikolaev, 1996). Представлена новая высокобарная версия модели SPINMELT-2.0, откалиброванная на 392 парах составов сосуществующих шпинелида и расплава из 43 экспериментальных следований (221 опыт при 1 атм, 171 – при давлении до 15 кбар, включая 34 опыта в водосодержащих условиях). Новая модель свободна от серьезных систематических ошибок и с её помощью удаётся воспроизвести составы шпинели в широком диапазоне температур, давлений и составов расплава. Ошибка по температуре с ростом давления возрастает от 16°C при 1 атм до 50°C при 15 кбар. Составы шпинелида воспроизводятся с точностью не хуже 3 ат.% для Al и Cr; погрешности для других катионов не превышают 1 ат.%. Модель хорошо воспроизводит не только мольные доли катионов, но и их отношения.

На примере примитивного толеитового базальта САХ 34L65-1 (Силантьев и др., 2015) численно исследовано влияние на кристаллизацию шпинелида фугитивности кислорода, давления, содержания в расплаве хрома и воды. С помощью программы SPINMELT-2.0 построена топология ликвидусной поверхности шпинелида.

Влияние на температуру ликвидуса шпинелида летучести кислорода, давления, содержания хрома и воды в расплаве показано на Рис.1. Установлено, что увеличение парциального давления кислорода на 1 лог. единицу повышает температуру ликвидуса на 35°C. Показано, что содержание хрома в расплаве является самым мощным фактором: при увеличении Cr₂O₃ от 0.01 до 0.5 мас.% (характерный природный интервал) температура ликвидуса

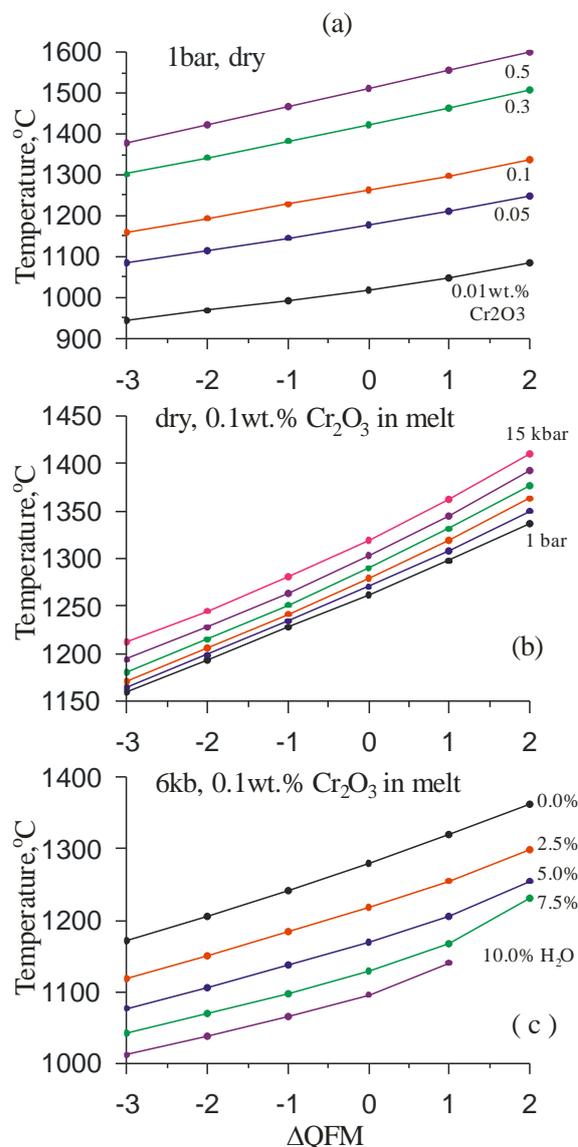


Рис. 1. Влияние Cr₂O₃ в расплаве (а), давления (б) и воды (с) на ликвидусную температуру шпинелида в зависимости от летучести кислорода (на примере толеитового базальта 34L65-1).

повышается на ~500°C. Рост давления приводит к увеличению температуры

кристаллизации шпинелида: этот эффект составляет $\sim 4^\circ\text{C}/\text{кбар}$. Вода сильно влияет на температуру ликвидуса шпинелида: добавление к расплаву 10 мас.% H_2O при общем давлении 6 кбар понижает температуру его появления на $\sim 190^\circ\text{C}$

Вариации состава шпинелида.

Проведенные расчеты использованы для исследования влияния тех же факторов на состав ликвидусной шпинели. Результаты нанесены на треугольные диаграммы состава, фрагменты которых показаны на Рис. 2. В левой колонке приведены вариации трехвалентных катионов, в правой - соотношения магния и железа. Крайне левые точки на изолиниях соответствуют фугитивности QFM-3, а крайне правые - QFM+2.

Вариации фугитивности кислорода не сильно смещают (Cr/Al)- и (Mg/Fe²⁺)-отношения; изменение состава шпинели происходит в основном за счет вариаций Fe³⁺.

Повышение содержания хрома в расплаве приводит к значительному увеличению хромистости шпинелида, при этом возрастает его магнезиальность. Рост концентрации Cr_2O_3 в расплаве с 0.01 до 0.5 мас.% приводит к увеличению содержания хрома в шпинелиде на 45-50 ат.%, что приводит к повышению (Cr/Al)-отношения с 0.3 до 1.5.

Увеличение давления для (Cr/Al)-отношения оказывает обратный эффект: с ростом давления повышается глинозёмистость шпинелида и незначительно возрастает его магнезиальность. Повышение давления на 15 кбар приводит к понижению содержания хрома в шпинелиде на 20 ат.%.

Характерно, что давление и содержание хрома в расплаве не сказывается на окисленности ликвидусного шпинелида и увеличивают его магнезиальность.

Наличие воды в системе не сильно увеличивает (Cr/Al)-отношение и железистость, но существенно увеличивает окисленность шпинелида. Влияние фактора воды на состав шпинелида сказывается тем сильнее, чем более окисленными являются условия кристаллизации. Для трехвалентных катионов фактор воды «работает» однонаправлено фактору хрома и противоположно давлению, а на соотношение Mg-Fe воздействует противоположно как действию хрома, так и давления.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что вода является значимым фактором, влияющим на кристаллизацию хромшпинелевой фазы.

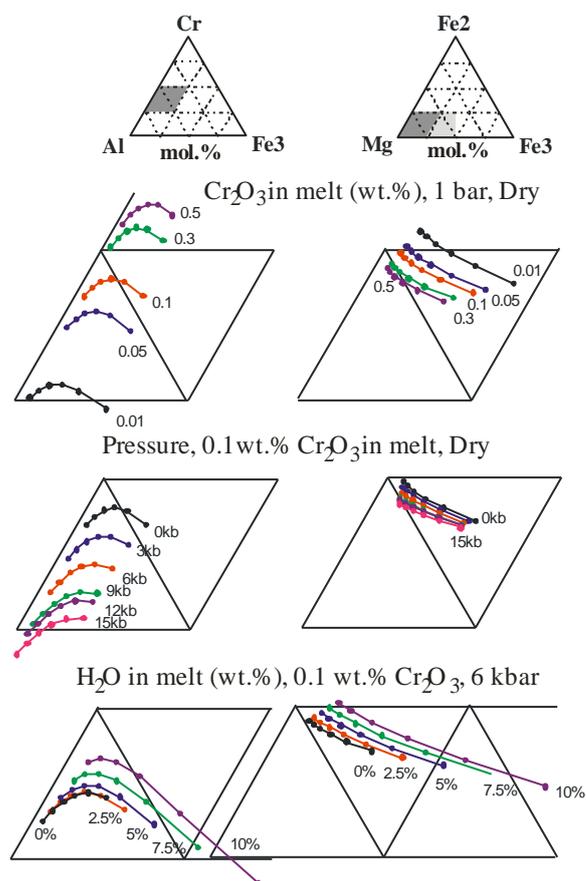


Рис. 2. Влияние летучести кислорода, давления, содержания хрома и воды в расплаве на состав ликвидусного шпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1 (на изолиниях крайне левые точки соответствуют условиям QFM-3, крайне правые - QFM+2).

Работа поддержана грантом РФФИ 14-05-00216.

Литература

Ariskin A.A., Nikolaev G.S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibrium in mafic igneous systems at atmospheric pressure: I. Chromian spinels. //Contrib. Mineral. Petrol. 1996, V.123, p.282-292.

Силантьев С.А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н., Бычкова Я.В., Краснова Е.А., Бельтнев В.Е. (2015) Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на $19^\circ 42' - 19^\circ 59' \text{ с.ш.}$: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры. //Петрология 2015, т. 23, №1, с.1-23.

УДК 552.2:53

ВЯЗКОСТЬ БЕЗВОДНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ).

Персиков Э.С.¹, Бухтияров П.Г.¹, Сокол А.Г.², Пальянов Ю.Н.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²ИГМ СО РАН, Новосибирск (persikov@iem.ac.ru, pavel@iem.ac.ru, sokola@igm.nsc.ru, palyanov@igm.nsc.ru)

VISCOSITY OF WATER FREE ULTRAMAFIC AND BASALTIC MELTS AT MODERATE AND HIGH PRESSURES (EXPERIMENTAL-THEORETICAL STUDY).

Persikov E.S.¹, Bukhtiyarov P.G.¹, Sokol A.G.², Palyanov Yu.N.²

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²IGM SB RAS, Novosibirsk (persikov@iem.ac.ru, pavel@iem.ac.ru, sokola@igm.nsc.ru, palyanov@igm.nsc.ru)

Abstract. The pressure dependence of viscosity of synthetic ultramafic melts (dunite, 100NBO/T = 340) at 100 MPa of CO₂ pressure and at the lithostatic pressures up to 7.5 GPa has been established for the first time. Experimental data obtained show that dependence of viscosity of ultramafic melts on pressure is consistent to the exponential equation and viscosity of ultramafic melts increases on about one order of magnitude with increasing pressures from 100 MPa to 7.5 GPa at the isothermal condition (1800 °C). The linear increasing of activation energies of viscous flow of ultramafic melts with pressure have been obtained for the first time too. Here we use both new experimental data on viscosity of ultramafic melts and our physical chemical model to compare the fundamental features of viscosity of ultramafic melts with the same features of basaltic melts (100NBO/T = 52). Viscosity of ultramafic melts at the moderate pressure (100 MPa) is lower on about one order of magnitude than viscosity of basaltic melts but at the high pressure (7.5 GPa) on the contrary higher on about half order of magnitude at the same values of the temperatures.

Keywords: Viscosity, high temperature and pressures, ultramafic and basaltic melts, model

Вязкость магматических расплавов основного (базальтовые) и ультраосновного (перидотитовые, дунитовые, пироксенитовые) составов является ключевым физико-химическим свойством, во многом определяющим кинетику зарождения таких магм в мантии, а также динамику их эволюции в процессах подъема из мантии в земную кору, а также при вулканических извержениях (базальтовые вулканы, кимберлитовые трубки взрывов, дайки и др.). Однако, наряду со значительными успехами в этой области петрологии и геохимии [например, Persikov, 1991; Персиков и Бухтияров, 2009; Reid et al., 2003; Liebske et al., 2003; и др.], остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости ультраосновных и базальтовых расплавов при T , p – параметрах верхней мантии. В настоящей работе представлены первые результаты экспериментального изучения зависимости вязкости модельных дунитовых расплавов (степень деполимеризации - 100NBO/T = 340) от давления в широком диапазоне температур 1300 – 1950°C и давлений 100 МПа - 7.5 ГПа, в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов.

Необходимый состав модельного ультраосновного расплава был получен при плавлении исходной смеси порошков природных минералов (Ab₅Di₃₀Mgz₅₀Cal₁₅, мас. %) в заваренных или открытых платиновых ампулах при $t = 1400^\circ\text{C}$ и

давлении CO₂ равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте. Опыты проведены с использованием уникальной установки высокого газового давления [Persikov, Bukhtiyarov, 2002]. Время опытов составляло 3 час при $t = 1400^\circ\text{C}$ и часовой выдержке при $t = 850^\circ\text{C}$ для завершения субсолидусной реакции декарбонатизации Гомогенные стекла, которые были получены по этой методике после изобарической закалки таких расплавов, были использованы для измерений их вязкости при умеренных и высоких давлениях. Новые экспериментальные данные по вязкости безводных ультраосновных расплавов получены закалочным методом падающего шарика с использованием уникальных установок высокого давления: 1. радиационный вискозиметр высокого газового давления [Persikov, 1991]; 2. многопуансонный аппарат сверх высокого давления типа разрезная сфера "БАРС" [Sokol, Palyanov, 2008]. Из анализа полученных результатов следует, что вязкость модельных ультраосновных расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях ($t = 1800^\circ\text{C}$) на примерно один порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа (Рис. 1). Установлен впервые линейный рост энергии активации вязкого течения с ростом давления. Новые экспериментальные данные по барической зависимости вязкости ультраосновных расплавов (погрешность \pm

30 отн. %) сравнены с подобными прогнозными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены с использованием нашей структурно-химической модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [Persikov, Bukhtiyarov, 2009]. Показано впервые, что вязкость ультраосновных расплавов при умеренном давлении ($p = 100$ МПа) на более чем один порядок величины меньше вязкости

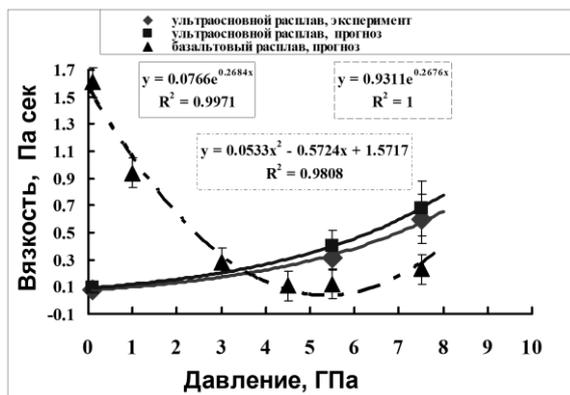


Рис 1. Изотермические (1800 °С) зависимости вязкости ультраосновных и базальтовых расплавов от давления (до 7.5 ГПа); (погрешность экспериментальных и расчетных данных - ± 30 отн. % указана на диаграмме).

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 ультраосновных расплавов, напротив, становится больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины. При этом зависимость вязкости базальтовых расплавов от давления в изотермических условиях ($t = 1800^\circ\text{C}$) имеет инверсионный характер с минимумом при $p \approx 5.5$ ГПа (Рис. 1).

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

Литература

- Liebske, C. et al. (2003). The viscosity of peridotite liquid at pressures up to 13 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 240, 589-604.
- Persikov E.S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications. In: *Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry*. L.L. Perchuk & I. Kushiro, eds., Springer-Verlag, New York. V. 9. P. 1-40.
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G. (2002). Unique gas high pressure apparatus to study fluid - melts and fluid - solid - melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 kbars. // *J. Conf. Abs.* V. 7. No 1. P. 85.
- Persikov, E.S. & Bukhtiyarov, P.G. (2009). Interrelated structural chemical model to predict and calculate viscosity of magmatic melts and water diffusion in a wide range of compositions and T - P parameters of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology & Geophysics*, V.50, No 12, 1079–1090.
- 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.*, v. 139, p. 45-54.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N. (2008). Diamond formation in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-C}$ at 7.5 GPa and 1600°C. *Contrib. Mineral Petrol.* V. 121, 33-43.

УДК 552.2:53

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ БЕЗВОДНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ).

Персиков Э.С.¹, Бухтияров П.Г.¹, Сокол А.Г.², Пальянов Ю.Н.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²ИГМ СО РАН, Новосибирск (persikov@iem.ac.ru, pavel@iem.ac.ru, sokola@igm.nsc.ru, palyanov@igm.nsc.ru)

TEMPERATURE DEPENDENCE THE VISCOSITY OF WATER FREE ULTRAMAFIC AND BASALTIC MELTS AT MODERATE AND HIGH PRESSURES (EXPERIMENTAL-THEORETICAL STUDY).

Persikov E.S.¹, Bukhtiyarov P.G.¹, Sokol A.G.², Palyanov Yu.N.²

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²IGM SB RAS, Novosibirsk (persikov@iem.ac.ru, pavel@iem.ac.ru, sokola@igm.nsc.ru, palyanov@igm.nsc.ru)

Abstract. We report here results of experiments to determine the temperature dependence of viscosity of synthetic ultramafic melts (dunite, $100\text{NBO/T} = 340$) by the falling sphere quench method at temperature ranging from 1300 – 1950 °C using two types of high pressure apparatus: 1. an unique high gas pressure viscometer which was used to study melts viscosity at 100 MPa of CO₂ pressure; 2. a high pressure split-sphere multi-anvil apparatus (BARS) which was used to study melts viscosity at pressures at 5.5 GPa and 7.5 GPa. It has been established that dependence of viscosity of ultramafic and basaltic melts on temperature are consistent to the exponential Arrhenian equation both at the moderate (100 MPa) and at high pressures (5.5 GPa). The realistic values of activation energies of viscous flow of these melts have been obtained for the first time too. Here we use both new experimental data on viscosity of ultramafic melts and our physical chemical model to compare the fundamental features of viscosity of ultramafic melts with the same features of basaltic melts ($100\text{NBO/T} = 52$).

Keywords: Viscosity, high temperature and pressures, ultramafic and basaltic melts, model, sphere

Для понимания многих особенностей магматических процессов, таких как: зарождение магм в мантии, их эволюцию в процессах подъема из мантии в земную кору и при вулканических извержениях необходимо знание вязкости магматических расплавов. Несмотря на значительные успехи в этой области петрологии и геохимии остался ряд неизученных проблем, особенно по вязкости основных и ультраосновных расплавов при T , p – параметрах их зарождения в мантии Земли [например, Liebske et al., 2003, Persikov, 1991 и др.]. В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения температурной зависимости вязкости безводных модельных ультраосновных расплавов (степень деполимеризации $100\text{NBO/T} = 340$ в широком диапазоне температур 1300 – 1950°C и давлений 100 МПа - 7.5 ГПа, в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов. Необходимый состав модельного ультраосновного расплава был получен при плавлении исходной смеси порошков природных минералов ($\text{Ab}_5\text{Di}_{30}\text{Mgz}_{50}\text{Cal}_{15}$, мас. %) в заваренных или открытых платиновых ампулах при $t = 1400^\circ\text{C}$ и давлении CO₂ равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте. Опыты проведены с использованием уникальной установки высокого газового давления [Persikov, 1991]. Время опытов составляло 3 час при $t = 1400^\circ\text{C}$ и часовой выдержке при $t = 850^\circ\text{C}$ для завершения субсолидусной реакции

декарбонатизации. Гомогенные стекла, которые были получены по этой методике после изобарической закалки таких расплавов, были использованы для измерений их вязкости при умеренных и высоких давлениях. Новые экспериментальные данные по вязкости безводных ультраосновных расплавов получены закалочным методом падающего шарика с использованием уникальных установок высокого давления: 1. радиационный вискозиметр высокого газового давления [Persikov, 1991]; 2. многоуансонный аппарат верх высокого давления типа разрезная сфера “BARS” [Sokol, Palyanov, 2008]. В опытах использованы платина - родиевые шарики ($\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{40}$) диаметром (60 – 100) мкм, а скорость их падения в расплавах определялась по времени падения каждым шариком определенного расстояния в расплаве при необходимых значениях температуры и давления в опыте. Время измерялось с момента выхода на нужные T , p - параметры до момента изобарической закалки расплава, а расстояние, пройденное шариком в расплаве за это время, определялось в закаленных образцах под микроскопом. Вязкость расплавов при заданных T , p - параметрах опыта рассчитывалась по известному закону Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект [Persikov, 1991]. Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости

ультраосновных расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены практически с экспериментальной погрешностью, с использованием нашей усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов (Рис. 1) [Persikov and Bukhtiyarov 2009]. Установлено, что зависимость вязкости модельных ультраосновных и базальтовых расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса- Френкеля – Эйринга (уравнение 1) в исследованном диапазоне температур и давлений: $1300^{\circ}\text{C} - 1700^{\circ}\text{C}$ при умеренном давлении 100 МПа (Рис. 1а) и $1700^{\circ}\text{C} - 1950^{\circ}\text{C}$ при высоких давлениях 5.5 ГПа (Рис. 1б):

$$\eta^P_T = \eta_0 \exp(E^P_x / RT), \quad (1)$$

где: $\eta_0 = 10^{-3.5} \pm 10^{0.1}$ (0.1 Па·сек или пуазы) – пред экспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при $T \rightarrow \infty$ [Persikov, 1991]; T – температура (К); $R = 8.3144$ (Дж / К моль) – универсальная газовая постоянная; E^P_x - энергия активации вязкого течения (Дж/моль), которая является функцией давления и состава расплава, η^P_T - вязкость расплава при данной температуре и давлении (0.1 Па·сек - пуазы).

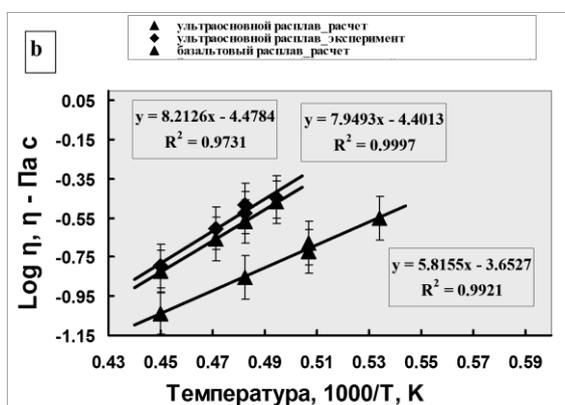
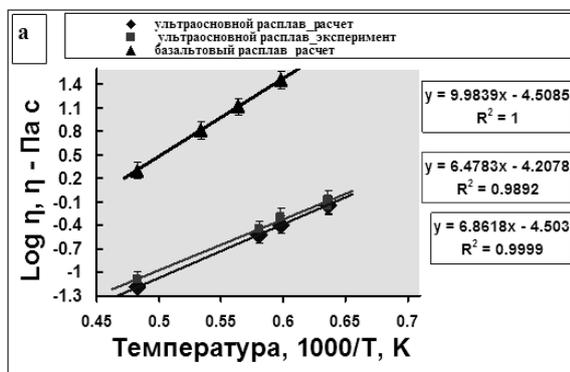


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости модельных безводных ультраосновных и базальтовых расплавов (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %). а) Давление 100 МПа. б) Давление 5.5 ГПа.

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

Впервые получены корректные значения энергии активации вязкого течения (E) этих расплавов:

ультраосновные расплавы - $E = 135 \pm 1.3$ кДж/моль ($p = 100$ МПа) and $E = 165 \pm 1.6$ кДж/моль ($p = 7.5$ ГПа); базальтовые расплавы - $E = 190 \pm 1.9$ кДж/моль ($p = 100$ МПа) и $E = 165 \pm 1.6$ кДж/моль ($p = 7.5$ ГПа).

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

Литература

- Liebske, C. et al. (2003). The viscosity of peridotite liquid at pressures up to 13 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 240, 589-604.
- Persikov E.S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications. In: *Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry*. L.L. Perchuk & I. Kushiro, eds., Springer-Verlag. New York. V. 9. P. 1-40.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N. (2008). Diamond formation in the system MgO-SiO₂- H₂O-C at 7.5 GPa and 1600°C. *Contrib. Mineral Petrol.* V. 121, 33-43.
- Persikov, E.S. & Bukhtiyarov, P.G. (2009). Interrelated structural chemical model to predict and calculate viscosity of magmatic melts and water diffusion in a wide range of compositions and T - P parameters of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology & Geophysics*, V.50, No 12, 1079–1090.

УДК 550.4

Fe-Ni-Co СПЛАВ, СУЛЬФИД И УГЛЕРОД В РАВНОВЕСИИ С CH₄-ДОМИНИРУЮЩИМ ФЛЮИДОМ (МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ БАЗАЛЬТ, О. ДИСКО, ЗАПАДНАЯ ГРЕНЛАНДИЯ).

Соловова И.П., Аверин А.А., Ширяев А.А., Рябчиков И.Д.

ИГЕМ РАН, Москва (solovova@igem.ru)

Fe-Ni-Co ALLOY, SULPHIDES AND GRAPHITE IN EQUILIBRIUM WITH CH₄- DOMINANT FLUID (MAGNESIA BASALT, O. DISCO, WEST GREENLAND).

Solovova I.P., Averin A.A., Shiryayev A.A., Ryabchikov I.D.

IGEM RAS, Moscow (solovova@igem.ru)

Abstract. Fluid and melt inclusions in olivine and matrix glass of native iron-bearing basalt from Disko, Greenland, were investigated using heating and cooling microscopic techniques and Raman- and IR-spectroscopy. The melt inclusions in olivine are homogenized at temperatures of 1170–1200°C. Fluid inclusions were investigated in olivine and the glass of the rock. Water and several crystalline phases were observed at low temperatures. Raman and IR-spectroscopic investigation showed that fluid inclusions were a complex mixture of CH₄, CO₂, N₂, H₂O, and contain graphite. Melt equilibrium with metallic iron at $T = 1450^\circ\text{K}$ suggests that $\log f_{\text{O}_2} = -13.95$. The calculated composition of C–O–H fluid in equilibrium with Fe, Fe₃C and FeS is characterized by high CH₄ and H₂ contents.

Keywords: basalt, fluid inclusions, thermo-, cryo-, Raman- and IR spectroscopic methods

Изучение флюидных включений в минералах мантийных перидотитов, в кимберлитах, щелочных, основных и ультраосновных магматических породах глубинного генезиса свидетельствует о доминирующей роли CO₂. В последние десятилетия появились сведения о присутствии в них дополнительных летучих компонентов, таких как N₂, H₂O, H₂S, SO₂. На данный момент такие многокомпонентные флюидные включения изучены в мантийных перидотитах Бакони-Балатонского вулканического пояса (Berkesi et al., 2009), восточной Антарктики (Соловова и др., 2015) и в шпинелевых лерцолитах южной Кореи (Káldos et al., 2011). С другой стороны, имеется не меньшее количество работ, свидетельствующих о преобладании в перидотитах офиолитовых комплексов, гипербазитах субдукционных обстановок резко восстановленных флюидов (H₂, CH₄, CO, N₂) (Li et al., 1999; Song et al., 2009).

При изучении флюидных включений в магнезиальных базальтах о. Диско (зап. Гренландия) были получены неожиданные результаты - доминирующим компонентом оказалась не двуокись углерода, а метан. Их исследование проводилось с помощью крио- и термометрические методов, Раман- и ИК-спектроскопии.

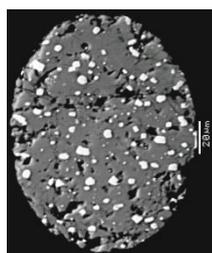


Рис. 1. Сульфидно-металлический агрегат в стекле породы.-

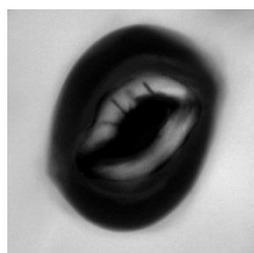


Рис. 2. Флюидное включение с графитом в стекле породы

Минералогия породы проста – вкрапленники оливина Fo_{78.8-85.9} погружены в стекло породы и занимают не более 15 об.%. В стекле присутствуют каплевидные агрегаты сульфидов (троилит и халькопирит) с равномерно распределенными в нем зернами металлического сплава Fe-Ni+(Co, Cu) (Рис. 1). Сплав содержит (ат.%): 71.2-82.2 Fe, 14.6-25.4 Ni, до 2.7 Co и 1.3 Cu. Сульфиды представлены троилитом и халькопиритом. В составе агрегатов присутствует также редкие зерна графита, когенита (Pedersen, 1979), хромита и магнетита.

Оливин и стекло породы содержат многочисленные флюидные включения. В оливине они сингенетичны расплавному. Дополнительно во вкрапленниках оливина присутствуют включения сульфидов и графита, образующие комбинированные разности с расплавленными и флюидными включениями. Флюидные обособления в стекле основной массы породы содержат твердую фазу – графит (Рис. 2). Вокруг некоторых вакуолей наблюдается отчетливое осветление стекла.

Температура гомогенизации расплавленных включений в оливине варьирует в пределах 1170-1200°C, температура затвердевания (размягчения) стекла основной массы породы отвечает 750 – 800°C.

Криометрическое изучение 23 флюидных включений (Solovova et al., 2002) однозначно свидетельствует о многокомпонентном составе флюидов. При температуре -100°C во включениях происходит мгновенная кристаллизация вещества. Их быстрая перекристаллизация приводит в образованию одного или нескольких крупных кристаллов, окруженных мельчайшими зернами (Рис.3). Начало плавления мелкозернистых кристаллов зафиксировано при -73°C, а

крупные кристаллы (Рис. 4) плавилась в интервале -36.6 - -26.7°C .

Замеренные температуры фазовых переходов газов при низких температурах не отвечают таковым для CO_2 и предполагают присутствие углеводородов. В процессе проведения низкотемпературных экспериментов во включениях были выращены кристаллы газидрата, появление которых возможно только в присутствии H_2O . Температура их плавления варьирует в пределах 7.5 - 9°C .

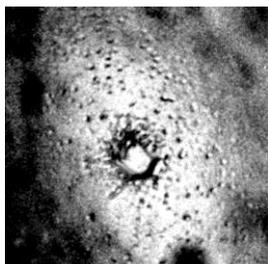


Рис. 3. Фрагмент флюидного включения. Температура -75°C .

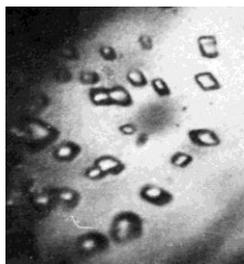


Рис. 4. Фрагмент флюидного включения. Температура -40°C .

Учитывая необычное поведение включений при криометрии, флюидные включения были изучены методами Раман- и ИК-спектроскопии. Получены доказательства того, что твердая фаза внутри вакуолей представляет собой графит (пики 1361 , 1582 , 2715 , 3254 cm^{-1}) (Рис. 5). Газовая составляющая состоит из CH_4 (2917 cm^{-1}) (Рис. 6), CO_2 (1284 , 1387 cm^{-1}), N_2 (2329 cm^{-1}). При этом максимальная интенсивность пиков отвечает CH_4 . Слабо выраженный пик 3334 cm^{-1} на ИК-спектре относится к H_2O .

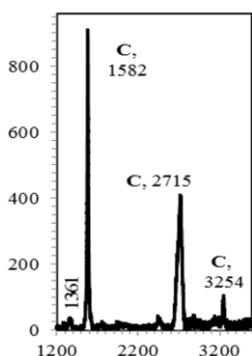


Рис. 5. Раман-спектр флюида, пики графита

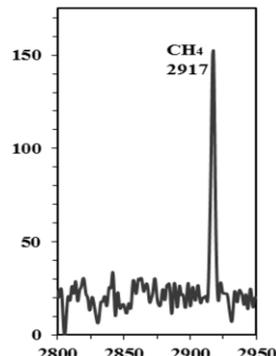


Рис. 6. Раман-спектр флюида, пик метана

Оценка плотности углекислоты в составе флюида базируется на данных Раман-спектроскопии – расстояние между основными пиками CO_2 связано прямой зависимостью с ее плотностью. Используя полученные данные по температурам размягчения стекла основной массы и гомогенизации расплавных включений и плотности CO_2 , оцененное максимальное

давление при кристаллизации оливина равно 0.3 ГПа, а при затвердевании остаточного расплава оно не превышало 0.05 ГПа.

Кристаллизация исходной магмы происходила в условиях низкого редокс-потенциала, что согласуется с присутствием ассоциации сульфид-металлический Fe-Ni сплав. Для расплавов, находящихся в равновесии с металлическим железом при температуре 1450°K $\log f_{\text{O}_2}$ составляет -13.95 (Solovova et al., 2002). При давлении в несколько сот бар во флюиде C-O-H, находящимся в равновесии с Fe, Fe_3C и FeS, должны доминировать H_2 + CH_4 , а выше 0.1 ГПа - CH_4 . Отсутствие на Раман-спектрах пиков H_2 может объясняться его потерей в результате диффузии за пределы включений. Подтверждением этого может служить осветление стекла вокруг вакуолей за счет восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в расплаве породы.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР и программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН №8.

Литература

- Berkesi M., Hidas K., Guzmics T., Dubessy J., Bodnar R.J., Szabo C., Vajnad B., Tsunogae T. Detection of small amounts of H_2O in CO_2 -rich fluid inclusions using Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. 2009. 40. 1461–1463
- Káldos R., Berkesi M., Hidas K., Yang K., Szabó Cs. CO_2 - SO_2 - H_2O fluid inclusions in peridotite xenoliths from Jeju Island (South Korea) // Abst. ECROFI-XXI. 2011. P.112-113
- Li S., Shuguang S., Zhihai W. CH_4 -rich fluid inclusions in the Yushigou mantle peridotite and their implications, north Qilian Mountains, China // Chinese Science Bull. 1999. 44 (21) 1992-1995.
- Pedersen A.K. Basaltic glass with high-temperature equilibrated immiscible sulphide bodies with native iron from Disko, central west Greenland // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. 69. 397-407
- Solovova I.P., Ryabchikov I.D., Girnis A.V., Pedersen A., and Hansteen T. Reduced magmatic fluids in basalt from the island of Disko, central West Greenland // Chem. Geol. 2002. 183. 365-371
- Song S., Suc L., Niu Y., Lai Y., Zhang L. CH_4 inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge // Geochim. Cosmochim. Acta 73 (2009) 1737–1754
- Соловова И.П., Когарко Л.Н., Аверин А.А. Условия формирования сульфидов в метасоматизированной мантии восточной Антарктики // Петрология. 2015. 23 (6). 563-588.

УДК 550.4.08

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДЫ В ОБСИДИАНОВЫХ СТЕКЛАХ.Степанов О.В.¹, Черткова Н.В.², Плечов П.Ю.¹, Персиков Э.С.², Бухтияров П.Г.²¹Геол. ф-т МГУ, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (odindva345@gmail.com, nvchertkova@gmail.com)**ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF HIGH WATER CONCENTRATIONS IN OBSIDIAN GLASSES.**Stepanov O.V.¹, Chertkova N.V.², Plechov P.Y.¹, Persikov P.Y.², Bukhtiyarov P.G.²¹Geol. dep. MSU, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (odindva345@gmail.com, nvchertkova@gmail.com)

Abstract. In order to prepare primary standards for confocal Raman spectroscopic measurements, obsidian glasses with water contents ranging from 4 to 10 wt.% H₂O were synthesized in the internally heated pressure vessel and piston-cylinder apparatus. Their water content was independently determined by attenuated total reflectance FTIR spectroscopy and Karl Fisher titration. Raman spectra of the glasses contain distinct bands in 3200-3700 cm⁻¹ and 200-1200 cm⁻¹ regions and the ratio of bands integrated intensities has a clear dependence on total water content. Therefore, synthesized glasses can be used as spectroscopic standards for Raman measurements of high water contents in the glasses of rhyolitic composition.

Keywords: Raman spectroscopic, FTIR, Karl Fisher titration, obsidian glasses, high water concentrations

Цель исследования

Получение первичных стандартов для рутинного измерения концентрации воды в риолитовых стеклах методом конфокальной рамановской спектроскопии.

Материал и методы

Объектом исследования являлись водосодержащие риолитовые стекла, синтезированные в аппаратах высокого давления типа «газовая бомба» и «цилиндр-поршень» при температуре 1000 – 1100 °С, давлении от 4.2 до 10 Кбар и времени выдержки 48 ч. (таблица 1 и 2). Исходный обсидиан (м. Артени, Армения) изначально содержал около 0.4 мас. % H₂O.

Таблица 1. Исходный состав стекла (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	FeO*	CaO	MgO	MnO	TiO ₂
77.40	13.08	3.84	4.42	0.20	0.55	0.09	0.06	0.12

Таблица 2. Условия синтеза стекол

№	Установка типа	T (°C)	p (Кбар)	Закладываемое содержание H ₂ O (мас. %)
9	Цилиндр - поршень	1000	10	10.3
2	Газовая бомба	1100	6.2	8.14
3	Газовая бомба	1100	4.2	6.62
4	Газовая бомба	1100	4.2	3.69

Методы определения концентраций воды в синтезированных стеклах

1. Количественная отраженная ИК спектроскопия. Прибор *Nicolet Nexus 670* (Бристольский университет)
2. KFT (Karl Fischer titration). Прибор *AQUA 40.00* (ИЭМ РАН)
3. Конфокальная рамановская спектроскопия. Прибор *JY Horiba XPlORA* (кафедра петрологии, МГУ)

Отраженная ИК спектроскопия

Образцы представляли собой параллельно полированные с двух сторон пластинки (для отраженной ИК достаточно одной полированной стороны) риолитовых стекол толщиной 0.15 – 0.4 мм, закрепленные в эпоксидной смоле. Съемка производилась в центре зерна и в периферийной его части.

Количественная оценка H₂O в риолитовых стеклах производилась на основе работы [Lowenstern & Pitcher, 2013] по формуле:

$$wt\%H_2O = 245(\pm 9) \cdot A_{3450} - 0.22(\pm 0.03)$$

Где A_{3450} представляет собой высоту пика в соответствующем диапазоне инфракрасной длины волны (Рис. 1а).

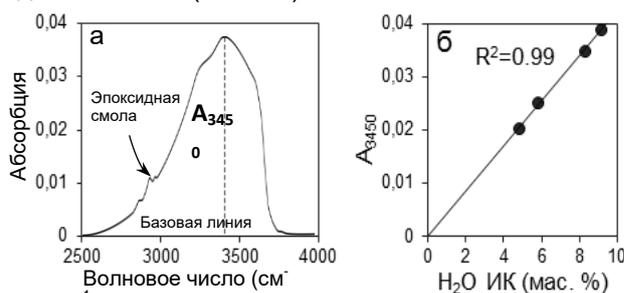


Рис. 1. а) Диапазон воды в отраженной ИК-спектроскопии б) Зависимость содержания H₂O от высоты водного пика.

Как показано на Рис. 1б, зависимость концентрации H₂O от высоты пика A_{3450} является линейной с $R^2=0.99$.

Полученные данные указывают на однородное распределение H₂O во всех синтезированных стеклах в пределе зерна (таблица 3)

Таблица 3. Концентрации H₂O по результатам отраженной ИК

Образец	Вода (мас. %)	
	центр	край
9	9.31 ± 0.38	9.35 ± 0.37
2	8.28 ± 0.34	8.38 ± 0.35
3	5.88 ± 0.25	5.95 ± 0.26
4	4.75 ± 0.21	4.88 ± 0.22
Исходный	0.47 ± 0.06	

Метод КФТ

Температура нагрева стекол составляла 1200°C. Измеренные содержания воды были систематически ниже, чем потеря веса образцов после титрования, что может быть связано с короткой длительностью измерения (10 мин.). Поэтому вода рассчитывалась по потере веса после титрования (таблица 4).

Таблица 4. Концентрации H₂O по результатам КФТ. №* - вода рассчитана по потере веса после титрования

Образец	Вода (мас. %)	Вода (мас. %)	Вода (мас. %)	Вода среднее
9*	10.14	9.82	9.83	9.93
2*	8.86	8.97	8.81	8.88
3*	6.02	6.09	6.06	6.06
4*	4.71	5.93	3.86	4.71
Исходный	0.25	0.12	0.52	0.3

Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия является относительным методом, поэтому истинные концентрации воды оценивались методами отраженной ИК спектроскопии и КФТ. Оба метода показали хорошую сходимость друг с другом (Рис. 2). Расчеты по отраженной ИК спектроскопии показали чуть меньшие концентрации H₂O, примерно на 0.5 мас. %, относительно КФТ.

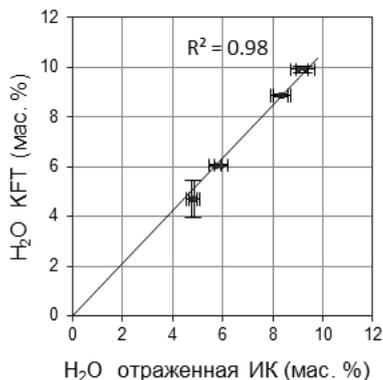


Рис. 2. Отношение концентраций воды в риолитовых стеклах посчитанных методом ИК, КФТ.

В полученных рамановских спектрах рассчитывалось отношение площадей водного пика R_w (3200-3700 см⁻¹) к силикатному R_s (200-1200 см⁻¹) (Рис. 3).

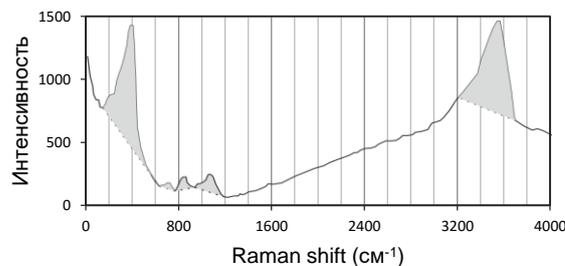


Рис. 3. Спектр риолитового стекла, обр.№ 9.

Отношения R_w/R_s имеют линейную зависимость от содержания воды (Рис. 4).

Исключением является образец 4, который по данным КФТ является неоднородным по содержанию H₂O и дает большой разброс на диаграмме.

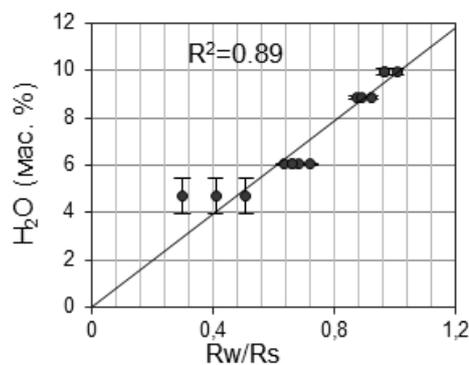


Рис. 4. Корреляция между R_w/R_s и H₂O (КФТ) для риолитовых стекол.

Результаты

Отраженная ИК спектроскопия и метод КФТ показали хорошую сходимость с закладываемыми концентрациями.

Рамановские спектры, полученные для данных образцов имеют чётко выраженные полосы воды и силикатных колебаний, отношение которых имеет линейную зависимость от измеренного содержания воды. Полученные образцы, за исключением 4-го, могут быть использованы в качестве первичных стандартов для измерения воды в природных риолитовых стёклах [Mercier et al., 2010].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00433.

Литература

Lowenstern J. B., Pitcher B. W. Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy // American Mineralogist. – 2013. – Т. 98. – №. 10. – С. 1660-1668.
 Mercier M. et all. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – Т. 74. – №. 19. – С. 5641-5656

УДК 553

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МАЛИНЬИТА ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА ($T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 3$ КБАР).Сук Н.И., Котельников А.Р., Польской П.Ф.
ИЭМ РАН, Черноголовка (sukni@iem.ac.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING OF MALIGNITE FROM LOVOZERSKIY MASSIF ($T = 1250^{\circ}\text{C}$, $P = 3$ KBAR).**Suk N.I., Kotelnikov A.R., Polskoy P.F.
IEM RAS, Chernogolovka (sukni@iem.ac.ru)

Abstract. Experimental study of melting of malignite from Lovozerskiy massif was produced at $T=1250^{\circ}\text{C}$ and 3 kbar in high gas pressure vessel with duration of 6 h in presence of 15 wt% H_2O . It was obtained the immiscible splitting into two liquids: aluminosilicate one, which formed matrix, and droplets, enriched in Ti, REE, Sr and Nb. This fact can be explained by generation of liquid immiscibility which was obtained (Suk, 2007, 2012) in aluminosilicate alkaline magmatic systems, containing REE (La, Ce, Y), Sr and Nb.

Keywords: *experiment, melt, liquid immiscibility, malignite, Lovozerskiy massif*

Плавление малиньита (породы, с которой в Ловозерском массиве связаны наиболее богатые лопаритовые руды) проводилось на установке высокого газового давления в платиновых ампулах при $t = 1250^{\circ}\text{C}$ и $p = 3$ кбар в течение 6 час. в присутствии 15 мас.% H_2O . Полученные образцы анализировались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU.

После опыта получено алюмосиликатное стекло, в котором наблюдаются участки с микроэмульсионной структурой, обусловленной расслоением расплава на две жидкости: алюмосиликатный расплав, слагающий матрицу, и расплав, обогащенный рудными компонентами (Ti, REE, Sr, Nb), образующий капли (Рис. 1а). Размер капель варьирует от 1 до 5 мкм. Этот факт можно объяснить возникновением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012) в алюмосиликатных щелочных магматических системах, содержащих Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb. Для сравнения на рис. 1б приводится жидкостная несмесимость в модельных системах под давлением водного или щелочного флюида при $t = 1250^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ кбар. Результаты хорошо согласуются.

Также в продуктах плавления малиньита был обнаружен шарик рудного расплава (Рис. 2а), который имеет гетерогенное строение (Рис. 2б), обусловленное присутствием силикатной и рудной фаз. Их образование также можно объяснить возникновением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости.

Кроме того, в одном из образцов малиньита Ловозерского массива обнаружен фрагмент, представляющий собой матрицу лопаритового состава с заключенными в ней кристалликами породообразующих минералов (Рис. 3). Такая картина может легко объясняться кристаллизацией из двухфазного расплава.

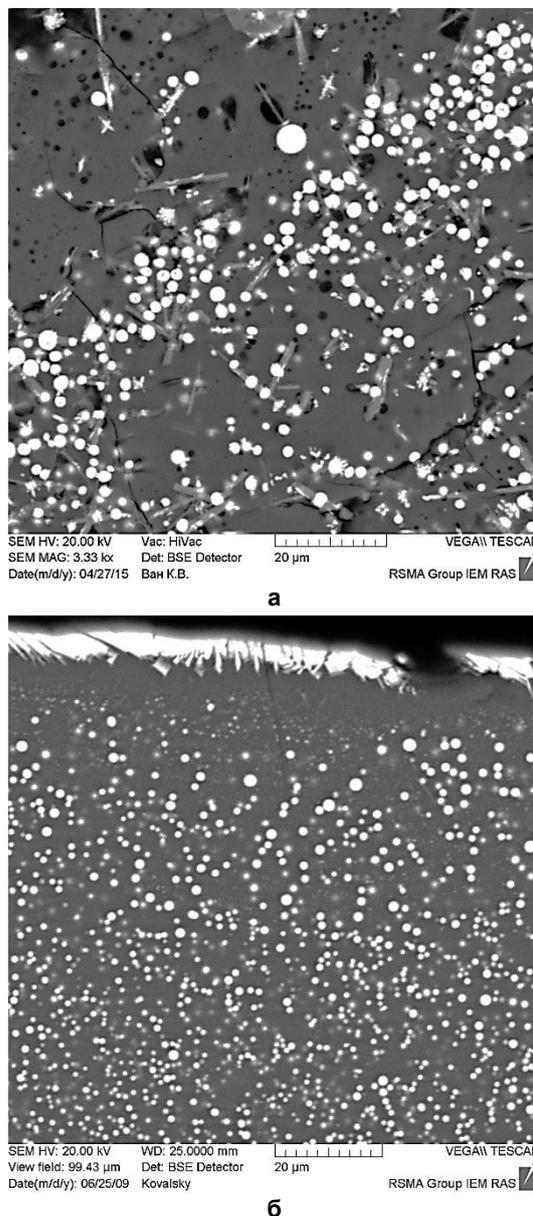
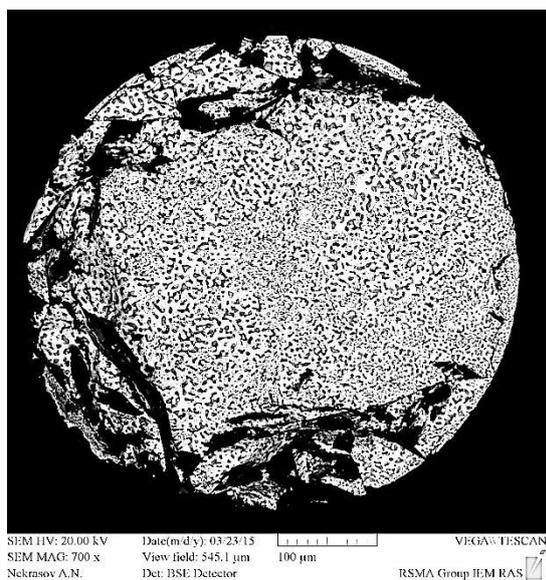
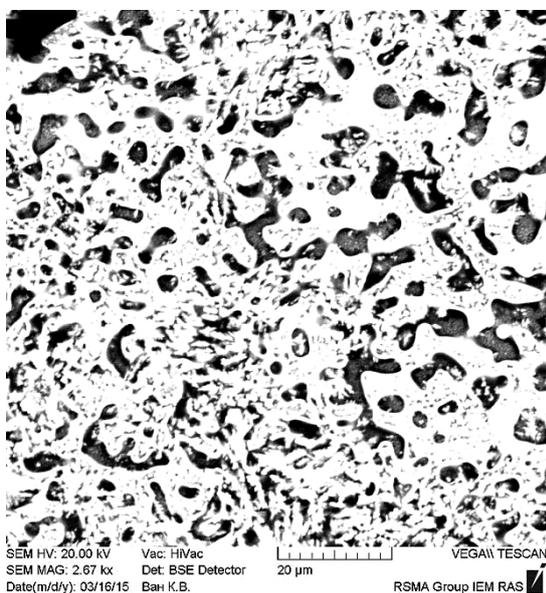


Рис. 1. Микроэмульсионная структура, полученная при плавлении малиньита при $t = 1250^{\circ}\text{C}$ и $p = 3$ кбар (а) и жидкостная несмесимость в модельных системах под давлением водного или щелочного флюида при $t = 1250^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ кбар (б). Фотографии сделаны в отраженных электронах.



а



б

Рис. 2. Шарик рудного расплава (а) и его гетерогенное строение (б), полученные при плавлении малиньита при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=3$ кбар: светлое – рудная фаза, темное – силикатная фаза. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

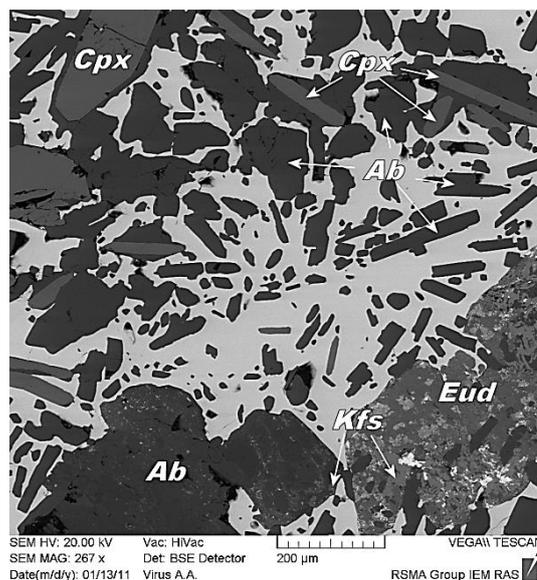


Рис. 3. Образец малиньита с кристаллами породообразующих минералов в матрице лопаритового состава (светлое). Ab – альбит, Kfs – калиевый полевой шпат, Срх – клинопироксен, Eud – эвдиалит. Фото в отраженных электронах.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что за счет возникновения титанатно-силикатной жидкостной несмесимости магматический расплав может существенно обогащаться рудными компонентами. Это может иметь определяющее значение для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе.

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 несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И МИНЕРАЛАМИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ПРИ 7.5–12 ГПа.

Гирнис А.В.¹, Булатов В.К.², Брай Г.П.³¹ИГЕМ РАН Москва, ²ГЕОХИ РАН, Москва, ³Университет И.В.Гете, Франкфурт на Майне, Германия (girn@igem.ru, v.bulatov@bk.ru, brey@em.uni-frankfurt.de)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TRACE ELEMENT PARTITIONING BETWEEN MELTS AND MINERALS DURING CARBONATED SEDIMENT MELTING AT 7.5–12 GPa.

Girn A.V.¹, Bulatov V.K.², Brey G.P.³¹IGEM RAS, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ³J.-W. Goethe Universität, Frankfurt am Main, Germany (girn@igem.ru, v.bulatov@bk.ru, brey@em.uni-frankfurt.de)

Abstract. Melting of carbonated sediment was experimentally investigated at 7.5–12 GPa and 800–1600°C using a multianvil apparatus. The near-solidus mineral assemblage included coesite/stishovite, garnet, kyanite, clinopyroxene, carbonates (aragonite and Fe–Mg carbonate), zircon, rutile, bearthite and hydrous phases (phenigite and lawsonite at <9 GPa and topaz or phase EGG above 10 GPa). Trace elements were analyzed in melts and crystalline phases by LA ICP MS. The garnet–melt and clinopyroxene–melt partition coefficients are in general consistent with results from the literature for volatile-free systems and silicocarbonate melts derived from carbonated peridotites. Most trace elements are strongly incompatible in kyanite and silica polymorphs ($D < 0.01$), except for V, Cr and Ni, which are slightly incompatible in silica polymorphs and slightly compatible in kyanite ($D > 1$). Aragonite and Fe–Mg carbonate show very different REE partition coefficients ($D^{Cb/L} \sim 0.01$ and $D^{Arg/L} \sim 1$). Nb, Ta, Zr and Hf are strongly incompatible in both carbonate phases. The bearthite/melt partition coefficients are very high for LREE (>10) and decrease to ~1 for HREE. All HFSE are strongly incompatible in bearthite. In contrast, Ta, Nb, Zr and Hf are moderately to strongly compatible in $ZrSiO_4$ and TiO_2 phases. Based on the obtained partition coefficients, the composition of melt derived by sediment melting in deep subduction zones was calculated. The calculated melt is strongly enriched in incompatible elements and display a pronounced negative Ta–Nb anomaly but no Zr–Hf anomaly.

Keywords: melting experiments, carbonated sediments, subduction, trace elements, partition coefficient

Плавление карбонатизированных графит-содержащих осадков было исследовано при 7.5–12 ГПа и 800–1600°C. Две исходные смеси, сходные с составом GLOSS (Plank and Langmuir, 1998), были приготовлены из окислов, гидроокислов, карбонатов и графита. Одна из смесей была идентична по содержанию главных элементов GLOSS, другая – обеднена Na и обогащена K (GLOSS-Na). Обе исходные смеси содержали CO_2 и H_2O и примерно по 50–100 ppm различных редких элементов, включая REE, LILE and HFSE. Близосидусная ассоциация включала коэсит/стишовит, гранат, кианит, клинопироксен, карбонаты (арагонит и Fe–Mg карбонат), циркон, рутил, беартит и водосодержащие фазы (фенгит и лавсонит при $P < 9$ ГПа и топаз или фазу EGG при $P > 10$ ГПа). Состав расплава (флюида) с увеличением температуры постепенно изменяется от преимущественно гидрокарбонатного (<10 вес.% SiO_2) при 800–1000°C до богатого летучими силикатного расплава (до 40 вес.% SiO_2) при высоких температурах. Концентрации рассеянных элементов в расплавах и кристаллических

фазах определялись методом LA ICP MS. Содержания большинства редких элементов в кианите и полиморфах кремнезема очень низкие ($D < 0.01$), за исключением V, Cr и Ni, для которых $D^{Coe/L}$ приближается к 1, а $DKy/L > 1$. Для арагонита и Fe–Mg карбонатов коэффициенты распределения REE различны ($D^{Cb/L} \sim 0.01$ и $D^{Arg/L} \sim 1$). Nb, Ta, Zr и Hf практически не входят в состав карбонатов. Коэффициент распределения беартит/расплав снижается от (>10) для LREE до ~1 для HREE. В противоположность другим фазам, $ZrSiO_4$ и TiO_2 содержат значительные количества Ta, Nb, Zr and Hf. Основываясь на полученных коэффициентах распределения был вычислен состав расплава, образующегося при плавлении осадка в глубоких зонах субдукции. Вычисленные значения $D^{Solid/L}$ для ассоциации состоящей из стишовита (40–50%), граната (15–35%), клинопироксена (6–18%), кианита (8–10%), карбоната (2–3%) и рутила (~1%) отражают мобильность рассеянных элементов во время плавления осадка и последующего метасоматического преобразования вышележащих мантийных

материалов. Наиболее несовместимые элементы (Ba, Rb, Sr, LREE) почти полностью удаляются в расплав ($D^{\text{Solid/L}} < 0.01$). V, Cr, Co и Ni в основном удерживаются в твердом остатке ($D^{\text{Solid/L}} > 1$). Cr и V содержатся преимущественно в гранате и пироксене, в то время как совместимость Ni и Co обусловлена присутствием Fe–Mg карбоната.

Когерентное поведение Ti, Ta и Nb в ходе плавления ($D \sim 1$) является результатом сохранения рутила в рестите. Важно, что рутил сохраняется в подвергшихся парциальному плавлению осадках, как в горячих, так и холодных зонах субдукции. Это означает, что отрицательная Nb–Ta аномалия сохраняет свое геохимическое значение, указывающее на образование расплава при плавлении осадка, и только ее величина зависит от термического режима.

Составы расплавов для плавления исходного состава GLOSS рассчитаны, используя оцененные коэффициенты распределения. Пропорции реститовых минералов взяты из экспериментов при 9.5 ГПа и степени плавления ~24%. Содержание наиболее совместимых элементов (от Sc до Ni) низкое благодаря относительно невысокому содержанию этих элементов в GLOSS и их сохранению в твердом рестите (Cr и Sc в гранате и Ni и Co в карбонате). Значительные отрицательные аномалии Ti, Ta и Nb связаны с присутствием рутила в рестите, что согласуется с выводом Негманн и Rubatto (2009) о важности влияния присутствия аксессуарных фаз на геохимическую специфику редких элементов в расплавах зон субдукции.

Распределение элементов, в рассчитанном модельном расплаве

иллюстрирует возможный состав метасоматических расплавов (флюидов), внедряющихся из субдуцированных осадков в вышележащий мантийный клин. Эти расплавы обогащены несовместимыми элементами, но степень фракционирования наиболее некогерентных и умеренно некогерентных элементов не очень значительна. Например, нормализованное к примитивной мантии отношение La/Yb равно 20, в то время как этот параметр в примитивных кимберлитовых расплавах может превышать 100 (Becker, Le Roex, 2006). С другой стороны, метасоматическое обогащение под воздействием расплавов из осадков может объяснить отрицательную Nb–Ta–Ti аномалию, наблюдаемую в магмах островных дуг. Сильное фракционирование совместимых элементов (V, Cr, Co, Ni) не проявится в составе метасоматизируемой мантии из-за высокого содержания этих элементов в мантийном материале.

Работа выполнена при поддержке Программы I.11 П Президиума РАН.

Литература

- Becker M., Le Roex A.P. Geochemistry of South African on- and off-craton, group I and group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution. *J. Petrol.*, 2006, v. 47, p. 673–703.
- Hermann J., Rubatto D. Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chem. Geol.*, 2009, v. 265, p. 512–526.
- Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 1998, v. 145, p. 325–394.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ АПАТИТ-КАРБОНАТ-Н₂O ПРИ P=0.5 ГПа, T=1200°C: ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЛЮИДНОГО ТРАНСПОРТА В КАРБОНАТИТАХ.

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

ИЭМ РАН, Черногловка (gor@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF SYSTEM APATITE-CARBONATE-H₂O AT P=0.5 GPa, T=1200°C: EFFECTIVELY OF FLUID TRANSPORT IN CARBONATITES.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Necrasov A.N., Sultanov D.M.

IEM RAS, Chernogolovka (gor@iem.ac.ru)

Abstract. The paper presents interphase partition coefficient D more than 35 elements in system apatite (Apt)-carbonate melt (L_{Cb})-water fluid (FI) at $P = 0,5$ ГПа, $T=1250^\circ\text{C}$. In size D difference two groups of elements: 1) Apt-compatible, REE, Y, Th, Cu, W, $D_{\text{Apt/FI}}, D_{\text{Apt}/L_{Cb}} > 1$; 2) Hydrophile, concentrate in a fluid or L_{Cb} - Na, K, Mg, Ba, S, U, W, Re, $D < 1$. Wide variations D between co-existing phases, from $n \cdot 10^{-2}$ to $n \cdot 10^2$ testify about effective fractionation elements in FI-containing Apt- L_{Cb} systems. Solubility Apt in L_{Cb} (> 20 wt. %) essentially above, than in FI (to 2 wt. %). The high values $D_{\text{FI}/L_{Cb}}$ and $D_{\text{FI}/\text{Apt}}$ alkaline metals define alkaline character of fluids, and high values $D_{\text{FI}/\text{Apt}}$ and $D_{\text{FI}/L_{Cb}}$ S, Zr, W, Re, U give the basis to assume, that alkaline metasomatic rocks are enrich in these elements.

Keywords: experiment, apatite, carbonate melt, element distribution, high pressure

Введение

Апатит (Apt) - источник фосфора, PЭ, PЗЭ, Cl, F, CO₂, H₂O. Промышленные его концентрации приурочены к карбонатитам интрузивных комплексов ультраосновных, основных и щелочных пород таких как Ковдор и другие массивы Балтийского щита. Существует две точки зрения на генезис карбонатитов и сопутствующего Apt-Phlog-Mt-REE оруденения - магматическая и постмагматическая. Для выяснения эффективности карбонатного расплава и постмагматического флюида в качестве источника рудного вещества экспериментально изучено межфазовое распределение более чем 35 элементов в системе апатит (Apt)-карбонатный расплав (L_{Cb})-водный флюид (FI) при $p = 0.5$ ГПа, $t = 1250^\circ\text{C}$.

Методика

Эксперименты проводились в Pt ампулах на установке высокого газового давления УВГД-10000 в ИЭМ РАН с использованием закалочной методики. Образцы анализировались на микрозонде и ICP MS.

Результаты

Распределение Apt- L_{Cb} . Для большинства элементов, включая PЗЭ, Y, Th, Cu, W, Apt является более эффективным концентратором этих элементов, чем L_{Cb} , $D_{\text{Apt}/L_{Cb}} > 1$. В то же время ряд элементов - Na, K, Mg, Ba, Mn, Pb, U предпочитают распределяться в L_{Cb} , $D_{\text{Apt}/L_{Cb}} < 1$. Наблюдается экстремальный характер зависимости $D_{\text{Apt}/L_{Cb}}$ REE от N, положительная в ряду LREE-, отрицательная - HREE (Рис. 1).

Не наблюдается корреляции между экстремальным характером установленной зависимости $D_{\text{Apt}/L_{Cb}}$ REE от N с ионными (R^{3+}) или атомными (Ra) радиусами PЗЭ. Растворимость Apt в $L_{Cb} > 20$ мас. %.

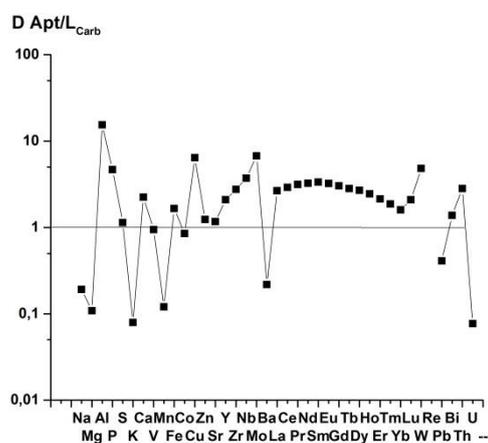


Рис. 1. Коэффициенты разделения элементов $D_{\text{Apt}/L_{Cb}}$ между апатитом и карбонатным расплавом.

Распределение FI-Apt и $D_{\text{FI}/L_{Carb}}$.

Эффективность флюида при взаимодействии с Apt и карбонатным расплавом низкая, для большинства элементов $D_{\text{FI}/\text{Apt}}$ и $D_{\text{FI}/L_{Carb}} < 1$, а для Ca, P, Sr, PЗЭ, Y, Th < 0.1 (Рис. 2).

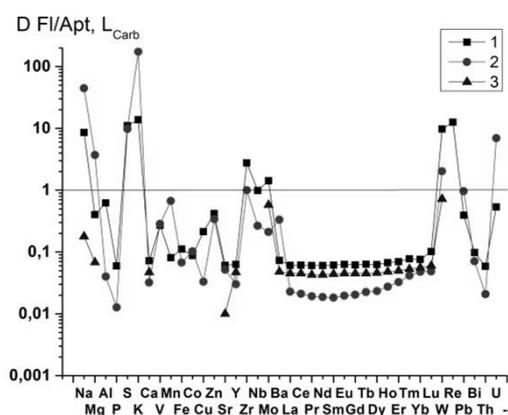


Рис. 2. Коэффициенты разделения элементов: 1, 2 система Apt-Cb-FI: 1 - $D_{\text{Apt}/L_{Cb}}$; 2 - $D_{\text{FI}/\text{Apt}}$, наши данные; 3 - $D_{\text{FI}/L_{Cb}}$, данные Song et al. (2016).

Ряд элементов – Na, K, Zr, W, Re, U предпочитают распределяться в L_{Carb}, $D^{Apt/L_{Carb}} < 1$. Сходные значения $D^{FI/L_{Carb}}$ РЗЭ и ряда других элементов Na, K, Mg, Sr, Ba, Mo получены Сонгом с соавторами при $t=700-900^{\circ}C$, $p=0.1$ и 0.2 ГПа [6]. Обращает внимание эффективное разделение U и Th в системе FI-Apt, U концентрируется во FI, а Th – в Apt. $Kd_{U/Th}(FI/Apt) = (U/Th)^{FI}/(U/Th)^{Apt} > 350$. Растворимость Apt в FI не превышает 2 мас. %.

Выводы

Таким образом, в системе Apt-Cb-H₂O по величине D выделяется две группы элементов: 1) Apt-совместимые, REE, Y, Th, Cu, W, 2) Гидрофильные, концентрируются во FI и L_{Cb} - Na, K, U, W, Re. DREE между сосуществующими фазами изменяются в узких пределах, их вариации не превышают 0.5 величины D. U и Th характеризуются контрастным распределением, Th концентрируется в Apt, U – в FI и L_{Cb}. Apt является наиболее эффективным концентратом большинства элементов в равновесиях с флюидом и с карбонатным расплавом, а эффективность водных флюидов в мобилизации и транспорте микроэлементов при взаимодействии с карбонатным расплавом и апатитом низкая.

Растворимость Apt в L_{Cb} (>20 мас.%) существенно выше, чем во FI (до 2 мас.%). Поэтому для насыщения карбонатного расплава Apt требуются высокие концентрации фосфора. Так как осадки океанической плиты обогащены фосфатами, то для формирования Apt-насыщенных карбонатных магм наиболее перспективны мантийные источники, содержащие протолиты субдуцированной океанической плиты. Аномально высокие значения $D^{FI/L_{Cb}}$ и $D^{FI/Apt}$ щелочных металлов определяют щелочной характер флюидов и связанного с ними щелочного метасоматоза, а высокие $D^{FI/Apt}$ и $D^{FI/L_{Cb}}$ S, Zr, W, Re, U дают основание предполагать, что щелочные метасоматиты перспективны в отношении U-W-Re оруденения.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14-05-00752.

Литература

WenLei Song, Cheng Xu, Ilya V. Veksler, Jindrich Kynicky. Experimental study of REE, Ba, Sr, Mo and W partitioning between carbonatitic melt and aqueous fluid with implications for rare metal mineralization. *Contrib Mineral Petrol.* 2016. 171:1.P1-12

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АПАТИТОМ И КАРБОНАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ $P=4$ ГПа, $T=1200-1400^\circ\text{C}$.

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

ИЭМ РАН, Черноголовка (gor@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF DISTRIBUTION OF ELEMENTS BETWEEN APATINE AND CARBONATE MELT AT $P=4$ GPa, $T=1200-1400^\circ\text{C}$.

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

IEM RAS Chernogolovka (gor@iem.ac.ru)

Abstract. The paper presents experimental results for distribution of more than 35 elements between apatite and carbonate melt at $P = 4$ ГПа, $T = 1200-1400^\circ\text{C}$. Partial coefficient $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ more than 35 elements vary from 0.1 to 15. By high affinity to Apt are characterised Sc, V, Mn ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} > 5$), moderate affinity ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} \sim 2$) - PЗЭ, Y, Li, P, Al, S, Pb, W. By high affinity to L_{Carb} are Na, K, U, W, S, ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} < 0.1$) and also Li, Na, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ta, U, Ni, V ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} < 1$). Extreme character of dependence $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ REE from N, positive - for LREE, negative - for HREE is observed. Maximum values $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ (0.9-1.1) are characteristic for $T = 1200^\circ\text{C}$, minimum (0.6-0.8) - for $T = 1300^\circ\text{C}$. It is not observed correlations between $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ REE with their ionic ($R+3$) and nuclear (R_n) radiuses. In Apt-containing carbonatic melts fractionation of Apt will not lead to effective division REE and Y.

Keywords: apatite, carbonate melt, experiment, high pressure, elements distributions

Введение

Апатит (Apt) - самый распространенный аксессуарный минерал карбонатизированных ксенолитов мантийных пород, источник фосфора, PЭ, PЗЭ, Cl, F, CO₂, H₂O. Его присутствие в рестите при плавлении таких пород может приводить к обеднению карбонатных расплавов этими элементами. Для оценки этого эффекта изучено распределение более чем 35 элементов между Apt и карбонатными расплавами при $P=4$ ГПа, в интервале $T=1200-1400^\circ\text{C}$

Методика

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппарате НЛ-10 по закалочной методике. Порошки Apt-Cb смеси помещались в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. Соотношение Apt-Cb 1:1, T измерялась Pt30%Rh/Pt6%Rh термопарой, P калибровалось по кривой равновесия кварц – коэзит с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар [Литвин, 1991]. Длительность экспериментов составляла 18-24 часов. Полированные препараты закалочных образцов анализировались на микрозонде, концентрации микроэлементов в Apt и карбонате определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка

Результаты

1) Коэффициенты разделения элементов между Apt и L_{Carb} ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$) варьируют от 0.1 до 15. Высоким сродством к Apt характеризуются Sc, V, Mn ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} > 5$), умеренным сродством ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} \sim 2$) – PЗЭ, Y, Li, P, Al, S, Pb, W, к карбонату - Na, K, U, W, S, ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} < 0.1$) а также Li, Na, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ta, U, Ni, V ($D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}} < 1$) (Рис. 1).

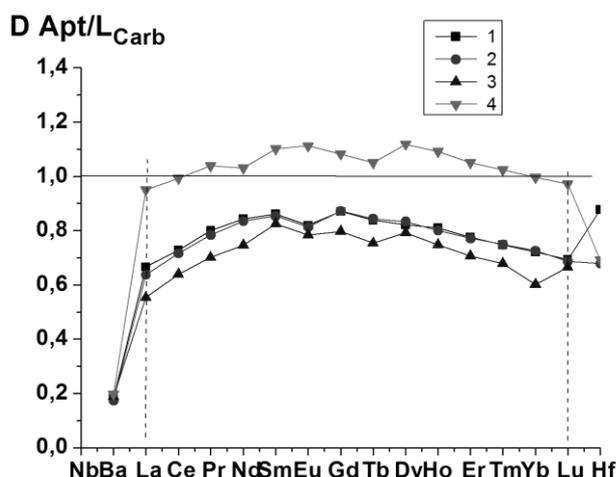


Рис. 1. Коэффициенты разделения PЗЭ между Apt и L_{Carb} при $P = 4$ ГПа. 1, 2 – $t = 1400^\circ\text{C}$, параллельные пробы; 3 – $t = 1200^\circ\text{C}$, 4 – $t = 1300^\circ\text{C}$; 5 – $p = 1$ ГПа, $t = 1250^\circ\text{C}$, данные Klemme et al., 2003.

2) Наблюдается экстремальный характер зависимости $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ PЗЭ от N, положительная - для легких, отрицательная - для тяжелых PЗЭ. Максимальные значения $D_{\text{Apt}/L_{\text{Carb}}}$ (0.9-1.1) характерны для $t = 1200^\circ\text{C}$, минимальные (0.55-0.75) – для $t = 1300^\circ\text{C}$, промежуточные – для $t = 1400^\circ\text{C}$ (Рис. 2).

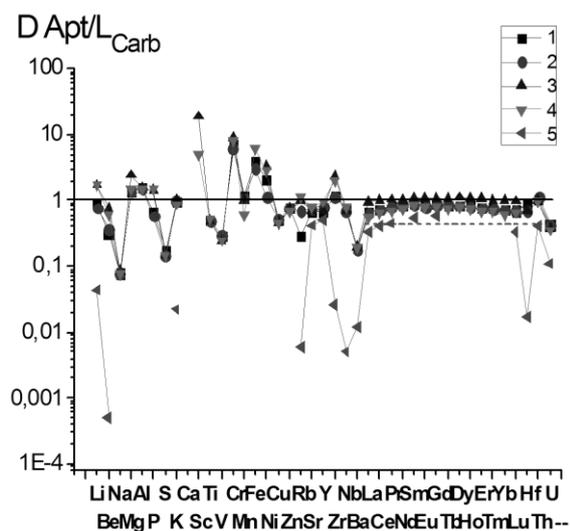


Рис. 2. Тренд $D^{Apt/L^{Carb}}$ РЗЭ. 1, 2 - 1400°C, параллельные пробы, 3-1300°C, 4-1200°C.

3) Не наблюдается корреляции между $D^{Apt/L^{Carb}}$ РЗЭ с их ионными (R^{3+}) и атомными (R_a) радиусами.

Выводы

В Арт-содержащих карбонатных расплавах фракционирование Арт не будет приводить к эффективному разделению РЗЭ и Y. Исключение составляют щелочные металлы – Na, K, S, а также U, W, с более высоким сродством к карбонату.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14-05-00752.

Литература

- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Изд. Наука. 1991. С. 312.
- Klemme S., Dalpe C. Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt. *American Mineralogist*. 2003.V. 88, P. 639–646.

УДК 550.4.02

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА ВО ФЛЮИДЕ Li-F ГРАНИТОВ САЛМИНСКОГО ПЛУТОНА: НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ПЛАВЛЕНИЮ.**Коньшев А.А.^{1,2}, Зубков Е.С.²**¹ГЕОХИ РАН, Москва; ²ИЭМ РАН, Черноголовка (konyshev@iem.ac.ru, eszubkov@gmail.com)**EVALUATION FLUORINE CONCENTRATION IN THE Li-F GRANITES FLUID, SALMI PLUTON: BASED ON EXPERIMENTAL DATA OF MELTING.****Konyshev A.A.^{1,2}, Zubkov E.S.²**¹GEOKHI RAS, Moscow; ²IEM RAS, Chernogolovka (konyshev@iem.ac.ru, eszubkov@gmail.com)

Abstract. This paper presents a new data about P-T-X conditions of genesis of Li-F granite, association with Salmi anorthosite-epidiorite pluton (A-type granites), South Karelia. Experimentally determined, at 200 MPa water-saturation solidus location is lower 575°C (but higher when 550°C), "dry" solidus is lower 650°C (but higher when 625°C). Concentration HF in fluid based on composition of mica (zinnwaldite) and experimentally based geofluorimeters for Li-contained mica, is 0,066 MHF.

Keywords: Li-F granite, solidus, fluorine, Precambrian, Karelia, A-type granites

Фтор – распространённый компонент природных гранитных флюидов, ответственных за транспорт таких элементов, как Sn, W, Mo, Ta, Nb, Li, Be. Концентрация фтора в природных флюидах участвующих в образовании гранитов более корректна для оценки их минерагенического потенциала, чем его концентрация в горной породе. Знание физико-химических условий перехода от магматической стадии к постмагматической - важно для построения моделей рудно-магматических систем с участием таких компонентов, как Ta.

Салминский плутон относится к анортозит-рапакивигранитной ассоциации, расположен в Северном Приладожье на стыке карельского кратона и коры свекофенского времени. В массиве представлено большое разнообразие пород от габбро и анортозитов, до биотитовых лейкогранитов и топазсодержащих Li-F гранитов. По данным изотопных исследований возраста установлено, что они внедрялись последовательно, в короткий промежуток времени 1547-1530 млн лет назад [Neumark et al, 1994; Amelin et al, 1997], а Li-F граниты являлись наиболее поздней фазой внедрения.

Исследования расплавных включений из ядра скважины топаз-содержащих гранитов купола Ууксу [Routiainen and Scherbakova, 1998], как одной из наиболее эволюционно продвинутых гранитных фаз показала, что температура солидуса составила 640 – 680, а ликвидуса 770 - 830°C при минимальном давлении 2 Кбар, кристаллизация начиналась при недосыщении магмы водой (3 мас. %), конечный же расплав был водонасыщен. Эти данные были взяты нами за основу для проведения экспериментальной работы.

Экспериментальные работы выполнялись в ИЭМ РАН на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба»). Эксперимент проводился с порошком Li-F гранитов, являющихся

сателлитом купола Ууксу, в герметизируемых при помощи дуговой сварки платиновых ампулах с добавлением дистиллированной воды и водного раствора HF с концентрациями 0,1 и 1м, количество жидкой фазы не превышало 20-30% от массы навески, согласно аналогичной работе [Weidner, 1987]. Длительность эксперимента составила 7 суток, после чего происходила изобарическая закалка.

Определение петрогенных компонентов в образцах пород проводилось методом XRF в ИГЕМ РАН; микрокомпонентов - методом ICP-MS в ФГУП ИМГРЭ (стандартное разложение и разложение с предварительным спеканием с метаборатом лития); исследование состава минералов и закалочного стекла при помощи рентгеноспектрального микроанализа в ИЭМ РАН; микрокомпонентного состава слюд – методом LA-ICP-MS в ИГЕМ РАН и ФГУП ИМГРЭ. Состав породы участвовавшей в эксперименте представлен в табл.1.

Таблица 1. Состав Li-F гранитов Салминского Плутона (образец Sal4)

Комп-ты	Содерж., %	Комп-ты	Содерж., ppm
SiO ₂	72,91	Li	452,64
TiO ₂	0,02	Rb	639,06
Al ₂ O ₃	17,07	Sr	64,35
Fe ₂ O ₃	0,72	Ba	116,06
MnO	0,04	Ta	38,62
MgO	0,05	Nb	101,32
CaO	0,21	Zr	56,71
Na ₂ O	6,32	Hf	10,02
K ₂ O	1,93	Y	11,32
P ₂ O ₅	<0.02	Ho	0,719
ППП	0,66		
F	1,05		
Сумма + ППП	99,93		

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что температура солидуса Li-F гранитов Салминского плутона в условиях водонасыщения при 200 МПа составляет 575°C, или чуть ниже (но выше 550), что является более низкой оценкой по сравнению с данными других авторов. При этом же давлении в "сухих" (в порошке породы содержит 0,5-0,6 мас% воды в составе гидроксилсодержащих минералов) условиях температура солидуса данных гранитов составляет 650°C, или чуть ниже (но выше 625).

Слюды (циннвальдит) образовывались на заключительных этапах кристаллизации Li-F гранитов, после слюд, в интерстициях кристаллизовался топаз и флюорит. Усредненный состав слюды показан в таблице 2 (макрокомпоненты по 5 анализам, из них F по 18 анализам, микрокомпоненты - 43 анализа).

Таблица 2. Элементный состав слюд

Комп-ты	Вес %	Комп-ты	Содерж., ppm
F	5.87	Li	13340
Cl	0	Zn	787
Mg	0.05	Ga	110
Al	10.47	Ge	3
Si	19.42	Rb	7484
K	8.49	Sn	105
Ti	0.08	Ba	10
Mn	0.64	Ta	117
Fe	10.95	W	35
O (по стехиом.)	36.81	Tl	22
Сумма	92.78		

При помощи минеральных геофториметров для литийсодержащих слюд [Аксюк, 2002] были получены значения концентрации HF во флюиде равновесном с их образованием. В расчётах принималось, что a_{H_2O} равна 1, состав флюида был равновесен с составом минеральных фаз.

Значения концентрации HF во флюиде составили 0,066 MHF для 575°C и 0.096 MHF для 650°C

На заключительных этапах кристаллизации гранитов кристаллизовался топаз, который также является индикатором концентрации фтора во флюиде. Принимая допущение, что он также образовывался в условиях водонасыщения, используя топазовый геофториметр (Аксюк, Конышев, 2006), для температуры 575°C значение MHF по топазу составит 0.062.

Выводы: При допущении водонасыщенности заключительных этапов кристаллизации магмы, концентрация фтора во флюиде при образовании Li-F гранитов Салминского плутона попадает на высокофтористый тренд соответствующий объектам с Sn-W-Mo специализацией согласно [Аксюк, 2002].

Работа поддержана грантами РФФИ: 14-05-31098_ мол_а; 15-05-03393_А

Литература

Аксюк А.М. (2002) Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. Т. 10, № 6. С. 628-642.

Aksyuk A.M., Konyshev A.A. Topaz geofluorimeter and estimations of HF and SiO₂ concentrations in some geological fluids // Understanding the genesis of ore deposits: To meet the demands of the 21st century. 12th Quadrennial IAGOD Symposium – 2006. Moscow, pp. 1- 4.

Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution / Contrib Mineral Petrol 1997 127: 353-368.

Neymark L.A., Amelin Yu.V., Larin A.M. Pb-Nd-Sr isotopic and geochemical constrains on origin of the 1.54-1.56 Ga Salmi Rapakivi Granite-Anorthosite Batolith (Karelia, Russia) //Mineralogy and petrology, 1994, v. 50, p.173-193.

Poutiainen M, Scherbakova T. F. Fluid and melt inclusion evidence for the origin of idiomorphic quartz crystal in topas-bearing granites from the Salmi batholith, Karelia, Russia //Lithos. 1998. V. 44. P. 141—151.

Weidner J.R., Martin R.F. (1987) Phase equilibria of a fluorine-rich leucogranite from the St. Austell pluton, Cornwall // Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 51, pp. 1591-1597

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (Cl, H₂O, CO₂) МЕЖДУ ФЛЮИДАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ МАГМАТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ ПРИ T=1000°C И P=200 МПа.

Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю.

ИЭМ РАН, Черногоровка (gubkagob@mail.ru, chev@iem.ac.ru)

PARTITIONING OF VOLATILE COMPONENTS (Cl, H₂O, CO₂) BETWEEN FLUIDS AND VARIOUS MAGMATIC MELTS AT T=1000°C AND P=200 MPa.

Korneeva A.A., Chevychelov V.Yu.

IEM RAS, Chernogolovka (gubkagob@mail.ru, chev@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of CO₂-Cl-containing aqueous fluids (0-7 M HCl and from 0 to 20 wt.% ethane diacid) in phonolitic, dacitic and rhyolitic melts was investigated experimentally at T=1000°C, P=200 MPa. After the experiment the composition of the glass and the Cl content in the melt were determined by electron microprobe. H₂O content in these glasses was analyzed by KFT method. The mole fractions of H₂O and Cl in the fluid were calculated by mass balance method. The results were compared with the data of similar experiments in CO₂-free systems. It is shown that the presence of CO₂ may significantly influence on Cl and H₂O partitioning in the systems.

Keywords: *phonolite, dacite, rhyolite, silicate melt, solubility, H₂O, CO₂, Cl, C-O-H-Cl fluids*

Экспериментально исследована растворение CO₂-Cl-содержащих водных флюидов (0-7 М HCl и от 0 до 20 мас.% щавелевой кислоты) в фонолитовом, дацитовом и риолитовом магматических расплавах при t=1000°C, P=200 МПа. Состав стекол после опыта и содержания в них Cl определены методом локального рентгеноспектрального анализа. Содержания H₂O в этих же стеклах проанализированы методом КФТ. Мольные доли H₂O и Cl во флюиде рассчитаны с учетом баланса масс. Результаты, полученные в экспериментах с CO₂-Cl-содержащими водными флюидами, сопоставлены с данными аналогичных экспериментов с Cl-содержащими водными флюидами без CO₂.

возможно, Mg и Fe в составе расплава (Чевычелов, 1999; Чевычелов и др., 2003).

Для всех исследованных составов при добавлении в систему CO₂ содержание Cl в составе расплава возрастает. С ростом общего содержания Cl во флюиде это возрастание усиливается. Можно предположить, что в присутствии CO₂ возрастает активность Cl во флюиде, что вызывает увеличение содержания Cl в расплаве.

Добавление CO₂ в систему также оказывает заметное влияние на содержание H₂O в алюмосиликатных расплавах. Так при добавлении CO₂ содержание H₂O в расплаве может уменьшаться до ~0.5-1.0 мас.%. Снижение содержания H₂O в алюмосиликатном расплаве при добавлении CO₂ вероятно объясняется разбавлением флюида углекислым газом, в результате которого мольная доля и фугитивность H₂O во флюиде уменьшаются.

Содержания CO₂ в расплавах в соответствии с данными (Behrens et al., 2009), вероятно были довольно низкими - менее 0.1 мас.%.
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.

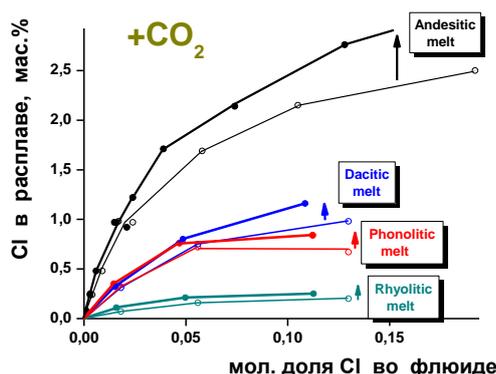


Рис. 1. Влияние состава расплава на содержание в нем Cl. Эффект добавления CO₂. Для дацитового, фонолитового и риолитового расплавов — наши данные, для андезитового расплава — данные (Botcharnikov et al., 2007).

Показано, что содержание Cl в расплаве существенно возрастает от риолитового (до 0.25 мас.%) к фонолитовому (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,

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. 1999. О растворимости хлора во флюидонасыщенных магматических расплавах гранитоидного состава: влияние кальция. //Геохимия. №5. с. 522-535.

Чевычелов В.Ю., Сук Н.И. 2003. Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1 – 3.0 кбар. //Петрология. Том 11. № 1. с. 68-81.

Behrens H., Misiti V., Freda C., Vetere F., Botcharnikov R.E., Scarlato P. 2009. Solubility of H₂O and CO₂ in ultrapotassic melts at 1200 and 1250°C and pressure from 50 to 500 MPa. //Am. Mineral. V. 94. P. 105-120.

Botcharnikov R.E., Holtz F., Behrens H. 2007. The effect of CO₂ on the solubility of H₂O-Cl fluids in andesitic melt. // Eur. J. Mineral. V. 19. P. 671-680.

УДК 552

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И ВОДНОЙ ФЛЮИДНОЙ ФАЗОЙ ПРИ ДЕГАЗАЦИИ ГРАНИТНЫХ МАГМ, ВЫЗВАННОЙ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ.

Луканин О.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (lukanin@geokhi.ru)

CHLORINE PARTITIONING BETWEEN MELT AND AQUEOUS CHLORIDE FLUID PHASE DURING GRANITIC MAGMA DEGASSING INDUCED BY ITS CRYSTALLIZATION AT DIFFERENT DEPTHS.

Lukanin O.A.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (lukanin@geokhi.ru)

Abstract. The main factors influencing on chlorine behavior during degassing of granitic magma in the process of its crystallization (initial contents of Cl and H₂O in melt, pressure, degree of system openness) are considered basing on results of numerical modeling. It was shown that radical change in the behavior of chlorine with decreasing pressure within range of 1.62 - 0.85 kbar takes place - the trend of Cl concentration decrease in melt and fluid, which dominates during crystallization at high pressures (> 1.62 kbar), changes to the opposite one. Degassing at low pressures (< 0.85 kbar) leads to formation of heterogeneous fluid consisting of two immiscible phases: essentially water gas phase and liquid enriched with chlorides (brine).

Keywords: chlorine, aqueous chloride fluid, granitic magma, brine, magma degassing, crystallization

В данном сообщении на основании результатов численного моделирования рассматриваются основные факторы, оказывающие влияние на распределение хлора между расплавом и водно-хлоридным флюидом, образующимся в процессе кристаллизации магм на разных глубинах в пределах земной коры. Расчеты проводились с использованием компьютерной модели дегазации (Луканин, 2015, 2016), разработанной на основе обобщения имеющихся экспериментальных данных для системы гранитный расплав (риолит) – H₂O – Na(K)Cl. Она позволяет рассчитывать траектории изменения концентраций Cl и H₂O в расплаве и флюиде в ходе изобарической кристаллизации расплава в интервале давлений от 5 до 0.5-0.3 кбар при различной степени открытости магматической системы в отношении флюидной фазы, когда она остается в системе или полностью (или частично) удаляется из системы

Как показывают результаты моделирования, давление существенно влияет на распределение хлора между расплавом и флюидом, образующимся в ходе кристаллизации. Выделяется три

интервала давлений, в каждом из которых изобарическая кристаллизационная дегазация имеет свои характерные особенности (Рис.1).

В области «высоких» давлений ($p > 1.6$ кбар) доминирующей тенденцией в поведении хлора в ходе кристаллизационной дегазации является снижение его концентрации в расплаве (C_{Cl}^m) и флюиде (C_{Cl}^f). Степень снижения C_{Cl}^m и C_{Cl}^f зависит от давления и исходного содержания хлора в расплаве (C_{Cl}^m). Чем выше давление и C_{Cl}^m , тем эта тенденция проявляется более отчетливо, особенно в условиях открытой системы. В ходе кристаллизации типичных кислых магм с $C_{Cl}^m = 0.15 - 0.20$ мас.% при 2 - 4 кбар концентрация хлора в первых порциях флюидов достигает 3 - 6.5 т. Затвердевание насыщенных флюидом расплавов на 25-35 % в закрытых или на 15-20% в открытых условиях вызывает примерно двукратное снижение C_{Cl}^m и трехкратное снижение C_{Cl}^f .

В процессе кристаллизационной дегазации в интервале «умеренных» давлений (1.62-0.85 кбар) как в закрытых, так и открытых условиях образуются H₂O-Cl флюиды существенно водного состава (aq), при этом C_{Cl}^m и C_{Cl}^f в

зависимости от соотношения Cl/H₂O в исходных расплавах, а также давления могут либо уменьшаться, либо оставаться постоянными, либо увеличиваться. В последнем случае они не достигают тех значений, при которых в процессе дальнейшей кристаллизации образуются гетерогенные флюиды, содержащие существенно водную (aq) и высоко-хлоридную (lq) фазы. При $C_{Cl}^m = \text{const}$ с понижением давления тенденция уменьшения C_{Cl}^m и C_{Cl}^f сменяется на противоположную: в ходе кристаллизации C_{Cl}^m и C_{Cl}^f увеличиваются. Чем ниже C_{Cl}^m , тем выше давление (и, соответственно, выше исходное содержание H₂O в расплаве), при котором происходит инверсия в поведении хлора.

В области низких давлений (<0.85 кбар) кристаллизационная (при $P = \text{const}$) дегазация расплавов, имеющих исходные содержания Cl во всем диапазоне от 0.001 до 0.25-0.26 мас.%, сопровождается увеличением C_{Cl}^m и C_{Cl}^f . На определенной стадии дегазации во флюиде могут достигаться столь высокие концентрации Cl, что происходит его расщепление с образованием aq и lq. При дальнейшей кристаллизации составы всех сосуществующих фаз остаются постоянными, изменяются только их количественные соотношения. В закрытой системе уменьшение количества расплава сопровождается увеличением lq/aq. В открытой системе с уменьшением количества расплава соотношение aq/lq во флюиде остается постоянным. Такие факторы, как - понижение общего давления, повышение Cl/H₂O в исходном расплаве и увеличение степени открытости системы - способствуют гетерогенизации флюида на более ранних этапах кристаллизации.

Основными причинами инверсии в поведении хлора в процессе изобарической кристаллизационной дегазации при снижении P являются существенное уменьшение коэффициента распределения хлора флюид/расплав ($D_{Cl}^{fl/m}$), а также уменьшение количества воды, выделяющейся во флюид при кристаллизации расплава. Вследствие этого комбинированный (валовый) коэффициент распределения Cl между расплавом и остальными фазами в системе (кристаллы + флюид) с понижением P ($C_{Cl}^m = \text{const}$) увеличивается и, начиная с некоторого давления (P_i), становится больше 1. Это приводит к тому что, несмотря на то, что $D_{Cl}^{fl/m} > 1$, хлор в процессе кристаллизации при $p < p_i$ накапливается как в расплаве, так и во флюиде.

Кристаллизация природных магм в отличие от расплавов модельной системы риолит - H₂O - Na(K)Cl - H₂O, очевидно, может протекать при одновременном изменении T , p , состава остаточных расплавов в отношении

петрогенных компонентов, а также степени открытости системы.

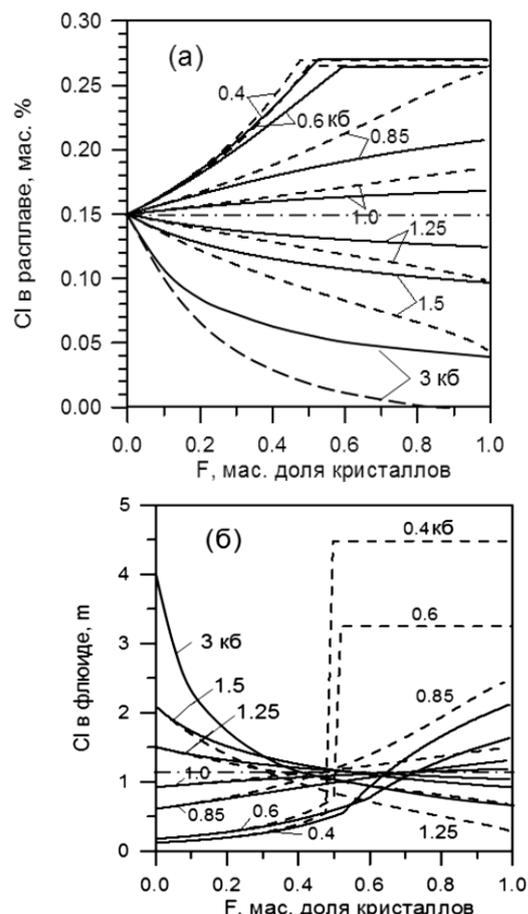


Рис. 1. Влияние давления на концентрацию Cl в расплаве (а) и флюиде (б) в процессе изобарической кристаллизационной дегазации при 0.4-3 кбар.

Показаны случаи дегазации расплавов с постоянным исходным содержанием хлора в расплаве 0.15 мас.%. Исходные содержания H₂O в расплавах (мас.%): 1.98 (0.4 кбар), 2.57 (0.6 кбар), 3.21 (0.85 кбар), 3.55 (1 кбар), 4.09 (1.25 кбар), 4.59 (1.5 кбар), 7.28 (3 кбар). Сплошные линии - траектории дегазации в закрытой системе. Штриховые линии - траектории при фракционной дегазации в открытой системе. Цифры у кривых - давление в кбар. Штрихпунктирные красные линии - траектории дегазации при 1.12 кбар, когда C_{Cl}^m и C_{Cl}^f в ходе кристаллизации остаются постоянными.

Кроме того среди кристаллизующихся фаз могут формироваться хлорсодержащие минералы. Поэтому те намеченные границы по давлению и исходным концентрациям летучих, которые определяют характер поведения хлора при дегазации модельных расплавов, очевидно, могут несколько смещаться в ту или иную сторону и быть не такими резкими.

Литература

- Луканин О.А. 2015. Геохимия, № 9, 801-827.
Луканин О.А. 2016. Геохимия, № 8, 785-707.

УДК 550.34

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИТОСФЕРЫ В РАМКАХ ФЛЮИДОМЕТАМОРФОГЕННОЙ МОДЕЛИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ.

Родкин М.В.¹, Жариков А.В.², Нго Тхи Лы³

¹ИТПЗ РАН, ²ИГЕМ РАН, Москва, ³ИГ ВАН, Вьетнам (rodkin@mitp.ru)

VARIABILITY OF LITHOSPHERE PERMEABILITY IN THE FRAMEWORK OF FLUID METAMORPHOGENICAL EARTHQUAKE MODEL.

Rodkin M.V.¹, Zharikov A.V.², Ngo Thi Lu³

¹IEPT RAS, ²IGEM RAS, Moscow, Russia, ³IG VAS, Vietnam (rodkin@mitp.ru)

Abstract. The effect of lithosphere fluid regime governed by deep rock permeability on seismicity is considered.

Keywords: lithosphere. seismicity, permeability, high temperature and pressure

Подготовка и реализация землетрясений обычно трактуется как процесс накопления и реализации высоких тектонических напряжений [Соболев, Пономарев, 2003 и др.]. В тоже время большая плотность числа землетрясений и зоны особо сильных событий, напротив, отвечают областям умеренных или малых напряжений [Родкин и др., 2009]. Часто имеет место отрицательная корреляционная связь между плотностью очагов и величиной напряжений. Следовательно, можно предположить, что уровень сейсмичности определяется не столько величиной внешних (тектонических) напряжений, сколько существенно изменяющейся эффективной прочностью пород, которая в свою очередь зависит от характера их флюидонасыщения.

Флюидометаморфогенная модель сейсмогенеза [Родкин и др., 2009] предполагает:

Причина разрушения – рост микронапряжений и падение прочности в ходе твердофазных превращений.

Сейсмогенерирующая система трактуется как - совокупность большого количества локальных метастабильных систем с лавинообразным развитием процесса разрушения.

При этом важную роль играет флюидная фаза, которая вследствие различных переходных процессов, временно перераспределяется из изолированных положений, например, в углах минеральных зерен, по границам минеральных зерен, что приводит к резкому увеличению проницаемости. Одновременно усиливается каталитическое воздействие флюида на скорость метаморфических превращений

В афтершоковых последовательностях часто выявляются эпизоды резкого роста числа событий, уменьшения их глубины, изменения b-value и уменьшения фрактальной размерности D (Рис. 1, 2), что, очевидно, можно интерпретировать как признаки прорыва флюида к поверхности. Исследования сейсмического режима, Юго-Восточной Азии: Положение эпицентров,

повторяемости землетрясений, числа всех землетрясений и «характеристических». Сопоставление этих данных позволило предположить, что особо сильные землетрясения реализуются в областях с повышенной концентрацией глубинных флюидов в зонах субдукции.

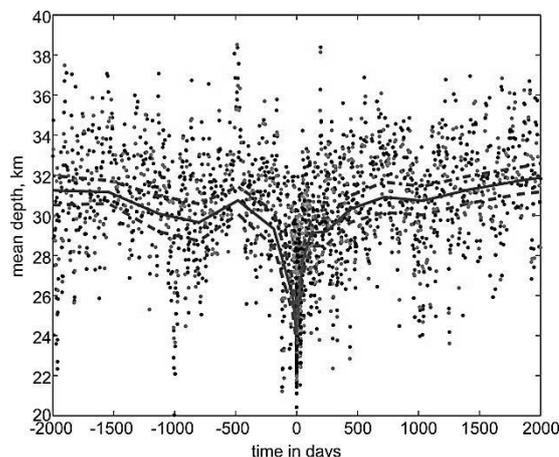


Рис. 1. Изменение средней глубины землетрясений в Обобщенной окрестности сильного землетрясения.

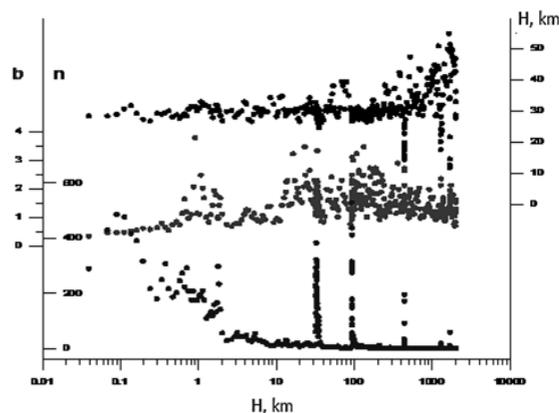


Рис. 2. Рост числа афтершоковых событий, уменьшения их глубины, изменения b-value и уменьшения фрактальной размерности D.

Проницаемость является основным параметром, определяющим динамику движения флюидов в земной коре. Известно, что проницаемость является самым

вариабельным петрофизическим параметром. Величина проницаемости кристаллических пород определяется изменениями их микроструктуры вследствие конкурирующих воздействий высоких температуры и давления.

Экспериментальные результаты показывают, что при одновременном увеличении температуры и давления, имитирующим увеличение глубины, генеральной тенденцией является снижение проницаемости (Рис. 3). При *PT*-параметрах прогрессивного метаморфизма и пористость, и проницаемость, напротив, увеличиваются (Рис. 4) [Шмонов и др. 2002].

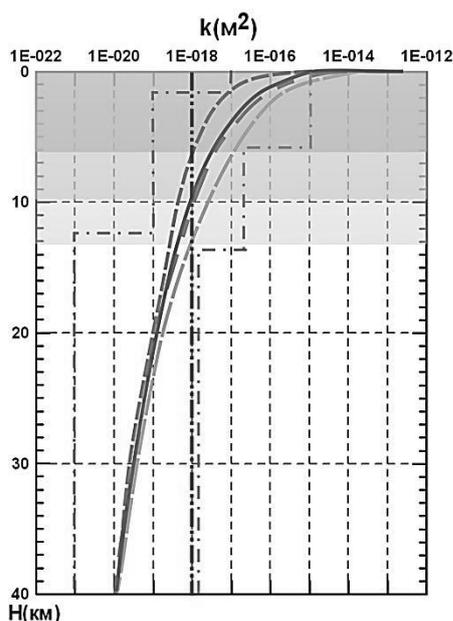


Рис. 3. Обобщенная зависимость проницаемости пород континентальной коры от глубины, построенная в результате статистической обработки > 2000 измерений при высоких *PT*.

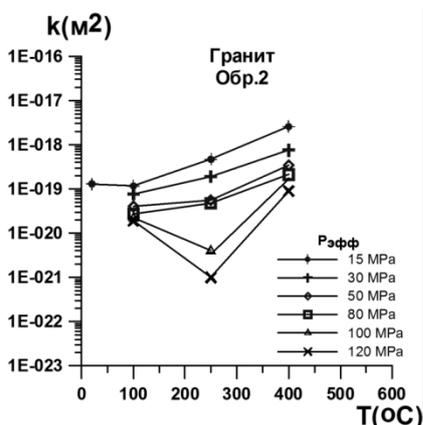


Рис. 4. Зависимость проницаемости от температуры.

Механизмы увеличения проницаемости в средней и нижней коре до сих пор не ясны. Мы предполагаем, что это может быть вызвано наличием положительной обратной связи между образованием микротрещин при

метаморфических преобразованиях пород, что приводит к росту проницаемости и активизирует движение глубинных флюидов, что, в свою очередь, резко увеличивает скорость процессов метаморфизма. Это предположение может быть подкреплено экспериментальными данными (Рис. 5, 6) [Zharikov et al., 1993].

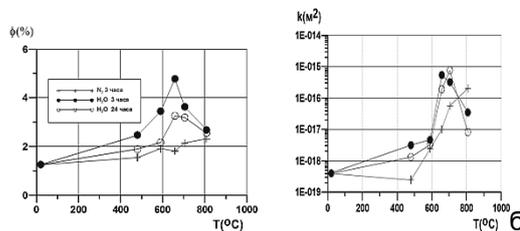


Рис. 5. Пористость и проницаемость амфиболита при нагревании в сухих условиях и в присутствии воды $P_{обж}=P_{фл}=300$ Мпа

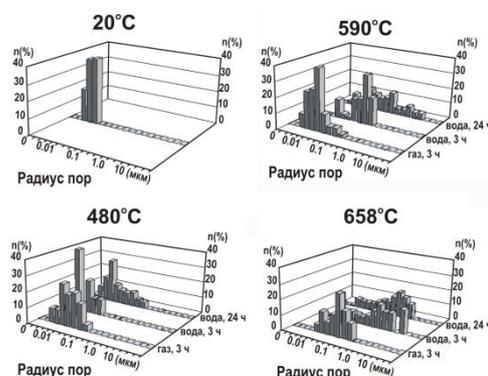


Рис. 6. Распределение пор по размерам в амфиболите, который нагревали в сухих условиях и в условиях насыщения водой в течение 3х и 24х часов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-05-00866, 14-05-00736 и РФФИ-Вьетнам, проекты №15-55-54016 и VAST.HTQT.NGA.09/13-14.

Литература

Родкин М.В., Никитин А.Н., Васин Р.Н. Сейсмоструктурные эффекты твердофазных превращений в геоматериалах. М.:ГЕОС, 2009. 198 с.

Соболев Г.А., Пономарев А.В. Физика очага и среднесрочный прогноз землетрясений / Очерки геофизических исследований к 75-летию Объединенного института физики Земли им. О.Ю. Шмидта. Российская академия наук, ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта; отв. ред. А.О. Глико. Москва. 2003. С. 11-20.

Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. Флюидная проницаемость пород земной коры. М.:Научный мир, 2002. 216 с.

Zharikov A.V., Pek A.A., Lebedev E.B. et al. The effect of water fluid at temperature up to 850 °C and pressure of 300 MPa on porosity and permeability of amphibolite // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1993. V 76. № 3/4. P 219-227.

УДК 552.31

ПЕРЕНОС ПЛАТИНЫ СУХИМ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ФЛЮИДОМ СИСТЕМЫ CO-CO₂ ПРИ P=2 КБАР.

Салова Т.П., Симакин А.Г.

ИЭМ РАН, Черноголовка (salova@iem.ac.ru)

PLATINUM TRANSFER BY THE REDUCED CARBONIC FLUID CO-CO₂ SYSTEM AT P=2 KBAR. SALOVA T.P., SIMAKIN A.G.

IEM RAS, Chernogolovka (salova@iem.ac.ru, simakin@iem.ac.ru)

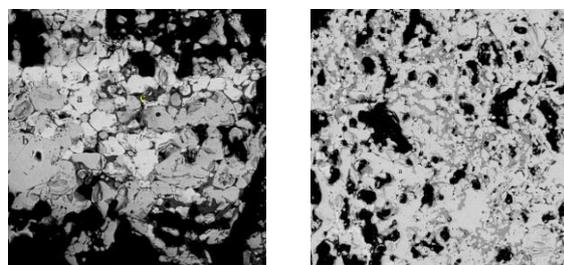
Abstract. Transport properties of the reduced carbonic fluid have been studied experimentally at P=2 kbar and T=1000°C. For the studying these properties was used double-capsule technique. In the small capsule was placed carbonates (Mg,Fe)CO₃, FeCO₃ and sphene, and in a large - albite glass. After the reaction of decarbonization (T>600°C) platinum dissolves, presumably in the form of Pt(CO)₂. At the run temperature 1000°C the carbonyl is disintegrate and Pt nuggets are distributed in the albite matrix. In addition to platinum, in the albite matrix were introduced by the Mn, P, REE, and the brought out of the sulfur and strontium. The olivine and aluminous spinel formed in the oxide matrix as a result of the introduction into of SiO₂ and Al₂O₃ fluid CO₂-CO from the albite melt.

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

Сухие флюиды с высоким содержанием СО обладают особыми свойствами из-за высокой способности СО образовывать π комплексы. Транспортные свойства таких флюидов при высоких РТ параметрах не изучены.

Экспериментально изучены транспортные свойства сухого восстановленного углекислого флюида состава CO₂-CO при p = 2кбар. Опыты проведены методом двойных платиновых ампул. В малую ампулу загружались карбонаты: (Mg,Fe)CO₃, FeCO₃ и сфен (в качестве источника примесных элементов), а в большую ампулу порошок альбитового стекла. Альбитовое стекло использовано в качестве ловушки флюида и растворенных в нем веществ.

При разложении природного сидерита и FeCO₃ образовалась смесь СО и CO₂ с начальным содержанием 18.8 и 33 мол.% соответственно. Максимальное содержание СО в смеси составляло 21 мол.%. Избыток СО диспропорционировал на CO₂ и углерод.

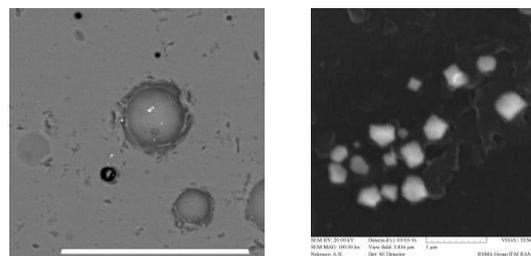


a)

b)

Рис. 1. BSE-изображения оксидной матрицы, образовавшейся при разложении FeCO₃ и в результате обмена через флюид с «альбитовой ловушкой»: **a)** светло-серый (a) - вюстит, серый (b) - магнетит, темно-серый (c) – оливин; **b)** большой привнос кремнезема из альбитового расплава привел к росту содержания оливина (серый цвет) и сокращению содержания магнетита (светлый тон). Привнос кремнезема сухим флюидом оценивается в 7 мас.%. Вюстит отсутствует.

После декарбонизации при T>600°C флюид растворял платиновую ампулу и сфен, и выносил растворенные компоненты, заполняя порошок альбитового стекла. При повышении температуры до 1000°C карбонил платины разлагался и платиновые самородки (размером 100-500 нм) распределялись в альбитовом расплаве. После изобарической закалки получалось стекло с пузырьками.



a)

b)

Рис. 2. Платина в альбитовом стекле: а) BSE изображение металлических частиц Pt на стенке флюидного пузыря, (масштабная линейка 100 мкм); б) тот же пузырь снятый при большем увеличении (масштабная линейка 1 мкм).

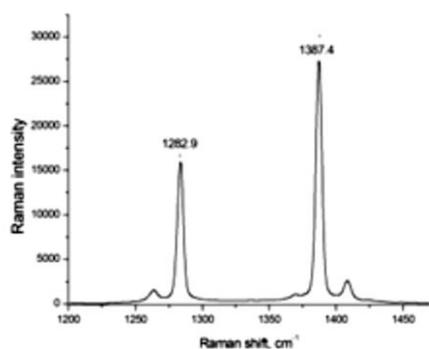
Состав флюида в пузырьках изучен методом Рамановской спектроскопии. Содержание СО в опытах с природным сидеритом достигало 16.5 мол.%. Помимо платины, в альбитовое стекло были привнесены Mn, P, REE, а вынесены сера и стронций.

Выводы

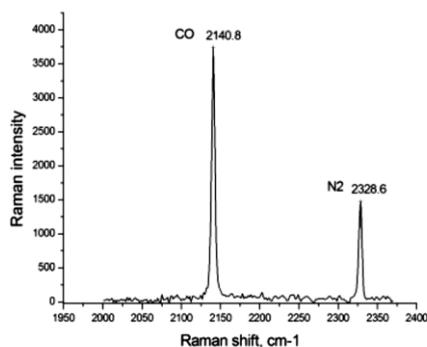
1. Для изучения транспортных свойств сухого восстановленного углекислотного флюида при p = 2кбар и t = 700-1000°C был использован метод двойных ампул.

2. После реакции декарбонизации (>600°C) платина растворяется, предположительно, в виде Pt(CO)₂. При t = 1000°C карбонил разлагается, и платиновые самородки распределяются в альбитовом расплаве. Помимо платины, в

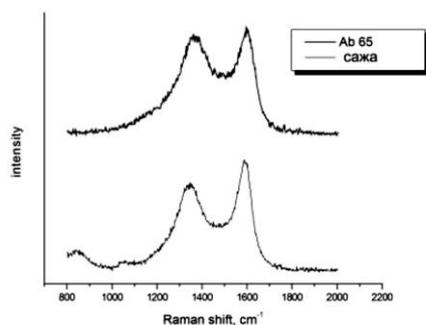
расплав альбита были привнесены Mn, P, REE, а вынесены сера и стронций.



a)



b)



c)

3. В оксидной матрице образуются оливин и глиноземистая шпинель в результате привноса в нее SiO_2 и Al_2O_3 из альбитового расплава флюидом CO_2 -CO.

Рамановские спектры были измерены С. Исаенко в Институте Геологии (Сыктывкар). Анализы на платину в стекле проделаны Р. Габитовым (США), BSE снимки платины, анализ оксидной матрицы и альбитового стекла сделаны в ИЭМ РАН А. Некрасовым. Всем им авторы выражают глубокую благодарность.

Рис. 3. Рамановские спектры продуктов эксперимента в альбитовом стекле: а) CO_2 ; б) CO и N_2 ; в) спектры углерода; верхний спектр для углерода в альбитовом стекле (наши данные), и нижний - для стандарта сажи.

УДК 552.321 + 551.71(470.21)

ФОРМА ПРОЯВЛЕНИЯ И СОСТАВ УЛЬТРАКИСЛЫХ ФЕРРОРИОЛИТОВ (КАГУСИТОВ) В ЭРУПТИВНЫХ БРЕКЧИЯХ ПЕЧЕНГСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ).

Скуфьин П.К.

КолНЦ РАН, Апатиты (skuf@geoksc.apatity.ru)

FORM OF PRESENTATION AND COMPOSITION OF ULTRA-ACID FERRORHYOLITES (KAGUSITES) IN THE PECHENGA ORE FIELD ERUPTIVE BRECCIAS (KOLA PENINSULA).

Skuf'in P.K.

Kola Science Centre RAS, Apatity (skuf@geoksc.apatity.ru)

Abstract. In the ore field of Zhdanovsky Cu-Ni deposit of the Pechenga Early Proterozoic structure set a lot of eruptive breccia dikes having bimodal rhyolite-basaltic composition, which are confined to the contact zone between the sediments of Productive Suite and the younger volcanic rocks of Matert Suite. Rhyolites in these breccias are a peculiar species ultrasilica ferrorhyolites (kagusites). They whipped

layered bodies of ferrodolerites common in the section of Productive Suite, and in turn cut by ore-bearing intrusions of Gabbro-wehrlite association. Randomly distributed kagusite fragments up to 40 cm in diameter embedded in the matrix having subalkalic picrobasaltic composition enriched by Ti, Mg and Fe. Formation of these rocks is a part of the ore-forming process of liquid immiscibility in sub-alkaline basalts, which leads to the formation of sulfide and noble-metal ores.

Keywords: *Pechenga Early Proterozoic structure, eruptive breccia, ultrasilica ferrodolerites-kagusites, liquid immiscibility, noble-metal ores*

В рудном поле Ждановского Cu-Ni месторождения установлены дайки эруптивных лавобрекчий бимодального риолит-пикробазальтового состава, приуроченные к контакту осадков продуктивной и перекрывающих ее вулканитов матерской свит. Риолиты относятся к своеобразной разновидности ультракремнистых железистых, почти бесполовошпатовых пород (кагуситов). Обломки кагуситов погружены в матрикс, представленный витрокластической микролавобрекчией, имеющей состав субщелочного пикробазальта, обогащенного Ti, Mg и Fe. Установлены два типа кагуситов – малощелочные ($\text{SiO}_2 = 83\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1.64\%$; $\text{FeO} = 2.5\%$) и бесщелочные ($\text{SiO}_2 = 95\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,15\%$; $\text{FeO} = 2.3\%$). От доминирующих в матерское время базальтовых расплавов повышенной щелочности, обогащенных Rb и сильными основаниями (Ba и Sr), происходило отщепление, с одной стороны, пикритовых, с другой – кремнекислых магм, которые в свою очередь расщеплялись на риолитовые и кагуситовые, иногда почти чисто кварцевые расплавы, остававшиеся в контрастных взаимоотношениях жидкостной несмешиваемости с основными магмами. Щелочной (щелочнометалльный) характер кагуситы приобретали с понижением в их составе Al_2O_3 , при недостатке которого вместо образования полевых шпатов и слюд возникали щелочные гидрооксиды (KOH и др.), или соответствующие им сульфидные и галогенидные комплексы. В результате их образования растворимость рудных металлов во флюидных кварцевых расплавах при достаточно высокой их щелочнометалльности может значительно превосходить их растворимость в силикатных расплавах, и тем более в трансмагматических флюидах (гидротермальных растворах), отличающихся низкой растворимостью в них рудных металлов. На этой основе и формируются кварцевые рудные жилы, в том числе и в Печенгской структуре, характеризующиеся

широким распространением и разнообразием металлических руд (Брагинское месторождение).

Обогащенность ультракислых щелочнометалльных расплавов серой, фтором, хлором и другими флюидными компонентами может создавать их избирательное химическое сродство к различным рудным металлам, особенно показательное их высокое химическое сродство к золоту. В кислых и нейтральных растворах золото, образующее нейтральные комплексы AuHS^0 и др., обладает низкой растворимостью, но с переходом к щелочнометалльной среде растворимость его резко возрастает благодаря образованию легко растворимых одновалентного и трехвалентного соединений $\text{KAu}(\text{HS})_2$, KAuO_2 , KAuS_2 . Этот эффект, экспериментально исследованный применительно к гидротермальным растворам, приложим и к щелочнометалльным ультракремнекислым флюидным расплавам, содержащим “свободные” щелочные металлы, не связанные в алюмосиликатные структуры. Кварцевые расплавы, практически не содержащие алюминия, в наибольшей мере отвечают этому условию, представляя среду, наиболее благоприятную для эффективной экстракции золота из силикатных расплавов. Эта экстракция может играть главную роль в формировании золоторудных кварцевых жил. В сочетании с агпаитовым характером флюидных кварцевых расплавов этот фактор также может способствовать образованию гигантских рудных месторождений, таких как Витватерсранд в Африке.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 16-05-00026.

Литература

Скуфьин П.К. Кагусит-базальтовое расщепление в магматических породах Печенгской структуры и влияние этого процесса на формирование сульфидно-благороднометалльного оруденения // Бюлл. Моск. Об-ва исп. природы, отд. геол., 2010, т. 85, № 3. С. 52-68.

УДК 550.42

ИЗМЕНЕНИЕ Nb/Ta ОТНОШЕНИЯ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРЯЕМОГО Ta-Nb МИНЕРАЛА И СОСТАВА РАСПЛАВА.

Чевычелов В.Ю.

ИЭМ РАН, Черногоровка (chev@iem.ac.ru)

CHANGE OF Nb/Ta RATIO IN GRANITOID MELTS DEPENDING ON THE COMPOSITION OF DISSOLVED Ta-Nb MINERAL AND MELT COMPOSITION.

Chevychelov V.Yu.

IEM RAS, Chernogolovka (chev@iem.ac.ru)

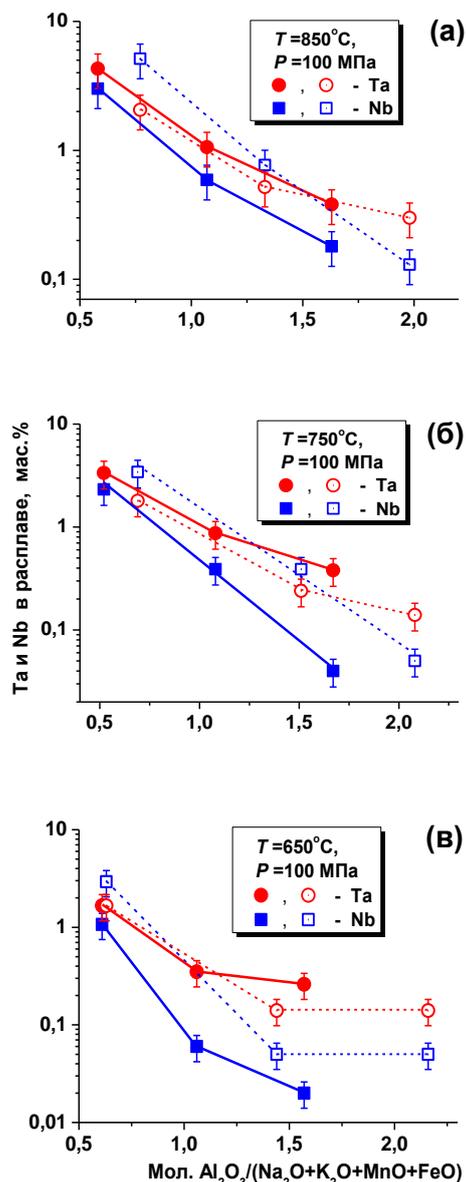
Abstract. The solubility of Ta-Nb minerals (natural columbite and tantalite-columbite) in three model water-saturated granitoid melts (alkaline, subnormal and alumina-rich) was investigated experimentally at $T=650-850^{\circ}\text{C}$ and $P=100$ MPa in the presence of 0.2n HF solution. It is shown that effect of the melt composition change on Ta and Nb contents in the melt is stronger than effect of temperature. With changing of the melt composition from alkaline to alumina-rich total Ta and Nb contents in the melt are reduced by 1-2 orders of magnitude and Nb/Ta ratio are reduced significantly. At solubility of tantalite the Ta content in all three melts is higher than the Nb content and Nb/Ta ratio in these melts decreases from 0.7 (in the alkaline) to 0.1-0.5 (in alumina-rich).

Keywords: columbite, tantalite, silicate melt, granite, solubility, Ta-Nb minerals, Nb/Ta ratio

Экспериментально исследовано растворение $(\text{Mn,Fe})(\text{Ta,Nb,Ti})_2\text{O}_6$ минералов (природных колумбита и танталита-колумбита) в трех модельных водонасыщенных гранитоидных расплавах (щелочного, субнормального и обогащенного глиноземом состава) при $t=650, 750$ и 850°C и $p=100$ МПа в присутствии 0.2n раствора HF. Весовое отношение раствор HF/(стекло+минерал) было 0.01-0.06.

Показано более сильное влияние щелочности-глиноземистости в составе расплава на содержания в нем Ta и Nb по сравнению с влиянием температуры (Рис. 1). При изменении расплава от щелочного до глиноземистого общие содержания Ta и Nb в расплаве уменьшаются на 1-2 порядка величины, и одновременно заметно уменьшается Nb/Ta отношение. При растворении колумбита в щелочном расплаве выше содержание Nb, в глиноземистом – Ta, а Nb/Ta отношение изменяется от 2.5-1.8 в щелочном до 0.4 в глиноземистом расплаве (Рис. 2б). При растворении танталита содержание Ta во всех трех расплавах выше содержания Nb, а Nb/Ta отношение уменьшается от 0.7 (в щелочном) до 0.1-0.5 (в глиноземистом) (Рис. 2а).

Рис. 1. Эффективные растворимости Ta и Nb в кислых алюмосиликатных расплавах на границе с танталитом-колумбитом (закрашенные значки, сплошные линии) в зависимости от щелочности-глиноземистости расплава при $T=850$ (а), 750 (б) и 650°C (в). Незаполненные значки, штриховые линии – наши результаты по растворимости колумбита.



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

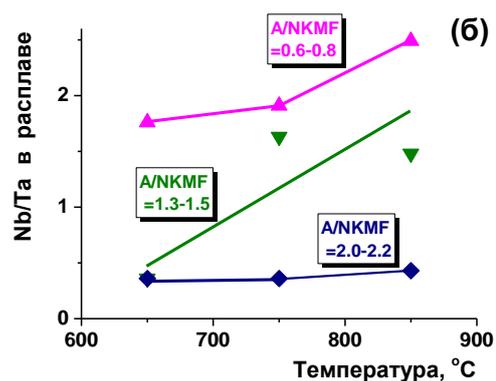
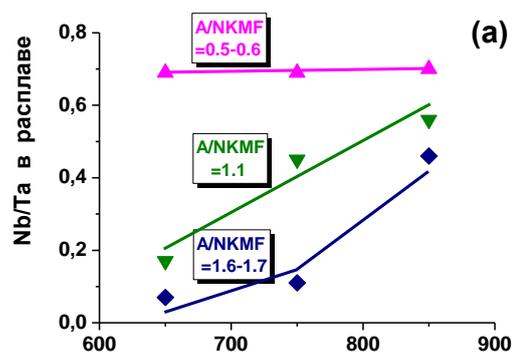


Рис. 2. Зависимость величины весового отношения Nb/Ta в расплаве от температуры в экспериментах по растворению танталита-колумбита (а) и колумбита (б). Разные значки и линии соответствуют 3-м составам расплава: щелочному (A/NKMF= 0.5-0.8), субнормальному (A/NKMF= 1.1-1.5) и глиноземистому (A/NKMF= 1.6-2.2).

УДК 550.42.

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ И СОЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ И ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ.

Щекина Т.И.¹, Котельников А.Р.², Русак А.А.¹, Граменицкий Е.Н.¹, Алферьева Я.О.¹, Бычков А.Ю.¹, Зиновьева Н.Г.¹

¹Геол. ф-т МГУ, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru, kotelnik@iem.ac.ru)

FIRST RESULTS ON REE DISTRIBUTION BETWEEN ALUMINOSILICATE AND SALT MELTS AND AQUEOUS FLUID.

Shchekina T.I.¹, Kotelnikov A.R.², Rusak A.A.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Bychkov A.Yu.¹, Zinovyeva N.G.¹

¹Geol.dep MSU., Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru, kotelnik@iem.ac.ru)

Abstract. A series of experiments in the model granite system Si-Al-Na-K-F-O-H with the maximum fluorine contents is carried out. The initial compositions of the system differed in ratio of Si, Al, and the proportions of alkalis and various water contents. Y and La were added to the system in amount of 1%, Li - in amount of 1-1,5% in some runs. Experiments were carried out on the equipment of high gas pressure at 800°, 1 kb. The new tasks of the experiments were: the study of the distribution of major and trace elements not only between aluminosilicate and the molten salt, but also - an aqueous fluid. It is shown that the phase ratio in the experiments with different water contents in the K-Na part of a system are similar to studied previously, namely, in the experiments with Li the aluminosilicate melt existed in equilibrium with the salt melt, in the absence of lithium – with K-Na-cryolite. It is found that the Y and La are distributed with large coefficients partition in favor of the salt melts compared with a silicate melt and aqueous fluid.

Keywords: granite system, aluminosilicate melt, salt melts, aqueous fluid, coefficients partition

Проведена серия экспериментов в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-F-O-H с предельными содержаниями фтора. Целью работы было изучение влияния воды на фазовые отношения в изучаемой системе с литием и без лития; изучение растворимости воды в системе, насыщенной фторидной фазой (солевым расплавом или криолитом); изучение характера распределения Y и La между алюмосиликатным, алюмофторидным расплавами и флюидной фазой. Составы твердой шихты для опытов задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с разными соотношениями Si, Al, Na+K и фторидной фазы (криолита) в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава. Во всех случаях щелочные элементы были представлены Na и K, либо Na, K и Li. Состав задаваемого расплава для опытов 759, 761 соответствовал гранитной эвтектике системы Qtz-Ab-Or при 690°, 1 кбар H₂O, 1мас.% F [Manning, 1981] и содержал ~ 1 мас.% Li. Состав расплава опытов 769, 770 отвечал минимуму в системе Ne-Ks-Qtz при 750° и 1 кбар H₂O [Hamilton, Mackenzie, 1965]. Опыты 765 и 766 отличались от опытов 769, 770 тем, что в их состав было введено ~ 1 мас.% Li. Пары опытов 759 и 761, 769 и 770, 765 и 766 отличались содержанием воды, соответственно, 10 или 30%. Опыты проводились на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН при температуре 800°C и давлении 1 кбар.

Изучение фазовых отношений и анализ твердых продуктов опытов проводился в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ с использованием двух

приборов: электронных микроскопов и микроанализаторов Superprobe JSM-6480 LV и Superprobe JXA-8230. Приносим благодарность Программе развития МГУ в связи с возможностью проведения исследований на этой аппаратуре. Анализ флюидной фазы проводился на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS2000 на кафедре геохимии геологического факультета МГУ.

В результате проведения экспериментов показано, что фазовые отношения в K-Na части системы при содержаниях воды 10 и 30 мас.% аналогичны изученным ранее при 4-7 мас.% воды, а именно, в части системы без Li они отвечают равновесию алюмосиликатный расплав (L) + K-Na-криолит (FP) (Рис. 1-1), в опытах с Li в равновесии с алюмосиликатным расплавом L существует солевой щелочноалюмофторидный расплав (LF) (Рис. 1-2)

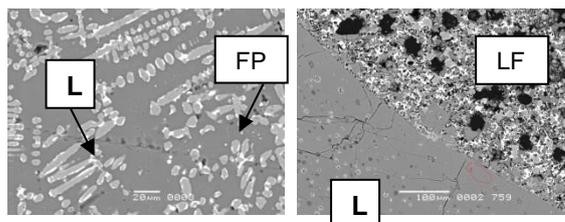


Рис.1-1. Структура образца (L+FP), опыт 769.

Рис.1-2. Граница солевого расплава LF с алюмо-силикатным (L), опыт 765.

Влияние большего количества воды выражается в увеличении пористости и размера пор в стеклах и солевых глобулях, а также в изменении их морфологии, размера закалочных фаз. Намечается прямая связь между количеством кислорода и фтора в стеклах и тенденция увеличения кислорода с количеством введенной в систему воды в тех опытах, где алюмосиликатные расплавы находились в равновесии с солевыми расплавами.

Редкоземельные элементы в опытах без Li входят в небольших количествах в состав алюмосиликатного расплава L (табл.1), а также образуют собственную фторсодержащую фазу в виде мелких кристаллов, приуроченных обычно к границе стекла и кристаллов криолита. В опытах с Li редкие земли концентрируются, главным образом, в солевых фазах LF (глобулях, сложенных ассоциацией закалочных фторидных и редкоземельных фаз), как это было показано ранее (Граменицкий и др., 2005). Закалочные редкоземельные фазы в солевых глобулях также представлены фторидами.

Таблица 1. Содержания Y и La в силикатном расплаве L и солевом расплаве LF

№оп., фаза	Y	La	№оп., фаза	Y	La
769 L	0.43	0.00	766LF	2.95	3.78
770 L	0.50	0.04	759L	0.16	0.00
765 L	0.00	0.00	759LF	5.34	4.11
765 LF	3.62	4.20	761 L	0.15	0.02
766 L	0.00	0.00	761LF	6.39	5.34

Впервые авторами работы была изучена флюидная фаза, находившаяся в равновесии с силикатным и солевым расплавами. После проведения опытов она была отмыта от твердых продуктов, подвергшихся закалке, и полученные растворы были исследованы методом ICP MS (табл.2).

Таблица 2. Содержания Y и La во флюидной фазе опытов 759 и 761

№ опыта	H ₂ O, %	Y, мас. %	La, мас. %
759	10	0.011	0.002
761	30	0.008	0.002

Как видно из таблицы 2, содержание Y во флюидной фазе больше, чем La в обоих опытах. Для Y оно достигает ~0,011%, а для La ~ 0,002%. Содержания Y и La в алюмосиликатном расплаве более, чем на порядок, превышают таковые во флюиде (таблицы 2, 3). В солевом расплаве содержания Y достигают 3.6-6.4 мас.%, а La – 3.8-5.3 мас.%, что значительно превышает содержания этих элементов в силикатном расплаве и флюиде.

Таблица 3. Распределение Y и La между тремя фазами- L, LF и FI

№ оп.	Kp Y	Kp La	Kp Y	Kp La	Kp Y	Kp La
	L/LF	L/LF	L/FI	L/FI	LF/FI	LF/FI
759	0.036	0.00	14.26			
759					398.2	1708.8
761	0.030	0.005	18.47	12.80		
761					443.7	2661.5

Выводы

1) При введении Li в систему Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, в ней проявляется жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и солевым расплавами. Изменение содержания воды в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H не влияет на фазовые отношения, но сказывается на увеличении пористости, как алюмосиликатного, так и солевого расплавов, и морфологии фаз.

2) Обнаружена прямая зависимость между содержаниями фтора и кислорода в алюмосиликатном расплаве и тенденция увеличения содержания кислорода с увеличением содержания воды в системе.

3) Впервые изучено равновесие алюмосиликатного и солевого расплавов с флюидной фазой в изучаемой системе с предельными содержаниями фтора. Показано, что редкоземельные элементы (Y и La) распределяются, преимущественно, в солевую фазу, по сравнению с алюмосиликатным расплавом и флюидом.

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

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. 2005. Фазовые отношения во фторсодержащей гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами.- М.: Геос
- Hamilton, D.L., MacKenzie W. S. Phase equilibrium studies in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂-H₂O. Mineral Mag., 34, 214-231, 1965.
- Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. 1981. Contrib. Mineral. Petr. V. 76. P. 206-215

УДК 550

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ПЕРЕХОДА ЕГО ИЗ МАГМАТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В ЯДРО.Аверин В.В.¹, Аверин А.В.¹, Лебедев Е.Б.²¹ИМЕТ РАН, ²ГЕОХИ РАН, Москва (7954455@mail.ru)**THERMODYNAMIC CONDITIONS FOR THE REDUCTION OF IRON AND ITS TRANSITION FROM MAGMATIC MELT TO THE CORE.**Averin V.V.¹, Averin A.V.¹, Lebedev E.B.²¹IMET RAS, ²Vernadsky Institute RAS, Moscow (7954455@mail.ru)**Abstract.** Thermodynamic simulation of reduction of iron and its transition from magmatic melt to the core.**Keywords:** Magmatic melt, reduction of iron, the transition of iron into the core

Взаимодействие элементов в начальной стадии формирования Земли привело к образованию наиболее устойчивых соединений, основу которых составляют оксиды. Содержание элементов в земной коре описывается кларковыми числами, в анализе которых принимали участие многие ученые, в том числе академики Виноградов, Вернадский и др. По последним данным эти величины в порядке убывания по % масс, соответственно составляют:

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	H	C
% мас.	50 42.5	25	8	4.7	3	0.88 0.05	0.09 0.5

Состав земной коры по элементам, приведенный выше, требует некоторой корректировки, а именно: крайне незначительное количество углерода не учитывает его присутствие в составе известняка — основной кальцийсодержащей породы. Так в формуле CaCO₃ на 40% кальция приходится 12% углерода, т.е. даже при 1% CaCO₃ необходимо учитывать 0,33% углерода. Аналогично, принятое содержание железа 4,7% не отвечает его усредненному составу в начальный период формирования земной коры, тогда можно предполагать, что всё железо равномерно распределено в оксидном расплаве.

Исходное содержание водорода 0,088% мас. включает в себя его количество связанное с кислородом, с образованием воды, которое при охлаждении Земного шара переходит при высокой температуре в газовую фазу и не учитывается в расчете состава земной коры, в последующем это количество воды выпадает в виде конденсированной фазы, образуя водоемы на поверхности Земли.

В данной работе проведены расчеты процессов образования соединений железа с

выделением металлического железа в широкой области температур и определенном давлении 100 атм, соответствующие равновесию в первоначальной жидкой магме на глубине в 300 м. Более высокая скорость массопереноса в газовой среде приводит к турбулентному перемешиванию магмы и обеспечивает более обширные площади образования нефтегазоносных месторождений, по сравнению с железорудными.

Применена программа «Терра» [1], широко используемая одним из авторов для описания процессов равновесия в различных гетерогенных системах, в т.ч. в системе Fe-O [2], [3].

Из элементов с наибольшей подвижностью следует отметить H, Oи C, образующих устойчивые газообразные соединения (H₂, H₂O, CO, CO₂), которые могут в значительной степени перемещаться в объеме кристаллизующейся магмы.

Ранее было показано, что по мере охлаждения в системе при постоянном давлении значительно изменяется соотношение связей C-Oи C-H, что приводит при низких температурах, соответствующих коре земли, к преимуществу связей C-H (CH₄), образующих основные месторождения природного газа.

Равновесие оксида железа с металлическим железом описывается уравнением:



Константа равновесия $\lg K=1/2\lg p\text{O}_2$.

Незначительное изменение содержания углерода от C=0.1 до C=0.5% мас. резко изменяют равновесное давление кислорода при одинаковой температуре, что определяет существенное различие в условиях взаимодействия элементов.

На Рис. 1 и Рис. 1а приведены данные для расчета равновесных концентраций

соединений железа при исходных его содержаниях 4.7 и 9.4% мас. и содержании углерода 0.5% масс.

Повышение исходной концентрации железа приводит к некоторому смещению его равновесного количества в магме, образованию частичек железа, которые коагулируют, образуя капли, приобретающие движение по направлению силы тяжести к ядру.

Повышение исходной концентрации железа в 2 раза в диапазоне температур 1400-1500 С (область жидкого состояния) приводит к повышению содержания металлического железа в 4 раза, и, соответственно усиливает переход капель железа в направлении к ядру Земли.

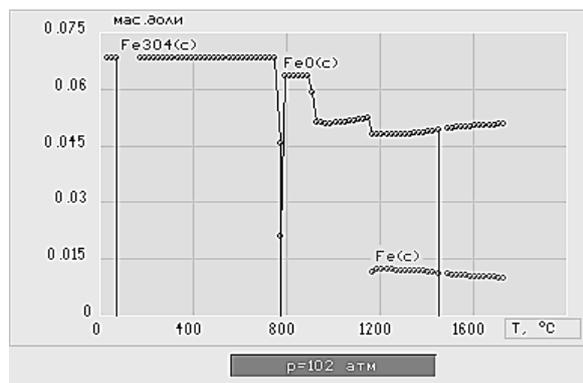


Рис. 1. При исходном содержании Fe=4.7% масс.

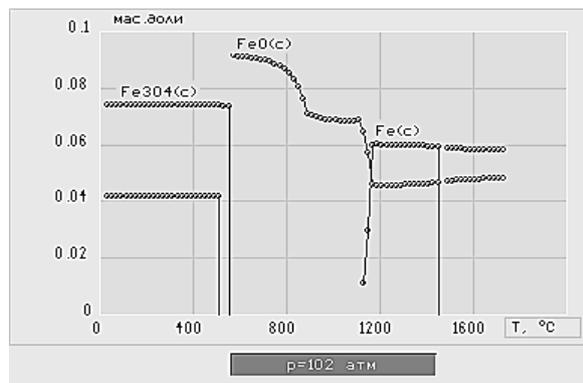
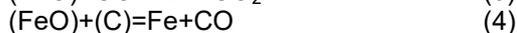
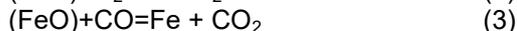


Рис. 1а. При исходном содержании Fe=9.4% масс.

Соответственно изменяется температура образования магнетита с 800С до 550С.

Взаимодействие оксида железа с газом восстановителем (H₂ и CO) описывается уравнениями



Процесс обеспечивается различием плотности капель металлического железа (7,8) и магмы (3). Газообразные продукты реакции (H₂Oи CO₂) имеют тенденцию к движению от ядра к поверхности. Следует также иметь в виду, что растворимость водорода в железе

подчиняется корню квадратному от его парциального давления, например, при 100 атм она увеличена в 10 раз. Это обеспечивает высокую активность водорода.

Данный вывод подтверждается экспериментальными исследованиями по центрифугированию расплавов железосодержащих оксидных фаз в равновесии с железом [4], где было зафиксировано равновесие между железом и оксидной фазой при относительно невысокой концентрации железа в оксидной фазе в виде FeO.

Подобное заключение подтверждается также работами [4], в модельных экспериментах при высоком давлении.

Проведенные ранее исследования [4], и данные многих исследователей, укладываются в четкую функциональную зависимость. Обобщение данных многих исследований, проведенных авторами, позволяют сделать вывод о их хорошем соответствии.

Заключение

Термодинамическим анализом определены условия выделения капель металлической фазы на основе железа из охлаждающейся магмы, их коагуляции и движения к ядру.

Рассмотрена необходимость учета повышенного содержания углерода в коре Земли, что требует повышения расчетного исходного содержания углерода.

Приближение расчетного содержания железа к фактическому увеличивает количество металлической фазы и, соответственно, ускоряет процесс ее движения к ядру вследствие разницы в плотности железа и магмы.

Литература

- Трусов Б.Г. Термодинамическая программа «Терра». Сб. Трудов Третьего международного симпозиума по теоретической и прикладной химии. Иваново, 2002 г. С. 217-220.
- Аверин В.В. Термодинамическое моделирование взаимодействия водорода с оксидами титана. Технология металлов № 3, 2007 г. С. 40-43.
- Аверин В.В., Резниченко В.А. Термодинамическое моделирование процессов восстановления оксидов титана углеродом. Технология металлов № 4, 2006 г. С. 3-8.
- Лебедев Е.Б., Аверин В.В. Экспериментальное изучение механизмов сегрегации железа в условиях частичного плавления в регулируемых окислительно-восстановительных условиях (при моделировании формирования металлического ядра Луны). 15 международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле». Москва, 29.09 — 1.10 2014 г. Материалы конференции. С. 128-131.

УДК 550.42

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ АБЛЯЦИИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПО ТРЕКОВЫМ ДАННЫМ.

Алексеев В.А., Калинина Г.В., Павлова Т.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

AN ESTIMATE OF THE ORDINARY CHONDRITE ABLATION BY THE TRACK DATA.

Alexeev V.A., Kalinina G.V., Pavlova T.A.

Vernadsky Institute RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The analytical expressions for the approximation of the depth dependencies of the track formation rate of the galactic cosmic ray (GCR) heavy nuclei were determined for silicate crystals of ordinary chondrites with the different pre-atmospheric sizes. These data were attracted for the construction of the nomogram which allows to estimate the magnitude of meteorite ablation on the found mass of the meteorite and the average value of track formation rate of the GCR nuclei. The estimations were carried out and the features of ablation value distributions for about 100 ordinary chondrites were found on the base of the taxonomy of published data and the data obtained at the Laboratory of cosmochemistry.

Keywords: tracks, cosmic rays, chondrites, ablation

В данной работе на основе полученных ранее данных (Алексеев, 2004) приводятся новые результаты оценки степени абляции по средней величине скорости образования треков в метеорите с помощью номограммы, для построения которой определен вид функциональной зависимости скорости образования треков от степени экранирования в обыкновенных хондритах (H, L и LL).

Для оценки величины абляции могут быть привлечены данные о содержании и глубинном распределении в метеорите космогенных стабильных и радиоактивных изотопов. Эти данные позволяют оценить доатмосферные размеры и, соответственно, массу (M) метеорита и, таким образом, рассчитать величину абляции (A , %) по формуле

$$A = (1 - m/M) \times 100, \quad (1)$$

где m – выпавшая (собранная) масса. 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.

Для определения величины абляции также часто привлекается трековый метод (см. Алексеев, 2004 и приведённые там ссылки). 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 (ρt) 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 ρt уменьшается более чем на три порядка величины в интервале глубин от 1 до 20 см от поверхности (Bhattacharya et al., 1973), тогда как изменение величины отношения скоростей образования космогенных изотопов $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}_c$, также привлекаемого для оценки степени экранирования, в рассматриваемом примере составляет всего лишь около 20% (Leya et al., 2000). Скорость образования треков определяется главным образом глубиной залегания образца и в существенно меньшей степени – радиусом метеорита.

Построение номограммы

Анализ данных работы Bhattacharya et al. (1973) для метеоритов с $R > 5$ см показал, что кривые, характеризующие изменение величины $\lg(\rho t)$ с глубиной, могут быть с высокой точностью (до нескольких %) описаны уравнением вида

$$\lg(\rho t) = A + B d^C. \quad (2)$$

Коэффициенты A , B и C рассчитаны по разработанной для этой цели программе, позволяющей минимизировать сумму квадратов отклонений величин $\lg(\rho t)$, вычисленных по формуле (2), от соответствующих значений в работе Bhattacharya et al. (1973).

На Рис. 1 сопоставлены кривые глубинного хода скоростей образования треков, рассчитанных по формуле (2), с аналогичными данными из работы Bhattacharya et al. (1973). В широком интервале значений ρt – более пяти порядков величины – кривые хорошо согласуются между собой.

Полученное аналитическое выражение (2) использовано для построения номограммы, позволяющей оценить величину абляции метеорита (Рис. 2). В основу построения положены расчеты логарифма средневзвешенной по объему выпавшего метеорита величины ρt в зависимости от задаваемого доатмосферного радиуса R при разной величине абляции.

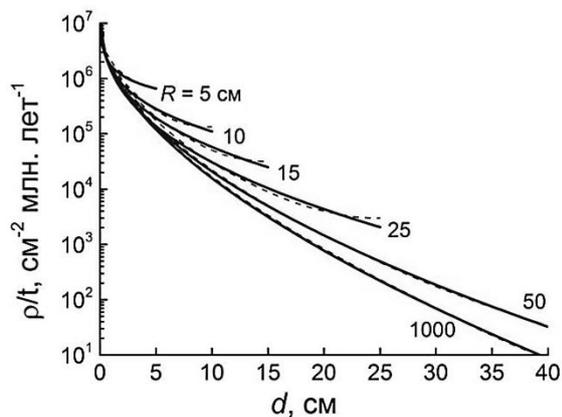


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости образования треков (ρt , $\text{см}^2 \cdot \text{млн. лет}^{-1}$) от глубины d в хондритах с радиусом R . Пунктирные линии – данные Bhattacharya et al. (1973), сплошные – расчет по формуле (2).

Расчеты проводились в предположении равномерной потери массы и сферической формы выпавшего тела с эффективным радиусом r по формуле:

$$A = (1 - r^3/R^3) \times 100\% . \quad (3)$$

Более детально процедура построения номограммы рассмотрена в работе [Алексеев, 2004].

Результаты исследований

В совокупности с данными, полученными ранее [Алексеев, 2004] на основе результатов измерений [Bhandari et al., 1980], на номограмму нанесены значения $\lg(\rho t)_{av}$ и $\lg m$ для исследованных нами Н- и L-хондритов (рис. 2). Видно, что большинство L-хондритов (точки внутри эллипса) показывает тенденцию увеличения значений $\lg(\rho t)_{av}$ с уменьшением найденной массы. Для Н-хондритов (область, ограниченная пунктиром) такая тенденция не видна.

Выводы

С привлечением построенной номограммы выполнена оценка величины абляции около 100 обыкновенных хондритов по величине измеренных скоростей образования треков в силикатных кристаллах метеоритов и значений их найденной массы. Средние значения абляции найдены равными (в %) 82 ± 4 , 74 ± 5 и 83 ± 5 для Н-, L-

и LL-хондритов соответственно. Найденные значения в пределах погрешности определения согласуются между собой. Среднее значение для всех хондритов составило $78 \pm 3\%$, что близко к значению, найденному в работе [Bhandari et al., 1980]: $\sim 85\%$. Различие в распределении точек в координатах $\lg(\rho t)_{av}$ и $\lg m$ для Н- и L-хондритов, возможно, обусловлено различием параметров орбит хондритов этих химических классов.

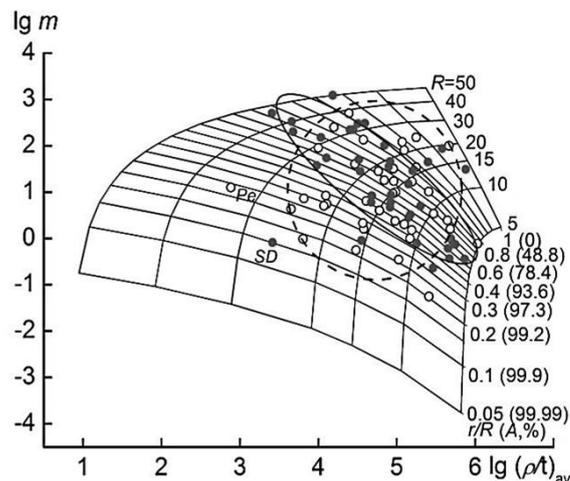


Рис. 2. Номограмма для оценки величины отношения r/R и абляции (A) обыкновенных хондритов по величине логарифма средней скорости образования треков (ρt , $\text{см}^2 \cdot \text{млн лет}^{-1}$) в метеорите с выпавшей массой (m , кг), соответствующей эффективному радиусу r (см). R (см) – доатмосферный радиус метеорита. Точки соответствуют Н- и L-хондритам (открытые и заполненные символы соответственно). Обозначения: Pe – Peekskill H6; SD – Сухой Дол L6.

Работа частично поддержана Программой № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

Алексеев В.А. 2004. Абляция метеоритов по данным о плотности треков космических лучей. *Астрономический вестник*. Т. 38. № 3. С. 225-234.

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: pre- and post-atmospheric depth profiles. *J. Geophys. Res.* V. 78. No. 34. P. 8356-8363.

Leyal, Lange H.-J., Neumann S. et al. 2000. The production of cosmogenic nuclides in stony meteoroids by galactic cosmic-ray particles// *Meteorit. Planet. Sci.* V. 35. P. 259-286.

УДК 523

ТОНКОЗЕРНИСТЫЕ ШЛАКОВИДНЫЕ И НЕПЕРЕПЛАВЛЕННЫЕ МИКРОМЕТЕОРИТЫ: ИХ ИСТОЧНИКИ И СВЯЗЬ С КОСМИЧЕСКИМИ СФЕРУЛАМИ.**Бадюков Д.Д.**

ГЕОХИ РАН, Москва (badyukov@geokhi.ru)

FINE-GRAINED UNMELTED AND SCORICEOUS MICROMETEORITES: THEIR SOURCES AND THE LINK TO COSMIC SPHERULES.**Badyukov D.D.**

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (badyukov@geokhi.ru)

Abstract. Chemical compositions of matrices of scoriaceous and unmelted fine-grained micrometeorites (ScMM and FgUMM, respectively) from the Novaya Zemlya collection show i) ScMMs and FgUMMs have the same sources; ii) there are rich and poor in Fe two groups of the MMs, and iii) terrestrial alteration affected on their compositions slightly. Compare matrix compositions of carbonaceous chondrites and the MMs I suppose that the Fe poor fraction of ScMMs and FgUMMs does not correspond to CI, CR, CM, and CO chondrites although has an affinity to CC. Also these MMs can not be precursors of barred and porphyritic magnetite-containing cosmic spherules.

Keywords: micrometeorites, cosmic spherules, carbonaceous chondrites

Поток микрометеоритов - частиц внеземного вещества размером от 0,03 до ~ 2 мм – составляет по разным оценкам от 2700 до 14000 тонн в год на поверхность Земли (Taylor et al., 1998) и превосходит поток метеоритов (~ 50 тонн в год, Zolensky et al., 2006) по крайней мере в 50 раз. В зависимости от степени нагрева при их пролете в атмосфере микрометеороиды испытывают либо полное плавление, образуя космические сферулы (КС), либо частичное (шлаковидные микрометеориты – ШМм и «крупнозернистые», содержащие фракцию непереплавленных фаз), либо испытывают умеренный или слабый нагрев, не приводящий к заметному плавлению, т.н. непереплавленные микрометеориты (НМм). Среди последних структурно выделяются непереплавленные тонкозернистые (ТзНМм) и «крупнозернистые» разновидности. Доля КС в потоке всех микрометеоритов составляет ~75% при долях ШМм и ТзНМм 6% и 10% соответственно (Taylor et al., 2011).

ТзНМм и ШМм состоят из тонкозернистой филлосиликатной матрицы (серпентин, смектит) или продуктов ее термального преобразования, стекла и новообразованного оливина соответственно, вмещающей обломки пироксена, оливина, реже других минералов, изредка хондры или их обломки, присутствует магнетит и сульфиды. Полагается, что они схожи с CI, CR и CM метеоритами (Taylor et al., 2011). Поэтому одной из задач данной работы являлось установление степени схожести составов матрицы ТзНМм и ШМм с составами матрицы углистых хондритов (CC). Поскольку из вещества предшественников ТзНМм и ШМм могли также образовываться КС, нами также были сопоставлены их составы с разными типами КС.

Методы. В работе использовались валовые составы матрицы ТзНМм, ШМм (рис. 1) и КС Новоземельской коллекции. Данные

по составу матрицы ШМм и ТзНМм были получены либо сканированием участков на ASEM с использованием EDS либо с использованием расфокусированного пучка на микросонде. Сравнение EDS и EMPA данных для одних и тех же частиц по содержаниям Si, Mg, Fe и Ca показало, что их отличие не превышало 5 отн.%, для Al оно было около 10 отн.%.

Результаты. Составы ШМм и ТзНМм на Mg-Si-Fe диаграмме (Рис. 1) группируются в одной области, что свидетельствует о происхождении ШМм из материала, аналогичного предшественникам ТзНМм. Содержания Ca в этих микрометеоритах не отличаются от таковых в матрице CC, что свидетельствует об отсутствии или незначительном их земном преобразовании в отношении главных элементов. На гистограмме распределения Fe/Si ат. отношений (Рис. 2) выделяются группа низкожелезистых и высокожелезистых ШМм и ТзНМм, в то время как Mg/Si ат. отношения характеризуются одномодальным распределением.

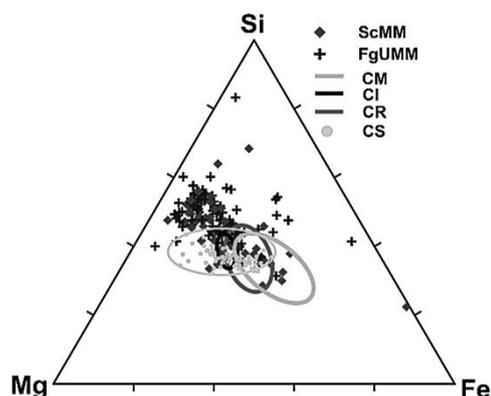


Рис. 1. Составы (ат.) матриц микрометеоритов (ScMM и FgUMM), CM, CI и CR хондритов и космических сферул (CS)

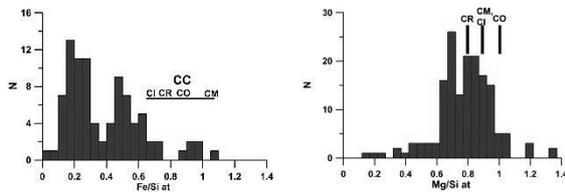


Рис. 2. Распределение Fe/Si (слева) и Mg/Si (справа) ат. отношений для матрицы ШМм и ТзНМм. Также приведены средние Fe/Si и Mg/Si отношения для матрицы различных групп СС (горизонтальная черта слева и вертикальные черты справа).

Микрометеориты и СС. Одна часть составов ШМм и ТзНМм на диаграмме Mg-Si-Fe (Рис. 1) соответствует составам матрицы СС (CR, CM и CI) тогда как другая характеризуется меньшей железистостью. Подобная картина наблюдается и на гистограмме распределения Fe/Si ат. отношений с расположением составов углистых хондритов в области высоких значений (Рис.2). Mg/Si ат. отношения в матрице ШМм и ТзНМм соответствуют таковым для CR хондритов, составы матрицы остальных групп СС обладают более высокими значениями Mg/Si отношений (Рис.2). Сходство Mg/Si отношений между ШМм и ТзНМм и СС прослеживается и на диаграмме Mg/Al - Si/Al (Рис. 3), где область составов матрицы микрометеоритов вытянута параллельно тренду составов матрицы СС.

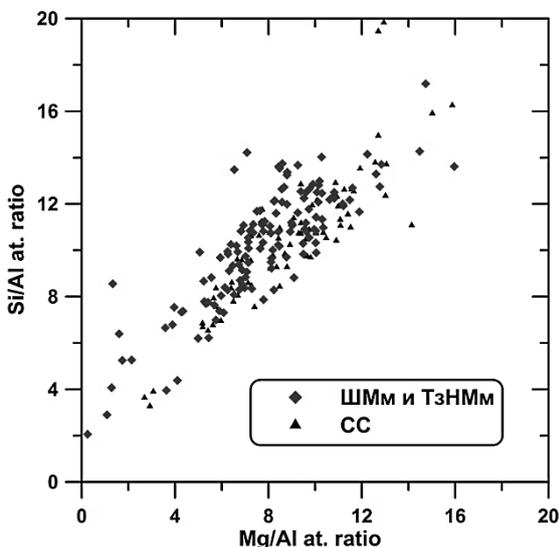


Рис. 3. Диаграмма Mg/Al - Si/Al ат. отношений для матриц ШМм и ТзНМм и СС.

Однако часть составов микрометеоритов располагается выше составов матриц CR, CM, CO и CI хондритов. Как показывают минералогические и химические данные, ШМм и ТзНМм происходят из родительских тел неких СС в широком понимании этого класса хондритов. На основании отличия составов матрицы определенной части ШМм

и ТзНМм от таковых для СС мы предполагаем, что эта часть могла происходить из родительских тел, относящихся к СС, но не представленную в коллекциях метеоритов и являющуюся вероятно новой (новыми) группой СС.

Микрометеориты и КС. Полосчатые и порфиновые КС составляют в 50 % от общего числа выпадающих переплавленных микрометеоритов. Сопоставление составов ШМм и ТзНМм с этими типами КС, содержащими магнетит, (Рис.1) показывает, что составы этих КС ложатся в область составов ШМм и ТзНМм, относительно обогащенных Fe и обедненных Si и почти полностью перекрываются с составами матрицы СС. На Mg/Al - Si/Al диаграмме составы КС ложатся на составы СС. При сравнении содержаний главных элементов в КС и таковых в СС наблюдается их схожесть в отношении труднолетучих элементов (т.н. Ca, Al, Mg) и обедненность легко летучими элементами (т.н. P, S, Na), что связывается с их испарением при плавлении в атмосфере. Предполагается, что эти КС имели своими предшественниками материал, весьма схожий или аналогичный веществу известных групп СС. Однако часть родительских частиц ШМм и ТзНМм очевидно не могла служить исходным веществом для этих типов КС, поскольку обладает по сравнению с ними меньшими содержаниями Fe и большими содержаниями Si.

Заключение. Исходя из распространенности главных элементов мы заключаем, что а) ШМм и ТзНМм произошли из одного источника, б) имеются две группы ШМм и ТзНМм – низко- и высокожелезистые и в) земное изменение незначительно повлияло на их состав. Сопоставление составов СС и ШМм и ТзНМм показывает, что некоторая доля (~50%) ШМм и ТзНМм вероятно не имеет аналогов среди известных групп СС и может относиться к новому типу вещества. Данные по распространенности редких элементов в этой группе вероятно смогут прояснить эту проблему. Эти же ШМм и ТзНМм также не могут быть прекурсорами полосчатых и порфиновых КС.

Работа поддержана программой Президиума РАН 7П

Литература

Taylor S. et al., 2011. Fine-grained precursors dominate the micrometeorite flux. MAPS, v. 47: pp. 550-564
 Taylor S. et al., 1998. Accretion rate of cosmic spherules measured at the South Pole. Nature v.392:899-903.
 Zolensky M. et al., 2006. Flux of extraterrestrial materials. In Meteorites and the early solar system II. Tucson, AZ: pp. 869-888.

УДК 523.64-823

ПРОЧНОСТЬ И ТЕКСТУРА МАТЕРИАЛА ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА-ГЕРАСИМЕНКО ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МИССИИ «РОЗЕТТА».

Базилевский А.Т.^{1,2,3}, Красильников С.С.^{1,2,3}, Скрипник А.Я.¹, Лоренц К.А.¹, Ширяев А.А.^{4,5}, Маль У.², Келлер Х.У.⁶, Скоров Ю.В.², Моттола С.⁷, Хвид С.Ф.⁷¹ГЕОХИ РАН, Москва, Россия; ²Институт Макса-Планка по изучению Солнечной системы, Геттинген, ФРГ; ³МИИГАуК, Москва, Россия; ⁴Институт физической химии и электрохимии РАН Москва, Россия; ⁵ИГЕМ РАН Москва, Россия; ⁶Институт геофизики и внеземной физики Технического университета Брауншвайга, Брауншвайг, ФРГ; ⁷ДЛР институт планетных исследований, Берлин, ФРГ (atbas@geokhi.ru)

STRENGTH AND TEXTURE OF MATERIAL OF 67P COMET NUCLEUS BASED ON THE DATA TAKEN BY ROSETTA MISSION.

Basilevsky A.T.^{1,2,3}, Krasilnikov S.S.^{1,2,3}, Skripnik A.Ya.¹, Lorenz C.A.¹, Shiryayev A.A.^{4,5}, Mall U.², Keller H.U.⁶, Skorov Yu.V.², Mottola S.⁷, Hvid S.F.⁷¹GEOKHI RAN, Moscow, Russia; ²Max-Planck-Institute for Solar System Research, Göttingen, Germany; ³MIIGAUK, Moscow, Russia; ⁴Institute of Physical Chemistry & Electrochemistry, RAN, Moscow, Russia; ⁵IGEM RAN, Moscow, Russia; ⁶Institute for Geophysics & Extraterrestrial Physics, TU Braunschweig, Braunschweig, Germany; ⁷DLR Institute of Planetary Research, Berlin, Germany (atbas@geokhi.ru)

Abstract. From analysis of the 67P comet nucleus images taken by NavCam and ROLIS cameras and produced from the Preusker et al. (2015) shape model it was found that consolidated nucleus material outcropped at the Hathor cliff and in some other places, shows very low mechanical strength (comparable with that of fresh fallen snow at -10°C) and hierarchical graininess from the dekameter to sub-millimeter scales. The graininess seems to be due to material inhomogeneities in ability to resist to surface sublimational weathering that implies difference in content of volatiles. Very low mechanical strength suggests very weak grain-to-grain connections with no or very minor sintering by ice(s). All this suggests that the low strength and hierarchical graininess are inherited since formation of the comet body so since that time “classical” volatiles (H₂O, CO₂, CO,...) behaved essentially as “classical” solids.

Keywords: cometary nucleus, material strength, texture, 67P/Churyumov-Gerasimenko

Ядро кометы 67P (поперечник ~ 4 км) состоит из двух частей, одна из которых Тело (Body), вторая - Голова (Head), соединяющая их перемычка – это Шея (Neck), одним из склонов которой является почти вертикальный, с нависаниями, уступ Хатор (Thomasetall., 2015) (Рис. 1).

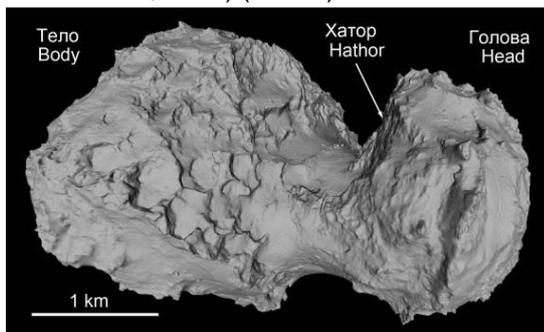


Рис.1. Общий вид ядра кометы 67P по ЦМР Preusker et al. (2015).

Прочность консолидированного материала ядра оценивалась по характеристикам рельефа уступа Хатор и некоторых других участков (Preusker et al., 2015), где он выходит на поверхность (Groussin et al., 2015; Basilevsky et al., 2016): Прочность на разрыв составляет от 1.5 до 100 Па, на сдвиг от ~13 до ≥30 Па, на сжатие от 30 до 150 Па, возможно, до 1.5 кПа. С учетом зависимости результатов измерений от размеров объекта (Ху, 2005), они близки к таковым для сухого свежеснега при -10°C (Рис. 2).

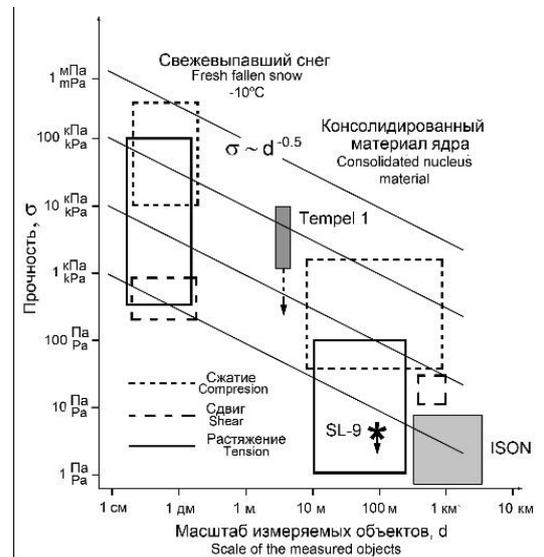


Рис 2. Прочности консолидированного материала ядра кометы 67P в сравнении с таковыми свежеснега. SL-9 – оценка Asphaug & Benz (1999) прочности на растяжение ядра кометы Шумейкеров-Леви, серые прямоугольники – прочности ядер комет ISON (Steckloff et al., 2015) и Tempel1 (Richardson & Melosh, 2013). Наклонные линии показывают зависимость результатов измерений на растяжение и сжатие от масштаба измеряемых объектов (Ху, 2005).

На уступе Хатор и в ряде других мест, где на поверхность выходит консолидированный материал ядра, видна его «зернистая» текстура в масштабе первых деkamетров (Рис. 3).

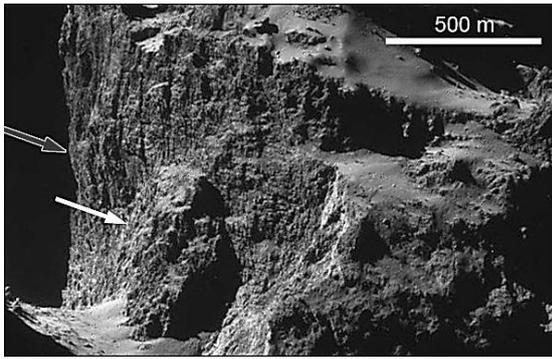


Рис. 3. NavCam снимок уступа Хатор с бугристой (зернистой) текстурой поверхности. В нижней части склона оползень (белая стрелка), в средней - нависание (контурная стрелка).

Зернистая текстура видна и в обломках консолидированного материала ядра (рис 4), но не в свежих расколах (верхние снимки), а в подвергшихся сублимационному выветриванию (нижние снимки).

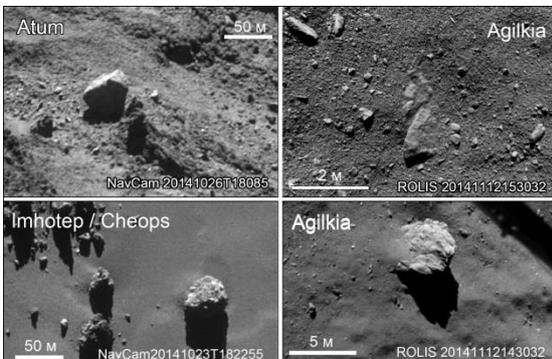


Рис. 4. Угловатые (вверху) и «округленные» (внизу) обломки материала ядра.

Тонкозернистая текстура субмиллиметрового масштаба видна у частиц пыли, пойманных в коме этой кометы (e.g., Schulz et al., 2015; Langevin Y., et al., 2016).

Наблюдаемая зернистая текстура материала может быть у «сплошного» по сложению материала, будучи вызвана неоднородностями составляющих его частей, проявляющимися в различной устойчивости к сублимационному выветриванию (различия в содержании летучих компонентов). Или материал ядра не сплошной, а типа «груды щебня» (Weissman, 1986), что, однако, не согласуется с наблюдениями, напр., в области Бастет (Рис. 5).

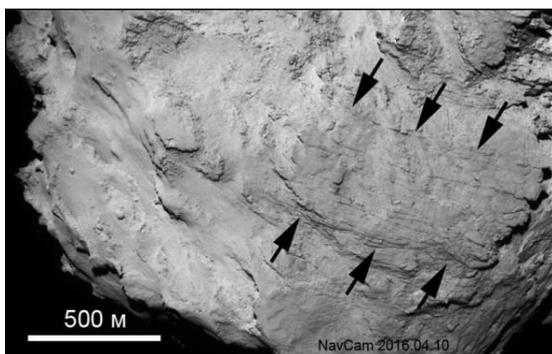


Рис. 5. Протяженные линейные элементы противоречат сложению ядра по типу «груды щебня».

Интересно, что каменный материал астероидов типа S более прочный, чем кометный, и в масштабе крупнее сантиметров зернистостью не обладает (рис. 6), что, очевидно, связано с фундаментальными различиями в происхождении и последующей истории.

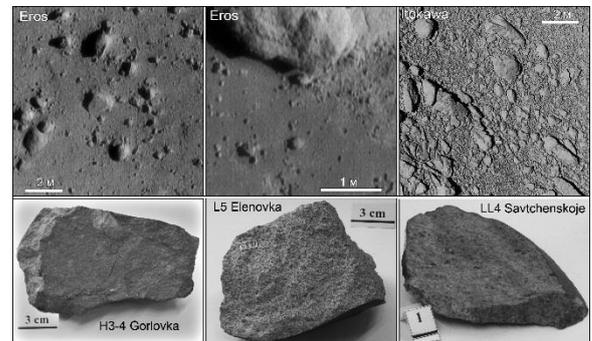


Рис. 6. Вверху обломки на поверхности астероидов типа S Эрос и Итокава. Внизу – обломки хондритов типа H, L и LL.

Итак, консолидированный материал ядра кометы 67P обладает очень низкой механической прочностью и иерархической «зернистостью» от дециметровых до субмиллиметровых размеров. Зернистость, по-видимому, связана с неоднородностями материала по его характеристикам, в частности, по содержаниям летучих компонентов. Очень низкая механическая прочность предполагает слабые межзерновые связи без смерзания по контактам. Эти свойства, по-видимому, унаследованы со времени образования тела кометы, что предполагает, что с того времени «классические» летучие (H_2O , CO_2 , CO , ...) вели себя как «классические» твердые вещества.

Выполнение этой работы было частично поддержано Фондом Гумбольдта (А.Т. Базилевский – геологический анализ изображений кометы 67P), Российским научным фондом, проект № 14-22-00197 (А.Т. Базилевский, С.С. Красильников – морфометрический анализ поверхности ядра), Программой 9 Президиума РАН (А.Т. Базилевский, С.С. Красильников – сравнения с формами рельефа на других телах) и грантом РФФИ 15-05-03351 (А.А. Ширяев – сравнения трещин, образованных в различных сыпучих средах).

Литература

- Asphaug E., Benz W., 1996. Icarus, 121.
- Basilevsky A. et al. 2016. LPSC-47, abs # 1215.
- Groussin O. et al. 2015. Astr. & Astrophys. 583.
- Langevin Y., et al. 2016. Icarus. 271.
- Preusker F., et al. 2015. Astr. & Astrophys. 583.
- Richardson J., Melosh H. 2013. Icarus. 222.
- Schulz R. et al. 2015. Nature. 518.
- Steckloff J. et al., 2015. Icarus. 258.
- Thomas N. 2015. Science. 347 (6220).
- Weissman, P.R., 1986. Nature. 320.
- Xu P. 2005. Mechanics Research Communications. 32.

УДК 523.12

О НАУЧНОЙ РЕВОЛЮЦИИ В СРАВНИТЕЛЬНОЙ ПЛАНЕТОЛОГИИ.

Баренбаум А.А.

ИПНГ РАН, Москва (azary@mail.ru)

ON THE SCIENTIFIC REVOLUTION IN THE COMPARATIVE PLANETOLOGY.

Barenbaum A.A.

OGRI RAS, Moscow (azary@mail.ru)

Abstract. Author considers that today in the Comparative Planetology is realized the transition to a new representations which are based on the Galactocentric paradigm. This paradigm considers the Sun and planets formation as a cyclical process in which comets and stars of Galaxy take part. We can distinguish two key events in Solar system formation. The main (6.6 billion years ago) has been connected with the birth of Sun and planets. And the second event (4.6 billion years ago) caused by the destruction of planet Phaeton, that led to a change in mass of the majority planets, as well as to emergence of satellites of planets, comets and asteroids. Both events took place in the same galactic branch "Perseus + 1" at a distance of radius corotation from the Galaxy center. We presented some conclusions the Galactocentric paradigm relating to processes on the second stage of Solar system formation.

Keywords: *Comparative Planetology, Galactocentric paradigm, solar system, Kant-Laplace cosmogony*

По определению [Флоренский и др. 1981] сравнительная планетология – наука, которая изучает Солнце и планеты как одну природную систему тел в совокупности всех их свойств. Тесно связанная с космогонией, геологией, геохимией и физикой Земли, сравнительная планетология занимает в естествознании свое самостоятельное место.

Анализ современного состояния данной науки приводит автора к заключению, что в ней сегодня происходит научная революция [Kuhn, 1962]. Причиной революции явилось недавнее открытие в астрономии физического явления струйного истечения вещества из ядра нашей Галактики [Баренбаум, 2002], которое вскрыло несостоятельность космогонической доктрины Канта-Лапласа в вопросах происхождения Солнечной системы и ее планет.

В настоящее время твердо установлено, что при движении Солнца в Галактике все планеты через 20-37 млн. лет подвергаются интенсивным бомбардировкам галактическими кометами 1 раз в миллиард лет Солнце пересекает плотные скопления звезд, пыли и газа в рукавах Галактики, что сильно влияет на процессы в Солнечной системе и ее планетах.

Эти факты положены автором в основу Галактоцентрической парадигмы [Баренбаум, 2010], которая в отличие от гипотезы Канта-Лапласа рассматривает процессы в Галактике как главный фактор, определяющий условия образования и эволюции Солнца и планет.

Ниже приведены некоторые положения Галактоцентрической парадигмы, отражающие сущность научной революции, происходящей сегодня в сравнительной планетологии.

- Образование Солнца и планет – это не однократное событие, а циклический процесс, который с момента возникновения Солнечной системы резко интенсифицировался в эпохи ее нахождения в галактических рукавах.

- Можно выделить два основных периода формирования Солнечной системы. Это эпоха возникновения Солнца и планет 6.6 млрд. лет назад и событие 4.6 млрд. лет назад, с которым автор связывает второй период образования планет. Оба события произошли [Баренбаум, 2015] в рукаве "Perseus+1" [Valle, 2002], в зоне звездообразования на расстоянии радиуса коротации от центра Галактики.

- Начальное событие вполне объясняется стандартной моделью образования Солнечной системы [Витязев и др. 1991], тогда как второе, приведшее к образованию у планет-гигантов газовых оболочек [Шмидт, 1957], появлению у планет спутников, а также происхождению тел астероидного пояса и наблюдаемых в наши дни комет объясняется моделью [Баренбаум, 2010].

- В основу этой модели положена гипотеза Ольберса (1802) разрушения планеты Фаэтон. Образование из обломков Фаэтона пояса тел, в котором они взаимодействовали с кометами Галактики, инициировало четыре процесса, происходивших в разных областях Солнечной системы одновременно:

- 1) рост массы Солнца, которое за счет захвата нового космического вещества на втором этапе увеличило свою массу примерно наполовину;

- 2) испарение и дробление галактических комет при столкновениях с астероидными телами и перемешивание вещества тех и других;

3) выброс из зоны пояса крупных фрагментов Фазтона, бомбардировавших все планеты;

4) поступление наружу из пояса огромных количеств газа и пыли, формировавших в эпохи кометных бомбардировок с внешней стороны пояса «вторичный» газопылевой диск Солнца, часть вещества которого захватили нынешние планеты-гиганты [Баренбаум, 1992].

Данная модель позволила предложить согласованные решения целому ряду проблем космогонии. Вот некоторые наши выводы:

- До гибели Фазтона массы всех планет отвечали степенной зависимости [Витязев и др., 1991]. Однако после разрушения Фазтона многие планеты претерпели изменения, что привело к их разделению на «внутренние» и «внешние». Планеты: Юпитер, Сатурн и Уран, оказавшись внутри вторично годиска Солнца, набирали новое вещество, ставшее их газовой оболочкой, и обзаводились спутниками. В то время как внутренние планеты: Марс и Земля – теряли собственную массу.

- На момент гибели Фазтон представлял собой планету земного типа с массой 2.5 масс Земли, имевшей, как сегодня наша планета, 5 стратифицированных силикатных оболочек и FeNi-ядро. Главное отличие строения обеих планет состоит в том, что Земля имеет более массивное металлическое ядро и содержит в мантийных силикатах меньше Fe, чем Фазтон, прервавший эволюцию на более раннем этапе.

- Гибель Фазтона отразилась и на Земле, приведя к появлению у нее спутника – Луны. Расчеты показывают [Баренбаум, 1992а], что в результате падения крупных блоков Фазтона с нашей планеты мог быть сорван 245 ± 10 км слой пород поверхности, состоявший на 1/3 из первичной земной коры и на 2/3 пород мантии. Примерно 20% этого вещества вошло в состав Луны, а остальное было безвозвратно утеряно.

Расчет обосновывает гипотезу [Ringwood, 1988], что Луна могла появиться не от удара в Землю другой планеты, а при падениях на нее множества тел меньших размеров, что лучше отвечает данным геохимии Земли Луны.

- Наблюдаемые нами кометы являются захваченными Солнцем на околосолячные орбиты продукты соударений галактических кометиастероидов. Такие кометы в своем большинстве были рождены выброшены из пояса 1÷5 млн. лет назад в период последней бомбардировки Солнечной системы кометами Галактики. Наиболее длительнопериодные из них завершают свой первый оборот вокруг Солнца, поэтому

афелии их орбит удалены от Солнца на $(2-50) \times 10^3$ а.е. Это расстояние определяет положение облака комет в гипотезе Я. Оорта.

Тем самым «облако Оорта» – это область афелиев орбит комет, которые ранее покинули пояс и ныне возвращаются назад. Разумеется, никакого отношения к образованию Солнечной системы фиктивное «облако Оорта» не имеет [Баренбаум, 1990].

Заключение. Изложенные в статье материалы дают достаточно ясное понимание тех изменений, которые Галактоцентрическая парадигма в ходе научной революции вносит в сравнительную планетологию.

Литература

- Баренбаум А.А. Новые представления о происхождении комет и их взаимодействиях объектами Солнечной системы // Кометный циркуляр 1990. № 418. Киев. С.11-12.
- Баренбаум А.А. Происхождение астероидов и метеоритов (новая космогоническая концепция) // Концептуальные основы геологии.- СПб: СПбГИ. 1992. С. 9-27.
- Баренбаум А.А. Солнечная система в эпоху взрыва Фазтона. Происхождение Луны // Концептуальные основы геологии.- СПб: СПбГИ. 1992а. С. 95-106.
- Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. - М.: ГЕОС. 2002. 393 с.
- Баренбаум А.А. 2010. Галактоцентрическая парадигма в геологии астрономии.-М.: ЛИБРОКОМ, 546 с.
- Баренбаум А.А. Положение Солнца в Галактике в эпоху разрушения Фазтона// Материалы XVI межд. конф.: Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. - М.: ИГЕМ РАН, 2015. С. 39-42.
- Витязев А.В., Печерникова Г.В., Сафронов В.С. Планеты земной группы. Происхождение и ранняя эволюция. - М.: Наука. 1990. 296 с.
- Флоренский К.П., Базилевский А.Т., Бурба Г.А. и др. Очерки сравнительной планетологии. - М.: Наука, 1981. 326 с.
- Шмидт О.Ю. Четыре лекции о теории происхождения Земли. - М.: Изд-во АН СССР. 1957. 139 с.
- Kuhn T.S. The Structure of Scientific Revolutions - Chicago: University of Chicago Press, 1962
- Ringwood A.E. Lunar origin: single giant impact or multiple large impacts? // Abstr. Paper. 19-th Lunar and Planet. Sci. Conf. Houston. 1988. Pt. 3, P. 982-983.
- Vallee J.P. Metastudy of the spiral structure of our home Galaxy // Astrophys. J. 2002. V.566. №1. P.261-266.

УДК 523

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЛАКТИЧЕСКИХ КОМЕТ С ПЛАНЕТАМИ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ.

Баренбаум А.А.¹, Шпекин М.И.²

¹ИПНГ РАН, Москва, ²КФУ, Казань (azary@mail.ru, michaels1@yandex.ru)

ON THE INTERACTION OF GALACTIC COMETS WITH THE TERRESTRIAL PLANETS.

Barenbaum A.A.¹, Shpekin M.I.²

¹OGRI RAS, Moscow, ²Kazan Federal University, Kazan (azary@mail.ru, michaels1@yandex.ru)

Abstract. Using theoretical models MA Lavrent'ev we found that the interaction of galactic comets with planets can occur by two different mechanisms. According to the first mechanism, the main part of kinetic energy and momentum of the comet is spent on the creation of the crater by diameter in many kilometers. In the second mechanism the energy and momentum of comets are transferred to the narrowly focused shock wave that penetrates deep into the lithosphere, expending energy on evaporation, melting and heating the rocks. On the example of the Earth, Mars, Mercury and the Moon it is shown that galactic comets interact with planets with the participation of both mechanisms. At that if density of planet's atmosphere grows the heating of rocks increases.

Keywords: galactic comets, terrestrial planets, interaction comets with planets

При падении галактических комет на поверхность планет могут возникать столь большие давления, что можно пренебречь прочностными и пластическими свойствами среды и силами трения по сравнению с инерционными силами. Тогда столкновение комет с поверхностью в первом приближении можно рассматривать как взаимодействие двух идеальных жидкостей. В соответствии с теоретическими моделями [Лаврентьев 1957, 1959] процесс столкновения физически может происходить по механизмам «упругого» и «неупругого» удара

При «упругом» ударе энергия кометы расходуется на образование кратера, а импульс идет на выброс из кратера обломков пород [Melosh 1989]. При «неупругом» ударе энергия и импульс кометы передаются узконаправленной ударной волне, которая глубоко проникает в литосферу планеты, расходуя энергию на испарение, плавление и нагрев пород [Баренбаум 2010, 2012, 2013, 2015; Varenbaum 2013, 2015]. Эта тепловая энергия накапливается в астеносфере и затем выделяется при тектономагматических и геодинамических процессах [Баренбаум и др. 2004].

На примере Земли, Марса, Меркурия и Луны показано [Баренбаум 2014; Varenbaum, Shpekin 2016], что галактические кометы взаимодействуют с планетами с участием обоих механизмов. Причем при увеличении плотности планетной атмосферы эффекты нагрева растут. Результат взаимодействия в общем случае зависит от сочетания четырех основных факторов: 1) наличия и плотности газовой оболочки планеты, 2) толщины слоя пород литосферы, 3) вещественного состава и температуры пород, и 4) частоты падений галактических комет [Varenbaum 2015a].

Основные выводы:

- Земля и Венера, характеризующиеся достаточно плотной газовой оболочкой,

взаимодействуют с кометами по модели «неупругого» удара. Тогда как у планет без атмосферы (Меркурий, Луна) или с очень разреженной атмосферой (Марс) важную роль играет механизм «упругого» удара.

- Массовые падения комет приводят к нагреванию астеносферного слоя пород, что вызывает подъем поверхности на участках, подвергшихся кометной бомбардировке. Эти возвышенные участки планет земной группы принято называть «континентами».

- В период времени между кометными бомбардировками (~20-30 млн. лет) нагретые породы астеносферы охлаждаются, в результате высоты континентов снижаются, а неровности континентальной поверхности нивелируются релаксационными процессами. Такие низко расположенные места в рельефе поверхности Марса, Меркурия и Луны принято называть «морскими».

- Вследствие орбитального движения Солнца в Галактике, галактические кометы поочередно бомбардируют северное и южное полушария планет, что вызывает смену наних континентальных и морских форм рельефа [Баренбаум 2004; Varenbaum 2002, 2012].

- Последний раз (эпоха от 5 до 1 млн. лет назад) кометы бомбардировали южное полушарие всех планет. С этим фактом мы связываем то обстоятельство, что на Марсе, Меркурии и Луне высоты южного полушария в среднем выше, чем северного полушария, где моря занимают большую часть площади поверхности [Яковкин, 1934; Шакиров, 1963; Родионова, Дехтярева, 1986].

- В кратере Циолковский на обратной стороне Луны имеются явные свидетельства [Shpekin 2009; Varenbaum, Shpekin 2013, 2016] былого присутствия жидкой и парообразной воды. Этот факт дает основания полагать, что в период последней бомбардировки на Луне могла возникнуть

атмосфера, которая была способна удержать воду испарявшихся галактических комет.

Поднятые в статье вопросы физического механизма взаимодействия галактических комет с планетами носят постановочный характер и пока еще далеки от окончательного решения. Поэтому изложенные нами выводы, относящиеся к этому механизму, нуждаются в дополнительном подтверждении и дальнейшем теоретическом изучении.

Литература

- Баренбаум А.А. 2004. Об одной особенности астеносферы Марса // Вестник ОНЗ РАН №1(22)'2004 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/planet-14.pdf
- Баренбаум А.А. 2010. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии.-М.: ЛИБРОКОМ, 546 с.
- Баренбаум А.А. 2012. О происхождении новейших поднятий земной коры. Новая постановка проблем глобальной геодинамики // Уральский геологический журнал, № 6(90), С.3-26.
- Баренбаум А.А. 2013. Возможный механизм нагрева пород литосферы галактическими кометами // Уральский геологический журнал, №1(91), С.21-39.
- Баренбаум А.А. 2014. Тектономагматические следствия падений галактических комет на планеты земной группы // Экспериментальная геохимия. Т.2. №1. С.20-26.
- Баренбаум А.А. 2015. Механизм образования астеносферы планет земной группы // Труды ВЕСЭМПГ-2015. Т.2. С.219-228.
- Баренбаум А.А., Хаин В.Е., Ясаманов Н.А. 2004. Крупномасштабные тектонические циклы: анализ с позиций галактической концепции // Вестник МГУ. Сер.4. Геология, №3, С.3-16.
- Лаврентьев М.А. 1957. Кумулятивный заряд и принципы его работы // Успехи математических наук. Т.12. Вып. 4(76). С.41-56.
- Лаврентьев М.А. 1959. Проблемы пробивания при космических скоростях // Искусственные спутники Земли. М.: Изд-во АН СССР. 1959. Вып. 3. С.61-65.
- Родионова Ж.Ф., Дехтярева К.И. 1986. Гипсометрические особенности Луны и планет земной группы // Проблемы комплексного исследования Луны - М: МГУС.56-71.
- Шакиров К.С. 1962. Опыт определения постоянных вращения Луны по меридианным наблюдениям кратера Мёстинг А // Астрон. Циркуляр №231.
- Яковкин А.А. 1934. Радиус и форма Луны // Бюлл. астрономической обсерватории им. В. П. Энгельгардта при Казанском университете. Казань.
- Barenbaum A.A. 2002. Estimation of tectonic relaxation time of Mars surface using large asteroid craters distribution // Microsymposium 36 Vernadsky Inst.-Brown Univ. MS004.
- Barenbaum A.A. 2012. On the asymmetry of the surface terrestrial planets, caused by the falls of galactic comets // Experiment in Geosciences 18(1) P. 8-11.
- Barenbaum A.A. 2013. On the mechanism of heating lithosphere rocks by galactic comets // Experiment in Geosciences V.19 (1) P.13-16.
- Barenbaum A.A. 2015. On the mechanism of energy dissipation of galactic comets bombarding terrestrial planets // Journal Physics: Conf. Ser. 653 012073, doi:10.1088/1742-6596/653/1/012073
- Barenbaum A.A. 2015a. Formation of analogous geological structures on terrestrial planets by Galaxy's comets // The Sixth Moscow Solar System Symposium, 5-9 October 2015 (Moscow: Space Research Institute RAS), 6MS3-PS-38, 6MS3-PS-39 abst.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. 2013. Impact craters Tsiolkovsky and Aitken as objects of search for residual water on the Moon // Fourth Moscow Solar System Symp., 14-18 Oct. 2013 (Moscow: Space Research Institute RAS) 4MS3-PS-17 abst.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. 2016. On two mechanisms of interaction of high speed cosmic bodies with surface planets // XXI International Conference on Equations of State for Matter (March 1-6, 2016, Elbrus Russia) Book of Abstracts. Moscow & Chernogolovka & Nalchik. 2016. P.223.
- Melosh H.J. 1989. Impact Cratering: Geological Process. Oxford monographs on Geology and Geophysics - N.Y.: Oxford University Press Inc.
- Shpekin M.I. 2009. The Last "Apollo" Orbit Pass over the Tsiolkovsky Crater // Intern. Conf. "Astronomy and World Heritage: Across Time and Continents", August 19-26, 2009, Kazan, Russia. p. 219-221.

УДК 523.64

ПРОБЛЕМЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СОСТАВУ ВЕЩЕСТВА КОМЕТ.

Дорофеева В.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (dorofeeva@geokhi.ru)

COMPOSITION OF COMETS: PROBLEMS OF INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA.

Dorofeeva V.A.

Vernadsky Institute RAS, Moscow (dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract. The influence of various factors (the estimated number of comets speed, orbital parameters, the position of their own axes of rotation of comets, the structure of their nuclei, the radial distance of the perihelion point in the measurements, the possible heterogeneity of the composition of the comet's material, etc..) on the values experimentally obtained proportions of the main volatile components coma of comets - CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, etc.

Keywords: comet, volatiles, chemical composition of comet's coma and nuclei

Кометы – одни из наиболее примитивных объектов Солнечной системы. Согласно современным космогоническим и динамическим моделям, кометы образовались в транснептуновом регионе (~30-50 а.е.) околосолнечного диска на ранних этапах его эволюции (1-3 млн. лет). Кометы движутся вокруг Солнца по эллиптическим орбитам, при этом точка перигелия часто находится внутри орбит земных планет, что делает возможным их экспериментальное изучение. Компонентный и изотопный состав вещества комет случит важным источником информации о термодинамических условиях и динамических процессах в протопланетном газопылевом околосолнечном диске.

Ядра комет – это каменно-ледяные тела размером от нескольких десятых до нескольких десятков километров (Lamyetall., 2005), состоящие из каменной пыли и тугоплавких органических соединений - CHON (в сумме ~ 50 мас.%) и смеси льдов (~ 50 мас.%). Основная компонента кометного льда – лед H₂O (80-85%), остальное - льды CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, NH₃ и др. (Bockelée-Morvan, 2011). О составе ядер комет судят в основном по составу газопылевых струй, образующихся при приближении комет к Солнцу, называемых кометными комами. К настоящему времени в комах комет экспериментально обнаружено более 20-ти, так называемых, материнских молекул и радикалов и большое количество вторичных молекул, в ряде молекул радикалов были определены значения изотопных отношений, например, D/H молекулах H₂O и HCN и ¹⁴N/¹⁵N в CN, HCN и NH₂⁺. Установлено, что максимальными обилиями в комах комет, кроме молекул H₂O, обладают молекулы CO₂ и CO, остальные же компоненты ком, включая и многочисленные органические молекулы, содержатся в подчиненных количествах (LeRoy, 2015, Marty, 2016 и др).

Однако, как показывает анализ имеющихся экспериментальных данных,

значения обилий, полученные для даже для самых распространенных летучих компонентов в комах комет, не только в пределах одного динамического типа, но и для одной и той же кометы различаются иногда на два и более порядка (рис. 1). Например, значения CO/H₂O, измеренные для 23-х комет Облака Оорта составляют от 0.4 до 28% массы H₂O (Paganini et al., 2015). В то же время знание соотношения CO/CO₂ является важным космохимическим параметром, поскольку оно в сочетании с долей углерода, входившего в состав CHON, определяли содержание H₂O в газопылевом протопланетном диске (Дорофеева, 2015).

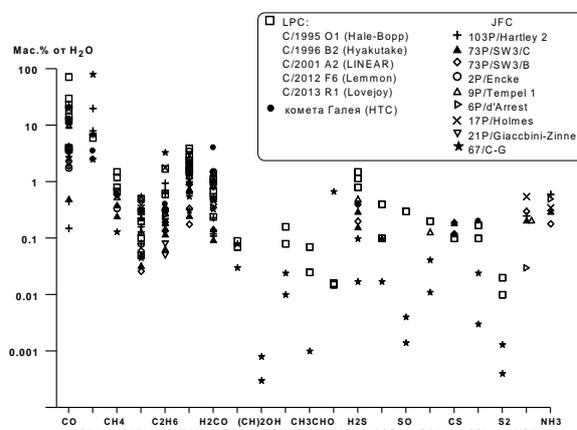


Рис. 1. Относительные содержания материнских молекул в комах комет различных динамических типов. По данным Bockelée-Morvan, 2011; Mumma, Charnley, 2011; Villanueva et al., 2011; Le Roy et al., 2015; Rubin et al., 2015; Balsiger et al., 2015 и др.

Среди основных возможных причин наблюдаемого разброса экспериментальных данных кометных ком можно указать следующие. 1 - существенные различия в температурах сублимации льдов воды (~140-150K), относительно которой определяется содержание всех других компонентов, и температур сублимации льдов других газов (~80-70K для CO₂ и ~25-30K для CO), что

обуславливает зависимость интенсивности их выделения от гелиоцентрических расстояний; 2 - особенности газовой выделения кометных ядер, которое происходит не со всей поверхности, а из депрессий (колодцев – pits), площадь которых составляет ~10% от общей площади поверхности ядра кометы; 3 – гетерогенность кометных ядер (Ciarletti et al, 2016); 4 – образование некоторых молекул непосредственно в коме. Например CO может быть не только оригинального происхождения, но и образоваться в коме результатом диссоциации CO₂, что может увеличивать наблюдаемое CO/H₂O. Особое значение имеет корректность определения интенсивности газовой выделения H₂O_{газ} (Q), поскольку именно по отношению к его содержанию определяется состав всех других компонентов ком. В связи с этим представляют интерес определения Q(H₂O_{газ}), определенные на некотором интервале орбиты кометы. В (Marboeuf, Schmitt, 2014) приведены данные об удельной интенсивности выделения H₂O_r в зависимости от гелиоцентрического расстояния до и после прохождения перигелия, для 6-ти комет разных геодинимических типов. Из них следует, что характер Q(r) различных комет мало сопоставим. Так для двух комет удельное Q(H₂O_{газ}) выше после прохождения перигелия, чем до него, для трех наоборот – значения Q(r) выше в период до прохождения перигелия. Для одной вообще не зависит от положения относительно перигелия. Возможно, такая особенность связана со значительным разрушением тела некоторых комет из-за малого значения перигелия, в результате чего обнажаются внутренние, богатые летучими участки тела кометы. Повышение послеперигелийной активности может быть также обусловлена уносом летучих с поверхности ядра кометы в доперигелийный период.

Сопоставление данных по составу ком комет с составом их ядер также сопряжено с определенными проблемами, которые можно разделить на ряд групп:

1 – проблемы, связанные с особенностями динамики комет: количество оборотов кометы вокруг Солнца, параметры орбиты, в особенности положение точки перигелия, количество собственных осей вращения кометы и их наклоны к плоскости эклиптики, что определяет чередование максимальной освещенности ее областей.

2 – проблемы, связанные с физическими характеристиками кометных ядер: их размеры и возможная неоднородность состава, форма поверхности, характер освещенности отдельных ее участков, толщина экранирующего слоя органического вещества, препятствующего газовой выделению с

поверхности, наличие «камней» или крупных объектов, выброшенных из тела кометы интенсивными газовыми потоками и находящихся как на поверхности, так и в окружающем комету пространстве, будучи гравитационно с ней связанными. Предполагается, что эти «камни», размер которых может достигать десятки и сотни метров являются источником гиперактивности, наблюдаемой для ряда комет.

3 – проблемы, непосредственно влияющие на измеряемый состав комы: зависимость от радиальных расстояний, на которых проводятся измерения, положение измерительных приборов относительно газовых струй (джетов), если измерения проводятся *insitu* и ряд других проблем.

Приведенные выше аргументы заставляют полагать, что к использованию «кометных» данных в качестве исходных параметров моделей образования тел Солнечной системы надо подходить очень осторожно, с учетом всех индивидуальных особенностей каждой конкретной кометы.

Работа частично поддержана Программой Президиума РАН №7.

Литература

- Дорофеева В.А. 2015. Строение, состав и Условия образования каменно-ледяных планетезималей во внешнем регионе околосолнечного протопланетного диска: ограничения для моделей. Механика, управление и информатика. Т. 7. № 3. С. 400-424.
- Bockelée-Morvan, D., 2011. An overview of comet composition. In: Proceed. Intern. Astron. Union, vol.7, pp.261–274.
- Ciarletti V. et al., 2016. CONSERT's first constrains on the fine scale heterogeneity inside the nucleus of 67P/Churyumov-Gerasimenko. 47th LPSC, 2722.pdf
- Lamy P.L. et al., 2005. The Sizes, Shapes, Albedos, and Colors of Cometary Nuclei Comets II. 2005. p. 223-264
- LeRoy L. et al., 2015. The volatile inventory of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. Astron. Astrophys. V.583, id.A1, 12pp
- Marboeuf U., Schmitt B. 2014. How to link the relative abundances of gas species in coma of comets to their initial chemical composition? Icarus. V. 242, p. 225-248
- Marty B. et al., 2016. Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission Earth and Planetary Science Letters 441, 91–102
- Paganini, L. et al., 2014. C/2013 R1 (Lovejoy) at IR Wavelengths and the Variability of CO Abundances among Oort Cloud Comets The Astrophysical Journal, Volume 791, Issue 2, article id. 122, 8 pp.

УДК 523

ТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКЕАНА В МОДЕЛЯХ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ СПУТНИКОВ КАЛЛИСТО И ТИТАНА.

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.
ГЕОХИ РАН, Москва (dunaeva.an@gmail.com)

THERMAL STABILITY CONDITIONS FOR THE INTERNAL OCEAN IN THE MODELS OF PARTIALLY DIFFERENTIATED SATELLITES CALLISTO AND TITAN.

Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.
V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (dunaeva.an@gmail.com)

Abstract. In this paper we investigated the thermal conditions of the rock-ice mantle and internal ocean existence in the models of partially differentiated satellites Callisto and Titan. It has been shown that the models of the satellites with rock-ice mantle and internal ocean are realized in the range of heat flux values (F) of $3.3 < F < 14.8$ mW/m² for Titan and of $2.6 < F < 4.2$ mW/m² for Callisto. An additional restriction to Titan's heat flux values could be the density inversion in the outer *Ih*-ice crust observed during the model assessments. Such inversion leads to the reduction of permissible range of Titan's heat fluxes to values of $3.3 < F < 7.1$ mW/m².

Keywords: Titan, Callisto, heat flux, internal structure

Ледяные спутники Титан и Каллисто принадлежат к разным планетарным системам, однако имеют целый ряд общих черт. Спутники занимают сравнительно удаленное (низкотемпературное) положение относительно своих центральных планет, имеют схожие физические характеристики (размеры, массу, плотность), содержат примерно равное количество воды и каменного материала схожего состава, характеризуются близкими значениями моментов инерции и, вероятно, имеют однотипное внутреннее строение.

В числе возможных вариантов внутреннего строения Каллисто и Титана рассматривается модель частичной дифференциации вещества [Kuskov, Kronrod, 2005; Дунаева и др., 2016], согласно которой в спутниках выделяется центральное железосиликатное ядро, промежуточная каменно-ледяная мантия и внешняя водно-ледяная оболочка (ВЛО), содержащая жидкий водный слой (внутренний океан).

Существенным ограничением на использование подобной модели является величина теплового потока спутника (F), которая определяет устойчивость его каменно-ледяной мантии (твердое состояние H₂O-фаз), возможность существования и глубину внутреннего океана, а также мощность внешней ледяной коры. Поскольку известные из литературных данных величины предполагаемых тепловых потоков Каллисто и Титана являются в основном оценочными, в настоящей работе исследовался весь диапазон значений F , на котором выполняются термические условия существования в спутниках каменно-ледяной мантии и внутреннего океана. Таким образом, ставилась задача определить интервал допустимых значений тепловых потоков, при которых обеспечивается одновременное соблюдение двух условий – условия

незамерзания жидкой воды в пределах водно-ледяной оболочки спутников и условия устойчивости кристаллических водных льдов в составе каменно-ледяной мантии.

Построение моделей внутреннего строения Каллисто и Титана проводилось для моментов инерции спутников $I/MR^2 = 0.3549$ [Anderson et al., 2001] и $I/MR^2 = 0.3414$ [Jess et al., 2010], соответственно. Плотность водных льдов и жидкой воды в составе ВЛО и каменно-ледяной мантии определялась по уравнениям состояния индивидуальных фаз H₂O. Изменение плотности каменной компоненты в мантии и внутреннем ядре спутников оценивалось по уравнению состояния силикатного вещества [Castillo-Rogez, Lunine, 2010]. Значения тепловых потоков Каллисто и Титана рассчитывались с использованием стационарного уравнения теплопроводности для внешней кондуктивной *Ih*-коры спутников [Kuskov, Kronrod, 2005].

Термические ограничения на модели частично дифференцированного Титана

Результаты проведенных расчетов показывают, что в рамках рассматриваемой модели и ее ограничений тепловой поток Титана находится в интервале значений $3.3 < F < 14.8$ мВт/м². Более высокие тепловые потоки приводят к плавлению мантийных льдов, более низкие – к замерзанию внутреннего океана. Это означает, что в моделях частично дифференцированного Титана предельно допустимые размеры внешней ледяной коры составляют от 40 до 160 км, а мощность внутреннего океана не превышает 420 км (Рис. 1а).

В то же время выполненные расчеты показали, что при высоких значениях F в пределах внешней ледяной *Ih*-коры Титана возникает небольшая инверсия плотности, приводящая к отрицательному градиенту плотности льдов по глубине ($dp/dh < 0$). При этом вероятность возникновения такой

инверсии тем больше, чем тоньше l -кора спутника и чем больше мощность его внутреннего океана. Существование отрицательных градиентов плотности может стать причиной нарушения устойчивости ледяной коры при наложении некоторых внешних факторов (например, при воздействии на спутник приливных эффектов и связанных с этим возмущений ледяной оболочки). Критерии устойчивости такой системы требуют дальнейшего изучения, но на данном этапе работы принимается, что инверсия плотности свидетельствует о нефизических значениях тепловых потоков Титана. Это позволяет сформулировать дополнительное ограничение на интервал допустимых значений F в спутнике, а именно: условие отсутствия инверсии плотности льдов по глубине. Учет данного ограничения приводит к тепловым потокам Титана, не превышающим 7.13 мВт/м^2 , что хорошо согласуется с оценками $F = 5\text{--}7 \text{ мВт/м}^2$, полученными в работах [Lorenz, 2002; Mitri, 2008]. Таким образом, можно заключить, что вероятная мощность ледяной коры Титана в настоящее время составляет от 80 до 110 км, а глубина внутреннего океана равна 200–320 км (серая штриховка на Рис. 1а).

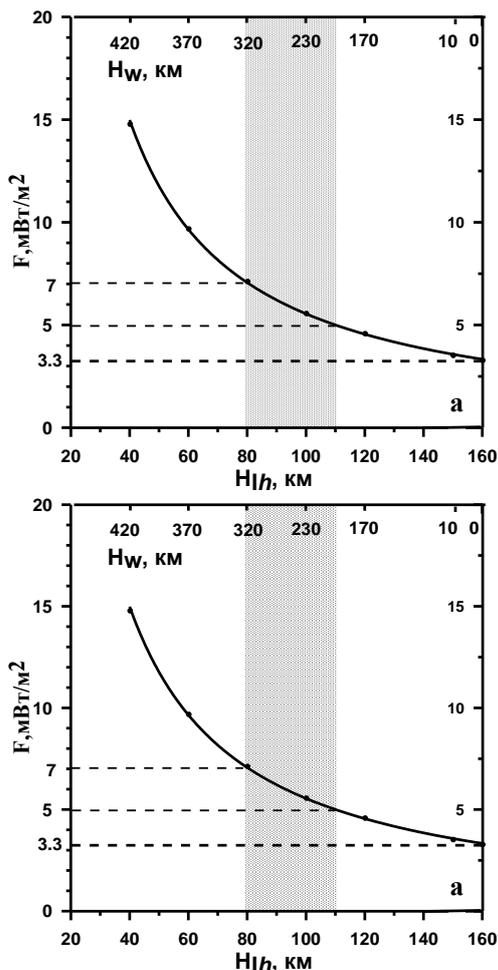


Рис. 1. Мощность ледяной коры (H_l) и мощность внутреннего океана (H_w) Титана (а) и Каллисто (б) в интервале допустимых значений тепловых потоков спутников (F).

Термические ограничения на модели Каллисто

Для частично дифференцированного Каллисто возможность существования внутреннего океана и каменно-ледяной мантии реализуется в довольно узком диапазоне тепловых потоков – от 2.6 мВт/м^2 до 4.2 мВт/м^2 . При таких тепловых потоках внешняя l -кора спутника оказывается достаточно мощной (не менее 110 км), а глубина внутреннего океана не превышает 230 км (Рис. 1б). Показано, что в полученном интервале допустимых значений F и при соответствующих ему параметрах ВЛО инверсия плотности в ледяной коре спутника не возникает. Современные оценки тепловых потоков Каллисто дают примерные величины $F = 3.3\text{--}3.7 \text{ мВт/м}^2$ [Кронрод, Кусков, 2003], что соответствует мощности внешней ледяной коры 125–135 км, при глубине внутреннего океана 185–195 км (серая штриховка на Рис. 1б).

Основные выводы

В рамках модели частичной дифференциации вещества Каллисто и Титана тепловой поток спутников изменяется в пределах $2.6 < F < 4.2 \text{ мВт/м}^2$ и $3.3 < F < 14.8 \text{ мВт/м}^2$ соответственно.

При наложении дополнительного условия отсутствия инверсии плотности льдов по глубине максимальное значение теплового потока Титана может быть снижено до значений 7.13 мВт/м^2 .

В зависимости от величины теплового потока допустимая мощность внешней ледяной l -коры Титана соответствует значениям $160 > H_{l\rho} > 40 \text{ км}$, мощность l -коры Каллисто – $170 > H_{l\rho} > 110 \text{ км}$.

При современных оценках тепловых потоков Титана и Каллисто $5\text{--}7 \text{ мВт/м}^2$ и $3.3\text{--}3.7 \text{ мВт/м}^2$ внешняя ледяная кора спутников составляет 80–110 км и 125–136 км, а мощность внутренних океанов достигает 200–320 км и 185–195 км соответственно.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 15-05-02572.

Литература

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. // Геохимия, 2016, № 1, 1–23.
 Anderson J.D., et al. // Icarus, 2001, 153, 157–161.
 Castillo-Rogez J.C., Lunine J.I. // Geophys. Res. Lett., 2010, 37, L20205.
 Iess L. et al. // Science, 2010, 327, 1367–1369.
 Kuskov O.L., Kronrod V.A. // Solar System Research, 2005, 39(4), 283–301.
 Lorenz R.D. // Icarus, 2002, 156(1), 176–183.
 Mitri G., Showman A. // Icarus, 2008, 193, 387–396.

УДК 550.4

ФОРМИРОВАНИЕ H₂O В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРИ 4 ГПа И 1550°C: ОБРАЗОВАНИЕ ВОДЫ В РАННИХ МАГМАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ.Кадик А.А.¹, Колташев В.В.², Крюкова Е.Б.^{1,2}, Цехоня Т.И.¹, Плотниченко В.Г.²¹ГЕОХИ РАН, ²ИЦВО РАН, Москва (tsekhonya@geokhi.ru)**FORMATION OF H₂O IN Fe-BEARING SILICATE MELTS REDUCED AT 4 GPa AND 1550°C: WATER FORMATION IN THE EARLY EARTH'S MANTLE MAGMAS.**Kadik A.A.¹, Koltashev V.V.², Kryukova E.B.^{1,2}, Tsekhonya T.I.¹, Plotnichenko V.G.²¹V.I. Vernadsky Institute RAS, ²FORC RAS, Moscow (tsekhonya@geokhi.ru)

Abstract. Experimental studies of solubility of HCNO volatiles in silicate melts equilibrated with Fe alloy at high pressures have revealed a striking stability of OH⁻ groups and molecular water in the melts, despite the fO_2 values are by 2 - 4 orders of magnitude below $fO_2(IW)$. In this article the possibility of water formation is considered at FeO reduction from magmatic fluids under the influence of hydrogen.

Keywords: Experiment, Early Earth's mantle, Fe alloy's segregation, Oxygen fugacity, Hydrogen, H₂O

Изучение растворимости HCNO летучих в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой Fe, при высоких давлениях и летучести кислорода (fO_2), характерной для ранней мантии Земли, выявляет удивительную устойчивость существования OH⁻ групп и молекулярной воды, H₂O, (e.g., Mysen et al., 2009, 2011; Mysen, 2012; Kadik et al., 2013; 2014; 2015), несмотря на чрезвычайно низкие значения fO_2 (на 2-4 порядка ниже IW). В этой статье мы рассмотрим возможность объяснить это свойство, опираясь на результаты экспериментов в системе FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ в присутствии нитрида кремния (Si₃N₄) и графита как источников азота и углерода, соответственно, при 4 ГПа, 1550 °C и значениях $fO_2 < fO_2(IW)$.

Эксперименты были выполнены на установке типа наковальня с лункой при 4 ГПа и 1550 °C. Фугитивность кислорода в экспериментальном образце контролировалась по окислительно-восстановительной реакции между водородом, буферизуемым извне, и компонентами Fe-содержащего расплава, который восстанавливается с выделением кислорода и металлической фазы Fe (Kadik et al., 2004; 2013):



Исходный нитрид кремния нестабилен в условиях эксперимента и полностью расходуется в соответствии с реакцией окисления



с последующим участием азота в реакциях с компонентами силикатного расплава и водородом.

Для определения механизмов растворения летучих компонентов в расплавах при высоких температурах и

давлениях полученные после заделки продуктов эксперимента стекла были изучены методами ИК и КР спектроскопий.

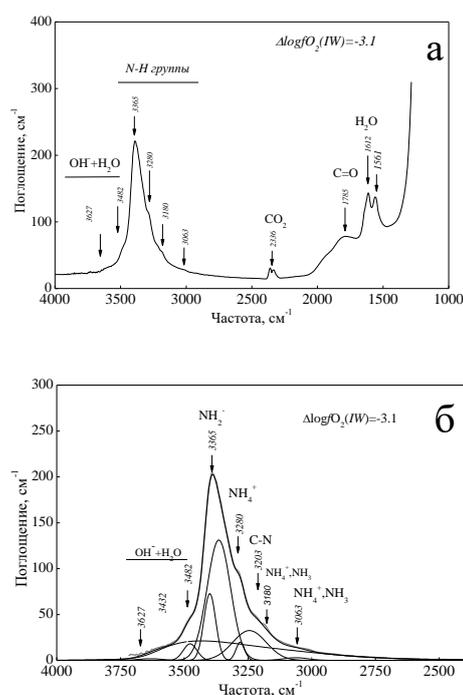


Рис.1. ИК спектры стекол после эксперимента при $\Delta fO_2(IW) = -3.1$.

На ИК спектрах (Рис.1) отмечены полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями гидроксильных групп OH⁻ и молекул H₂O, слабая полоса поглощения вблизи 4130 см⁻¹ принадлежит молекулярному H₂, растворенному в стекле. На Рис.1б показано разложение исходного спектра в области 4000-2500 см⁻¹ на гауссовы компоненты с учетом положения и полуширины компонент в спектре.

КР спектры также подтверждают присутствие в стеклах окисленных форм

водорода OH^- и H_2O , а также молекулярного H_2 при $\Delta f\text{O}_2(IW) = -3.1$ (Рис.2).

Содержания воды ($\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$) в стеклах определяли по значению коэффициента поглощения в полосах 3548 см^{-1} и 1632 см^{-1} (Кадик и др., 2015), соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп OH^- и деформационным (изгибным) колебаниям молекулы H_2O . Полученные значения общего содержания ($\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$), конвертированные в H_2O , составляют 2.93, 1.98, 1.65 и 0.41 мас. % при значениях $\Delta \log f\text{O}_2(IW) = -1.5; -1.9; -2.4$ и -3.1 , соответственно.

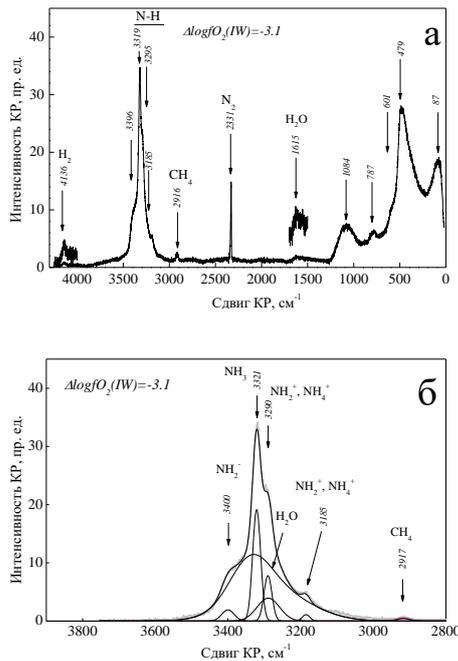


Рис. 2. КР спектры стекол после эксперимента при $\Delta f\text{O}_2(IW) = -3.1$.

Зная количество восстановленного Fe, мы рассчитали баланс кислорода в продуктах закалки экспериментов (Рис.3.)

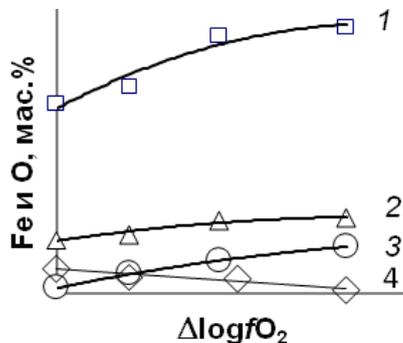


Рис. 3. Баланс кислорода и количество восстановленного Fe в продуктах эксперимента.

На Рис.3 показаны образовавшиеся при восстановлении силикатного расплава количества: 1 – металлической фазы Fe, 2 - кислорода, согласно реакции (1);

израсходованное количество кислорода: 3 - на окисление Si_3N_4 с формированием SiO_2 , согласно реакции (2); 4 - на формирование H_2O в расплаве. Также предполагается, что часть кислорода растворилась в массе сплава Fe при восстановлении (Ricolleau et al., 2011).

Таким образом, высокие содержания H_2O в экспериментах связаны с особенностями окислительно-восстановительных реакций.

Вопрос о содержании воды в ранней мантии и в магматическом океане и ее источниках остается малопонятным и дискуссионным (e.g., Abe et al., 2000; Morbidelli et al., 2000; Muralidharan et al., 2008; Machida et al., 2010; Marty, 2012). Как предполагается, ими могут быть материалы аккреции Земли, обогащенные летучими компонентами, постааккреционный поток воды на Землю с кометами и метеоритами, продукты взаимодействия первичного H_2 с расплавами магматического океана. Гипотеза образования Земли и Луны из крупномасштабного газо-пылевого сгущения (Galimov, 2011) предполагает образование больших масс воды при восстановлении FeO первичным водородом с последующим их газодинамическим удалением из областей сгущения. Возможно, часть H_2O , образованной в этом процессе, могла сохраниться и в раннем веществе Земли.

Проведенные эксперименты позволяют рассматривать магматическую среду ранней мантии Земли благоприятной для образования и сохранения в ней H_2O . Эксперименты по изучению равновесий сплавов железа с силикатными расплавами позволяют предполагать в качестве одного из возможных механизмов формирования воды реакцию восстановления FeO магматических жидкостей под воздействием водорода.

Работа частично поддержана Программой Президиума РАН 22П и грантом РФФИ 14-05-00326.

Литература

Abe et al., 2000 In Origin of the Earth and Moon (eds. R.M. Canup and K. Righter), Univ. Ariz Prs., 413-4335.
Galimov E.M., 2011 *Geoch.Int.* **49** (6), 537–554.
Kadik et al., 2004; *J. Petr.* **45** (7), 1297–1310.
Kadik et al., 2013; *Phys.Earth Planet.Int.* **214**, 14–24.
Kadik et al., 2014 *Geoch.Int.* **52** (9), 707–725.
Kadik et al., 2015, *Geoch.Int.* **53** (11), 867–887.
Machida et al., 2010 *Astr.J.* **716**, 1252-1262.
Mysen B.O. (2012) *Lithos* **148**, 228–246.
Marty, 2012, *EPSL* **313–314**, 56–66.
Morbidelli et al., 2000; *MPS*, **35**, 1309-1320.
Muralidharan et al., 2008; *Icarus*, **198**, 400-407
Mysen et al., 2009, *GCA* **73**, 1696–1710.
Mysen et al., 2011; *GCA* **75**, 6183–6199.
Mysen, 2012; *Lithos* **148**, 228–246.
Ricolleau et al., 2011 *EPSL* **310**, 409–421.

УДК 550.4

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ И ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ N-C-H-O ЛЕТУЧИХ В Fe-БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 1.5 ГПа, 1400°C (по данным ИК и КР спектроскопии).Кадик А.А.¹, Куровская Н.А.¹, Колташев В.В.², Крюкова Е.Б.^{1,2}¹ГЕОХИ РАН, ²НЦВО РАН, Москва (Kurum46@mail.ru, kvv@fo.gpi.ru)**WATER SOLUBILITY AND SPECIES OF N-C-H-O VOLATILES IN Fe-BASALTIC MELTS AT 1.5 GPa, 1400°C (on IR and Raman spectroscopies data).**Kadik A.A.¹, Kurovskaya N.A.¹, Koltashev V.V.², Kryukova E.B.^{1,2}¹V.I. GEOKHI RAS, Moscow, ²FORCRAS, Moscow (Kurum46@mail.ru, kvv@fo.gpi.ru)

Abstract. IR and Raman spectroscopies were used to study in detail the N-C-H-O species in basaltic melts equilibrated with liquid Fe alloy and graphite at 1.5 GPa, 1400°C and oxygen fugacity values below IW buffer ($\Delta\log f_{O_2}(IW) = -1.7 \div -1.9$). It is shown that N-C-H-O species are dissolved in basaltic melts with formation of NH_3 , H_2O , CH_4 , N_2 , H_2 molecules, OH⁻ hydroxyl groups and NH_2^- , NH_2^+ complexes, NH_4^+ ions. Measured IR and Raman spectra were decomposed into separate Gaussian components in the range of 2800-3800 cm^{-1} . The species behavior in the melts was characterized by the corresponding band intensities depending on oxygen fugacity ($\Delta\log f_{O_2}(IW)$).

Keywords: solubility of N-C-H-O volatiles, ferrobasaltic melts, IR and Raman spectroscopies, high pressure and temperature, low oxygen fugacity

Методами ИК и КР спектроскопии проведено детальное исследование стекол – продуктов закалки расплавов, полученных в экспериментах по изучению растворимости азота в Fe-базальтовых расплавах, равновесных с жидким Fe-C-N сплавом при 1.5 ГПа, 1400°C, $\Delta\log f_{O_2}(IW) = -1.7 \div -1.9$ [Кадик и др., 2015]. КР и ИК спектры стекол в области частот 1500–4000 cm^{-1} (Рис. 1) свидетельствуют

о формировании в базальтовых расплавах в $t-P-f_{O_2}$ области устойчивости металлической фазы железа 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-N, C=O и молекулы CO_2 .

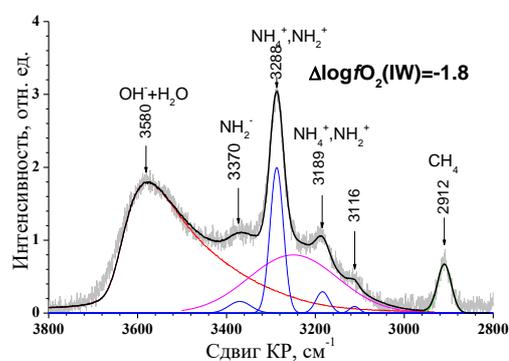
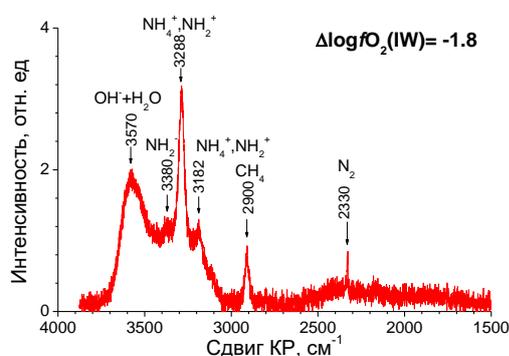
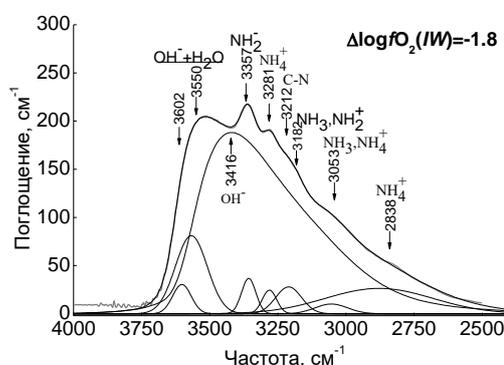
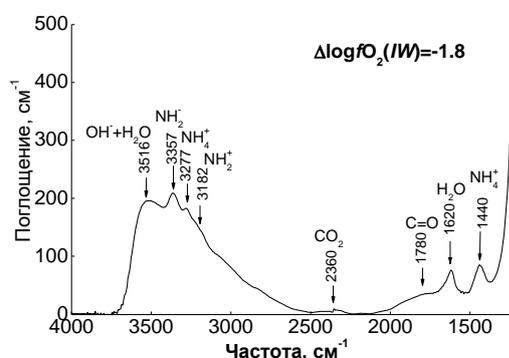


Рис. 1. ИК и КР спектры стекол в области 4000–1500 cm^{-1} ($\Delta\log f_{O_2}(IW) = -1.8$).

Рис. 2. ИК и КР спектры стекол в области 3800–2800 cm^{-1} с разложением на составные полосы ($\Delta\log f_{O_2}(IW) = -1.8$).

Для оценки количественных соотношений N–C–H–O молекул и комплексов в базальтовых расплавах измеренные спектры были разложены на гауссовы компоненты (колебательные полосы спектра) в диапазоне 2800–3800 cm^{-1} (Рис. 2).

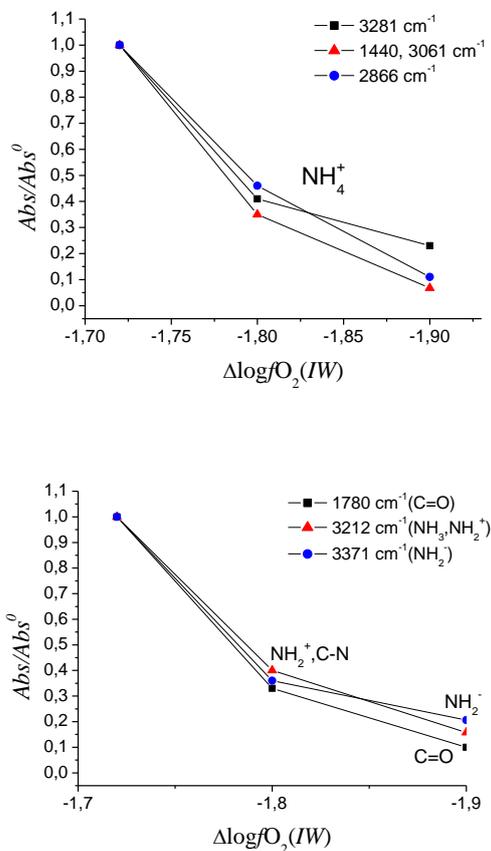


Рис. 3. Соотношение N-C-H-O молекул и комплексов в Fe-базальтовых расплавах при 1400°C и 1.5 ГПа в зависимости от fO_2 по данным ИК спектроскопии.

Для колебательных полос отдельных молекул и комплексов ИК спектров рассчитаны

коэффициенты поглощения Abs/Abs_0 , нормированные относительно Abs_0 при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.7$, что позволяет количественно оценить изменение содержания рассматриваемого комплекса в расплаве в зависимости от летучести кислорода.

На Рис. 3 приведен пример такого исследования для NH_4^+, NH_2^-, NH_2^+ , комплексов со связью C-N. Содержание этих комплексов в изучаемом расплаве падают с понижением fO_2 ($\Delta \log fO_2(IW)$).

Общее содержание воды ($OH^- + H_2O$) в стеклах составляет 3.89–1.19 мас.% при $\Delta \log fO_2(IW) = -1.7 \div -1.9$ соответственно. Высокие содержания воды даже при самом низком значении fO_2 в проведенных экспериментах являются результатом особенностей состава исследуемых расплавов и протекающих в них окислительно-восстановительных реакций. А именно, они определяются восстановлением FeO железосодержащих расплавов с выделением кислорода, который участвует в формировании, в том числе, окисленных форм водорода. Высокие содержания воды свидетельствуют также о том, что OH^- и H_2O могут быть устойчивыми в силикатных расплавах при определенных значениях fO_2 , ниже $fO_2(IW)$.

Работа поддержана Программой ОНЗ РАН №8

Литература

Кадик А.А. и др. Растворимость N-H-C-O летучих в ферробазальтовых расплавах, равновесных с жидкими Fe-C сплавами при 1.5 ГПа и 1400°C. Труды ВЕСЕМПГ. Москва. 2015. С. 265-269.

УДК 523

СОГЛАСОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ЛУННОЙ КОРЫ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УРАНА В КОРЕ И МАНТИИ.

Кронрод В.А., Кусков О.Л.

ГЕОХИ РАН, Москва (va_kronrod@mail.ru)

AGREEMENT BETWEEN LUNAR CRUSTAL POROSITY, THERMAL CONDUCTIVITY AND URANIUM CONCENTRATION IN THE CRUST AND MANTLE.

Kronrod V.A., Kuskov O.L.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (va_kronrod@mail.ru)

Abstract. The problem of agreement between thermal conductivity coefficient and porosity of the lunar crust and heat source intensities in crust and mantle is discussed. Heat flows and temperature at the depth of lower boundary of the crust satisfy constraints from seismic data. Input parameters of the model are uranium concentrations in crust and mantle, relation between heat conductivity coefficient and porosity, crustal thickness. Constraints on distribution of porosity and heat conductivity coefficients in the crust were obtained. If lunar crust thickness is 34-44 km bulk uranium concentration of the moon is 15.5-23 ppb and uranium concentration of the crust is 40-200 ppb.

Keywords: Moon, crust, thermal conductivity, porosity, numerical simulation, uranium concentrations

Теплофизическая модель.

Теплоперенос в коре описывается одномерным стационарным уравнением теплопроводности. На верхней границе задаются температура $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и тепловой поток J_0 . Поток J_0 определяется по средней концентрации урана (U_{bulk}) в Луне, которая пересчитывается в тепловыделение в единице объема (Q_{bulk}) в предположении стандартных отношений Th/U и K/U. Мощность источников q_{cr} и коэффициент теплопроводности k как функции от глубины H также являются параметрами модели. Суммарная средняя мощность источников в коре (Q_{cr}) или средняя концентрация урана в коре задается в интервале $U_{\text{cr}}=40\text{-}240$ ppb. Кроме граничных условий, температура и ее производная по глубине должны удовлетворять ограничениям, полученным в результате расчетов вероятных профилей температуры в верхней мантии Луны (Кронрод и др., 2014; Kuskov et al., 2014). Средний градиент температуры в верхней мантии в этих работах оценивается $(dT/dH)_{\text{upper}} \approx 1.17$ град/км.

Предполагая постоянство температурного градиента в мантии на глубинах 30-150 км, для коры мощностью больше 30 км можно оценить температуру на границе с мантией $T_{\text{crust-mantle}} \approx 300^\circ - 600^\circ\text{C}$.

Пористость. Лунная кора на глубинах от 2 до 10 км, возможно десятков километров, сформировалась в результате падения многочисленных тел на поверхность, ее разрушения и фрагментации. Образовался пористый слой хаотически перемешанных осколков породы (мегареголит). Пористая среда коры может быть представлена как гомогенный двухфазный материал (порода) с коэффициентом теплопроводности k и локальной средней плотностью породы. Распределение пористости в общепринятых

моделях для земных осадочных пород описывается простой экспоненциальной функцией, зависящей от механических свойств породы, давления закрытия пор p_c . Применяя аналогичный подход для лунной коры, мы подобрали коэффициенты в экспоненциальной модели на основании оценок распределения пористости по гравитационным данным (Besserer et al., 2014), Рис. 1.

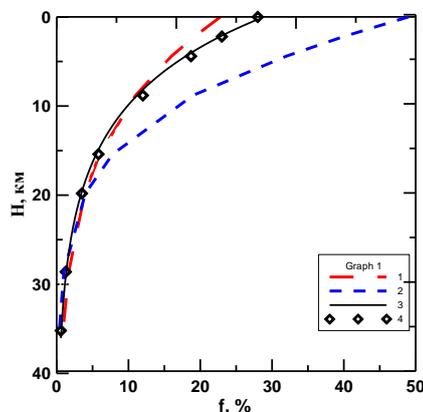


Рис. 1. Зависимость пористости (f) от глубины (H) в лунной коре. (1) - $p_c=300$ МПа; $f(0)=23\%$; (2) - $p_c=200$ МПа; $f(0)=49\%$; (3) - $p_c=250$ МПа, $f(0)=28\%$; (4) - модель наилучшего приближения по гравитационным данным (Besserer et al., 2014).

Теплопроводность. Для расчета профилей температуры необходимо знать зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от глубины. Лабораторные эксперименты с образцами лунных пород показывают, что пористость является важнейшим фактором, контролирующим термическую теплопроводность лунной коры. Нами были рассмотрены три метода расчета k , Рис. 2. Наилучшие результаты были получены для модели с аппроксимацией экспериментальных данных, см. Рис. 2.

Тепловыделение в коре. Тепловыделение в единице объема коры зависит от пористости и концентрации радиогенных источников в породе. В принятой нами модели предполагается экспоненциальное распределение массовой мощности $q_m(z)$ источников по глубине с параметром H_e - глубиной, на которой мощность источников уменьшается в e раз, Рис.3.

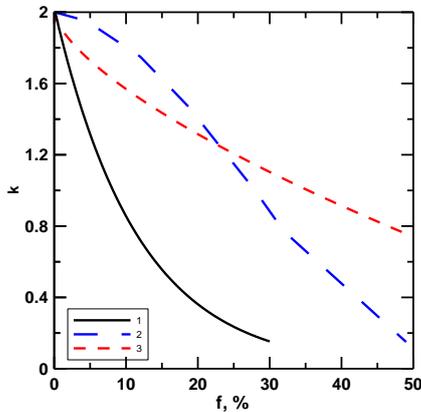


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности (k) от пористости (f). (1) - аппроксимация экспериментальных данных, приведенных в (KeihmandLangseth, 1977), (2) - модель (Shoshanyetall., 2002); (3) - геометрическая модель (Smoluchowski, 1981).

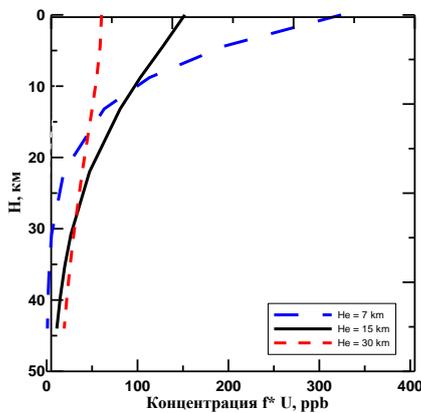


Рис. 3. Зависимость концентрации урана U^*f от глубины H в лунной коре при различных значениях параметра H_e . $Q_{cr} = 60$ ppb, $Q_{bulk} = 17$ ppb.

Ограничения на физические свойства коры. Серии расчетов температурного поля коры показали, что наиболее жестким ограничением на модель является условие $T_{crust-mantle} \geq 300C^\circ$, которое может быть выполнено только в случае очень малых величин k в верхних слоях коры, Рис.2. Требование малых величин k приводит к жестким ограничениям на пористость. В свою очередь, распределения пористости по глубине должны удовлетворять оценкам по гравитационным данным, см. Рис. 1. Определенное влияние на профиль температуры оказывает распределение тепловых источников в мантии, зависящее от

пористости и параметра H_e . Чтобы удовлетворить всем ограничениям были проведены численные эксперименты, в результате которых найдено, что модели коры с пористостью на поверхности $f \geq 28\%$, зависимостью $k(f)$, полученной аппроксимацией экспериментальных данных, функцией $f(H)$, согласованной с гравитационными данными, $H_e \approx 30$ км, давлении закрытия пор $P_c \approx 250$ мпа удовлетворяют всем поставленным ограничениям.

Концентрация урана в коре и мантии. Найденные параметры модели позволили получить область допустимых значений для валовой концентрации U_{bulk} и средней концентрации в коре U_{cr}

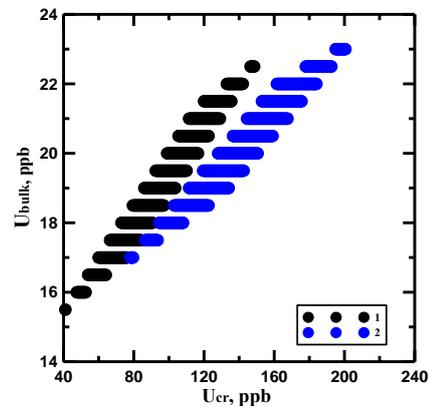


Рис. 4. Область существования решений для валовой концентрации U_{bulk} и средней концентрации в коре U_{cr} . (1) - $H_{cr} = 44$ км; (2) - $H_{cr} = 34$ км

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-05-02572, 15-05-01161).

Литература

- Кронрод В.А. et al., 2014. Ограничения на тепловой режим и содержание урана в Луне по сейсмическим данным. Докл. Акад. Наук. 2014. Т. 455. № 6. С. 698-702.
- Besserer J.F. et al., 2014. GRAIL gravity constraints on the vertical and lateral density structure of the lunar crust. Geophys. Res. Lett., 41, doi:10.1002/2014GL060240.
- Keihm S.J., Langseth M.G. 1977. Lunar thermal regime to 300 km. Proc. Lunar Sci. Conf. 8th p. 499—514.
- Kuskov O.L. et al., 2014. Thermo-chemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors (2014), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2014.07.011
- Shoshany Y.D. et al., 2002. Monte Carlo modeling of the thermal conductivity of porous cometary ice. Icarus, 157(1), p. 219-227.
- Smoluchowski, R. 1981. Amorphous ice and the behavior of cometary nuclei, Astrophys. J., 244, L31-L34.

УДК 523

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ЛУНЫ ИНВЕРСИЕЙ ГРАВИТАЦИОННЫХ, СЕЙСМИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ.Кронрод Е.В.¹, Кусков О.Л.¹, Matsumoto К.², Yamada R.²¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²NAOJ, Мизусава, Япония (e.kronrod@gmail.com)**COMPUTATIONAL MODELING OF THE INTERNAL STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE MOON WITH INVERSION OF GRAVITATIONAL, SEISMIC AND GEOCHEMICAL DATA.**Kronrod E.V.¹, Kuskov O.L.¹, Matsumoto K.², Yamada R.²¹V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ² NAOJ, Mizusawa, Japan (e.kronrod@gmail.com)

Abstract. An approach to calculate internal structure and composition (formantlelayers) of the Moon with geochemical, geophysical and selenodetical data inversion was developed. 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. Models with different input parameters were calculated. Probable seismic velocities distributions, basic oxides concentrations in the mantle and temperature, crustal and LVZ thickness were obtained.

Keywords: Moon, thermodynamics, numerical simulation, internal structure, composition

Задача данного исследования – получить согласованную информацию по геофизическим и геохимическим данным о внутреннем строении Луны.

Цель работы состояла в объединении блока THERMOSEISM (расчет фазовых равновесий и термодинамических свойств) с программой по решению полной обратной задачи определения внутреннего строения Луны на основании гравитационных и сейсмических данных методом MCMC, разработанной в RISEProjectNOAJ (Япония).

Метод исследования

В качестве наблюдаемых параметров модели использовались шесть геодезических параметров: средний радиус (R), масса (M), нормализованный момент инерции (I_s/MR^2) и число Лява k_2 и факторы добротности с периодом месяц и год (Q_m и Q_a) (Williams and Boggs [2015]), а также 302 сейсмических события из 318, выделенных Lognonne et al. [2003].

Для решения обратной задачи по определению внутреннего строения Луны применяется метод инверсии Байеса, а также алгоритм для определения параметров внутреннего строения Луны (мощность слоя t , плотность ρ , модуль сдвига μ , модуль всестороннего сжатия κ , вязкость η) методом Монте-Карло по схеме марковских цепей (метод MCMC). Температура и концентрации основных оксидов рассчитывались в серединах слоев верхней, средней и нижней мантии с помощью подпрограммы, основанной на программном комплексе THERMOSEISM. По ним определялись ρ , μ , κ – входные параметры для инверсии.

По параметрам ρ , μ , κ , η можно рассчитать теоретические значения для массы, момента инерции, числа Лява k_2 , добротности Q_m , Q_a и времена прихода сейсмических волн.

Затем рассчитывается функция правдоподобия $L(m)$, которая определяет расхождение между расчетными и наблюдаемыми величинами (Matsumoto et al., [2015]).

Термодинамический подход

Определение фазового состава мантийного вещества и его физических свойств осуществлялось на основе программного комплекса и базы данных THERMOSEISM в твердофазной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NaTiCFMAS) с неидеальными твердыми растворами [Kuskov, 1995, 1997]. База данных содержит внутренне согласованные термодинамические параметры по энтальпии, энтропии, теплоемкости, параметру Грюнайзена, термическому расширению, модулям сжатия и сдвига минералов, а также параметры смешения твердых растворов (Kuskov, Kronrod, [2001]).

Решение задачи осуществляется с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и уравнений состояния мантийного вещества с учетом фазовых превращений, ангармонизма и эффектов неупругости.

Расчет уравнения состояния (УРС) минералов проведен в квазигармоническом приближении Ми-Грюнайзена-Дебая на основе модели упругого континуума с использованием потенциала Борна-Майера для аппроксимации потенциальной части УРС и дебаевского приближения для тепловой его части.

Модель Луны

Рассматриваются восьмислойные модели внутреннего строения Луны, состоящие из реголита мощностью 1 км, коры, верхней, средней и нижней мантии, слоя пониженной вязкости (LVZ) мощностью 0-500 км, жидкого

внешнего ядра (10–500 км) и твердого внутреннего ядра.

В качестве параметров модели выступают мощность слоя t , плотность ρ , модуль сдвига μ , модуль всестороннего сжатия κ , и вязкость η для каждого слоя. Мощность мегарегиолита фиксирована и составляет 1 км, границы между верхней и средней мантией и между средней и нижней мантией расположены на глубинах 500 км и 900 км соответственно.

В слоях мантии вместо ρ , μ и κ входными параметрами модели являются концентрации основных оксидов Al, Fe и Mg, а также температура T.

Были рассмотрены три варианта для концентраций оксидов в мантии. Задавался широкий диапазон концентраций Fe и Mg. Во всех трех случаях задавались одинаковые возможные диапазоны концентрации оксидов Fe и Mg: Mg задавался в пределах 27-45 вес.% во всех трех зонах мантии, Fe₁ = 9-13 в верхней мантии, Fe₂ = 9-14 в средней мантии и Fe₃=9-15 в нижней мантии. Также задавался одинаковый диапазон по концентрации Al в верхней мантии (Al₁ = 1-3 вес.%). Варианты различались по концентрациям Al в средней (Al₂) и нижней (Al₃) мантии:

- а) Al₂ = 3 – 4.5; Al₃ = 4.5 – 6
- б) Al₂ = 4 – 5.5; Al₃ = 5.5 – 7
- в) Al₂ = 5 - 7; Al₃ = 6.5 – 8.5

В случае (а) концентрации Al близки к земным значениям, в случаях б и в – выше земных.

Результаты

Был рассчитан ряд моделей с различными входными параметрами. Были рассчитаны вероятные распределения сейсмических скоростей, концентраций основных оксидов в мантии, а также диапазоны температур (Рис.1).

Выводы

По предварительным оценкам получены концентрации основных оксидов в 3-х зонах мантии: в верхней мантии MgO 27-28; FeO 12.5-13; Al₂O₃ 1-2.5, в средней мантии MgO 28-38; FeO 10-14; Al₂O₃ 4-7, в нижней мантии MgO 34-44; FeO 9-15; Al₂O₃ 4.5-8.5. Температура верх 600-700°C, средняя 900-1000°C, нижняя 1000-1100°C. Плотность в верхней мантии 3.3-3.35 г/см³, в средней 3.35-3.5 г/см³, в нижней 3.4-3.5 г/см³.

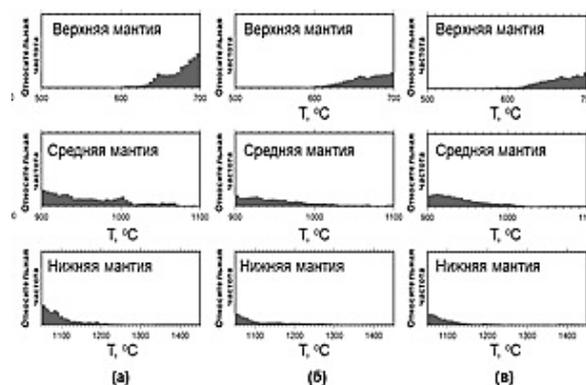


Рис. 1. Вероятное распределение температуры в мантии Луны для распределения основных оксидов в случаях а, б, в

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты, 15-05-02572, 15-05-01161), grant of <制度名> supported by the Research Coordination Committee, National Astronomical Observatory of Japan (NAOJ)

Литература

- Kuskov O.L. 1995. Constitution of the Moon: 3. Composition of middle mantle from seismic data - Phys. Earth Planet. Inter.
- Kuskov O.L. 1997. Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data - Phys. Earth Planet. Inter.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. 2001. Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites - Icarus.
- Lognonné P. et al., 2003. A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon - Earth Planet. Sci. Lett.
- Matsumoto et al., 2015. Internal structure of the Moon inferred from Apollo seismic data and selenodetic data from GRAIL and LLR - Geophysical Research Letters
- Williams, J. G., and D. H. Boggs. 2015. Tides on the Moon: Theory and determination of dissipation - J. Geophys. Res. Planets

УДК 550.42

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА.**Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А.**
ГЕОХИ РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)**APPLICATION OF A THERMOLUMINESCENCE METHOD FOR THE IDENTIFICATION OF THE EXTRATERRESTRIAL SUBSTANCE.****Kuyunko N.S., Skripnik A.Ya., Alexeev V.A.**
V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The possibility of applying the thermoluminescence method for the identification of extraterrestrial substance is shown by means of the comparative analysis of meteoritic samples and samples of the uncertain origin.

Keywords: meteorites, thermoluminescence method, identification of extraterrestrial substance

Идентификация выпавших на Землю объектов космического происхождения в случае наблюдавшихся падений не вызывает трудностей благодаря наличию таких признаков, как кора плавления, характерный рельеф поверхности объекта, в ряде случаев – кратер на месте находки образца. Однако, в большинстве случаев происхождение находки неопределенно и только привлечение дополнительных прецизионных методов исследования может помочь установить природу вещества.

Метеориты в космическом пространстве подвергаются воздействию высокоэнергетических частиц космического излучения, в результате чего в метеоритах накапливаются космогенные нуклиды – как стабильные, так и радиоактивные. Эти нуклиды не образуются или образуются с намного меньшей эффективностью на Земле из-за значительного ослабления интенсивности космического излучения земной атмосферой. Поэтому по соотношению космогенных и естественных радионуклидов можно ответить на вопрос, имеет ли вещество внеземное происхождение [Алексеев, Горин, 2004].

Под действием космического излучения в минеральных компонентах метеоритов также накапливаются следы радиационных нарушений, которые при нагреве вещества обуславливают термолюминесцентное свечение (ТЛ), лежащее в основе ТЛ-метода исследования вещества [Sears, 1988].

В данной работе информация о термолюминесценции находки (интенсивность свечения, характерные особенности кривой высвечивания) в сопоставлении с аналогичными характеристиками метеоритов разных химических классов были использованы с целью установления критериев идентификации вещества внеземного происхождения с привлечением ТЛ-метода. Мы провели сравнительный анализ параметров ТЛ для группы обыкновенных хондритов и серии образцов-находок

неопределённого генезиса, поступивших в ГЕОХИ РАН в 2006-2015 годах.

Для исследования валовые пробы 0.7-1.0 г дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. Магнитную фракцию отделяли ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого образца методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Термолюминесценцию естественную (TL_{nat}) и индуцированную рентгеновским излучением в лабораторных условиях (TL_{ind}) регистрировали на модифицированной установке ГЕОХИ РАН.

Таблица. Значения TL_{nat} и TL_{ind} в метеоритах и находках неопределённого происхождения.

Название (символ)	TL_{nat}	TL_{ind}
Богословка H5 (Bo)	0.85	0.72
Bjurböle L/LL4 (Bj)	6.8	1.3
Chainpur LL3.4 (Ch)	0.037	0.041
Chantonnay L6 (Chn)	0.10	0.033
Tugalin Bulen H6 (Tb)	3.0	3.8
Кварцит (P1)	0.0005	0.0014
Порода (P5)	0.0067	0.014
Сланец (P8)	<0.002	0.0004
Сланец (P14)	0.005	0.011
Порода (P16)	0.0067	0.36
Стекло (P22)	0.0074	0.94
Кварцит (P28)	0.0040	0.015
Порода (P291)	0.048	0.013
Порода (P292)	0.0054	0.033
Порода (P293)	0.0051	0.018
Алевролит (P32)	0.004	0.006
Порода (P39)	0.0037	2.5
Стекло (P60)	0.007	0.021
Порода (P82)	0.043	0.20
Godziecina (Gd)	<0.002	0.0018
Полевой шпат (Shp)	0.16	0.37

Характеристика и данные ТЛ-исследований метеоритов и образцов-

находок, использованных в данной работе, приведены в таблице. TL_{nat} и TL_{ind} определялись по величине площади под пиком кривой высвечивания в интервале температур 50-350 °С в относительных единицах путём нормирования к соответствующим значениям ТЛ для хондрита Dhajala H3.8.

Отметим, что величина TL_{ind} в исследуемых образцах определяется содержанием и изменениями в кристаллической структуре полевого шпата (Ивлиев и др., 2002).

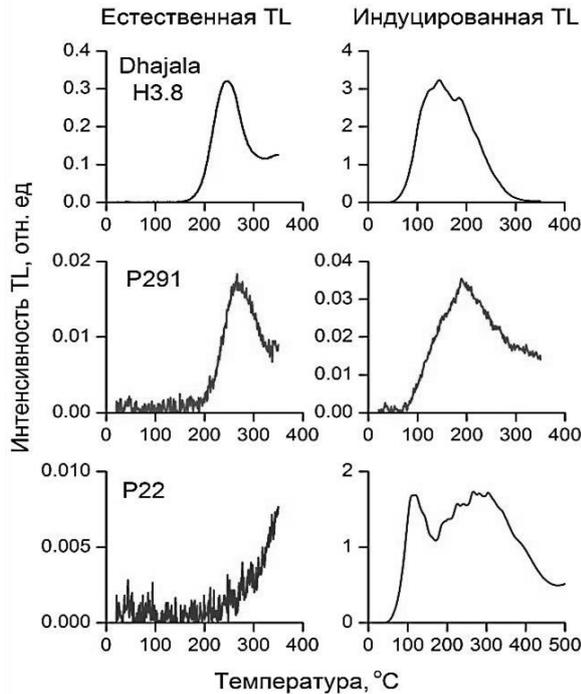


Рис. 1. ТЛ-кривые для хондрита DhajalaH3.8 и образцов P291 и P22.

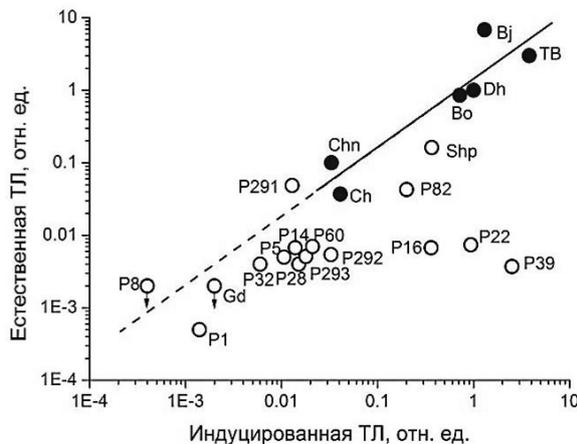


Рис. 2. Соотношение TL_{nat} и TL_{ind} для хондритов и образцов неопределённого генезиса (заполненные и открытые символы соответственно).

Из этих данных следует, что как TL_{nat} , так и TL_{ind} изменяются в интервале двух порядков величины. При этом для большинства образцов неопределённого происхождения характеристики ТЛ-кривых (положение максимума пика, его ширина, форма ТЛ-кривой) существенно отличаются от соответствующих характеристик хондрита Dhajala и других метеоритов. Типичным примером такого различия могут служить показанные на рис. 1 ТЛ-кривые для образца P22. Исключением из 16-ти исследованных образцов неясного происхождения оказался образец P291 (Рис. 1), характеристики ТЛ-кривых для которого близки к таковым для хондритов.

Соотношение TL_{nat} и TL_{ind} для хондритов и образцов неопределённого генезиса приведены на Рис. 2. Видна общая тенденция уменьшения TL_{nat} при уменьшении TL_{ind} . Уравнения линии регрессии имеет вид:

$$\lg(TL_{nat}) = 0.17 + 0.94 \times \lg(TL_{ind}).$$

Видно, что для всех образцов неопределённого происхождения (за исключением P291, требующего отдельного исследования), величина TL_{nat} существенно ниже ожидаемой для измеренных значений TL_{ind} при сопоставлении с данными для обыкновенных хондритов.

Выводы

Результаты работы свидетельствуют о возможности применения метода термолюминесценции при идентификации внеземного вещества наряду с другими методами исследования.

Работа частично поддержана Программой № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В.А., Горин В.Д. 2004. Идентификация космического вещества по соотношению содержаний космогенных и естественных радионуклидов // *Астр. вестник*. Т. 38. № 2. С. 108-112.
- Ивлиев А.И. и др. 2002. Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. III: Кальцит // *Геохимия*. № 8. С. 820-833
- 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.

УДК 552.63

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГНИТНЫХ РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЯХ ИЗ АБЕЕ ЕН4, АДHI КОТ ЕН4, ATLANTA EL6 И ПИЛИСТВЕРЕ EL6 ЭНСТАТИТОВЫХ ХОНДРИТОВ.

Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.

ГЕОХИ РАН, Москва (lavza@mail.ru, ajull@mail.ru)

FRACTIONATION OF SIDEROPHILE ELEMENTS IN MAGNETIC GRAIN-SIZED FRACTIONS FROM ABEE EH4, ADHI KOT EH4, ATLANTA EL6 AND PILLISTFER EL6 OF ENSTATITE CHODRITES.

Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (lavza@mail.ru, ajull@mail.ru)

Abstract. In the present paper the results of elemental abundances in separated grain-sized magnetic fractions from EH and EL groups of enstatite chondrites are reported. From observed features of compositions of magnetic fractions it follows that our siderophile element data accord with this idea that Abee EH4, Adhi Kot EH4, Atlanta EL6, Pillistfer EL6 enstatite chondrites reflect main process – crystallization from impact melts. The origin of such melts is probably to either in situ shock melting or incorporation of impact melt ejecta.

Keywords: magnetic fractions, fractionation of elements, enstatite chondrites

Среди известных планетных веществ энстатитовые хондриты занимают особое место. Они являются сильно восстановленными, с < 1 моль % FeO в их силикатах, отличаются от других хондритов, а также от Земли, Марса и Венеры, которые содержат FeO в диапазоне от 10 до 40 % [Hertogen J. et al., 1983]. Энстатитовые хондриты подразделяются на две основные группы EH и EL, обоснованные высокой и низкой распространенностями Fe, Ni металла: обе группы проявляют метаморфическую последовательность от типа 3 до 6, сходную с таковой в обыкновенных хондритах [Baedecker P.A. и Wasson J.T., 1975; Sears D.W. 1980].

Настоящая работа посвящена изучению и сопоставлению результатов анализов сидерофильных элементов в размерных магнитных фракциях из энстатитовых хондритов EH и EL групп, с целью установления основных закономерностей их распределения и изучения процессов формирования их родительских тел.

Образцы и метод. Для выделения магнитной фракции образцы энстатитовых хондритов растирали вручную в яшмовой ступке под слоем этилового спирта, Fe, Ni-фазу отделяли ручным магнитом и магнитной иглой. Гранулометрический анализ металла проводили при помощи сит. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа.

Результаты и их обсуждение. Анализ данных (Рис.1) по распределению сидерофильных элементов в магнитных фракциях EH4 группы показал, что хондриты

Abee и AdhiKot очень различаются по содержаниям в них этих элементов.

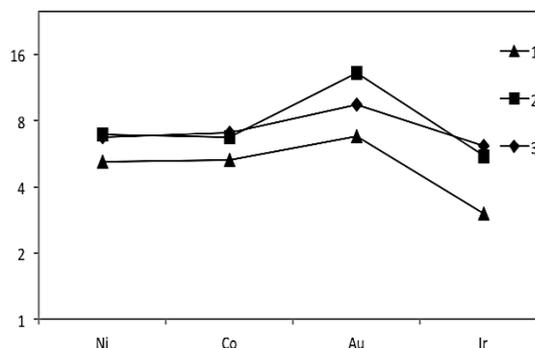


Рис. 1. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в магнитных размерных фракциях 45 <d< 71 мкм из энстатитовых хондритов: 1 -AbeeEH4, 2 - AdhiKotEH4, 3 -(E) - среднее содержание элементов в металле энстатитовых хондритов.

Фракции из хондрита AdhiKot почти в два раза обогащены Ni, CoAu и Ir по сравнению с их содержаниями в Abee. Обращает на себя внимание значительно более высокие содержания Au в хондрите AdhiKot по сравнению с таковыми в Abee. Обеднение Au магнитных фракций в хондрите Abee, вероятно, связано с процессами вторичного нагрева и брекчирования за счет ударного воздействия. Эти особенности являются следствием сложной истории ударного плавления и кристаллизации. На основании особенностей микроэлементного состава магнитных фракций хондритов EH4 группы можно сделать предположение, что такое фракционирование элементов возможно обусловлено разной интенсивностью ударных процессов, протекавших на родительских телах этих метеоритов.

Хондриты EL6 группы также различаются по характеру распределения сидерофильных

элементов в магнитных фракциях. В хондрите Atlanta самые низкие распространенности Co, Au и Ir наблюдаются в мелкозернистой магнитной фракции, а в хондрите Пилиствере они почти соответствуют таковым в E хондритах (Рис. 2).

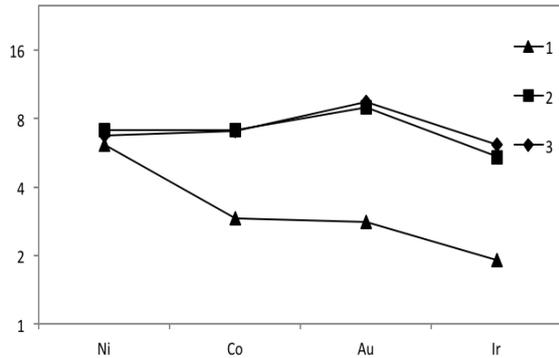


Рис. 2. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в магнитных размерных фракциях $1 < d < 45$ мкм из энстатитовых хондритов: 1 – Atlanta EL6, 2 – Пилиствере EL6, 3 – (E) - среднее содержание в металле энстатитовых хондритов.

Распространенность сидерофильных элементов в магнитных фракциях хондрита Пилиствере EL6 наиболее приближается к распространенностям таковых в металле E хондритов. Такое распределение сидерофильных элементов согласуется с выводами [Rubin A.E. et al., 1997], что этот метеорит испытал слабое ударное воздействие. В магнитных фракциях хондрита Atlanta вариации соотношений $(Ni/Co)_A / (Ni/Co)_{CI} = 0.6 - 2.10$; $(Ni/Au)_A / (Ni/Au)_{CI} = 0.2 - 2.2$; $(Ni/Ir)_A / (Ni/Ir)_{CI} = 1.0 - 7.5$ показывают, что состав этих фракций отличается от таковых в хондрите Пилиствере $(Ni/Co)_P / (Ni/Co)_{CI} = 0.8 - 1.0$; $(Ni/Au)_P / (Ni/Au)_{CI} = 0.6 - 0.8$; $(Ni/Ir)_P / (Ni/Ir)_{CI} = 1.1 - 1.4$

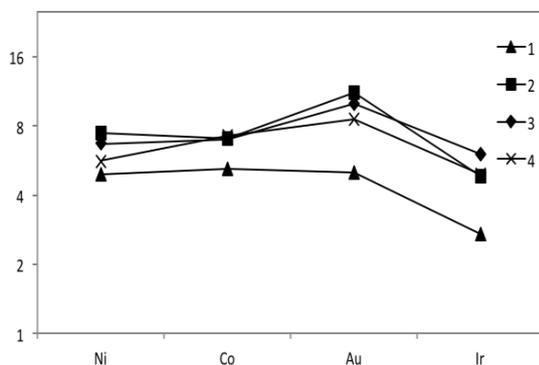


Рис. 3. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в магнитных размерных фракциях $71 < d < 100$ мкм из энстатитовых хондритов: 1- Abee EH4, 2- AdhiKot EH4, 3 – Пилиствере EL6, Atlanta EL6.

В метеоритах Abee, AdhiKot, Atlanta и Пилиствере (Рис.3) во всех магнитных фракциях соотношения Ir к Au меньше космических - $(Ir/Au)_{Abee} / (Ir/Au)_{CI} = 0.4 - 0.5$; $(Ir/Au)_{AdhiKot} / (Ir/Au)_{CI} = 0.4 - 0.5$; $(Ir/Au)_{Atlanta} / (Ir/Au)_{CI} = 0.6 - 0.8$; $(Ir/Au)_{Пилиствере} / (Ir/Au)_{CI} = 0.5 - 0.7$, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в этих фракциях, возможно в результате переплавления металла за счет ударных процессов. Существование в энстатитовых хондритах из EH и EL групп магнитных фракций с различными вариациями элементов согласуется с моделью ударного разрушения первичного родительского тела энстатитовых метеоритов [Okada A. et al., 1988]. Наблюдаемое распределение элементов в хондритах EH и EL групп не противоречит предположению [Rubin A.E., 2008], в котором аккреция небулярных хондритовых компонентов происходит одновременно со сверхскоростным ударным выбросом, или же выбросом, который был смешан с примитивным материалом во время реголитовых процессов.

Заключение. На основании особенностей распределения сидерофильных элементов в размерных магнитных фракциях энстатитовых хондритов Abee, AdhiKot, Atlanta и Пилиствере сделано предположение, что вещество метеоритов подвергалось частичному переплавлению за счет ударных процессов, явившихся также причиной брекчирования. Возможно, что эти особенности распределения элементов были приобретены в результате кристаллизации импактных расплавов.

Литература

- Baedecker P.A. and Wasson J.T. Elemental fractionations among enstatite chondrites. 1975. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 38. P. 735 - 765.
- Hertogen J., Janssens M.-J., Jakahashi H., Morgan J. W., Anders E. (1983). Enstatite chondrites: trace element clues to their origin. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 47, 2241-55.
- Okada A., Keil K., Taylor G. T., Newsom H. (1988) Igneous history of the aubrite parent asteroid: evidence from Norton County enstatite achondrite. // *Meteoritics*, V. 23, 59 - 74.
- Rubin A.E., Scott E.D.R., Keil K. (1997). Shock metamorphism of enstatite chondrites. 1997 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 61, 847-58.
- Rubin A. E. (2008). Geochemical, mineralogical and petrological relationships in enstatite chondrites. (2008). // *Lunar Planet. Sci. Conf.* XXXIX. # 1114.
- Sears D.W. (1980). Formation of E chondrites and aubrites - thermodynamic model. // *Jcarus*, V. 43, 184 - 202.

УДК 550.4

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СИЛИКАТНОГО КАРКАСА НА ДВИЖЕНИЕ И СЕГРЕГАЦИЮ ЖЕЛЕЗОСУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ПРИ ЧАСТИЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ МОДЕЛЬНОГО ПЛАНЕТАРНОГО ВЕЩЕСТВА (Моделирование с помощью высокотемпературной центрифуги).

Лебедев Е.Б.¹, Аверин В.В.², Кононкова Н.Н.¹, Кузьмина Т.Г.¹, Зевакин Е.А.¹

¹ГЕОХИ РАН, ²ИМЕТ РАН, Москва (eb-lebedev@yandex.ru)

THE EFFECT OF DEFORMATION OF THE SILICATE FRAMEWORK FOR THE MOVEMENT AND SEGREGATION OF IRON SULFIDE MELT THROUGH PARTIALLY MOLTEN MODEL PLANETARY SUBSTANCE (Simulation using a high temperature centrifuge).

Lebedev E.B.¹, Averin V.V.², Kononkova N.N.¹, Kuzmina T.G.¹, Zevakin E.A.¹

¹GEKHIRAS, ²IMET RAS, Moscow (eb-lebedev@yandex.ru)

Abstract. To verify the model of the percolation of liquid metallic Fe through a silicate matrix of chondritic composition at low degrees of melting, we have experimentally modeled Fe movement and deposition in the course of high-temperature centrifugation. In our experiments, Fe was segregated in systems with Fe sulfide and silicate melts at partial melting under reduced conditions and the deformation of the silicate framework.

Keywords: origin of the Moon, chondrites, siderophile elements, experiment, high-temperature centrifugation, partial melting, Fe fractionation, deformation, metallic core

В соответствии с возможной моделью [Галимов, 2004] осуществления предполагаемого механизма образования Луны из первичного перидотитового вещества близкого к составу CI-углистых хондритов и влиянию деформационных процессов на сегрегацию металла, проводилось экспериментальное исследование.

Методом высокотемпературного центрифугирования осуществлено моделирование процессов миграции и аккумуляции сульфидных (FeS) и металлических (Fe) фаз под действием силы тяжести и дополнительного груза при частичном плавлении модельного планетарного вещества (оливин-пикритовой и оливин-базальтовой смеси). Опыты проводились на высокотемпературной центрифуге при 1300-1450°C со скоростью вращения 3000-6000 об/мин, т.е. с превышением гравитационного поля Земли в 2000-4000 раз [Лебедев, Галимов, 2012, 2013].

Деформирующие напряжения имитировались путем помещения дополнительного груза в ампулу, поршень непосредственно касался исследуемого образца. В нижней части рабочей камеры имелось ненагруженное пространство, куда могла поступать осаждаемая металлическая фаза (Рис. 1).

Ненагруженное пространство рассматривалось при изучении влияния сдвиговых напряжений на сегрегацию сульфидного железа в системе металл-силикат [Hustoft, Kohlstedt, 2006]. Аналогичная система использована в рабочей зоне измерительной ячейки центрифуги (Рис. 1). Для отделения областей более высокого и более низкого давления использовалась керамическая перегородка.

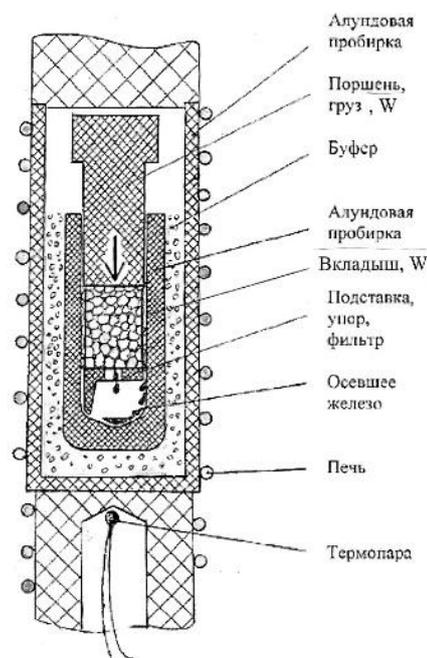


Рис. 1. Измерительная ячейка (рабочая камера) центрифуги.

Груз выполнен из вольфрамового поршня и платинового гири весом 1-3/5 грамм. При частичном плавлении силикатного вещества (10% плавления) и температуре $t = 1450$ °C вязкость матрицы равна $\eta \sim 10^{12}$ пуаз. Давление, которое оказывал поршень небольшое, в зависимости от груза могло составлять 30-150 кг/см². Однако сочетание небольшого давления груза и ненагруженной зоны в нижней части ампулы оказывает существенное влияние на сегрегацию металлической фазы. Металлическая фаза, имея низкую вязкость $\eta \sim 10^2$ пуаз, при вязкости насыщенного железом ферробазальтового расплава $\eta \sim 1$ пуаз,

может перемещаться в ненагруженную зону. Сравнение нагрузок проводилось с данными Рашмера [Rushmer, 1995], в работах которого напряжение, прилагаемое к образцам, и вязкость расплавов значительно выше.

Для исследования этих процессов привлекается совместная геохимическая и геомеханическая модель, основанная на механике компакции расплавов при определенных физико-химических условиях. Цель исследования состоит в изучении процессов миграции расплава металла, его взаимодействия со скелетом в зоне сегрегации с учетом вязких деформаций скелета.

В предыдущих исследованиях было показано [Rushmer, 1995], что проницаемость металла может возрасти, при механическом деформировании системы силикат-металл.

Hustoft J.W., Kohlstedt D.L. [2006] показали, что может наблюдаться движение металла по границам зерен силиката под действием деформации, вызываемой сильными сдвиговыми напряжениями.

Однако особенности механизмов этих процессов нуждаются в дальнейшем экспериментальном изучении. Эксперименты проводились при температуре 1400-1450°C в пробирках из двуокиси циркония, имеющих внутреннюю вольфрамовую обкладку, и присутствии графитовой фазы на дне. Потенциал кислорода оценивается ниже IW буфера. В результате экспериментов наблюдается капельное течение металла и тонкий слой осажденной металлической фазы (Рис. 2.)

Наблюдаемая картина распределения фаз по высоте образца демонстрирует результат гравитационной дифференциации вещества. Под действием силы тяжести и дополнительной механической деформации каркаса металлическая фаза течет в виде капель железа, просачивается по межзерновым каналам и аккумулируется в придонной части образца. В центральной части остается незначительная доля железосульфидной фазы в виде мелких не успевших осесть глобул (капель). Одновременно с этим происходит фильтрация силикатной жидкости в противоположном направлении – в верхнюю часть образца.

Проведены опыты по осаждению железа при различных значениях fO_2 с использованием деформации каркаса и без нее.

В опыте **CS-110** ($lgfO_2 = -15.6$) осаждение железа происходит в восстановительных условиях, без деформации каркаса с помощью дополнительного груза.

Опыт **CS-122** ($lgfO_2 = -11.7$) показывает, что при деформации силикатного каркаса

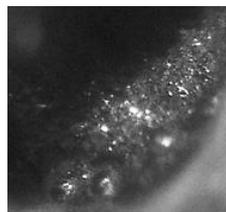
осаждение железа происходит в менее восстановительных условиях.

Сравнение более восстановительных условий без деформации с менее восстановительными условиями, но с использованием деформации каркаса показывает, что осаждение железа в этих условиях может происходить (Рис.2.). Таким образом, деформация оказывает дополнительное положительное влияние на осаждение и осаждение железа.

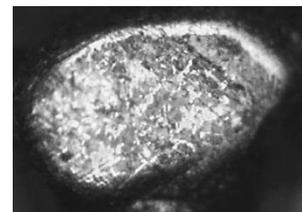
Масштаб подобия для ускорения силы тяжести при моделировании на центрифуге при деформации силикатного каркаса оценивался по выражению;

$$\frac{\alpha}{g} \sim \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot R}{g \cdot 60^2} \sim 10^3$$

Показано, что при механической деформации силикатного каркаса во время центрифугирования в смеси, состоящей из кристаллов оливина, основного силикатного расплава и железосульфидного расплава, происходит создание условий, способствующих осаждению железа (опыт CS-122), и при низкой степени плавления в менее восстановительных условиях, чем без деформации.



CS-122
 $\log fO_2 = -11.7$



CS-110
 $\log fO_2 = -15.56$

Рис. 2. Осадок расплава металла после центрифугирования в образцах CS-122 и CS-110.

Литература

- Галимов Э.М. 2004. *Геохимия*. № 7. С. 691-706.
- Лебедев Е.Б., Галимов Э.М. 2012. *Геохимия*, (8). 715-725.
- Лебедев Е. Б., Галимов Э. М. 2013. В сб. Проблемы зарождения и эволюции биосферы (Допланетная стадия развития Солнечной системы. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем. События и факторы эволюции биосферы). Подред. Э. М. Галимова. М.: КРАСАНД. 183-193.
- Hustoft J.W., Kohlstedt D.L. 2006. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. Electronic Journal of the Earth Sciences. 7.
- Rushmer T. 1995. *J. Geophys. Res.* 100 (B8), 15,681-15,695.

УДК 523

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТАХ CM, CR, CO И CV ГРУПП УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ.

Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (ajull@mail.ru, lavza@mail.ru)

SIDEROPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN MAJOR COMPONENTS OF THE CM, CR, CO AND CV GROUPS CARBONACEOUS CHONDRITES.

Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (ajull@mail.ru, lavza@mail.ru)

Abstract. Analysis of the data on siderophile element contents in matrix, chondrules and metal of CM, CR, CV, and CO carbonaceous chondrites revealed that the most primitive weakly altered by secondary processes are CR chondrites. The similarity of the trend of siderophile element fractionations for both chondrules and matrix of CO3 and CV3 chondrites suggests their formation from a common precursor.

Keywords: carbonaceous chondrites, matrix, chondrules, metal, siderophile elements, fractionation

Углистые хондриты являются наиболее примитивными образцами первичных конденсатов Солнечной системы, частично измененными процессами гидротермального и слабого термального метаморфизма, протекавшего в их родительских телах. Следствием действия этих процессов является перераспределение элементов между отдельными компонентами хондритов и изменение их первичного состава. Для оценки влияния вторичных процессов на химический состав основных компонентов хондритов обобщены имеющиеся данные по содержанию сидерофильных элементов в матрице (тонкозернистой фракции), металле и хондрах углистых хондритов разных химических групп: CM2 [Osborn T., 1971; Lavrukhina et al., 1987], CR2 [Kong P., Palme H., 1999], CO3 [Rubin A., Wasson T., 1988; Лаврухина А.К. и др., 1987; Лаврухина А.К. и др., 1994] и CV3 [Palme H. et al., 2014; Jones R., Schilk A., 2009; Фисенко А.В. и др., 1989] групп. Так как содержание этих элементов в метеоритах зависит от содержания в них металла, то для рассмотрения особенностей состава отдельных компонентов хондритов использованы отношения сидерофильных элементов, различающихся по летучести и по чувствительности к вариациям P - fO_2 условий в окружающей среде. Полученные данные представлены на Рис. 1.

Межэлементное фракционирование в отдельных компонентах углистых хондритов

Матрица. Особенностью состава углистых хондритов является высокое этого компонента, содержащего значительные количества водных силикатов. Его количество изменяется в последовательности (об. %): 99(CI) – 70(CM2) – 40-30(CR2, CV3, CO3) [Brearley A.J., Jones R.H. 1998]. Для все типов углистых хондритов характерно соответствие отношения Ni/Co космическому (рис. 1). Можно также отметить отсутствие в матрице заметного фракционирования между Ir и Au –

элементами сильными сидерофильными свойствами, но разной летучести. В целом, тренды фракционирования сидерофильных элементов в матрице хондритов подобны таковым для валовых проб метеоритов. Однако с возрастанием степени термального метаморфизма хондритов различие в содержании элементов между матрицей и валовым составом метеоритов увеличивается.

Хондры. Для этого компонента хондритов характерно сильное межэлементное фракционирование, обусловленное как летучестью элементов, так и их устойчивостью к гидротермальным процессам. Наиболее фракционированный состав хондр (Рис. 1а) характерен для CM хондритов. Наблюдаемое в этой группе хондритов сильное обеднение хондр Ni и Co относительно Au и Ir свидетельствует о значительном перераспределении этих элементов между хондрами и матрицей в процессе изменений вещества хондритов. Также можно отметить заметное для групп CM, CV и CO обогащение хондр труднолетучим Ir относительно более летучего Au (Рис. 1 а, в, г). Это фракционирование является первичным, протекавшим на стадии образования хондр в протопланетном облаке.

Металл. Разнообразие трендов фракционирования элементов является особенностью состава металла углистых хондритов. Так, для состава металла CR2 хондритов характерно соответствие отношений Ni/Fe и Ni/Co космическому (Рис.1б) и типичное для всех компонентов хондритов этой группы обеднение более летучего Au относительно труднолетучего Ir. Более слабое фракционирование между этими элементами наблюдается в металле CV3 хондритов (Рис.1, в). Только в металле CO3 хондритов наблюдается сильное обеднение Ir относительно других элементов (Рис.1, г). Обеднение металла Ir обусловлено

его вхождением в ультратугоглавкие включения, обогащенные ($>10^4 \times CI$) труднолетучими элементами.

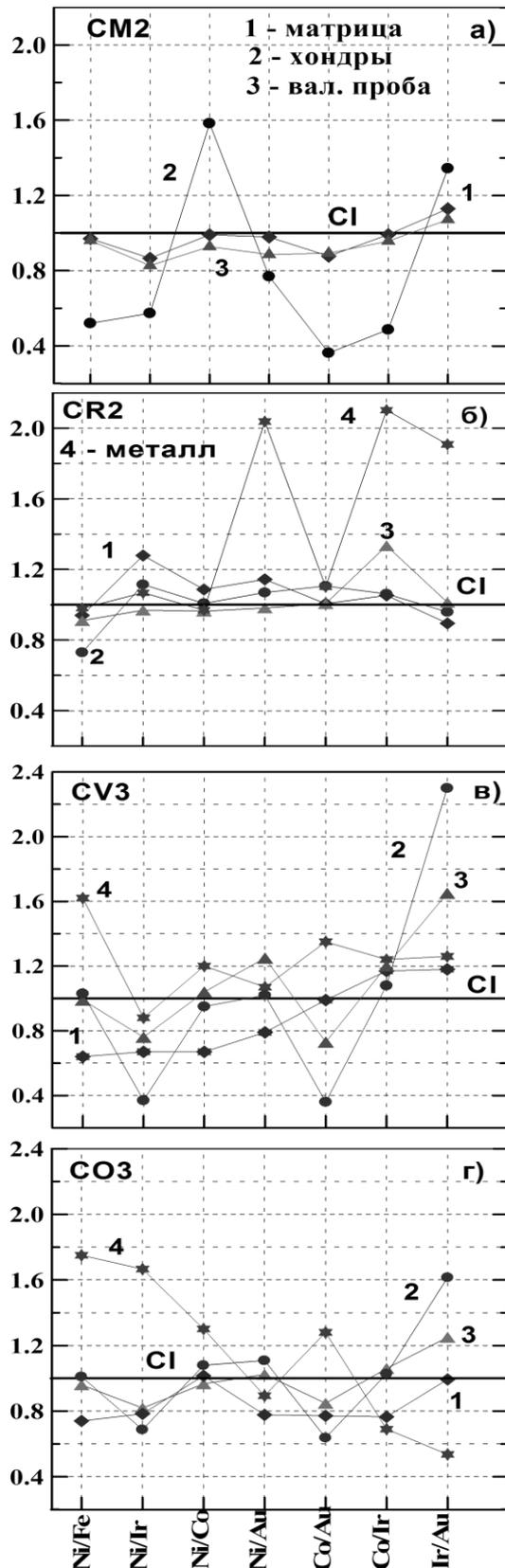


Рис.1. Нормированные к CI –хондритам отношения сидерофильных элементов в основных фракциях углистых хондритов. (Данные по валовому составу хондритов [Wasson J.T., Kallemeyn G.W., 1988; Kallemeyn G. et al., 1994])

Закключение. Из данных по содержанию сидерофильных элементов в основных компонентах углистых хондритов следует: а) водные процессы в родительских телах оказали существенное влияние на химический состав хондр CM хондритов; б) с возрастанием степени термального метаморфизма увеличивается неоднородность состава компонентов хондритов; в) наиболее примитивными, слабоизмененными вторичными процессами являются CR хондриты; г) подобие трендов фракционирования сидерофильных элементов в хондрах и матрице CO3 и CV3 хондритов предполагает их образование из единого источника.

Литература

- Лаврухина А.К. др.1987. Особенности элементного состава хондр обыкновенных хондритов Оханск Н4, Саратов L3-4 и углистого хондрита Каинсаз СО. *Геохимия*.С. 44-63.
- Лаврухина А.К.и др. 1994..Исследование изолированных включений и минеральных фракций углистого хондрита Каинсаз СО. *Геохимия*.С.209-222.
- Фисенко А.В. и др.1989. Исследование индивидуальных металлических частиц хондрита Ефремовка. *Метеоритика*. Вып. 48.С. 63-69.
- Brearley A.J., Jones R.H. 1998. Chondritic meteorites. *Rev. Mineral*.V. 36.P. 313-398.
- Kong P., Palme H. 1999. Compositional and genetic relationship between chondrules, chondrules rims, metal and matrix in the Renazzo chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 60.P. 3673-3682.
- Kallemeyn G.W.et al.,1994. The CR carbonaceous chondrite group. *Geochim. Cosmochim. Acta*.V. 58.P. 2873-2888.
- Jones, R.H. et al., 2009. Chemistry, petrology and bulk oxygen isotope compositions of chondrules from the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*.V. 73.P. 5854–5883.
- Lavrukhina et al., 1987. Elemental composition of chondrules from the Murray CM chondrite. *Lunar Planet. Sci. Conf 18th*, #1290.pdf.
- Osborn T. W. 1971 Elemental abundances in meteoritic chondrules. Ph.D. Thesis, Oregon State University, 354 pp.
- Palme H. et al., 2014. Siderophile elements in chondrules of CV chondrites. *Chem. der Erde*.V. 74.P. 507-516.
- Rubin A.et al., 1988, Chondrules and matrix in the Ornans chondrite: possible precursor components. *Geochim. Cosmochim. Acta*.V. 52.P. 4223-4232.
- Wasson J.T., Kallemeyn G.W. 1988. Composition of chondrites. *Phil. Trans. R. Soc.* A325. P. 535-544.

УДК 523-52

НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДОПЛАНЕТНЫХ САМОГРАВИТИРУЮЩИХ СГУЩЕНИЙ (ПРЕПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ) – ФОРМИРОВАНИЕ ДЕЦИМЕТРОВЫХ–МЕТРОВЫХ ПЫЛЕВЫХ АГРЕГАТОВ.**Макалкин А.Б., Зиглина И.Н., Артюшкова М.Е.**

ИФЗ РАН, Москва (makalkin@ifz.ru)

THE NECESSARY CONDITION FOR THE FORMATION OF PREPLANETARY SELF-GRAVITATING CONDENSATIONS (PREPLANETESIMALS) IS FORMATION OF DECIMETER–METER-SIZED DUST AGGREGATES.**Makalkin A.B., Ziglina I.N., Artyushkova M.E.**

Schmidt Inst. of Earth Physics, Moscow (makalkin@ifz.ru)

Abstract. Properties of the preplanetary dust layer in the midplane of the gas-dust protoplanetary circumsolar disk are considered. We obtained conditions for the gravitational instability of the layer and its fragmentation to self-gravitating preplanetary condensations (preplanetesimals). The conducted simulation of small perturbations of the two-phase dust-gas layer showed that the gas drag is hindering to the gravitational collapse of the condensations. As result to counteract gas drag and gather into the giant condensations ($\sim 10^4$ km, 10^{22} g) could only rather large highly porous dust aggregates: about 0.2–0.3 m in the Earth formation zone and about 0.5–1 m in the Jupiter zone. To study the chemical evolution of the protoplanetary material it is necessary to research the formation of such aggregates at T–P conditions of the protoplanetary disk.

Keywords: planet formation, protoplanetary disk, solar nebula, planetesimal formation, dust aggregation

Крупные допланетные пылевые сгустки (препланетезимали), являющиеся предшественниками первичных планетезималей, образовались в результате распада допланетного пылевого слоя (субдиска) после его уплотнения, достаточного для гравитационной неустойчивости (ГН) в слое [Сафронов, 1969]. Возникновению ГН препятствует сопротивление газа, который тормозит пылевые частицы и их высокопористые агрегаты, образовавшиеся путем слипания более мелких частиц. Турбулентное движение газа вызывает турбулентную диффузию твердых частиц, которая противодействует развитию ГН в пылевом слое. В данной работе мы учитываем турбулентную диффузию частиц, но, в отличие от [Youdin, 2011], мы учитываем также возмущения скорости газа, взаимодействующего с частицами. Для этого в приближении несжимаемого газа и в предположении малой толщины пылевого слоя решается линеаризованная система гидродинамических уравнений для возмущений поверхностной плотности, радиальной и азимутальной скоростей пылевой (монодисперсной) фазы и азимутальной скорости газа. При этом, в отличие от [Youdin, 2011], корректно учитывается перераспределение углового момента между пылевой и газовой фазами. Получено квадратное дисперсионное уравнение, решение которого позволяет найти интервал длин волн возмущений, в котором развивается ГН в пылевой фазе слоя, и найти инкремент развития этой неустойчивости ($\gamma \approx 1/t_{gr}$). Выведен новый

(обобщенный) критерий гравитационной неустойчивости в пылевом слое. Наиболее простой вид этот критерий имеет для плотного пылевого слоя, в котором масса пыли много больше массы газа:

$$Q_h^2 A (St^{-1} + 1) < 1, \quad (1)$$

где $Q_h = \frac{V_d \Omega}{\pi G \Sigma_d f}$ – модифицированный

параметр гравитационной неустойчивости, отличающийся от стандартного параметра q [toomre, 1964; youdin, 2011] поправочным коэффициентом f , учитывающим конечную толщину диска [сафронов, 1987] и уменьшающим самогравитацию слоя. V_d – среднеквадратичная хаотическая скорость частицы, Σ_d – поверхностная плотность пылевой фазы в слое, число стока $st = \Omega t_s \leq 1$ пропорционально времени торможения частицы (пылевого агрегата) в газе t_s , Ω – кеплеровская угловая скорость вращения протопланетного диска.

Критерий неустойчивости (1), содержащий квадрат модифицированного гравитационного параметра q_h , отличается от стандартного критерия ($q < 1$) также тем, что учитывает влияние газа на неустойчивость в пылевой фазе. Коэффициент f характеризует уменьшение хаотических скоростей частиц и турбулентной вязкости в слое, обогащенном пылевой фазой [колесниченко, маров, 2006], а число стока показывает эффективность торможения частицы в газе протопланетного диска за орбитальный период и нелинейно растёт с увеличением размера частицы. Член $1/st$ в

(1) соответствует турбулентной диффузии, которая значительно ухудшает условие возникновения гн при $st \ll 1$, когда агрегаты пылевых частиц в слое не очень крупные.

Результаты решения дисперсионного уравнения для зон образования земли (1 а. е.) и юпитера (5 а. е.) Показаны на рисунках 1 и 2. На них виден интервал длин волн возмущений, в котором развивается гн в слое, т.е. Скорость развития этой неустойчивости (инкремент гн) $\gamma > 0$.

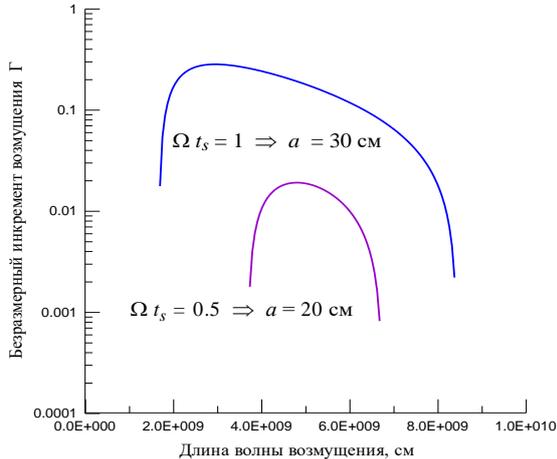


Рис. 1. Зависимость безразмерного инкремента гравитационной неустойчивости пылевого слоя $\Gamma = \gamma / \Omega$ от длины волны возмущения плотности пылевой фазы на расстоянии $r = 1$ а. е. Здесь Ωt_s – безразмерное время торможения агрегата пылевых частиц, имеющего радиус a .

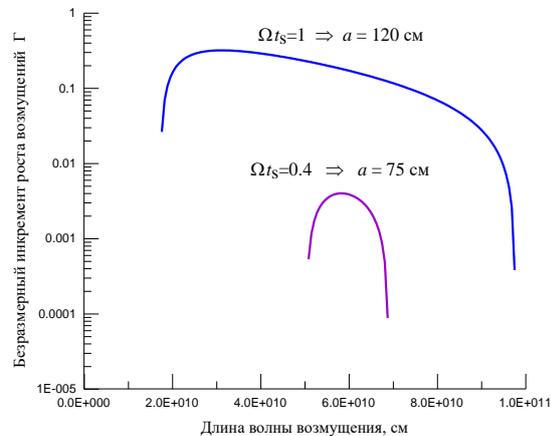


Рис. 2. Зависимость безразмерного инкремента гравитационной неустойчивости пылевого слоя $\Gamma = \gamma / \Omega$ от длины волны возмущения плотности на расстоянии $r = 5$ а. е. Остальные обозначения, как на Рис. 1.

Расчеты гн в пылевом слое показали, что воздействие газа на пылевые агрегаты, в частности, их турбулентная диффузия, не позволяет образоваться допланетным сгусткам, если радиусы пылевых агрегатов в слое (субдиске) недостаточно велики. Так, гн не наступает, если радиус пылевого агрегата $a < 10$ см на расстоянии $r = 1$ а. е. И $a < 30$ см на расстоянии $r = 5$ а. е. Таким образом, агрегаты должны были вырасти до этих

размеров для обеспечения гн в слое. В результате на расстоянии земли образуются самогравитирующие пылевые сгустки с размерами ~ 10 тыс. км и массами $\sim 10^{18} - 10^{19}$ г, как у астероидов с $r \sim 10$ км. На расстоянии юпитера образуются самогравитирующие пылевые сгустки с размерами ~ 0.1 млн. км и массами $\sim 10^{20}$ г, что соответствует массам ледяных планетезималей с $r \sim 30$ км. Эти массы ниже полученных ранее [макалкин, зиглина, 2014].

Закключение. Получены величины минимальной плотности слоя, минимальной и максимальной длин волн возмущения, при которых возможна гравитационная неустойчивость (ГН) слоя, а также зависимость инкремента возмущений от длины волны. Показано, что возможность ГН в слое критически зависит от интенсивности турбулентности и времени торможения отдельной частицы (или агрегата частиц) в газе. Показано также, что при перераспределении углового момента между твердой фазой и газом внутри слоя ГН возможна только при слабой турбулентности в слое и больших размерах агрегатов частиц. Отсюда следует необходимость учета взаимодействия пылевого слоя с газом протопланетного диска, находящимся за пределами слоя, и изучение возможности роста пылевых агрегатов до дециметровых-метровых размеров. Противостоять трению о газ и собираться в гигантские сгущения (с размерами от 10 тыс. км и массой 10^{22} г) могли только достаточно крупные тела (агрегаты частиц) – с размерами $\sim 20 - 30$ см в зоне образования Земли и полуметра – метра в зоне образования Юпитера. Для изучения химической эволюции протопланетного вещества необходимо дальнейшее исследование образования и эволюции таких рыхлых агрегатов, формирующихся при слипании пылевых частиц в T -условиях протопланетного диска.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 14-02-00319.

Литература

Колесниченко А.В., Маров М.Я. 2006. Астрон. вестн., т. 40, № 1, с.1–62.
 Макалкин А.Б., Зиглина И.Н. 2014. Эксперим. геохимия, т. 2, №1, с. 94-98.
 Сафронов В.С. 1969. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. - М.: Наука. 244 с.
 Сафронов В.С. 1987. Астрон. вестн., т. 21. № 4, с. 216–220.
 Toomre A. 1964. Astrophys. J., vol. 139, p.1217.
 Youdin A. 2011. Astrophys. J., vol. 711, id. 99.

УДК 523.4-36

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА НА ПЛАНЕТАХ.

Печерский Д.М.

ИФЗ РАН, Москва (diamarmp@gmail.com)

DISTRIBUTION OF METALLIC IRON ON THE PLANETS.

Pechersky D.M.

IPE RAS, Moscow (diamarmp@gmail.com)

Abstract. As a result of thermomagnetic and microprobe researches it was found that the metallic iron particles contained in all groups terrestrial and extraterrestrial rocks are similar in composition, shape, and grain size. This similarity suggests the identity of these particles origin sources, and originates from the homogeneity of the gas-dust cloud at the early stage of the Solar System and obviously other star-planetary systems and subsequent gravitational differentiation in the process of all planet formation.

Keywords: metallic iron, terrestrial, extraterrestrial rocks, thermomagnetic, microprobe analysis

Сравниваются результаты термомагнитных (ТМА) и микрозондовых (МЗА) исследований металлического железа из двух групп пород: 1) земных гипербазитов, в виде ксенолитов поднятых на поверхность Земли базальтовой лавой, базальтов, слагающих дно океана, континентальных образований – Сибирских траппов, и 2) внеземных – лунных базальтов [Nagata et al., 1974], метеоритов [Печерский и др., 2012] и частиц железа из осадков, внеземная природа которых доказана [Печерский, 2012].

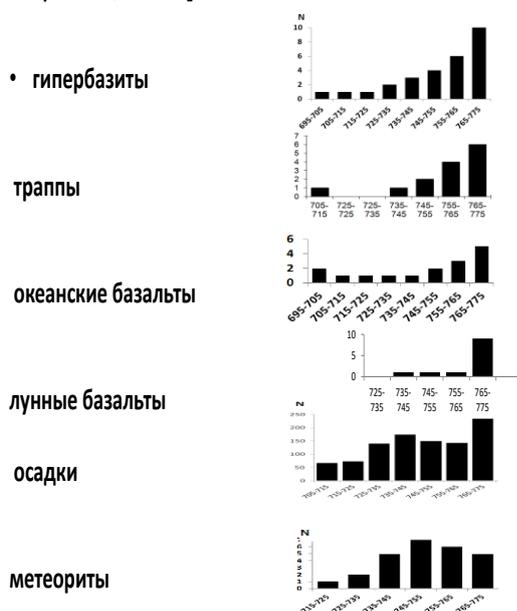


Рис.1. Гистограммы точек Кюри самородного железа

По данным ТМА во всех земных породах зафиксировано металлическое железо, мода приходится на железо, близкое чистому ($T_c > 760^\circ\text{C}$, Рис.1), концентрация железа 0.0001-0.02%. Присутствуют частицы железа с примесями, снижающими T_c до 730°C (Рис.1). В осадках чаще, чем в гипербазитах и базальтах, встречаются частицы металлического железа внеземного происхождения с $T_c = 730-760^\circ\text{C}$ (Рис.1), т.е. с примесями. И их доля заметно возрастает в метеоритах (Рис.1). По данным МЗА – главная примесь – никеля, его содержание заметно и

закономерно варьирует, независимо от земного и внеземного происхождения железа. Так, отношение Fe/FeNi (таблица) в траппах 31, в земных океанских и лунных базальтах 8-10; в гипербазитах 5.6; в каменных и железных метеоритах 0.147 и 0.146 (таблица). В осадках это отношение – 3.9, т.е. близко породам земной и лунной коры и верхней мантии.

Подавляющее большинство частиц железа во всех изученных земных и внеземных породах имеют одни и те же формы; идентичное одномодальное распределение по размеру от субмикронных до 300-600 мкм с одинаковой модой 10-20 мкм. Очевидно, набор размеров частиц железа задан условиями их образования в источнике – мантийных и коровых магматических породах, таких как гипербазиты и базальты. При этом частицы железа, как содержащие, так и не содержащие примесь никеля, встречаются в осадочных породах повсеместно, так что логично связать их с межпланетной пылью (IDP). Сходство металлического железа во всех исследованных объектах позволяет сделать вывод об аналогичных условиях образования металлического железа в разрушенных планетах – источниках IDP с земными условиями. Отсюда следует, что в осадках накапливаются частицы железа из верхней мантии планеты – источника IDP (таблица). А породы, содержащие более 0,1% металлического железа и отношение $\text{Fe}/\text{FeNi} \leq 0.15$, относятся к нижней мантии. В изученных нами образцах каменных метеоритов концентрация $\text{Fe} + \text{FeNi}$ равна 0.3-9% и $\text{Fe}/\text{FeNi} \leq 0.15$, т.е., они относятся к низам мантии. На долю каменных метеоритов, представляющих мантию планет, приходится более 90%, соответственно, на долю железных и железокатенных метеоритов, которые, представляют породы ядра, приходится меньше 10% [McFadden et al., 2007].

Из сказанного получается, что материал верхней мантии планет легче разрушается, чем материал нижней мантии и ядра, и в IDP, попадает, в основном, материал верхней

мантии, где Fe/FeNi=5.6-3.9. Материал же нижней мантии и ядра попадает на Землю главным образом, в виде относительно крупных обломков метеоритов, в них Fe/FeNi=0.146-0.147, т.е. Fe/FeNi в ядре (железные метеориты) и нижней мантии (каменные метеориты, таблица) практически одинаково, но существенно меняется содержание шрейберзита: (Fe,Ni)₃P от 17% в ядре (железные метеориты) до <3% в нижней мантии (каменные метеориты) и единичных зерен в верхней мантии (таблица).

Согласно современным представлениям, во вселенной распространены газово-пылевые облака близкого состава, из которых образуются звездно-планетные системы, в том числе и Солнечная система. Общность распределения металлического железа в планетах, очевидно, определяется действием общего закона гравитации, как на стадии существования газово-пылевого облака, так и гравитационной дифференциации в процессе формирования планет.

Таблица. Частицы железа и Fe-Ni сплавов на планетах

•	N	Σ	Fe	FeNi	Fe/FeNi	ШР	Cfe
•	Траппы (кора)						
•		21	72	62	2	31	0
•		%		86	2.8		00.01
•	Океанские базальты (кора и верхи мантии)						
•		14	79	67	8	8.4	0
•		%		85	10	0	0,01
•	Лунные базальты (кора и верхняя мантия)						
•						~10	0
•	Гипербазиты (верхняя мантия)						
•		16	166	128	23	5.6	0
•		%		77	14	0	0,01
•	Осадки (верхняя мантия)						
•		105	552	388	99	3.9	2
•		%		70	18		0,4 0,01
•	Метеориты каменные (низы мантии)						
•		16	267	34	232	0.147	6
•		%		12,8	87,3		2,2 >0.1 - 9
•	Метеориты железные (Ж+ЖК) (ядро)						
•		28	535	68	466	0.146	90
•		%		12.7	87.1	16.8	>90

Примечание: N – число образцов в данной группе пород; Σ - общее число частиц металлического железа (Fe+FeNi) в данной группе пород; Fe – число частиц металлического железа, не содержащих никеля; FeNi – число частиц камасита и других сплавов, Fe/FeNi – их отношение; ШР – число частиц шрейберзита; % - процентное отношение Fe, FeNi, ШР к Σ; Cfe – мода концентрации железа по ТМА (%).

Благодарности.

Спасибо Арнольду Арнольдовичу Кадику за неоднократные беседы, его ответы на мои вопросы, его замечания и советы. Добрая память о прекрасном человеке останется навсегда.

Я благодарен за предоставленные коллекции образцов ксенолитов мантийных гипербазитов И. Ащепкову, Г. Баженовой и А. Салтыковскому; за образцы Сибирских траппов - А. Латышеву, за образцы океанских базальтов – В. Матвеевкову и С. Силантьеву. За термомагнитные исследования моя благодарность Д. Кузиной и Г. Маркову, за микронзондовый анализ - В. Цельмовичу.

Литература

Печерский Д.М. Самородное железо и другие магнитные минералы в осадках: термомагнитные признаки космического происхождения. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing. 2012. 107с.

Печерский Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А., Шаронова З.В. Внеземные магнитные минералы // Физика Земли, 2012, №7-8, с.103-120.

Печерский Д.М., Кузина Д.М., Нурғалиев Д.К., Цельмович В.А. Единая природа самородного железа в земных породах и метеоритах. Результаты микронзондового и термомагнитного анализов // ФИЗИКА ЗЕМЛИ, 2015, № 5., 140–155.

McFadden L., Weissman P.R., Johnson T.V. Encyclopedia of the Solar System. 2007. 992 P.

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.3,2827-39

УДК 523.64

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ КОМЕТЫ: НА ПРИМЕРЕ ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА–ГЕРАСИМЕНКО.

Русол А.В., Дорофеева В.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (fermata@inbox.ru, dorofeeva@geokhi.ru)

THERMAL MODEL SURFACE COMET: ON THE EXAMPLE OF NUCLEAR COMET 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO.

Rusol A.V., Dorofeeva V.A.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (fermata@inbox.ru, dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract. The paper presents a 3D model of shape of surface comet. This model was used to study variations in temperature distribution on the nucleus surfaces. The values of model parameters are taken from 67P/Churyumov-Gerasimenko data. Numerical modeling is shown that during orbital movement and diurnal rotation of the nucleus of comet 67P receives thermal energy in wide range variations. That is enough to explain the observed variations of gassing and thermal erosion of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko.

Keywords: *cometary nuclei 3D shapes, thermal evolution, numerical simulation, 67P/Churyumov-Gerasimenko*

Предложена 3D модель геометрии и динамики кометного ядра для имитационного моделирования освещенности как ядра в целом, так и отдельных его областей. В модели учитывается суточное вращение ядра и ориентация его оси вращения относительно Солнца во время движения кометы, что позволяет проводить имитационное моделирование освещенности поверхности кометных ядер для различных параметров их орбит, углов наклона и характеристик собственного вращения. По полученным данным об освещенности рассчитываются распределения температур по поверхности, которые служат граничными условиями для моделей тепловой эволюции субповерхностных областей вещества кометных ядер. В качестве примера приведена 3D модель распределения температур по поверхности ядра кометы 67P во время ее движения по орбите.

Целью работы является построение 3D модели поверхности ядра, позволяющую исследовать такую неоднородность, что представляется весьма важным, т.к. в зонах с максимальной температурой поверхности возможно протекание в субповерхностных слоях химических и физических превращений вещества, например, перехода льда воды из аморфной формы в кристаллическую, образования кристаллогидратов и клатратных гидратов газов, входящих в состав кометных ядер, а также их сублимация.

Ось собственного вращения ядра наклонена к плоскости орбиты: прямое восхождение – 69° , склонение – 64° ; период собственного вращения ядра 12.4043 ± 0.0007 ч. В афелии ось вращения кометы 67P направлена к Солнцу, а в перигелии - от Солнца.

Предложенная в данной работе полигональная 3D модель строится как система

граничащих между собой плоских многоугольников, в данном случае треугольников, вершинами которых является облако точек, лежащих на моделируемой поверхности. Таким образом, существует некоторый геометрический предел, при достижении которого дальнейшее увеличение числа точек 3D модели не добавляет геометрических подробностей моделируемой поверхности. С другой стороны, при расчете распределения температур по поверхности большее количество элементов дает более качественный результат. Так как при проведении численного моделирования количество используемых элементов существенно влияет на требуемые вычислительные мощности, то на данном этапе была принята 3D модель состоящая из 5689 вершин и 11420 треугольных элементов.

Предложенная 3D модель ядра позволяет рассчитать ориентацию нормалей к элементам для любого положения ядра кометы на орбите (Дубошин Г.Н. 1968) и момента суточного вращения вокруг собственной оси, что позволяет рассчитать позиционный угол Солнца относительно этого элемента, а по позиционному углу и расстоянию до Солнца с учетом альбедо определить количество поглощенной энергии и температуру данного элемента. Повторение данной процедуры по всем элементам дает распределение температур по поверхности ядра кометы в данный момент времени.

Для расчета температуры как отдельных участков поверхности кометного ядра, так и поверхности в целом необходимо знать положение ядра на орбите в произвольный момент времени. Результаты проведенного расчета на Рис. 1 для нескольких моментов времени, указанных в правом столбце Рис. 1.

Баланс энергии на поверхности ядра описывается следующим соотношением,

преобразование которого позволяет получить оценку температуры элемента поверхности ядра в произвольный момент времени:

$$\sigma \cdot T^4 \cdot S_{el} = (1 - A) \cdot S_{el} \cdot W_R \cdot \cos \alpha \quad (1)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана; W_R – энергия солнечного излучения приходящая на единицу поверхности на гелиоцентрическом расстоянии R ; A – оптическое альbedo ядра, для кометы 67P $A = 0.06$; S_{el} – площадь элемента поверхности; α – угол между внешней нормалью к элементу поверхности и направлением на Солнце.



Рис. 1. Положения на орбите и средние температуры для ядра кометы 67P, соответствующие положению кометы в выбранные моменты времени

В таблице 1 представлены результаты моделирования теплового состояния поверхности ядра кометы 67P для отмеченных положений на орбите.

Таблица 1

Позиция на орбите, дата (рис. 1)	Модельные температуры поверхности, К		
	Максимальная	Средняя	
		по освещенной части поверхности	по всей поверхности
1	163	130	65
2	178	116	69
3	252	206	102
4	342	277	137
5	252	205	106
6	178	145	73

Наклон оси вращения ядра кометы 67P приводит к выраженной смене сезонов, а эксцентриситет - к существенно различающейся длительности "зимы" и "лета" в разных регионах ядра. Например, при нахождении ядра на участке орбиты правее пунктирной линии (Рис. 1) в южном регионе "лето" со средней температурой (в перигелии): освещенной поверхности 277 К, всей поверхности 137 К, а на участке левее пунктирной линии "лето" в северном регионе со средней тем-

пературой (в афелии): освещенной поверхности 130 К, всей поверхности 65 К.

Длительность "лета" в северном регионе 68.34 мес. Длительность "лета" в южном регионе около 9.94 мес. Подобные условия освещения и прогрева ядра кометы 67P приводят к существенно различающимся по интенсивности процессам изменения как поверхностных слоев, так и выноса вещества из внутренних областей ядра. Быстрое вращение ядра вокруг оси (период около 12.4 часа) приводит также к быстрой смене суточных температур в некоторых регионах ядра. Как еще одно следствие такого неравномерного прогрева, необходимо отметить высокое термомеханическое воздействие, приводящее к растрескиванию и росту пор во внутренних областях, что может в будущем вызвать фрагментацию ядра приливными силами.

Верификация модели проведена по данным измерений аппаратов VIRTIS и MIRO в августе 2014 года температура поверхности составила 205 – 230 К, а субповерхностных слоев 30 – 160 К. Численное моделирование для 21 августа 2014 дает максимальную температуру поверхности 216 К, среднюю температуру освещенной части поверхности ядра 171 К и среднюю температуру всей поверхности 86 К. Следует отметить, что максимальная расчетная температура соответствует измеряемой температуре поверхности ядра кометы, а средние значения позволяют оценить температуру субповерхностных слоев.

Сравнение данных по температурной эрозии поверхности (Keller et.al., 2015) с модельными распределениями температур для различных участков орбиты, показало, что при нахождении в афелии с максимальной температурой 162 К температурная эрозия минимальна, а при нахождении в перигелии с максимальной температурой 342 К температурная эрозия наиболее интенсивна.

Проведенное сравнение позволяет утверждать, что предложенная модель адекватно описывает нагрев поверхности ядра кометы 67P и дает результаты близкие к измеряемым космическими аппаратами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-02-00319) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7.

Литература

Дубошин Г.Н. 1968. Небесная механика. Основные задачи и методы. - М.: Наука
Keller H.U. et al., 2015. Insolation, Erosion, and Morphology of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. //Astronomy & Astrophysics, Volume 583, id.A34, 16 pp.

УДК 523

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В ЗОНАХ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА.

Хисина Н.Р.¹, Теплякова С.Н.¹, Вирт Р.², Ширяев А.А.³, Сенин В.Г.¹, Аверин А.А.³¹ГЕОХИ РАН, Москва), ²Геологический Центр, Потсдам, ³ИФХЭ РАН, Москва (khisina@geokhi.ru)

CARBON-BEARING PHASES IN THE IMPACT MELT OF THE ELGA METEORITE.

Khisina N.R.¹, Teplyakova S.N.¹, Wirth R.², Shiryayev A.A.³, Senin V.G.¹, Averin A.A.³¹Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²GeoForschungZentrum, Potsdam, ³IPCE RAS, Moscow (khisina@geokhi.ru)

Abstract. In this paper we report results on investigation of carbon-bearing phases in the Elga meteorite. Based on EPMA, Raman spectroscopy, EELS, SEM and TEM it was shown that three types of fragments contain carbon-bearing phases – graphite-oxide, siderite-oxide and siderite-schreibersite assemblages. These carbon-bearing fragments are associated with melt pockets and areas of breaking in the Elga meteorite.

Keywords: IIE iron meteorites, Elga, silicate inclusions, impact melting, carbon, siderite, trevorite, Ni-magnetite

В метеоритах группы IIE встречаются силикатные включения, которые варьируют от примитивных, сохранивших хондритовую структуру и состав, до включений, которые по составу более напоминают земные щелочные риолиты. Обогащение включений риолитового типа Na, K и SiO₂ до уровня земных щелочных риолитов трудно объяснить процессами частичного плавления или фракционной кристаллизации хондритового вещества. В то же время, генетическая связь с хондритовым веществом предполагается на основании сходства изотопного состава кислорода этих включений с обыкновенными хондритами H группы (Clayton et al., 1983). Предполагается, что метеориты группы IIE образуются в результате ударного плавления и смешения на родительском теле H-хондритового состава в результате столкновения с металлическим ударником (Osadchii, 1981; Olsen et al., 1994; Ikeda, 1996).

Многие IIE метеориты несут следы повторного ударного события и содержат так называемые карманы расплава – участки силикатного вещества, испытавшего ударное плавление (Osadchii, 1981; Olsen et al., 1994).

Результаты. В настоящей работе минералогия и структура ударных прожилков и карманов плавления в силикатных включениях метеорита Эльга из группы железных IIE метеоритов исследованы методами оптической микроскопии в отраженном свете, ЕМРА, рамановской спектроскопии и ТЕМ. Фрагмент метеорита Эльга № 2315-3.3 размерами 1,2 x 0,9 см (Рис.1.) выпилен из краевой части метеорита; его левая граница на Рис.1. является поверхностью метеорита. Фрагмент содержит округлое силикатное включение неправильной формы размером 4.5x1.5 мм, которое связано с зигзагообразным прожилком, секущим фрагмент от левого до верхнего края (Рис.1.). Выявлено три типа углеродсодержащих

фрагментов: графит-оксидные, сидерит-оксидные и сидерит-фосфидные.

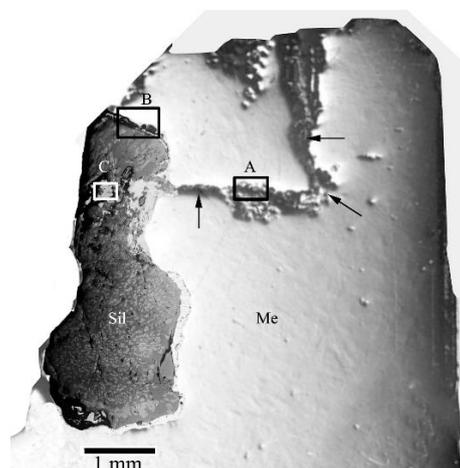


Рис. 1. Часть фрагмента 2315-3.3 метеорита Эльга с силикатным включением (Sil) и зигзагообразным силикатным прожилком (указан стрелками) в металле (белое). Прямоугольники А, В и С маркируют участки, в которых обнаружены углеродсодержащие фазы. Оптическое изображение, отраженный свет.

Графит-оксидные фрагменты

В зоне брекчирования А (Рис.1.) в ударном прожилке, среди фрагментов шрейберзитовой каймы, металла и силикатных обломков наблюдаются фрагменты оксидной каймы с мелкими (< 1 мкм) темными вкраплениями, ЕМРА анализы темных вкраплений, проводившиеся «в точке» с захватом вмещающей оксидной матрицы, показали присутствие углерода. Рамановские спектры от участков с темными вкраплениями свидетельствуют о присутствии неупорядоченного sp^2 углерода в ассоциации с Ni-магнетитом (магнетит-треворитовым твердым раствором). С учетом данных рамановской спектроскопии, ЕМРА анализ рассчитан на смешанный состав графита и никелистого магнетита $Fe^{3+}_2(Fe_{0.66}Ni_{0.33})$ с отношением $Fe^{2+}/Ni = 2:1$.

Сидерит-оксидные фрагменты

Сидерит-оксидные выделения встречаются в некоторых участках каймы окисления металла вблизи верхней оконечности силикатного включения (участок В на Рис.1). В оптическом микроскопе и на BSE изображениях в электронно-зондовом микроанализаторе такие участки оксидной каймы имеют пятнистый контраст, характеризующий химическую и фазовую неоднородность выделений. EPMA анализы в участках с темным контрастом фиксируют присутствие углерода. Рамановские спектры, снятые в разных по контрасту участках исследуемого фрагмента, позволили соотнести участки темного контраста с сидеритом (FeCO_3), а участки светлого контраста – с треворитом (NiFe_2O_4). Электронно-зондовые анализы рассчитываются на смешанные составы сидерита и треворита.

Сидерит-шрейберзитовые фрагменты

В расплавленном кармане внутри силикатного включения наблюдается ряд фрагментов «клочковатой» формы, размерами 20 - 40 мкм; и один фрагмент около 200 мкм. Внутри фрагментов присутствуют глобулы силикатного стекла. Эти фрагменты характеризуются специфической микроструктурой «металлографического» типа (Osadchii et al., 1981), обусловленной пространственно-упорядоченным распределением субмикронных фаз с темным контрастом в матрице шрейберзита (Рис. 2.).

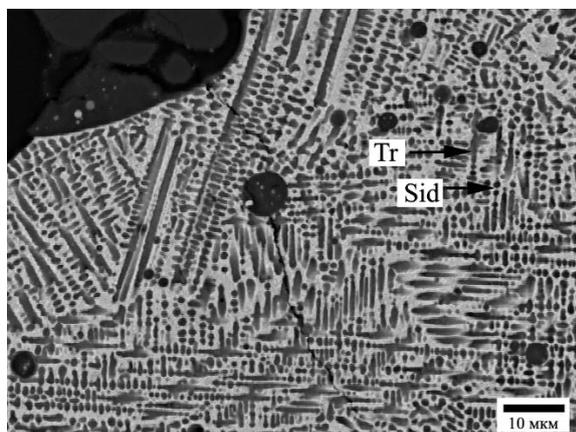


Рис. 2. Сидерит-шрейберзитовый фрагмент с «металлографической» микроструктурой внутри расплавленного кармана в силикатном включении (область С на Рис.1.). Оптическое изображение, отраженный свет.

EMPA анализы смешанных составов областей с темным контрастом и матрицы свидетельствуют о присутствии С, Р, Fe и Ni. На BSE-SEM изображениях (Рис.2.) можно различить по контрасту две фазы, с более темным и с более светлым контрастом. Рамановские спектры от участков с темно-серым контрастом содержат полосы сидерита и слабые по интенсивности полосы

неупорядоченного sp^2 углерода. В рамановских спектрах от участков светло-серого контраста присутствует полоса треворита при 700 см^{-1} .

На электронно-микроскопических изображениях FIB-пленок наблюдаются субмикронные выделения сидерита в шрейберзитовой матрице, форма и размер которых варьируют в разных участках. Сидерит идентифицирован методом TEM на основе данных EDS анализа, поэлементного картирования и EELS спектров. Выделения сидерита представляют собой нанокристаллические агрегаты и часто имеют каймы, в составе которых присутствуют аморфный SiO_2 , кристаллы фосфидов и графит. В EELS спектрах помимо полос сидерита при 290 см^{-1} и 301 см^{-1} (Garvie and Craven, 1994) наблюдается полоса при 287 см^{-1} , которая обусловлена наличием связи C-C и относится к графиту (Garvie and Craven, 1994).

В силикатном включении и в сопряженном с ним прожилке проявлены эффекты ударного метаморфизма, относящиеся к двум разделенным во времени импактным событиям в истории Эльги.

Раннее событие в результате столкновения металлического ударника с силикатной мишенью вызвало частичное плавление и перекристаллизацию вещества с образованием на границах между металлом и силикатом двойных шрейберзит-оксидных кайм. Результатом более позднего ударного воздействия явилось образование зон дробления и брекчирования кайм, а также формирование внутри силикатного включения и в отдельных участках прожилка карманов плавления – локальных областей ударного расплава, состоящих из силикатного стекла, шрейберзитовых и силикатных микроглобул субмикронного размера, сидерит-шрейберзитовых фрагментов с «металлографической» структурой. В областях, претерпевших ударное преобразование, обнаружено присутствие необычных гетерофазных фрагментов, содержащих углерод.

Литература

- Clayton R.N. et al., 1983. Oxygen isotope relationships in iron meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 65, 229-232.
- Garvie L.A.J. & Craven A.J. 1994. Use of electron-energy loss near-edge structure in the study of minerals. *Am. Miner.* 79, 411-425.
- Ikeda Y. et al., 1996. Petrology of silicate inclusions in the Miles IIE iron. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites.* V. 9. 143-173.
- Olsen E. et al. Watson: A new link in the IIE iron chain. 1994. *Meteoritics.* V. 29. 200-13.
- Osadchii E.G., et al., 1981. The Elga meteorite: Silicate inclusion and shock metamorphism. *Lunar Planet Sci.* 12th. 1049-68.

УДК 523.681+552.6

ИЗУЧЕНИЕ ГОЛОЦЕНОВЫХ СОБЫТИЙ, ЗАПИСАННЫХ В ТОРФЕ, ПО МАГНИТНЫМ И МИКРОЗОНДОВЫМ ДАННЫМ.

Цельмович В.А.¹, Куражковский А.Ю.¹, Казанский А.Ю.², Щетников А.А.³

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН, ²МГУ, ³ИЗК СО РАН (tselm@mail.ru)

RESEARCH OF THE HOLOCENE EVENTS RECORDED IN THE PEAT BY THE MAGNETIC AND MICROPROBE DATA.

Tselmovich V.A.¹, Kurazhkovskii A.Yu.¹, Kazansky A.Yu.², Shchetnikov A.A.³

¹GO "Borok" of IPE RAS, ²MSU, ³Institute of the Earth's Crust SB RAS (tselm@mail.ru)

Abstract. Studying of cores of peat deposits allows obtaining information on dynamics of ecological conditions which took place in the course of peat accumulation. Changes of residual magnetization of 306 samples which are selected on length of a core of peat deposits in the Holocene are studied. Variations of I_{rs} can demonstrate the climatic changes happening in the course of peat accumulation, including connected with the catastrophe phenomena. The horizon of 27 cm formed 795 years ago is enriched with the minerals having either a space, or explosive and volcanic origin. In this case it will be balls from magnetite, kamasit, native: Fe, W, Ti, S, Ag, Bi, corundum with particles of nanodiamonds. In the future we plan to identify also other abnormal layers of it and other cuts of peat. The presented results of magnetic and microscopic research of a core of peat deposits have shown that the method used by us allows obtaining information as about smooth cyclic, and strong short-term impacts on the studied ecosystem.

Keywords: peat deposits, residual magnetization, climatic changes, Holocene, catastrophe phenomena

Исследование кернов торфяных отложений позволяет получать информацию о динамике экологических условий, имевших место в процессе торфонакопления [1,2]. При этом образцы торфа могут сохранять информацию как о циклических, так и о кратковременных катастрофических событиях, оказывающих влияние на состояние экосистемы. Главными физическими факторами, влияющими на состояние экосистем, являются температура, увлажненность и продолжительность вегетационного периода. Под влиянием этих факторов происходит изменение физических свойств накапливающихся торфяных горизонтов. Измерение физических свойств образцов торфа, отобранных по мощности образовавшейся толщи, в ряде случаев позволяет проводить реконструкцию физических условий, в которых формировались исследуемые отложения. Надо отметить, что все реконструкции физических параметров, влияющих на экосистему, проводятся на основе косвенных измерений. Одним из параметров, характеризующих условия торфонакопления, может служить намагниченность насыщения образцов торфа (I_{rs}) Измерения I_{rs} позволяют сделать заключение о соотношении органического и минерального вещества в этих образцах. На Рис. 1 приведен пример изменений I_{rs} образцов, отобранных по длине керна торфяных голоценовых отложений. Эти отложения отбирались из осушенного калтуса (верхового болота) на дельте р. Селенги (Бурятия) близ станции Посольская, (координаты 52°0'32.29"С 106°22'21.08"В). Изучено 306 образцов. Причиной возрастания I_{rs} является увеличение процентного содержания минерального вещества в образцах по сравнению с органическим веществом. Такая связь

поведения I_{rs} с количеством минерального вещества в образцах легко объяснима. Органическое вещество обладает относительно малой плотностью и в большинстве случаев не имеет остаточной намагниченности. Обогащение образцов торфа минеральным веществом ведет к росту как I_{rs} , так и плотности ρ . Таким образом, динамика I_{rs} и ρ , отражает изменения минералогического состава исследуемых торфяных горизонтов. Предположительно наличие минерального вещества в торфе, а также изменения его процентного содержания может быть связано с эоловым переносом. Достаточно логичным выглядит предположение о том, что аридизация климата и связанная с этим процессом интенсификация эолового переноса ведут к росту I_{rs} и ρ . Таким образом, вариации I_{rs} , показанные на Рис.1, могут свидетельствовать о климатических изменениях, происходивших в процессе торфонакопления. Кроме того, в нижней и верхней частях керна обнаружены повышенные значения I_{rs} и ρ . В первом случае высокие значения этих параметров свидетельствуют об изменении условий осадконакопления (от озерных к болотным). В верхней части колонки высокие значения I_{rs} связаны с интенсификацией промышленных загрязнений, происходящих в настоящее время, возраст этих горизонтов не превышает 200 лет.

Если бы изменения Irs и ρ происходили совершенно синхронно, то в одновременном измерении этих двух параметров не было бы необходимости. Однако в поведении этих параметров имеются различия. Эти различия связаны с тем, что поведение ρ определяется, в основном, количественными изменениями минерального вещества в образцах. Изменения Irs связаны с количеством и видом ферромагнитных зерен, присутствующих в торфяных отложениях. В верхних слоях найдены микросферы техногенного происхождения (горизонт 1 см). Горизонт 14 см (~560 лет назад) отличается наличием большого количества углеродистых микросфер. А в горизонте 27 см имел место всплеск значений Irs .

Ранее была показана возможность микроскопической диагностики космической пыли в торфе [3]. Не исключена возможность диагностики в торфе пылевидных частиц и другого происхождения. Анализ, проведенный с помощью микроанализатора «ТЕСКАН ВЕГА 2», показал, что в зависимости от глубины залегания исследованных горизонтов меняется химический состав и форма минеральных частиц, обладающих остаточной намагниченностью. При этом минералы техногенного происхождения из верхних горизонтов имеют явные отличия по составу и форме от минералов естественного генезиса. Особенностью микросфер техногенного происхождения является обилие алюмосиликатных частиц разнообразного состава несовершенной формы, часто с выделениями магнетита. В нижележащих горизонтах подобные частицы отсутствуют. Магнитные свойства нижних горизонтов связаны либо с наличием обломочных частиц титаномагнетитового и гематитового рядов, либо определяется присутствием чистого Fe, Mn шариков, камасита, Ni. Например, в горизонте 27 см имел место всплеск значений Irs . Анализ состава, проведенный с помощью СЭМ «ТЕСКАН ВЕГА 2», показал, что в этом горизонте минералогический состав значительно отличается от минералогического состава соседних горизонтов. Так, магнитные свойства соседних горизонтов определяются в основном наличием магнетитов, ильменитов, титаномагнетитов и маггемитов (минералов, которые попадают в осадок в ходе разрушения горных пород). Горизонт 27 см обогащен минералами, имеющими либо космическое, либо вулканическое происхождение. В данном случае это Mn шарики, камасит, самородные: Fe, W, Ti, S, Ag, Bi, корунд с частицами наноалмазов. По результатам датировки ^{14}C AMS это событие произошло ~795 калиброванных лет тому назад (в доиндустриальное время). В золотых отложениях подобные минералы либо отсутствуют, либо встречаются в минимальных количествах. Таким образом, особенности минералогического состава горизонта 27 см свидетельствуют о кратковременном (катастрофическом) событии, произошедшем во время его накопления.

Интересной особенностью обладают отложения горизонта 14 см. В этом горизонте обнаружено большое количество углеродистых микросфер размером 5-10 мкм. Подобные частицы в других горизонтах в таком количестве не обнаружены, природа их неизвестна.

Представленные результаты петромагнитного исследования керна торфяных отложений показали, что используемый нами метод позволяет получать информацию как о плавных циклических, так и резких кратковременных воздействиях на исследуемую экосистему. Исследования с помощью микрозонда являются трудоемкими и не могут быть проведены для всех исследуемых горизонтов. В связи с этим при исследовании торфяных кернов нами используется сочетание петромагнитных и микроминералогических методов.

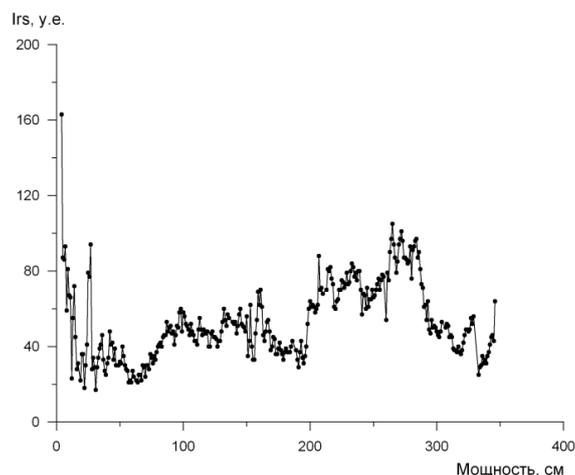


Рис.1. Вариации Irs в керне торфяных отложений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 16-05-00703а, 15-05-01644а.

Литература

1. Денисенков В.П. Основы болотоведения. — С-Пб.: изд-во С.-ПГУ, 2000.
2. Лиштван И.И. Физика и химия торфа. — М.: Недра, 1989. — С. 304.
3. Цельмович В.А. Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе. "Метеориты, астероиды, кометы. Материалы международной конференции и школы молодых ученых "ЧЕБАРКУЛЬ 2015". ISBN 978-5-9905440-8-6. Издательство "ТЕТА", г.Челябинск. С. 193-196.

УДК 523.681

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАГАДКИ РЫХЛЫХ ПОРОД РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА.

Цельмович В.А.¹, Люхин А.М.²

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН, ²ООО «Институт дистанционного прогноза руд» (tselm@mail.ru)

MINERALOGICAL RIDDLES OF FRIABLE BREEDS OF THE RYBINSK RESERVOIR.

Tselmovich V.A.¹, Lyukhin A.M.²

¹GO "Borok" of IPE RAS, ²LLC Institute of the Remote Forecast of Ores (tselm@mail.ru)

Abstract. In breeds of northwest part of the Rybinsk reservoir, native Ag in the form of micro and nanodimensional particles in the concentration reaching industrial values was revealed. The reason of emergence of Ag in these breeds and his primary source are still unknown.

Keywords: peat Rybinsk reservoir, native Ag, impact

Северо-западная часть Рыбинского водохранилища является природным объектом, где, наряду с самой котловиной, наблюдается около двух десятков кольцевых структур диаметром от 0,5 до 5 км, выраженных в рельефе в виде круглых и эллипсовидных озер, дуговых заливов и кольцевых раздувов затопленных речных долин. Часто эти структуры сконцентрированы в группы по несколько штук. Три из этих структур ранее были отнесены к импактным [2,3]. Авторами было высказано предположение, что эти кольцевые структуры образовались в результате наклонного столкновения с Землей крупного астероида. Для проверки этой гипотезы в мае 2015 г. было проведено полевое изучение и опробование одной из таких кольцевых структур, представляющей собой кольцевой раздув затопленной долины р. Молога. Результаты лабораторных работ показали, что наиболее широко в тяжелой фракции отобранных 7 проб представлены ильменит (Il), титаномагнетит (Tm), магнетит (Mt) и другие оксиды и гидроксиды Fe, часто циркон (Zr) и реже монацит. Минералы хорошо сортированы по размеру и окатаны. Ассоциация минералов тяжелой фракции однообразна и типична для всех изученных проб и соответствует прибрежно-морскому генезису искозной породы – мелкозернистый песок и супесь. Во всех 7-ми пробах было обнаружено достаточно большое количество микро- и наночастиц самородного Ag. В основном, оно представлено неокатанными чешуйками с острыми краями, часто уплощенными, что свидетельствует об их незначительном переносе, так как Ag – ковкий минерал. Но встречаются и оплавленные изометричные зерна. Зерна мелкие, их размеры колеблются от 0,2 до 25 мкм, с преобладающим размером около 10 мкм. По своим морфологическим характеристикам самородное Ag диссоциирует с другими рудными минералами. Анализ полученных результатов и геологических данных позволил предположить 4 версии появления Ag в местных породах:

1. **Сингенетическая.** Ag было отложено в породах в процессе формирования песчаной толщи морских осадков в пермо-триасовое время;

2. **Аллювиальная.** Ag было принесено вместе с аллювием при размыве какого-то коренного источника из бассейне р. Молога;

3. **Флювиальная.** Ag было занесено с Балтийского щита четвертичными водно-ледниковыми потоками;

4. **Импактная.** Ag было инъецировано в песчаники и рассеяно на территории вместе с отложениями ударных выбросов в результате столкновения с Землей астероида, содержащего Ag.

Прояснить ситуацию и отдать предпочтение какой-либо из версий, можно было только расширением площади опробования и литологическим разнообразием опробуемых пород. В июле и сентябре 2015 года были проведено новое опробование отложений на территории по периметру Рыбинского вдхр. и на двух локальных участках – «Васюково» и «Бор-Тимонино». Всего было отобрано 45 проб из разных типов (современный аллювий, морена, условно-коренные рыхлые породы) рыхлых четвертичных отложений. Минералогический и микронзондовый анализ всех 45 проб был проведен в ГО «Борок» ИФЗ РАН на СЭМ «Тескан Vega II». Для 35 из этих проб был проведен полуколичественный спектральный анализ в Аналитическом центре Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ) ФГУП «ИМГРЭ».

Минералогический анализ проб показал, что гранулометрический состав проб однороден и соответствует классу крупности -0.2 мм. Отдельные пробы характеризуются пестрым гранулометрическим составом. В них в значительном количестве присутствует более крупный материал (классов крупности: +1 мм, -1+0.5 мм и -0.5+0.2 мм), что обычно для моренных суглинков. В составе проб было выделено 3 группы минералов: терригенные, аутигенные и, предположительно, импактного происхождения.

Группа терригенных минералов составляет основную часть всех проб. Пробы характеризуются однотипным набором терригенных минералов, соотношение их в отдельных пробах варьирует. Они представлены ильменитом, магнетитом, гидроокислами железа, роговой обманкой и эпидотом. В количестве первых

процентов отмечаются гранат-альмандин, турмалин и циркон. В следовых и знаковых количествах во всех пробах присутствуют также рутил, монацит, апатит.

Аутигенные минералы представлены лимонитом, вивианитом и пиритом, которые отмечаются в небольшом количестве лишь в единичных пробах.

В отдельных шлиховых пробах в единичных количествах присутствуют специфические образования, предположительно импактного происхождения [1], представленные магнитными сферами, размером менее 0.1 мм, металлическими пластинками, серебристо-серого цвета, с неровными, слабо загнутыми краями - следами слабого окатывания, размером 0.1-0.2 мм, магнитной металлической стружкой, размером 0.1-0.15 мм и стекловатыми частицами каплевидной формы, полупрозрачными, бесцветными, либо пятнисто окрашенными в серовато-белесый цвет, обладающие магнитными свойствами, а также шлаковидными частицами, размером 0.15-0.25 мм.

Микрозондовый анализ показал, что набор главных минералов тяжелой фракции для всех вновь отобранных проб не претерпел изменений и представлен, как и в пробах на участке «Противье», ильменитом, титаномагнетитом, магнетитом, другими оксидами и гидроксидами железа, а также цирконом и монацитом.

Серебро визуально было обнаружено только в 3-х пробах из 45. Оно присутствует (около 10 зерен) в пробе № 4, отобранной в современном аллювии р. Суда, где его наличие можно увязать с выносом из бассейна его правого притока – р. Петух, где расположена большая группа округлых озер. Единичные зерна Ag также обнаружены в двух пробах 9 и 10, отобранных в коренных породах обрамления кольцевого залива, который, возможно, относится к выделяемым на этой территории кольцевым структурам.

Результаты полуколичественного спектрального анализа показали наличие Ag во всех проанализированных пробах, причем его содержание колеблется в широком диапазоне (от 1×10^{-5} до 1×10^{-3} масс. доли %), достигая промышленных значений. Прослеживается приуроченность мест повышенных концентраций к кольцевым структурам, которые могли служить своеобразными гидродинамическими ловушками для частиц Ag. В пробе № 16 по данным спектрального анализа зафиксировано максимальное содержание Ag - 1×10^{-3} % (кг на тонну!).

На участке «Бор-Тимонино», включающим в себя две радиально-кольцевые структуры, ранее описанные, как возможные астроблемы [2], было отобрано 10 проб: 7 из них на структуре «Осиновик» и 3 пробы на структуре «Тимонино». В некоторых пробах были обнаружены

минералы-индикаторы импактного процесса [1]. Помимо самородных Fe и Cu, выявлены признаки плавления титаномагнетита и хромита, тонкие структуры распада ильменита, обнаружена сфера Fe-Cr-Ni состава в пробе 32, самородные Cu в пробе № 28 и Zn в пробах 29, 30 и 38, а в пробе 34 – минерал метеоритов – троилит.

Главным практическим результатом проведенных работ явилось обнаружение в рыхлых породах северо-западного обрамления Рыбинского водохранилища самородного Ag в виде микро - и наноразмерных частиц в концентрациях, достигающих в некоторых пробах промышленных значений. Причина появления Ag в этих породах и его первоисточник пока неясны. Данные спектрального анализа о наличии Ag во всех типах опробованных пород пока отводят сингенетическую и аллювиальную гипотезы на второй план и склоняют нас к флювиальной гипотезе его появления. Анализ космического изображения окружающей территории и характера рельефа позволяют выделить два главных направления возможного привноса его на изучаемую площадь: одно с севера, со стороны Кольского полуострова, и второе с запада, со стороны южной Скандинавии и Балтики.

Присутствие Ag в значимом количестве в мелкозернистой рыхлой осадочной породе, почти в центре Восточно-Европейской платформы, где отсутствуют следы магматической и вулканической деятельности, пока остается загадкой и представляет собой интересную тему для изучения. Представляет интерес и выявление возможной генетической связи присутствия импактных минералов во вмещающих породах с образованием многочисленных кольцевых депрессий на равнинных территориях, представленных озерами. Не исключено, что с подобными структурами могут быть связаны и разнообразные месторождения полезных ископаемых.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №16-05-00703а.

Литература

- Грачев А.Ф., Корчагин О.А., Цельмович В.А., Коллманн Х.А. Космическая пыль и метеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли, 2008, №7, с. 42-57.
- Енгальчев С.Ю. Метеоритные кратеры на севере Ярославской области. Геология XXI века, 2007, Саратов: СО ЕАГО, с. 95-96.
- Мелеш Г. Образование ударных кратеров: геологический процесс. М.: Мир, 1994.

УДК 523.681+552.6

РАННЕДЕВОНСКОЕ ИМПАКТНОЕ СОБЫТИЕ НА ЮГО-ЗАПАДЕ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ.

Цельмович В.А.¹, Сунгатуллин Р.Х.², Бахтин А.И.², Бахмутов В.Г.³

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН, Борок, ²КФУ, Казань, ³ИГ НАНУ, Киев (tselm@mail.ru)

EARLY DEVONIAN IMPACT EVENT IN SOUTHWEST EAST EUROPEAN PLATFORM.

Tselmovitch V.A.¹, Sungatullin R.Kh.², Bakhtin A.I.², Bakhmutov V.G.³

¹GO "Borok" IPE RAS, Borok, ²KFU, Kazan, ³IG NASU, Kiev (tselm@mail.ru)

Abstract. In sedimentary deposits of the southwest of the Russian Platform the zone with abnormally high magnetic characteristics is allocated. Here microparticles of native iron, nickel, iron-nickel intermetallid which can be witnesses of an impact event in a the Lochkovian stage of the Devon (~ 415 Ma). Studied a chemical composition, morphology and structural and textural features of microobjects. It has allowed to establish that they are a joint product of melting of meteoric substance and breeds of a target at impact explosion.

Keywords: *impact, native iron, nickel, East European Platform, Early Devon*

Считается [2], что импактное воздействие на земные породы обеспечивает приобретение ими дополнительной естественной остаточной намагниченности и приводит к изменениям минерального состава.

Переходный ниже -среднепалеозойский разрез Подолии расположен в юго-западной части Украины в бассейне р. Днестр, в юго-западной части Восточно-Европейской платформы. Силурийско-нижнедевонские породы залегают трансгрессивно на размытой поверхности венда, нижнего кембрия, среднего и верхнего ордовика, полого погружаясь в западном и юго-западном направлениях. Нижнедевонские отложения в наиболее полных разрезах представлены толщей морских сероцветных (тиверская серия) и континентальных красноцветных (днестровская серия) осадков. Отложения днестровской серии включают красноцветные терригенные породы континентального происхождения, образованные в условиях низменной прибрежной равнины с развитыми речной и озерной системами.

Образец 927, в котором выделены космическая пыль и микрометеориты, отобран из коричневато-бурых песчаников в нижней части днестровской серии обнажения № 76 у с. Иване-Золотое [3]. Согласно последней версии Международной стратиграфической шкалы [7] возраст пород, из которых отобран образец 927 (середина лохковского яруса), оценивается ~415 млн. лет. Место отбора исследованного образца совпадает со сменой сероцветов тиверской серии красноцветами днестровской серии. Среди практически немагнитных образований на данной границе в несколько раз увеличиваются естественная остаточная намагниченность и магнитная восприимчивость [1, 4, 6]. Термомагнитный анализ показал, что это обусловлено

присутствием в породах магнетита и гематита. Все это явилось основанием для детального микронзондового исследования магнитной фракции исследуемого образца.

Из образца № 927 выделено 26 микропроб (групп) с размером отдельных частиц от нескольких микрометров до 700 мкм. В каждом из образцов для отдельных зерен или их участков выполнено от 1 до 15 точечных химических анализов, общее их количество составило 132. Результаты микронзондовых анализов пересчитывались на миналы, которые позволили дать характеристику фазового состава отдельных частиц. Состав и структурно-текстурные особенности микрочастиц использовались для оценки условий их образования.

Анализ состава, структурных и текстурных особенностей изученных металлических микрочастиц юго-востока ВЕП показывает, что породившие их расплавы, образовавшиеся в момент импактного взрыва в результате плавления вещества метеорита и пород мишени, в процессе взрывного разлета и осаждения на поверхности Земли, в основном, успевают в значительной степени дифференцировать свое вещество. Главными процессами подобной дифференциации являются следующие.

1. Физико-химическая дифференциация, разделяющая рудные и силикатные расплавы вследствие их несмесимости, обусловленной существенным различием сил поверхностного натяжения у расплавов разного состава. По этому механизму происходило отделение железистого расплава с переменной примесью Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Ti, V, реже - W, Sn от силикатного расплава.

2. Кристаллизационная дифференциация, которая порождает образование остаточного жидкого (силикатного или никелевого с примесью железа) расплава,

который затем отделяется от ранее образованной кристаллической фазы. Именно так образуются микрочастицы самородного никеля с примесью железа.

3. Фазово-кинетическая дифференциация, заключающаяся в отжати остаточного жидкого расплава от закристаллизованной части расплава потоком встречного воздуха при взрывном разлете импактных расплавов.

4. Фазово-гравитационная дифференциация проявляется в мелких микрочастицах, когда породившие их расплавы вследствие малой массы быстро тормозятся и, зависая в атмосфере Земли, разделяются на более тяжелые плотные фазы в нижней (фронтальной) части капли и более легкие фазы в верхней (хвостовой) части капли.

5. Кинетико-плотностная дифференциация заключается в обособлении более тяжелого Ni-расплава от более легкого силикатного расплава по принципу центрифуги в процессе взрывного разлета и вращения смешанного силикатно-никелевого расплава, который образовался из начального рудно-силикатного расплава после ухода из него железистого (с примесью никеля) расплава путем физико-химической дифференциации.

Следует заметить, что в образовании излученных микрочастиц обычно участвуют комбинация 2-3 рассмотренных выше процессов дифференциации импактных расплавов. Последние могут быть полными и неполными (частичными) в зависимости от физико-химических параметров расплава и окружающей среды. В некоторых случаях процессы дифференциации расплавов не успевают срабатывать по причине их быстрого остывания, и тогда возникают недифференцированные однородные по составу и структуре импактные микрочастицы. Все это и приводит к большому разнообразию состава и структурно-текстурных особенностей импактных микрочастиц.

Масса (количество) рудного расплава, его температура, скорость остывания, окислительный потенциал среды существенно сказываются на фазовом составе и структурно-текстурных особенностях импактных микрочастиц. Так, например, если масса железистого расплава не превышает 0,5 мкг, то образуются шарики, причем в окислительной среде – магнетитовые, в восстановительной среде – камасит-тэнитовые. Если железистый расплав малой массы (менее 0,5 мкг) остывает не очень быстро, то из сферических капель расплава могут образовываться

довольно крупные (до 20 мкм) монокристаллы или сростки 2-3 кристаллов ферришпинели или магнетита с примесью ферришпинелевых молекул.

Важным минералогическим признаком импактного происхождения исследованного образца является присутствие тэнита и камасита – характерных минералов железистой фазы метеоритов, а также наличие в силикатной фазе минералов энстатита, анортита, оливина, которые характерны для железозаменных метеоритов. Перечисленный набор минералов и некоторые геохимические параметры, морфология и объяснение возможных механизмов формирования микрочастиц могут быть использованы как эталонные признаки для диагностики катастрофических событий в осадочных породах [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 13-05-00348а, 16-05-00703а.

Литература

- Бахмутов В., Еленська М., Кадзялко-Хофмоклъ М., Поляченко Е., Константиненко Л., Жулковский П. Палеомагнитные и петромагнитные исследования нижнедевонских красноцветов Подолии: проблемы перемагничивания // Геоф. журн. 2015. Т. 37, № 1. С. 62-82.
- Драбкина Е.А., Попов В.В., Сергиенко Е.С., Смирнова Р.В. Исследование возможности определения палеонапряженности методом Телье по импактным породам // Вопросы геофизики. 2011. Вып. 44. С. 155-164.
- Никифорова О.И., Предтеченский Н.Н. Путеводитель геологической экскурсии по силурийским и нижнедевонским отложениям Подолии. Л.: Наука, 1968. 61 с.
- Поляченко Е.Б. Палеотектонические реконструкции положения Восточно-Европейской платформы в среднем палеозое по палеомагнитным определениям // Геодинамика. 2012. № 2. С. 119-128.
- Цельмович В.А. Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе / "Метеориты, астероиды, кометы". Материалы международной конференции и школы молодых ученых "Чебаркуль-2015". Челябинск: Издательство "ТЕТА". 2015. С. 193-196.
- Bakhmutov V.G., Poliachenko I.B. New paleomagnetic data on the Silurian and Devonian sedimentary rocks from Podolia, SW Ukraine, and kinematics of the East European platform in the Middle Paleozoic // Geodynamics & Tectonophysics. 2014. V. 5. № 4. P. 1045–1058.
- International Chronostratigraphic Chart 2015/01 <http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale>.

УДК 523

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ФОРСТЕРИТА.

Шорников С.И.

ГЕОХИ РАН, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

THERMODYNAMICS OF FORSTERITE EVAPORATION.

Shornikov S.I.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of the thermodynamic properties of the MgO–SiO₂ melts in the temperature region 2000–2500 K. The calculated values of the partial and total vapor pressures over the MgO–SiO₂ melts corresponded to the phase diagram data and showed the incongruent character of forsterite evaporation according to Kononov's and Vrevsky's rules.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, evaporation, forsterite

Форстерит – наиболее важное химическое соединение в системе MgO–SiO₂, которое редко встречается в чистом виде в природе и входит в состав группы оливина, представляющего собой изоморфный ряд твердых растворов в системе Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄. Глобальная распространенность оливина объясняет постоянный интерес к вопросам его образования на самых ранних этапах эволюции вещества Солнечной системы в процессах испарения и конденсации, и интенсивно изучается экспериментально при дифференциации вещества в высокотемпературных ударных процессах и при его лазерном нагреве.

В этой связи вызывает особое внимание термодинамическая информация, касающаяся характера испарения форстерита – а именно: утверждение о его конгруэнтном испарении в жидком состоянии [Hashimoto, 1990], что приводит к последующим важным геохимическим выводам. Это утверждение находится в противоречии с исследованиями его испарения при ударных процессах [Яковлев и др., 1995; Герасимов и др., 2012] и лазерном испарении [Dearnley and Anderson, 1987].

Рассмотрение термодинамических данных, приведенных на рис. 1, показывает, что температурные зависимости общего давления пара над простыми оксидами, образующими форстерит (MgO и SiO₂), близки. Из Рис. 1 также следует, что общее давление пара над форстеритом близко к таковому над MgO [Kambayashi and Kato, 1983, 1984; Nagahara et al., 1994; Столярова и др., 2004; Zaitsev et al., 2006]. Результаты, полученные при испарении форстерита по Лэнгмюру [Hashimoto, 1990; Nagahara and Ozawa, 1999] менее точны. Таким образом, термодинамические данные об испарении форстерита в жидком состоянии имеются в единственной работе и обладают низкой точностью.

В настоящей работе в рамках разработанной полуэмпирической модели

[Шорников, 2006] рассчитаны парциальные (p_i) и общее давление пара (p_{tot}) над расплавами системы MgO–SiO₂ в области температур 2000–2500 К. Полученные концентрационные зависимости p_i и p_{tot} коррелируют с диаграммой состояния системы MgO–SiO₂, показывая смещения минимума p_{tot} в сторону MgO с ростом температуры (Рис. 2), что свидетельствует об инконгруэнтном характере испарения форстерита, согласно второму закону Коновалова [Коновалов, 1884] и третьему правилу Вревского [Вревский, 1911].

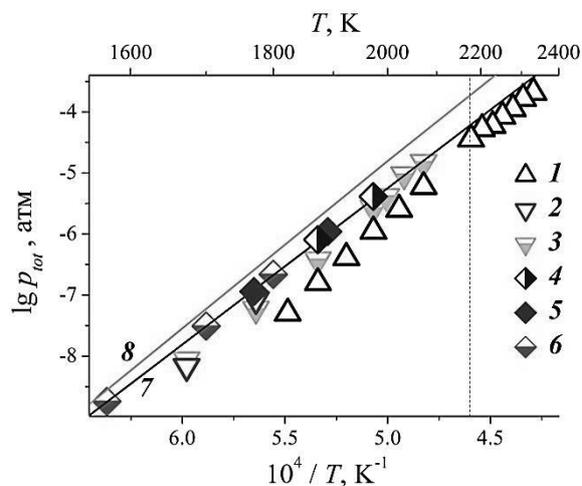


Рис. 1. Общее давление пара над Mg₂SiO₄, определенное при испарении Mg₂SiO₄: 1 и 2 – по Лэнгмюру [Hashimoto, 1990; Nagahara and Ozawa, 1999], 3–6 – по Кнудсену (Nagahara et al., 1994; Kambayashi and Kato, 1983, 1984; Столярова и др., 2004; Zaitsev et al., 2006), соответственно. Общее давление пара над MgO (7) и SiO₂ (8) рассчитано в настоящей работе на основании данных [Глушко и др., 1978–1982; Shornikov et al., 2000]. Штриховой вертикальной линией отмечена температура плавления форстерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

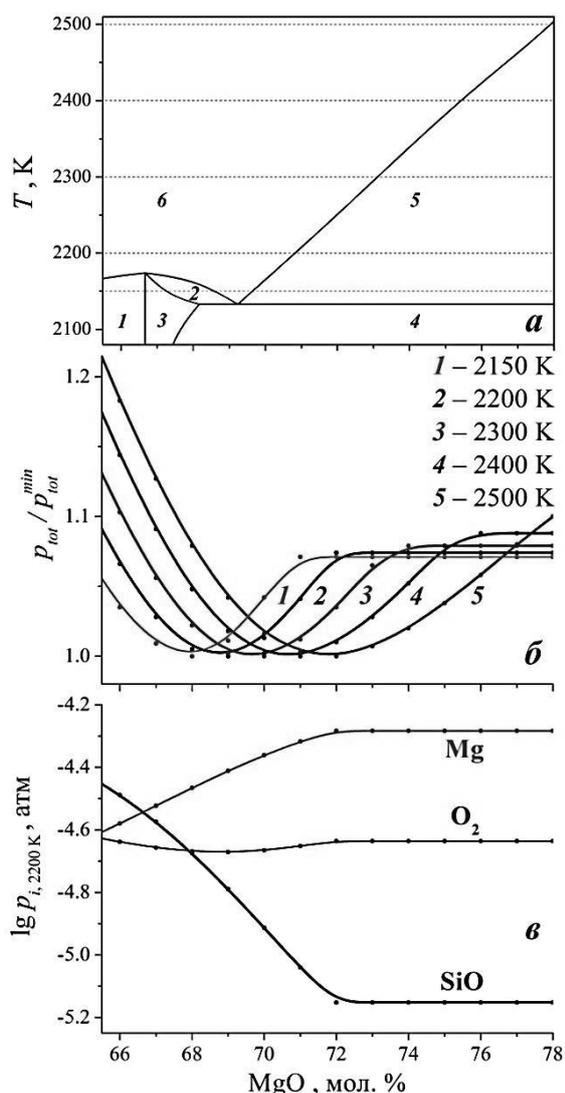


Рис. 2. Диаграмма состояния системы MgO–SiO₂ (а), относительное общее давление (б) и парциальные давления компонентов пара (в) над расплавами системы MgO–SiO₂. Обозначения (а): 1, 2 – Mg₂SiO₄ + жидкость, 3 – Mg₂SiO₄ (твёрдый раствор), 4 – Mg₂SiO₄ + MgO, 5 – MgO + жидкость, 6 – жидкость.

Литература

Hashimoto A. (1990). Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula // *Nature* **347** (6288), 53–55.

Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. (1995). Экспериментальное исследование ударного и импульсного испарения ультраосновного вещества // *Геохимия* **33** (8), 1235–1248.

Герасимов М.В., Диков Ю.П., Яковлев О.И. (2012). Кластерный тип испарения силикатов: новые экспериментальные данные // *Петрология* **20** (5), 439–448.

Dearnley P.A. and Anderson K. (1987). A preliminary evaluation of the potential of laser-beam heating for the production of high melting-point oxide coatings // *J. Mater. Sci.* **22** (2), 679–682.

Kambayashi S. and Kato E. (1983, 1984). A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* **15** (6), 701–707; A thermodynamic study of (magnesium oxide – silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K // *Ibid.* **16** (2) 241–248.

Nagahara H., Kushiro I., Mysen B.O. (1994). 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* **58** (8), 1951–1963.

Nagahara H. and Ozawa K. (1999). Mechanism of forsterite evaporation as inferred from surface microstructures // *Proc. Japan Acad. B* **75** (2), 29–34.

Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar V.V. (2004). Thermodynamic properties of the MgO–SiO₂ system by high-temperature mass spectrometry // *Dokl. Phys. Chem.* **399** (1), 82–84.

Zaitsev A. I., Arutyunyan N.A., Shaposhnikov N. G., Zaitseva N. E., Burtsev V. T. (2006). Experimental study and modeling of the thermodynamic properties of magnesium silicates // *Russ. J. Phys. Chem.* **80** (3), 335–344.

Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И. В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. (1978–1982). Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука.

Shornikov S.I., Archakov I.Yu., Shultz M.M. (2000). 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.* **70** (3), 360–370.

Shornikov S.I. (2006). Thermodynamic properties of MgO–SiO₂ melts // *Experiment in Geosciences* **13** (1), 56–57.

Коновалов Д.П. (1884). Об упругости пара растворов / СПб: Тип. Денакова, 75 с.

Вревский М.С. (1911). О составе и упругости пара растворов // СПб: Тип. Фроловой, 65 с.

УДК 551.4:552.6

МУАССАНИТ В ПОРОДАХ ПРИЛАДОЖЬЯ КАК ИНДИКАТОР ЛАДОЖСКОГО ИМПАКТА.

Юрковец В.П.

Академия ДНК-генеалогии, Бостон, США (valery.yurkovets@gmail.com)

MOISSANITE IN THE LADOGA AREA ROCKS AS AN INDICATOR OF THE LADOGA IMPACT.

Yurkovets V.P.

The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA (valery.yurkovets@gmail.com)

Abstract. The paper presents a model of three-phase formation of moissanite in the impactites of the Ladoga impact volcanic structure. Polycrystalline silicon carbide is formed in a zone of melting of the shungite-bearing quartzitic shales in the first phase. Its sublimation by expanding vapour of rocks heated to tens of thousands degrees, takes place in the second phase. Crystallization of moissanite from the vapor which continues to expand, take place in the third phase as a result of adiabatic cooling.

Keywords: *moissanite, Ladoga impact volcanic structure, shock microstructures, shungite*

Одним из отличительных признаков ладожского импакта, наряду с уникальными пока шокowymi микроструктурами (ШМ), является аномальное распространение муассанита в импактитах Ладожской импактно-вулканической структуры. Муассанит полиморфных 6H и 15R обнаружен в обломках пород аллогенной брекчии, отобранных внутри импактного кратера, и в катастрофных слоях, вскрытых за его пределами. Расстояние между крайними точками находок муассанита составляет около 160 км – от Приозерска на северо-западе Ладоги до Кирсинско-Шапкинского камов в южном Приладожье. Во всех образцах муассанит присутствует в поверхностном слое в центрах ШМ, представленных концентрическими зонами плавления и (или) дробления зёрен минерала мишени. Внутри кратера шокковые микроструктуры обнаружены в обломках вендских песчаников, из которых, в частности, состоит аллогенная брекчия. В катастрофных слоях - в валунах и гальке кембрийских и вендских песчаников [Юрковец В.П., 2014а].

Все находки ШМ и муассанита за пределами импактного кратера находятся в железистых включениях, образованных в результате неупругого удара частицей импактного расплава, обладающей большой кинетической энергией. На Рис. 1 в качестве примера приведены образцы № 164 и 259 гальки песчаника с небольшими железистыми включениями. На Рис. 2 – фото некоторых участков шлифа образца № 259. Кварц вне включений составляет около 80%, но имеет признаки ударного воздействия, хорошо окатан, цемент контактовый (фото 1). В месте попадания импактного расплава цемент железистый, зёрна раздроблены, кварц имеет облачное погасание (фото 2), указывающее на сильный стресс, приведший к деформации кристаллической структуры. На границе расплава и вмещающей массы песчаника

характерно наличие ударного расщепления, возникающего при растяжении зерна импульсом отражения [Ernstson and Claudin, 2011], что подтверждает ударную природу железистых включений в гальке песчаников (фото 3а и 3б). Такие же признаки ударного воздействия присутствуют в железистых включениях в вендских песчаниках [Юрковец В.П., 2014а].



Рис. 1. Галька песчаника с ударными железистыми включениями. Кирсино.

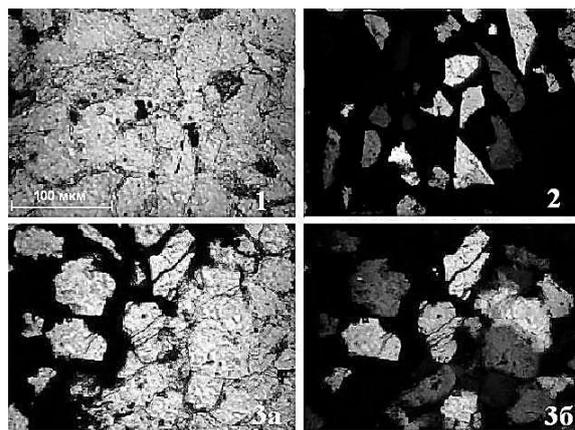


Рис. 2. Участки шлифа № 259 с зёрнами кварца вне (1), внутри (2) железистого включения и на границе железистого включения и вмещающей массы (3а – николи II, 3б – X).

Характер ударного взаимодействия фрагментов импактного расплава с поверхностью плотных кристаллических пород несколько отличается от того, что наблюдается в песчаниках. В них не образуются железистые включения, однако

имеют место те же ударные признаки – дробление, инъекции рудной компоненты между зёрнами минералов, планарная трещиноватость, изотропизация, выраженная в мозаичном погасании зёрен кварца в зоне удара [Юрковец В.П., 2015].

По данным микронзондового анализа в составе железистых включений преобладает пирит. В заметном количестве присутствует вторичные сульфаты железа и щелочей – мелантерит и ярозит с соотношением $K:Na = 3,24:3,18 \%$ [Юрковец, 2014б].

Представленные выше данные содержат некоторые «реперные точки», которые позволяют встроить предлагаемую ниже модель образования муассанита в ладожский импактный процесс, с учётом состава пород территории падения.

Выбросы расплава, разлетающегося от центра импакта со скоростью нескольких километров в секунду (необходима для образования наблюдаемых в зёрнах минерала мишени диаплектовых изменений) происходит в начальной стадии образования переходного кратера. Преобладание в них железистой компоненты и щелочей связано с селективным испарением из импактного расплава этих элементов [Фельдман, 1990].

Поскольку импактные расплавы выбросов характеризуются слабой степенью перемешивания и усреднения исходного состава [Фельдман, 1990], то для формирования железистых включений, ШМ и муассанитанеобходимо наличие в породах мишени монопородного комплекса, содержащего как источник железистых включений, так и исходный материал для образования муассанита. Два таких комплекса присутствуют в углеродистых толщах людиковийского и калевийского надгоризонтов верхнего карелия, суммарная мощность которых в Приладожье достигает 1700 метров. В этих толщах известны слои с обильной сульфидной вкрапленностью и пирит-пирротинными конкрециями (свиты соанлахтинская и заонежская). Также в составе этих слоёв известен практически идеальный для получения муассанита исходный материал – шунгитовые породы с силикатной минеральной основой, в которых шунгит составляет от 5 до 80%. Шунгит содержит до 99% аморфного углерода, который является сильным восстановителем. В этой природной шихте при температуре 1800 – 2300 градусов Цельсия (присутствует в расплаве) будет протекать реакция восстановления двуокиси кремния углеродом: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$, с образованием поликристаллического карбида кремния. Последующее расширение газовой фазы импакта, разогретой до десятков тысяч градусов, опережающей движение расплава,

будет сублимировать уже содержащийся в нём аморфный SiC. Дальнейшее расширение газовой фазы приводит к адиабатическому понижению её температуры, создавая условия для первоочередной (по причине его тугоплавкости) кристаллизации муассанита. Зёрна которого, вместе с продолжающей расширяться газовой фазой, разлетаются со скоростью нескольких км/сек, образуя при столкновениях с породами шокковые микроструктуры, содержащие обломки муассанита - Рис. 3.

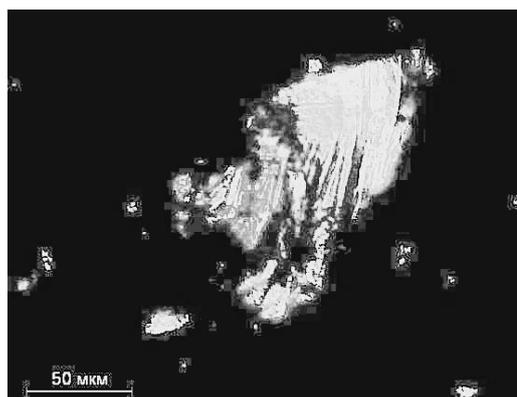


Рис. 3. Шлиф № 13. Катастрофные слои в Кирсино. Участок ШМ с муассанитом в песчанике. Николи Х.

Отсутствие железистой компоненты внутри Ладожской ИВС обусловлено тем, что границей переходного кратера на всех стадиях его формирования является импактный расплав, из которого происходит селективное испарение щелочей и железа вовне.

Наличие идиоморфного муассанита в образцах аллогенной брекчии внутри кратера [Юрковец В.П., 2015] указывает на его кристаллизацию из газовой фазы импакта. На это же указывает отсутствие муассанита в расплавных импактиках Ладожской ИВС.

Литература

- Фельдман В. И. 1990. Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ
- Юрковец В.П. 2014а. Шоковые микроструктуры в породах Ладожской ИВС. Экспериментальная геохимия
- Юрковец В.П. 2014б. Признаки импактного метаморфизма в породах Ладожской импактно-вулканической структуры. Вестник Академии ДНК-генеалогии. Lulu. ISSN 1942-7484
- Юрковец В.П. 2015. Внеземные минералы в породах Приладожья. Труды ВЕСЭМПГ. Отв. редактор А.А.Кадик./М: ГЕОХИ РАН, 2015.; 426 с. ISBN 978-5-905049-11-8
- Ernstson K., Claudin F. 2011. Impact spallation in nature and experiment. <http://www.impact-structures.com/2011/12/impact-spallation-in-nature-and-experiment/>

УДК 552.63

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ Ca-Al-ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ.

Яковлев О.И., Шорников С.И.

ГЕОХИ РАН, Москва (yakovlev@geokhi.ru, sergey.shornikov@gmail.com)

THE EVAPORATION PECULIARITIES OF Ca-Al-INCLUSIONS OF CHONDRITES.

Yakovlev O.I., Shornikov S.I.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (yakovlev@geokhi.ru, sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Using the D. S. Korginsky's theory of melt acid-base relationship we explained the mutual MgO and SiO₂ evaporation from CAIs melts. Due to activity inversion the MgO evaporation increases and SiO₂ decreases with increasing CaO in residual melts. The real CAIs chemical and isotope compositions are in good agreement with theoretical model.

Keywords: evaporation, chondrites, Ca-Al-inclusions, thermodynamic activity

Богатые кальцием и алюминием включения хондритов являются уникальными объектами геохимии. В отечественной литературе это вещество называют тугоплавкими включениями или Ca–Al-включениями. В англоязычной литературе его часто обозначают краткой аббревиатурной формой CAIs (Ca–Al–Inclusions). CAIs представляют самое примитивное вещество Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд. лет.

При высокотемпературном испарении расплавов CAIs, состоящих преимущественно из оксидов SiO₂, MgO, CaO и Al₂O₃, имеет место инверсия летучести SiO₂ и MgO. Она заключается в том, что оксид кремния, будучи более летучим, чем оксид магния, становится менее летучим в условиях испарения расплавов богатых труднолетучими оксидами CaO и Al₂O₃. Инверсия летучести хорошо объясняется в рамках теории Д. С. Коржинского о кислотно-основном взаимодействии компонентов в силикатных расплавах [Коржинский, 1959]. Согласно теории, увеличение содержания CaO в расплаве приводит к увеличению его основности, что, в свою очередь, повышает активность и, соответственно, летучесть MgO, и понижает активность и, соответственно, летучесть SiO₂.

В первом приближении процесс испарения расплавов CAIs может быть описан в рамках оксидной системы CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂). По кислотно-основным свойствам оксиды разделяются на кислотный – SiO₂, амфотерный – Al₂O₃ и два основных – CaO и MgO. Причем CaO, как главный основной оксид расплава, является главным донором ионов кислорода, а его концентрация косвенно задает показатель основности расплава.

Отсюда следует:

1) Повышение концентрации оксида кальция в расплаве должно привести: а) к росту активности и летучести MgO и б) к падению активности и летучести SiO₂. Расчет активности, проведенный по данным Рейна и

Чипмана [Rein and Chipman, 1965] и Шорникова [Shornikov, 2008], хорошо иллюстрирует прогноз теории и наглядно показывает инверсию в значениях активности SiO₂ и MgO в зависимости от содержания CaO в расплаве (Рис. 1);

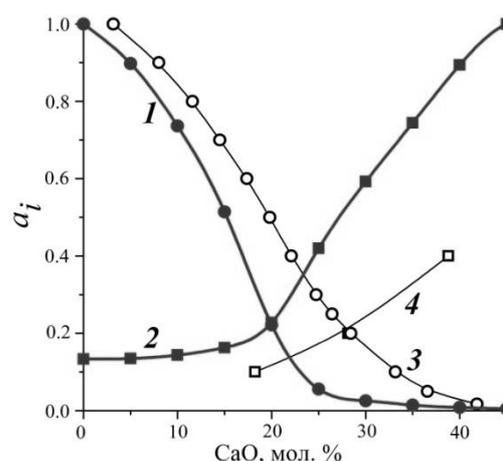


Рис. 1. Активности SiO₂ (1, 3) и MgO (2, 4) в зависимости от содержания CaO в системе CaO–MgO–SiO₂ при температуре 1600 °С и мольном соотношении MgO : SiO₂ = 2 : 3 по данным: 1 и 2 – Шорникова [Shornikov, 2008], 3 и 4 – Рейна и Чипмана [Rein and Chipman, 1965].

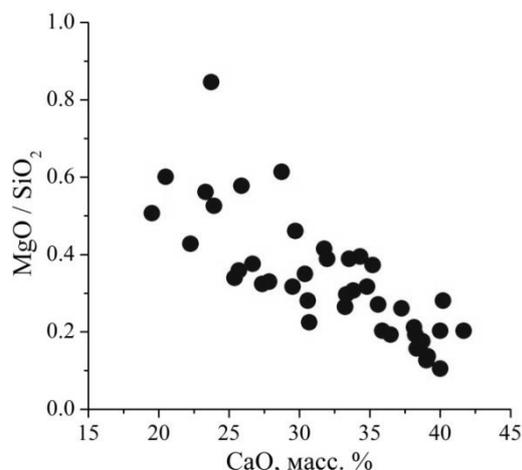


Рис. 2. Зависимость отношения содержаний MgO и SiO₂ в Ca–Al-включениях хондритов от содержания в них CaO (коэффициент корреляции $r = 0.8$).

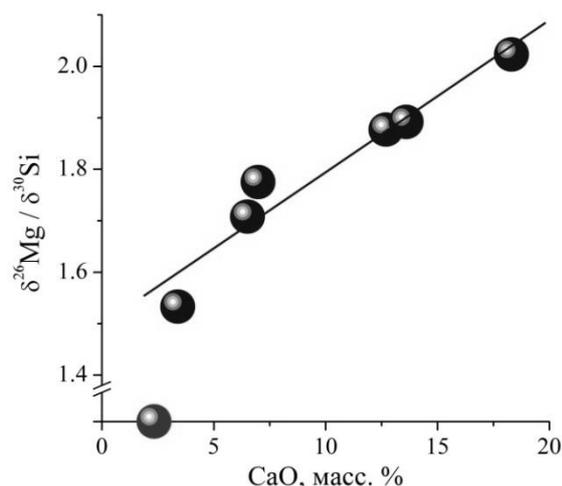


Рис. 3. Эффективность фракционирования изотопов магния и кремния в зависимости от содержания оксида кальция. Содержание оксида кальция в исходном составе обозначено красным символом.

2) При испарении повышение концентрации оксида кальция в расплаве должно привести к уменьшению в нём содержания MgO и относительному увеличению содержания SiO₂. В результате такого процесса отношение MgO / SiO₂ в остаточном расплаве должно понижаться,

что и наблюдается в реальных Ca–Al-включениях (Рис. 2).

Как показал анализ данных изотопного масс-фракционирования магния и кремния в остаточных после испарения расплавах [Mendybaev et al., 2013], кислотно-основной фактор оказывает сильное влияние на эффективность изотопного разделения. Рис. 3 наглядно показывает, что эффективность разделения изотопов магния по сравнению с изотопами кремния в расплавах системы CMAS возрастает с ростом содержания CaO.

Литература

- Коржинский Д.С. (1959). Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // ДАН СССР **128** (2), 383–386.
- Rein R.H. and Chipman J. (1965). Activities in the liquid solution SiO₂–CaO–MgO–Al₂O₃ at 1600 °C // *Trans. Met. Soc. AIME* **233**(2), 415–425.
- Shornikov S.I. (2008). Thermodynamic properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ melts // *Experiment in Geosciences* **15** (1), 147–149.
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Georg R.B., Janney P.E., Spicuzza M.J., Davis A.M., Valley J.W. (2013). Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: implications for the origin and evolution of FUN CAIs // *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 368–384.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

УДК 550.4.02

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ СТЕНОК АМПУЛ НА ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ НЕДОСЫЩЕННОГО РАСТВОРА.

Алексеев В.А., Медведева Л.С.

ГЕОХИ РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)

ROUGHNESS INFLUENCE OF AMPOULE WALLS ON SILICA PRECIPITATION FROM UNDERSATURATED SOLUTION.

Alekseyev V.A., Medvedeva L.S.

Vernadsky Institute RAS, Moscow (alekseyev-v@geokhi.ru)

Abstract. Experiments at 300°C with water saturated with respect to quartz have shown silica transport from liquid into vapor phase and opal precipitation onto the walls of platinum ampoules above the meniscus under a small increase in temperature up from below (0.2 °/cm). The transport was more intensive in ampoules with more rough inner walls. The experimental results are explained by distillation that can play a remarkable role in nanogeochemistry of porous media.

Keywords: silica transport, temperature gradient, distillation, nanogeochemistry, disequilibrium

В длительных опытах с кварцем и водой при 300°C после достижения равновесия мы иногда наблюдали полное растворение избытка стабильного кварца в жидкой воде на дне ампул и одновременное осаждение метастабильного опала на стенках ампул в паровой фазе воды [Алексеев и др., 2013]. Концентрация кремнезема в жидкой воде при этом понижалась до 300 раз. Такой необычный результат получался лишь в нижних автоклавах (автоклавы ставились в электропечи в 2 этажа, один на другой), а в верхних автоклавах поведение кремнезема было обычным: после достижения равновесия никакие изменения в системе не происходили [Alekseyev, Medvedeva, 2013]. Единственным различием в условиях прогрева автоклавов оказался температурный градиент (ТГ). Снизу-вверх температура в верхних автоклавах уменьшалась, а в нижних увеличивалась (соответственно -0.1 и 0.2 град./см). В данной работе мы продолжили эти исследования с помощью более чувствительных экспериментов в более контролируемых условиях, чтобы получить новые данные об этом необычном явлении.

Опыты проводились в 2 этапа. Сначала при 300°C прогревали дробленый кварц с дистиллированной водой в титановом автоклаве в течение 3 суток. За это время вода насыщалась кремнеземом относительно кварца (10 ммоль/кг). После закалки и фильтрации этот раствор разливался в 9 платиновых ампул по 0.5 или 1 мл. Ампулы герметично заваривались электрической дугой и прогревались при 300°C в автоклавах в нижних частях электропечей с ТГ = 0.2 град./см. Положение каждой ампулы в автоклаве и автоклава в гнезде электропечи было одинаковым. После прогрева автоклавы закачивались, растворы

фильтровались и анализировались на содержание кремнезема (фотометрия с молибдатом аммония). В следующих опытах использовались те же ампулы, в тех же автоклавах и в тех же гнездах электропечей. Для двух ампул с контрастным поведением Si измерена внутренняя шероховатость на контактном профилометре MarSurf M 300. Для некоторых ампул шероховатость создавалась искусственно с помощью карборундового порошка (0.1-0.4 мм).

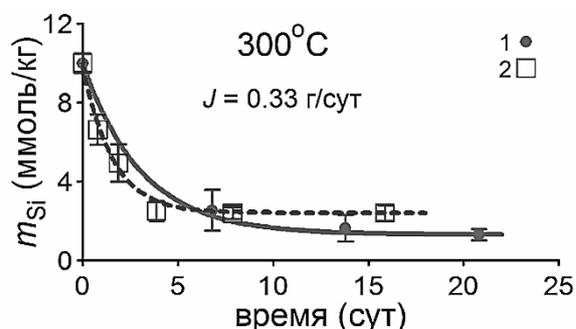


Рис. 1. Усредненные зависимости концентрации растворенного кремнезема от времени в ампулах с 1 (1) и 0.5 (2) г воды (линии – модель)

Эксперименты показали, что концентрация растворенного кремнезема (m_{Si}) в каждой ампуле со временем уменьшается, но существуют систематические расхождения между разными ампулами, а в пределах одной ампулы иногда проявляются случайные отскоки, которые нивелируются при использовании средних значений m_{Si} для нескольких ампул с близкими концентрациями (Рис. 1). Измерение шероховатости показало, что «активная» ампула с меньшими значениями m_{Si} имеет больший перепад высот пиков и впадин R3z, а также большую плотность крупных элементов профиля Rps, чем «пассивная» ампула с большими

значениями m_{Si} (Рис. 2). Опыты в новых ампулах с гладкими стенками не показали уменьшение m_{Si} , но после обработки стенок карборундовым порошком значения m_{Si} значительно понизились (рис. 3). Эти факты убедительно свидетельствуют о положительном влиянии шероховатости стенок ампул на уменьшение m_{Si} . Наблюдение внутри ампул через эндоскоп, а также изучение соскреба под биноклем и в сканирующем электронном микроскопе показали, что уменьшение m_{Si} сопровождается осаждением опала выше мениска в виде мелких чешуек. Аналогичная картина была в опытах с кварцем и водой [Алексеев и др., 2013; Alekseyev, Medvedeva, 2013].

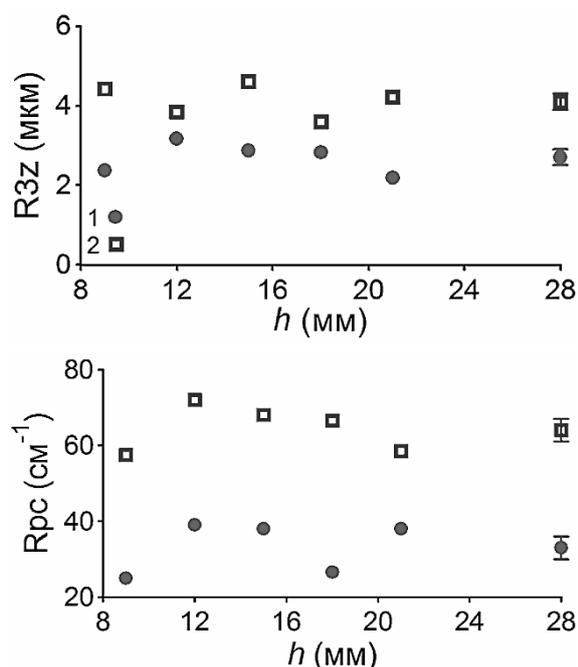


Рис. 2. Параметры шероховатости «пассивной» (1) и «активной» (2) ампулы на разной высоте от дна (справа приведены усредненные значения)

С точки зрения обычной геохимии, полученные результаты выглядят парадоксальными, т.к. величина m_{Si} в таких опытах не должна уменьшаться (Dove, 1995). Результаты опытов свидетельствуют о прогрессирующем нарушении равновесного распределения кремнезема между водными фазами, т.е. система удаляется от равновесия! Анализ максимально возможного числа гипотез показал, что наиболее реальным объяснением этого является процесс дистилляции, инициированный преимущественным испарением тонкого (десятки нм) слоя жидкости на краю мениска в результате совместного влияния расклинивающего давления и капиллярных сил [Buffone, Sefiane, 2004; Sefiane, Ward, 2007].

Особенности дистилляции следующие. Поток раствора к краю мениска, инициированный эффектом Марангони и

силами плавучести, движется быстрее, чем диффузионный поток растворенного кремнезема в обратном направлении. Опал осаждается из водяного пара, где появляется избыток кремнезема по закону Генри. Повышение температуры снизу-вверх исключает конденсацию воды на стенках ампул и последующее растворение опала. Шероховатость создает более длинную (извилистую) границу жидкости и увеличивает число центров гетерогенной нуклеации опала. Модель дистилляции описывается уравнением:

$$m = (m_0 - m_v) \exp\left(-\frac{Jt}{M_w}\right) + m_v,$$

где m_0 – начальная концентрация кремнезема в жидкой воде, m_v – концентрация кремнезема в водяном паре, J – скорость преимущественного испарения, t – время, M_w – масса воды. Эта модель хорошо описывает усредненные данные, полученные в ампулах с низкими концентрациями кремнезема (Рис. 1).

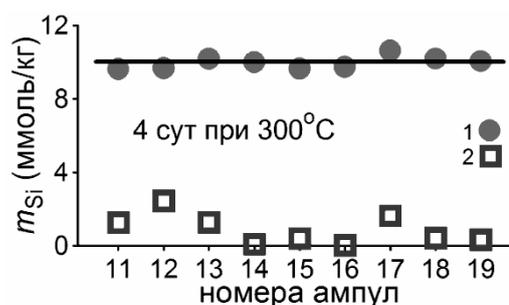


Рис. 3. Концентрации растворенного кремнезема в ампулах с гладкими (1) и шероховатыми (2) стенками (линия – растворимость кварца).

Данная работа относится к области наногеохимии [Wang, 2014] и она показывает, что особые свойства малых частей системы в определенных условиях меняют поведение всей макросистемы кардинальным образом вплоть до нарушения химического равновесия. Эффект преимущественного испарения на краю мениска усиливается с уменьшением размера контейнера [Buffone, Sefiane, 2004]. Поэтому можно ожидать усиление эффекта в природной пористой среде.

Литература

- Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. 2013. Геохимия. № 5. С. 428-452.
 Alekseyev V.A., Medvedeva L.S. 2013. Proc. Earth Planetary Sci. V. 7. P. 6-9.
 Buffone C., Sefiane K. 2004. Int. J. Multiphase Flow. V. 30. P. 1071-1091.
 Dove P. M. 1995. Rev. Mineral. V. 31. P. 235-290.
 Sefiane K., Ward C.A. 2007. Advances Colloid Interface Sci. V. 134-135. P. 201-223.
 Wang Y. 2014. Chem. Geol. V. 378-379. P. 1-23.

УДК 549.07+549.12

ЭВОЛЮЦИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА В СИСТЕМЕ FeS₂-Ag-Pt.**Арсентьев К.Ю.¹, Воронова И.Ю.², Липко С.В.², Таусон В.Л.²**¹ЛИН СО РАН, Иркутск, ²ИГХ СО РАН, Иркутск (arskir@gmail.com, ivoronova@igc.irk.ru, slipko@yandex.ru, vltauson@igc.irk.ru)**EVOLUTION OF SMALL-SIZE PHASES ON THE SURFACE OF PYRITE CRYSTALS IN THE SYSTEM FeS₂ – Ag - Pt.****Arsent'ev K.Yu.¹, Voronova I.Yu.², Lipko S.V.², Tauson V.L.²**¹LIN SB RAS, Irkutsk, ²IGC SB RAS, Irkutsk (arskir@gmail.com, ivoronova@igc.irk.ru, slipko@yandex.ru, vltauson@igc.irk.ru)

Abstract. During the experimental study of the duality of precious metal distribution coefficients between the minerals and fluids, we observed a significant enrichment of the surface of pyrite crystals in Ag and Pt. SEM-EDS and SPM, used in conjunction with EPMA, LA-ICP-MS and XPS, provide information on the evolution of non-autonomous phases (NAP), evenly distributed over the surface and enriched in Pt and other incompatible elements. They evolve in the direction of the intermediate objects (mesophases) of submicron to first microns in size, the composition of which is largely inherited from precursors - the nanoscale NAP. The findings suggest the need for careful attention to the so-called microminerals, widely represented today as new mineral species diagnosed by local methods, without serious analysis of their history.

Keywords: *precious metals, non-autonomous phase, hydrothermal experiment, pyrite*

Введение. Одной из важных геохимических констант является коэффициент распределения (D) элемента в гетерогенных геохимических системах типа минерал-расплав, минерал-флюид (раствор). Именно он используется в суждениях о совместимости или несовместимости элемента в той или иной минеральной матрице, при объяснении общих геохимических путей различных по своей природе элементов или разделений элементов близкой химической природы. Однако при использовании D следует учитывать, что он подвержен значительным изменениям при вариациях ряда параметров. Особенно важна уверенность в том, что мы правильно представляем себе историю поведения элемента в той или иной форме его нахождения вплоть до акта его определения каким-либо аналитическим методом. Это далеко не тривиально. Например, в последнее время в минералах и породах все чаще обнаруживают наночастицы, которые могут камуфлировать структурную (включая изоморфную) форму присутствия элемента, если при изучении минерала используются валовые методы или методы с недостаточно высоким пространственным разрешением.

В нашем сообщении на примере системы пирит-Ag-Pt будет продемонстрирована роль поверхностных фаз в формировании малоразмерных объектов и механизме изменения D вследствие их влияния.

Эксперимент и методы. Синтез кристаллов пирита в присутствии Ag и Pt проводили традиционным термоградиентным гидротермальным методом при 500-515°C и давлении 1 кбар в растворах на основе хлорида

аммония. Синтез совмещали с внутренним пробоотбором. Захваченную пробу флюида анализировали после полного извлечения из ловушки методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (для Pt – после предварительного экстракционного концентрирования). Опыты выполнены во вкладышах из титанового сплава BT8, пассивированных в кипящей азотной кислоте. Охлаждение автоклавов осуществляли в холодной проточной воде со скоростью ~5 К/сек. Кристаллы изучали методами ААС в версии СВАДМ (статистические выборки аналитических данных для монокристаллов), СЭМ-ЭДС, СЗМ, РФЭС (поверхность), РСМА, ЛА-ИСП-МС.

Результаты и обсуждение. Оба примесных элемента – Ag и Pt в пирите крайне слабо изучены. Считается, что пирит может содержать до 230 ppm Pt, часть которой, вероятно, входит в состав твердого раствора. Максимальное вхождение Ag в структуру пирита оценивается крайне неоднозначно – от 5 до 1200 ppm (Abratis et al., 2004). Коэффициенты распределения Pt и Ag между пиритом и гидротермальными растворами в литературе не найдены.

Для Pt получены высоко детерминированные зависимости содержания равномерно-распределенной формы элемента от величины удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке. Это позволило определить двойственный коэффициент распределения Pt между пиритом и флюидом как 21 для структурной и 210 для поверхностно-связанной формы. Для серебра, валовые содержания которого были на 2 порядка выше, чем Pt, более или менее четкие

размерные зависимости получены только в 4 опытах их 7. Они указывают на объемные содержания Ag в пирите на уровне 500-1500 ppm. Однако, как электронно-микроскоповый, так и ЛА-ИСП-МС анализ показали крайне неоднородное распределение Ag. РСМА указывает на содержание Ag в матрице пирита ниже границы обнаружения (0.15 мас.%) и присутствии включений фаз серебра – сульфида Ag(I) и прустита с примесью миналадервиллита (в опытах с As).

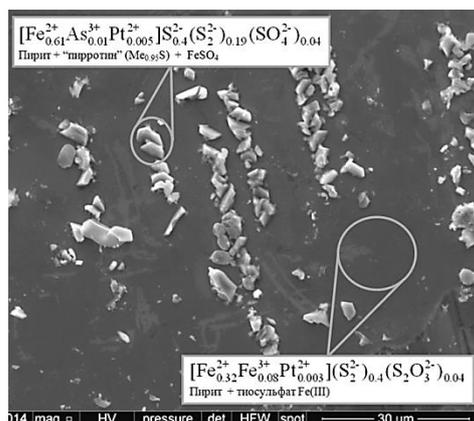


Рис.1. Ряды кристаллов пирротиноподобной фазы на поверхности пирита. Составы рассчитаны на ЭДС с учетом данных РФЭС (формы серы) и требований электронейтральности.

ЛА-ИСП-МС показывает широкий диапазон содержаний Ag - от 0.п до первых тысяч ppm. Полученные данные и дальнейшие исследования методом электронной микроскопии склоняют к выводу о том, что твердый раствор Ag в пирите существует до ~0.15 мас.%Ag при 500°C, но не закаливается.

Подчинение системы принципу непрерывности фазообразования (Таусон, 2009) приводит к тому, что появившиеся на поверхности предшественники объемных фаз – наноразмерные неавтономные фазы (НФ) – постепенно изменяют свой состав с образованием, в конечном счете, гетерогенных поверхностных зародышей стабильной объемной фазы. Нами установлено, что прекурсоры объемных фаз (или мезофазы) наследуют особенности химического состава НФ. Образующаяся при агрегации НФ мезофаза представляет собой «пирротин» с высокими концентрациями несовместимых элементов - Al, Ag, Pt, As и др., состав которых в значительной мере унаследован от прекурсоров – наноразмерных НФ (Рис.1). Состав «пирротина» варьирует от $Me_{1.03}S$ до $Me_{0.76}S$. Серебро, по мере «сброса» из состава НФ при увеличении ее толщины и потере диффузионной связи внутренних слоев с пересыщенным раствором (Таусон и др., 2014), может образовывать собственные микрофазы, если для этого есть свободное

пространство, либо диффундировать к поверхности (Рис.2). Имея ввиду толщину слоя НФ на уровне нескольких сот нанометров, для выхода на поверхность понадобятся так называемые облегченные пути диффузии. Поэтому формирование микрофаз на основе Ag происходит вблизи дефектов – трещин, выходов дислокаций (вблизи ямок травления).

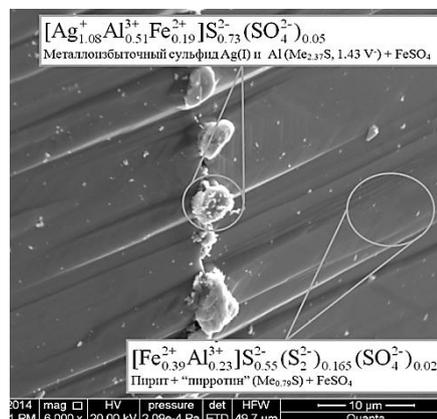


Рис.2. Цепочка кристаллов металлоизбыточного сульфида Ag и Al вдоль трещины. Состав «чистой» поверхности отражает НФ, также обогащенную Al.

Остается нерешенной проблема Al. Его появление вызвано его присутствием в сплаве ВТ-8, в объем кристаллов он практически не входит. РФЭС показывает две формы его нахождения. По-видимому, Al может входить в состав поверхностных НФ, компенсируя избыток отрицательного заряда серы (S-II вместо S-I в пирите).

Вывод. Фазовая и химическая эволюция участвующих в процессе роста кристалла неавтономных фаз приводит к обогащению поверхности пирита несовместимыми элементами – Ag, Pt и др. Они могут входить в состав мезофаз субмикронных и микронных размеров, являющихся предшественниками автономных минеральных включений на поверхности. В природных объектах такие фазы могут быть приняты за представителей новых минеральных видов.

Работа поддержана грантами РФФИ №№ 16-35-00102, 15-05-05767, 15-05-00612

Литература

- Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review//Int. J. Miner. Process.V.74.P.41-59.
- Таусон В.Л., 2009. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях//Доклады АН. Т.425. № 5. С. 668-673.
- Таусон В.Л. и др., 2014. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах //Доклады АН. Т. 455. № 2. С. 210-215.

УДК:550.89

ПОВЕДЕНИЕ ПРИРОДНОГО КОЛУМБИТА-ТАНТАЛИТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ $T = 300 - 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ БАР.

Коржинская В.С.

ИЭМ РАН, Черноголовка (vkor@iem.ac.ru)

SOLUBILITY OF NATURAL COLUMBITE-TANTALITE IN CHLORIDE SOLUTIONS AT $T = 300 - 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ BAR.

Korzinskaya V.S.

IEM RAS, Chernogolovka (vkor@iem.ac.ru)

Abstract. Solubility of natural columbite-tantalite $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ was experimentally studied in chloride solutions of HCl, NaCl, KCl, LiCl with concentrations of 0.1 and 1.0 m at $t = 300, 400, 600^{\circ}\text{C}$ and $p = 1000$ bar (the oxygen buffer Co-CoO). In HCl and LiCl solutions the equilibrium contents of tantalum and niobium are very low: $10^{-6}-10^{-8}$ mol/kg H_2O for tantalum and somewhat higher for niobium- $10^{-5,6}-10^{-7}$ mol/kg H_2O . In KCl and NaCl solutions the concentration of niobium is less than the limit of detection due to the formation of a solid niobate phases (KNbO_3 and NaNbO_3). The Fe and Mn content ranges from 10^{-5} to 10^{-3} mol/kg H_2O depending on the temperature and salt concentration. This is by 2-5 orders of magnitude higher than the Nb content. We also present experimental results on the behavior of the mineral in solution (0,33m KCl + 0.33m NaCl + 0.33m HCl) at $t = 300, 400^{\circ}\text{C}$, $p = 1000$ bar in the presence of oxygen buffers Ni-NiO and Co-CoO. In this fluid the equilibrium Nb content is by almost 2 orders of magnitude higher than in simple chloride solutions. It was concluded that in chloride solutions the natural tantalite-columbite dissolves incongruently, with higher concentrations of Mn and Fe in solution compared to those of Ta and Nb. In 1 m HCl solution and in (0,33m KCl+0.33m NaCl+0.33m HCl) a strong dissolution of platinum of Pt ampoules is observed.

Keywords: experiment, columbite-tantalite, solubility, chloride solutions

Для природного колумбита-танталита была изучена температурная зависимость растворимости в хлоридных растворах HCl, NaCl, KCl и LiCl с концентрациями 0.1 и 1.0 м при $t = 300, 400$ и 600°C и $p = 1000$ бар в присутствии буфера Co-CoO. Эти исследования были проведены с целью сопоставления полученных нами ранее результатов по растворимости в хлоридных растворах сравнительно простого синтетического манган-танталита MnTa_2O_6 [В.С. Коржинская и др., 2014] с растворимостью природного колумбита-танталита - минерала более сложного состава $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$.

В целом, для природного колумбита-танталита были подтверждены результаты, полученные в опытах по растворимости синтетического MnTa_2O_6 . В интервале температур $300^{\circ}-600^{\circ}\text{C}$ во всех хлоридных растворах содержание тантала и ниобия, в равновесии с $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ очень низкое и находится в пределах $10^{-6} - 10^{-8}$ моль/кг H_2O для тантала и $10^{-5,6} - 10^{-7}$ моль/кг H_2O – для ниобия. При таких низких концентрациях, близких к пределу обнаружения, трудно судить о температурной и концентрационной зависимости растворимости. Но все же можно констатировать, что в HCl и LiCl растворах содержание тантала с ростом температуры падает, хотя и незначительно. На ис. 1 представлена температурная зависимость содержания Nb, Ta, Mn и Fe при растворении колумбита-танталита в 1m HCl.

Такая же закономерность проявлена и в растворах KCl, где содержание Ta при 300°C

достигает значений 10^{-5} моль для 1m KCl тогда как при 400 и 600°C оно ниже предела обнаружения ($< 10^{-8}$ моль). Концентрация Nb в KCl растворах меньше предела обнаружения за счет образования в твердой фазе ниобата калия KNbO_3 . В то же время растворимость Mn и Fe во всех хлоридных растворах заметно более высокая и почти одинаковая для обоих металлов. Максимальное значение она имеет в растворе 1,0 м HCl: $\text{Mn} = 10^{-1,85}$, $\text{Fe} = 10^{-2,34}$ моль/кг H_2O . В растворах KCl, NaCl, LiCl содержание Mn и Fe изменяется от 10^{-5} до 10^{-3} моль/кг H_2O , в зависимости от температуры и концентрации соли. Это на 2 - 5 порядков выше содержания Ta и Nb. Таким образом, в хлоридных растворах природный колумбит-танталит растворяется инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb.

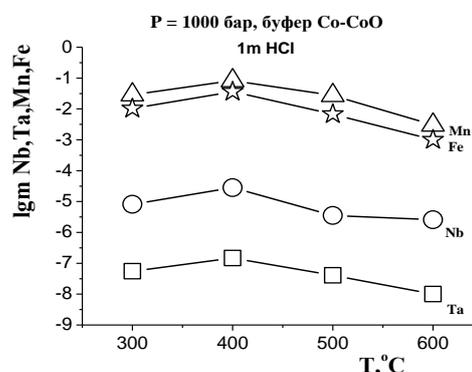


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного содержания Nb, Ta, Mn, Fe при растворении природного колумбита-танталита в 1 m HCl



Фото 1. Кристаллы Pt на фоне новообразованных кристалликов K(Nb,Ta)O₃ при T=400°C, P=1кб, буфер Co-CoO, раствор (0,33mKCl + 0,33mNaCl + 0,33mHCl)

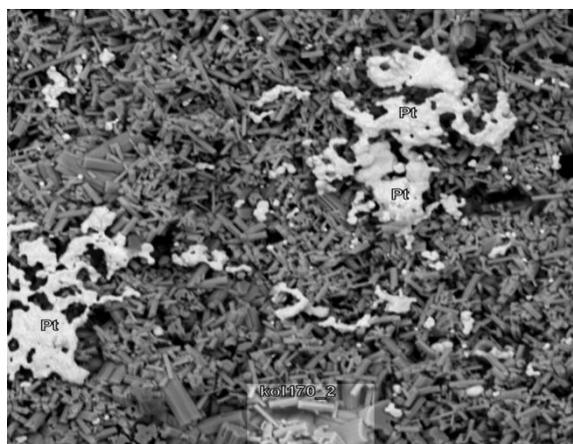


Фото 2. Натечность Pt на фоне новообразованных кристалликов K(Nb,Ta)O₃ при T=300°C, P=1кб, буфер Co-CoO, раствор (0,33mKCl + 0,33mNaCl + 0,33mHCl).

В растворах HCl наблюдается сильное растворение платины из Pt-ампулы, которое достигает в закалочных растворах до $2.5 \cdot 10^{-3}$ – $1.7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H₂O.

Проведена серия экспериментов по растворимости колумбита-танталита в сложном хлоридном растворе состава: (0,33m KCl+0,33m NaCl+0,33m HCl) при $t = 300, 400^\circ\text{C}$, P = 1000 бар в присутствии буферов Ni-NiO и Co-CoO. В таком сложном флюиде равновесное содержание Nb почти на 2 порядка выше, чем в опытах с одиночными хлоридными растворами, хотя в целом не высокое (таблица 1). При этом температурная зависимость растворимости отчетливо положительная.

В закалочном растворе при $t = 400^\circ\text{C}$ платина не обнаружена (ICP/MS и ICP/AES методы), а на кристалле колумбита-танталита на фоне образовавшихся игольчатых кристаллов K(Nb,Ta)O₃ и Na(Nb,Ta)O₃ отложились кристаллы чистой платины (фото 1).

Установлено, что для 300°C платина осаждается из раствора на минерале в виде натечности (фото 2). Причем, в более восстановительных условиях (буфер Co-CoO), кристаллов Pt больше и по количеству, и по размеру кристаллов. Как видно из таблицы 1, в (0.33m KCl+0.33m NaCl+0.33m HCl)

Таблица 1

T, °C	буфер	-log mTa _{aq}	-log mNb _{aq}	-log mMn _{aq}	-log mFe _{aq}
300	Co-CoO	7,92	5,55	2,38	2,86
400	Ni-NiO	6,73	5,24	1,26	1,72
400	Co-CoO	5,71	4,39	1,16	1,64

растворе содержание тантала почти на 2 порядка выше, чем в простых хлоридных растворах (HCl, KCl, NaCl, LiCl) для буфера Co-CoO. Вероятно, в обычных хлоридных растворах часть Cl-иона связывается с Pt и на долю тантала и ниобия остается их меньше. Образование хлоридных комплексов для Pt более предпочтительно.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что в хлоридных растворах природный колумбит-танталит растворяется инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb. Во всем изученном интервале температур 300 - 600°C, во всех хлоридных растворах содержание тантала и ниобия в равновесии с (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ очень низкое и находится в пределах 10^{-6} - 10^{-8} моль/кг H₂O для тантала и $10^{-5,6}$ - 10^{-7} моль/кг H₂O – для ниобия. При таких низких концентрациях, близких к пределу обнаружения, трудно судить о температурной и концентрационной зависимости растворимости. Но все же можно констатировать, что в HCl и LiCl растворах содержание тантала и ниобия с ростом температуры падает, хотя и незначительно. В 1 m HCl и растворе (0.33m KCl+0.33m NaCl+0.33m HCl) наблюдается сильное растворение платины из Pt-ампул.

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и грантов РФФИ: 14-05-00424-а и 15-05-03393-а

Литература

В. С. Коржинская, Н. П. Котова, чл.-корр. Ю.Б. Шаповалов(2014). Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta₂O₅ в хлоридных растворах//Доклады академии наук, 2014, том 459, № 2, С. 194-197.

УДК

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ ПРИ $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ БАР (БУФЕР Co-CoO).

Коржинская В.С., Котова Н.П.

ИЭМ РАН, Черногоровка (vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF FLUID COMPOSITION (HF+HCl) INFLUENCE ON NIOBIUM BEHAVIOR WHEN DISSOLVING PYROCHLORE AND NIOBIUM OXIDE AT $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ BAR (Co-CoO BUFFER).

Korzinskaya V.S., Kotova N.P.

IEM RAS, Chernogolovka (vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru)

Abstract. New data on the solubility of niobium oxide (Nb_2O_5) - analogue of natural mineral nioboksid and natural pyrochlore ($\text{Ca, Na})_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ in mixed fluids (HF + HCl) were obtained that allowed to estimate Nb equilibrium content in (HF + HCl) solutions at $t = 550^{\circ}\text{C}$, $p = 1000$ bar under Co-CoO oxidizing conditions. The initial concentration of HF varied from 0.01 m to 2 m, while HCl concentration remained constant and equal to 0.5 m. There was comparative analysis of the experimental data on the solubility of Nb_2O_5 and pyrochlore in mixed solutions (HF + HCl) in a concentration range of 0.01 - 2 m with data on the solubility of pyrochlore and Nb_2O_5 in HF and HCl pure solutions I.

Keywords: experiment, pyrochlore, solubility, buffer, chloride

Получены новые данные по растворимости оксида ниобия (Nb_2O_5) — аналога природного минерала ниобоксида и природного пирохлора ($\text{Ca, Na})_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ в смешанных флюидах (HF+HCl) при $t = 550^{\circ}\text{C}$ и $p = 1000$ бар в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 м до 2 м, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 м. 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.

Результаты экспериментов представлены на Рис. 1, 2 и 3. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия во фторидных, хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных растворах (Рис. 1) показало, что при $t = 550^{\circ}\text{C}$ и $p = 1000$ бар добавка Cl- иона к фторидным растворам снижает растворимость оксида ниобия примерно на 1-1.5 порядка. Тренд зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации F⁻ иона в смешанных фторидно-хлоридных растворах занимает промежуточное положение между трендами растворимости оксида ниобия в чистых фторидных и хлоридных растворах. Однако, при высоких содержаниях F⁻ иона (1 и 2 м растворы) тренды зависимости растворимости оксида ниобия во фторидных и смешанных растворах становятся сопоставимыми, и растворимость оксида ниобия достигает значительных величин

(10^{-2} – 10^{-1} м), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.

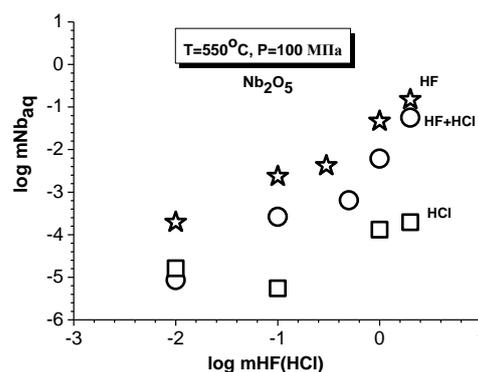


Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания ниобия в HF, HCl и (HF+HCl) флюидах при растворении оксида ниобия при $t = 550^{\circ}\text{C}$, $p = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

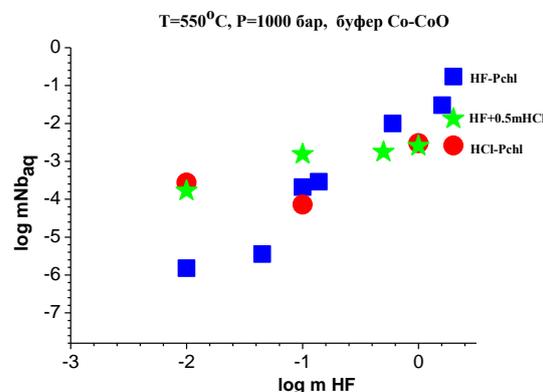


Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания ниобия в HF, HCl и (HF+HCl) флюидах при растворении природного пирохлора при $t = 550^{\circ}\text{C}$, $p = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

Для изучения растворимости пирохлора брали монокристаллы пирохлора $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ из коры выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: Na_2O -7.61%; CaO -14.28%; Nb_2O_5 -71.61%; F -5,18%; TiO_2 -0,83%; $Ta_2O_5 \leq 1\%$ вес.

Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости пирохлора в $(HF+HCl)$ растворах представлена на Рис. 2. Установлено, что в области низких исходных концентраций, в $(0.01mHF+0.5mHCl)$ растворе равновесная концентрация ниобия достигает значение $1.66 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O , а в области высоких концентраций флюида (2 m $HF+0.5$ m HCl) она возрастает на два порядка и составляет $1.33 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O . Таким образом можно утверждать, что при $t = 550^\circ C$ и $p = 1000$ бар концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости пирохлора имеет положительный характер.

На Рис. 2 показаны также зависимости содержания Nb в чистых HF и HCl растворах, полученные нами ранее [1, 2]. Как видим, m Nb в 0.01 m HF на 2 порядка ниже, чем в 0.01mHCl и растворе $(0.01$ m $HF+0.5$ m $HCl)$, что можно объяснить большой растворимостью натрия и кальция, присутствующих в пирохлоре. Но в области высоких концентраций (1 и 2 m) содержание ниобия резко возрастает и становится выше, чем в хлоридных и смешанных растворах. Причиной может быть инконгруэнтная растворимость пирохлора в HCl и $(HF+HCl)$ растворах, где образуются соединения- $Na_2Nb_4O_{11}$ и $NaNbO_3$. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия и пирохлора в смешанных флюидах (Рис. 3) показало, что при низких

концентрациях фторидов растворимость оксида ниобия ниже растворимости пирохлора примерно на 1 порядок, а при высоких концентрациях F-иона растворимость Nb_2O_5 становится выше растворимости пирохлора и в 2 m растворе HF составляет 10^{-1} m.

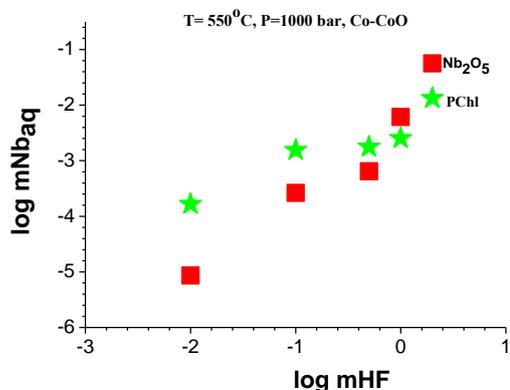


Рис. 3. Концентрационная зависимость содержания ниобия в $(HF+HCl)$ флюидах при растворении оксида ниобия и природного пирохлора при $t = 550^\circ C$, $p = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и грантов РФФИ: 14-05-00424-а; 15-05-03393-а;

Литература

Korzhinskaya V. S., N.P. Kotova (2012). Experimental modeling of possibility of hydrothermal transferring niobium by fluoride solutions. *Vestn. Otd. nauk Zemle*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Коржинская В.С. (2013). Влияние концентрации хлора на растворимость пирохлора при $T=550^\circ C$, $P=1000$ бар // *Экспериментальная геохимия*, т.1, №3

УДК 548.58+549.

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).

Котова Н.П.

ИЭМ РАН, Черноголовка (kotova@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF EFFECT OF FLUORIDES CONCENTRATION AND FLUID PRESSURE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY AT $T = 550^{\circ}\text{C}$ AND $P = 50$ AND 100 MPa (Co-CoO BUFFER).

Kotova N.P.

IEM RAS, Chernogolovka (kotova@iem.ac.ru)

Abstract. Nb_2O_5 solubility as a function of fluoride concentration and fluid pressure was investigated in NaF solutions with concentrations from 0.01 to 2 m and LiF solutions with concentrations from 0.01 to 0.1 m at 550°C and $p = 50$ and 100 MPa under Co-CoO oxidizing conditions. Comparison of the experiments results on Nb_2O_5 solubility in NaF and LiF aqueous solutions showed that at 550°C and $p = 50$ and 100 MPa the content of Nb is within the limits of $10^{-4} - 10^{-3}$ m. Fluid pressure decrease from 100 to 50 MPa in NaF and LiF solutions practically no effect on Nb_2O_5 solubility.

Key words: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, pressure, fluoride solutions

Разработка новых критериев прогноза и поисков редкометалльных месторождений Ta и Nb требует четких представлений об условиях их образования. Как известно, существуют различные гипотезы генезиса этих месторождений - магматическая и гидротермально-метасоматическая. Нами предпринята попытка посмотреть на проблему происхождения этих месторождений с учетом результатов экспериментов, которые могут предоставить геологам некоторые новые критерии и ограничения в отношении интерпретации геологических данных и оценки степени достоверности той или иной гипотезы [Котова Н.П., 2015; Котова Н.П., Коржинская В.С., 2015].

Проведены экспериментальные исследования растворимости оксида ниобия (Nb_2O_5) - аналога природного минерала ниобоксида - во фторидных растворах. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах по двойной ампульной методике, позволяющей использовать твердофазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия в водных растворах NaF с концентрациями 0.01; 0.05; 0.5 и 1.0 моль/кг H_2O и LiF с концентрациями 0.01; 0.03; 0.05 и 0,1 моль/кг H_2O при $t = 550^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ и 100 МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при $p = 100$ МПа составляла 18 суток, а при $p = 50$ МПа - 21 сутки. Результаты экспериментов представлены на Рис. 1 и 2. Обнаружено, что при всех изученных условиях в растворах NaF и LiF оксид ниобия имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации фторидов.

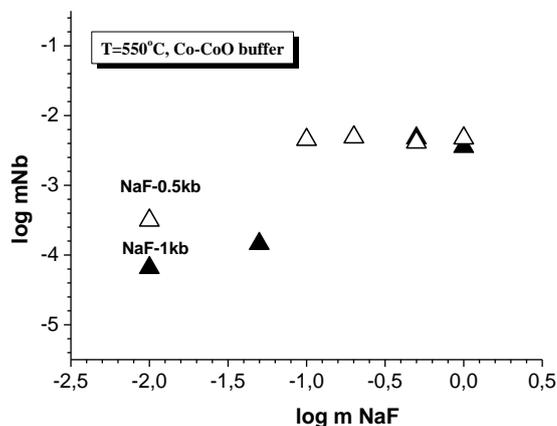


Рис. 1. Влияние концентрации NaF и давления флюида на растворимость Nb_2O_5 при $t = 550^{\circ}\text{C}$ (треугольники - при $p = 0.5$ кбар, заштрихованные треугольники - при 1 кбар)

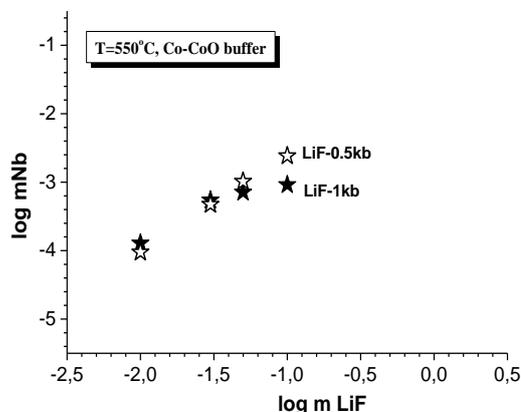


Рис. 2. Влияние концентрации LiF и давления флюида на растворимость Nb_2O_5 при $t = 550^{\circ}\text{C}$ (звездочки - при $p = 0.5$ кбар, заштрихованные звездочки - при 1 кбар)

Экспериментально установлено, что понижение давления флюида с 100 до 50 МПа в растворах NaF и LiF практически не влияет на растворимость Nb_2O_5 . При низких концентрациях NaF и LiF (менее 10^{-2} м) содержание ниобия в растворе составляет 10^{-4} м. С повышением концентрации фтора-иона растворимость Nb_2O_5 возрастает и при концентрации NaF 1.0 м, а LiF 0.1 м, достигает величин $10^{-2.5}$ - 10^{-3} м, соответственно, что на 1.5 порядка ниже данных по растворимости ниобия в водных растворах 1.0 м HF и 1.0 м KF при тех же параметрах экспериментов.

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия во фторидных растворах NaF и LiF показало, что при $t = 550^\circ\text{C}$ и $p = 100$ и 50 МПа тренды зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации F- иона сопоставимы. Растворимость ниобия в растворах LiF приблизительно на 0.5 порядка ниже растворимости в растворах NaF.

Проведенные исследования показали, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальный транспорт этих рудных металлов в

количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только концентрированными растворами HF и KF. PT условия мало влияют на растворимость ниобия и тантала.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 14-05-00424-а, 14-05-00145-а, 14-05-91750-АФ – ау, 15-05-03393-а

Литература

- Котова Н.П. 2015. Экспериментальное исследование растворимости Nb_2O_5 в хлоридных растворах при $T=300$ и 550°C и $P=100$ МПа. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, в 2-х томах. Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, с.141
- Котова Н.П., Коржинская В.С. 2015. Экспериментальное изучение поведения оксида ниобия и природного пирохлора во фторидных и хлоридных растворах // В сб.: XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии. Секция III-Фазовые равновесия в силикатных и рудных системах. Новосибирск, с.92.

УДК 553.21/.24

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛЫМИ ФЛЮИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛОТА И СУЛЬФИДОВ Fe, Mo.

Лаптев Ю. В., Борисенко А. С., Прокопьев И.Р.

ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН (laptev@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTS WITH SULFATE-CHLORIDE-CARBONIC FLUIDS IN THE PRESENCE OF GOLD AND Fe, Mo SULPHIDES.

Laptev Yu.V., Borisenko A.S., Prokopiev I.R.

IGM SB RAS (laptev@igm.nsc.ru)

Abstract. New experimental data for measurement of isochoric dependences of the water-salt system with the composition $H_2O - 22 \text{ wt\% } Na_2SO_4 - 2.2 \text{ wt\% } NaCl$ in T - P coordinates, including CO_2 , for a temperature range 200 - 420°C and pressure from 200 to 800 bars are given. It was found that the existence of water-sulfate fluids with linear isochores under supercritical conditions without precipitation of thenardite Na_2SO_4 is only possible in high-density fluids ($\rho = 1.04 - 0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$). The effect of CO_2 on gold, pyrite and molybdenite solubility under fluid heterogenization conditions has been recognized for the same water-salt system.

Keywords: sulfate-chloride carbon dioxide fluids, migration capacity, ore components

По данным исследований расплавных и флюидных включений выявлен новый тип своеобразных по составу «окисленных» сульфатсодержащих флюидов [Борисенко и др., 2006, 2011]. P - V - T – свойства этих флюидов не изучены [Лаптев, 2014].

Методика. Реализован простой вариант изохорических измерений с использованием пьезоэлектрических датчиков давления СДВ – И -100 МПа и СДВ – И -160 МПа, изготовленных в Екатеринбурге на ЗАО «НКП ВИП». Дозированное количество углекислоты

загружалось в форме «сухого льда» без контакта с водным раствором.

P - V - T – измерения. Для системы изученного состава вид изохорических зависимостей полностью аналогичен таковым для водно-солевых флюидов с $LiCl$, $CaCl_2$, KCl , $NaCl$ [Самойлович, 1969]. Параметры гомогенизации смешанных сульфатно-хлоридных флюидов с разным удельным объемом ρ (cm^3/g) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры гомогенизации для водно-солевого флюида 22% масс Na_2SO_4 – 2% масс $NaCl$ (K - коэффициент заполнения свободного пространства жидкостью; ρ (cm^3/g) – удельный объем; $t_{(гом)}$, °C и $p_{(гом)}$, бар – температура и давление при гомогенизации флюида)

K	0.80	0.82	0.84	0.86	0.88
ρ , cm^3/g	1.04	1.02	0.99	0.97	0.95
$T_{(гом)}$, °C	325	300	280	265	255
$P_{(гом)}$, бар	75	68	52	48	44

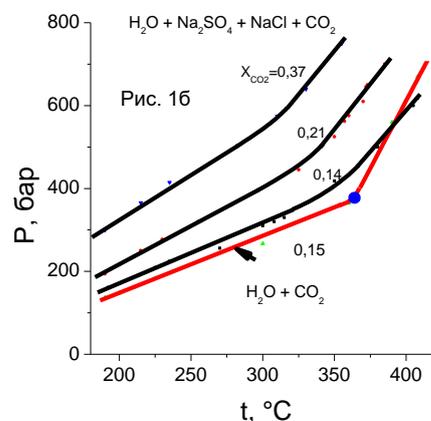
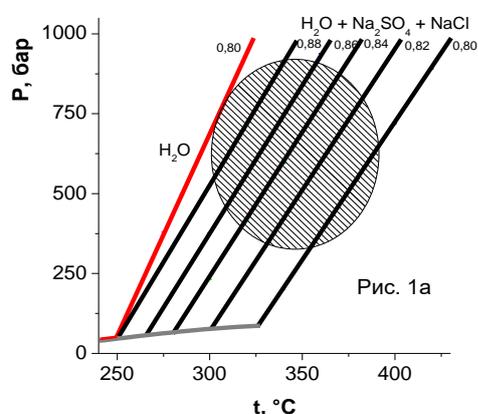


Рис. 1. Изохоры в координатах P - T для водного флюида состава 22% масс Na_2SO_4 и 2.2% масс $NaCl$ без CO_2 (а) и в его присутствии (б).

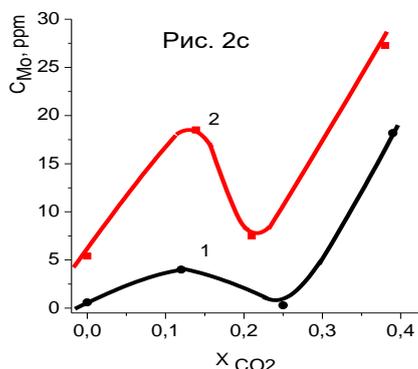
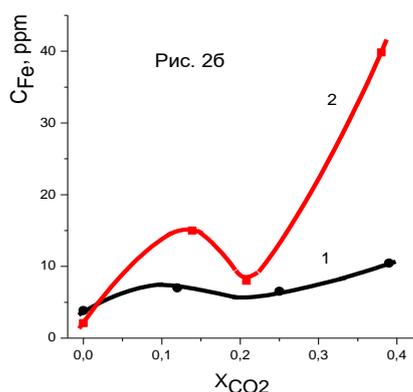
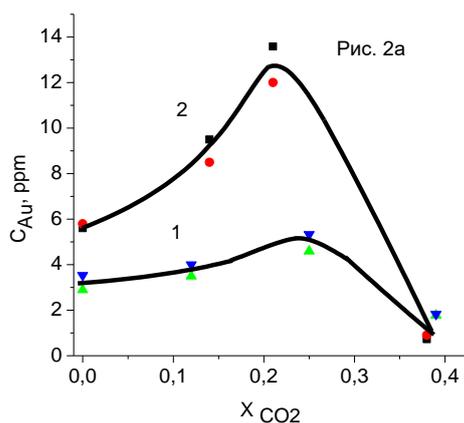


Рис. 2. Изменение растворимости Au(мет) – (а), FeS₂ – (б) и MoS₂ – (с) в водном флюиде состава 22% масс Na₂SO₄ и 2.2% масс NaCl в зависимости от мольной доли CO₂ при 300 (кривая 1) и 380°C (кривая 2) (P=500 - 700 бар).

Семейство изохор для надкритического состояния флюидов (Рис. 1а), отвечает линейным зависимостям по эмпирическому уравнению

$$P = P_{(ГОМ)} + (A \times K - B) \times (T - T_{(ГОМ)})$$

где коэффициент А равен 12.5, а В = 1.4. В подтверждение ранних данных [Равич, 1974] оказалось, что существование водно-сульфатных флюидов в надкритическом состоянии без осаждения тенардита Na₂SO₄ с изохорами линейного вида возможно только

в высокоплотных флюидах (K = 0.80 – 0.88). В присутствии углекислоты для водно-солевого газосодержащего флюида практически исчезает возможность достижения надкритических условий с областью его гетерогенизации вплоть до температур 420°C и давлений до 800 бар (Рис. 1б).

Растворимость сульфидов и золота. Очевидно (Рис. 2а), что концентрации растворенного золота в водной фазе флюида в зависимости от роста мольной доли CO₂ демонстрируют аномальное изменение растворимости Au(мет) с максимумом величин 4 и 13 ppm (при 300 и 380°C, соответственно) при X_{CO2} = 0.21 – 0.25. Важно, что при наибольшей мольной доли CO₂ растворимость Au(мет) соответствует ничтожно малым значениям (доли ppm).

Растворимость пирита и молибденита (Рис. 2 б, с) отвечает максимальным величинам при наибольшей мольной доли углекислоты и достигает при 380°C высоких значений концентрации железа и молибдена (40 и 27 ppm, соответственно). Также очевидно, что как при 300, так и 380°C проявляется локальный максимум растворимости в интервале X_{CO2} = 0.12 – 0.15.

Представляется, что такое химическое поведение золота, железа и молибдена обусловлено спецификой внутренних равновесий в гетерогенной системе с участием летучих компонентов, в первую очередь, сероводорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект VIII.72.2.1.

Литература

- Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г. 2006. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности. - Геология и геофизика. т.47. № 12
- Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. 2011. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании. - Геология и геофизика. Т.52. № 1
- Лаптев Ю. В. Сульфатно-хлоридные высокотемпературные флюиды с участием золота и редких элементов (экспериментальные данные). 2014. - Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. № 3. ч.1
- Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. 1974. – М.: Наука
- Самойлович А.А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. 1969. – М.: ВНИИСИМС

УДК 551.311.243:552.142

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЙ ИЗНОС МИНЕРАЛОВ СПУТНИКОВ АЛМАЗА (МСА).

Медведев В.Я., Иванова Л.А., Егоров К.Н.

ИЗК СО РАН, Иркутск (liva@crust.irk.ru)

THE INFLUENCE OF ACIDITY AND ALKALINITY SOLUTIONS ON MORPHOLOGICAL CHANGES AND MECHANICAL WEAR OF DIAMOND MINERALS SATELLITES.

Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Egorov K.E.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk (liva@crust.irk.ru)

Abstract. The paper presents data on the effect of the acidity and alkalinity of the solutions on the kinetics of mechanical wear diamond minerals satellites in cooperation with river sand and morphological changes. It is shown that the greatest impact on the composition of the medium has picroilmenite minimum on ganetes. The kinetics of formation of pelitic fraction examines under these.

Keywords: experiment, minerals satellite of diamond

Проведено исследование износа минералов спутников алмаза в различных средах в планетарной мельнице путем самоистирания в песчаной среде без применения дополнительно шаров или их заменителей.

Как абразивный материал применялся песок фракции 1–0,5 мм (состав преимущественно кварцевый) с пелитовой составляющей – 2%. В отдельных случаях песок заменялся на порошок из окиси алюминия фракции 0.25–0.1.

В качестве рабочих растворов использовались: вода, 10% раствор океанической соли, 50% и 25% растворы соляной кислоты, 50% и 25% растворы смеси NaOH+KOH, отношение 1/3. Контроль загрузки осуществлялся весовым методом с точностью до 0.1 г. Стандартная навеска пробы – песок 20 г., раствор 30 см³, суммы МСА 1–3 г.

Проведено 42 эксперимента во всех вышеприведенных средах длительностью от 5 до 60 мин. В каждой точке эксперименты повторялись, по крайним точкам в ряде случаев утраивались, графики и таблицы приведены и построены по средним значениям.

Для экспериментального изучения механического износа в различных средах нами использовались пиропы с характерным размером 2.5–3 мм весом 190–210 мг. угловатой и угловато-округлой формы. Суммарный вес минералов в исследуемой навеске 500–900 мг в зависимости от поставленной задачи. Пиропы наиболее устойчивы к износу в песчаной смеси, их вес практически не изменяется после обработки в водной среде и растворе океанической соли (Рис. 1).

Заметным их износ становится только при относительно большом времени обработки в кислых и щелочных растворах. Причем кинетика их переработки кардинально отличается от других минералов спутников алмаза. Вероятнее всего это связано с

микрохимическими реакциями поверхности гранатов с кислотами, щелочами и последующим разрушением этих поверхностей, при этом форма гранатов меняется мало.

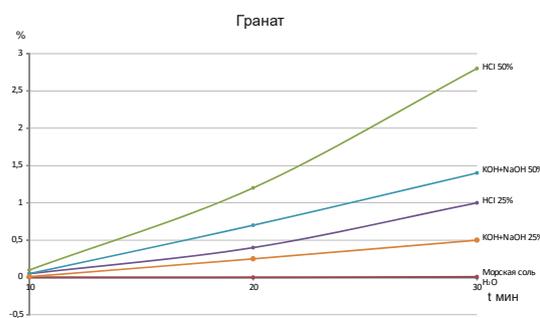


Рис. 1. Изменение веса пиропов в зависимости от условий экспериментов.

На основе рассмотрения кинетики механохимического износа пиропов можно сделать вывод о том, что в кислой среде формируется дислокационный тип коррозии, а в щелочной среде возникают более «гладкие» поверхности, чем и объясняется существенное в (2 раза) отличие в потере веса при эксперименте.

Для экспериментального исследования использовались оливины различной формы с характерным размером 3-4 мм и весом 250-300 мг (Рис. 2).

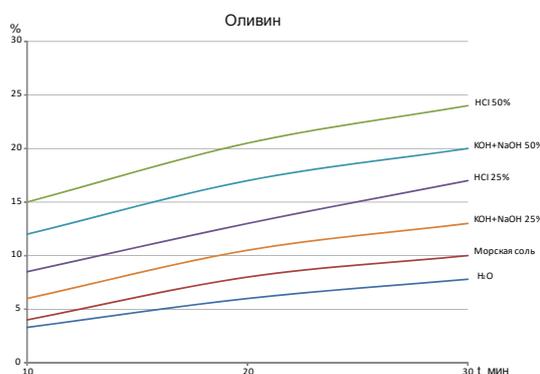


Рис. 2. Изменение веса оливина в зависимости от времени эксперимента.

Оливины в значительно большей степени, чем пиропы подвержены механическому износу. В наших условиях их потеря веса достигает 24 % в агрессивных средах, закономерно увеличиваясь со временем эксперимента. Отметим, что износ происходит и в чисто водной среде. По сравнению с пиропом их «устойчивость» в агрессивных средах меньше на порядок, в водных средах как минимум на два порядка. При этом, как правило, образуются хорошо окатанные зерна с характерной поверхностью.

Пикроильменит и образцы кимберлита обладают значительно меньшей, по сравнению с пиропом и оливином абразивной устойчивостью [Афанасьев В.П. и др. 1994]. В связи с этим было необходимо значительно увеличить размеры исходных образцов до 0.8–1 г., так как при исходном весе образцов 250–300 мг они полностью истираются при обработке совместно с другими МСА за время менее 10 мин. Характерные кривые потери веса при обработке приведены на (Рис. 3). Отметим, что формы, образующиеся в результате износа, во многом зависят от первоначальной формы исходных образцов, для брусков – таблитчатая, для кубов – округлая.

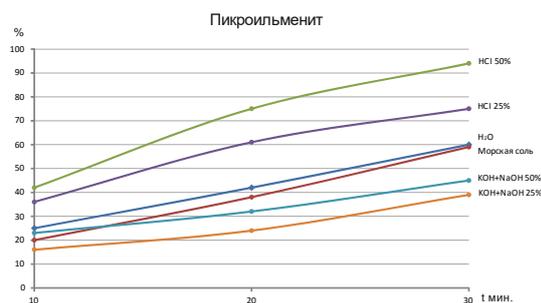


Рис. 3. Потеря веса образцов пикроильменита в зависимости от условий эксперимента и его длительности.

С увеличением времени истирания все образцы приобретают округлую форму до шаровидной, потеря веса достигает 94% при обработке в растворе соляной кислоты. Необходимо отметить, что в щелочных условиях пикроильменит более устойчив к механическому износу, чем в чисто водных средах.

Общим для всех экспериментов является значительное увеличение пелитовой фракции со временем как за счет потери веса минералов спутников алмаза, так и за счет истирания песчаной фракции (Рис. 4).

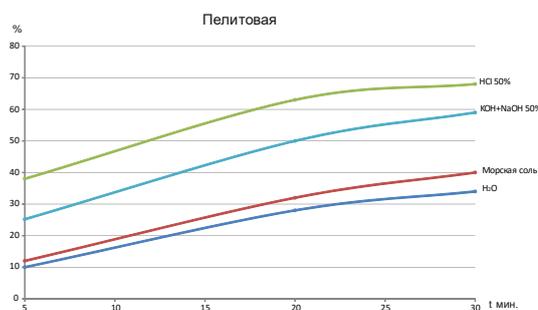


Рис. 4. Зависимость приращения веса пелитовой фракции со временем.

В водной среде при 30 минутном воздействии ее количество увеличивается до 34%. На образование пелитовой фракции значительное влияние оказывает состав среды, где происходит механический износ песка и МСА, количество, состав МСА и кимберлита. Максимальное ее количество до 68 % образуется в 50% растворе HCl; с уменьшением концентрации кислоты образование ее закономерно уменьшается. Аналогичное явление отмечено и для щелочных растворов. Следует отметить, что на количество «кимберлитового» материала, переходящего в пелитовую фракцию, кроме его количества оказывает значительное влияние и состав минералов. Так при преобразовании кимберлита, наименее прочного из рассматриваемых образцов, при исходном «содержании» кимберлита в смеси кимберлит–песок 7.5% его относительное содержание в пелитовой фракции увеличивается (при 5 мин обработке) до 46% при кислых растворах и до 26% в щелочных. С увеличением времени обработки, это отношение закономерно уменьшается вплоть до полного «истирания» кимберлита. Такое явление означает, что на диаграмме время обработки – концентрация «кимберлитового» материала будет существовать максимум, зависящий от первоначальной концентрации «кимберлитового» материала, его состава и времени преобразования. В приложении к природному процессу износа «кимберлитового» материала, обнаружение таких пиков концентраций в пелитовой фракции может дать дополнительную информацию о процессе их преобразования.

Литература

Афанасьев В.П. и др. Относительная абразивная устойчивость пироба и пикроильменита – индикаторных минералов кимберлитов // Докл. РАН. 1994. Т.337. №3. С. 359–362.

УДК 550.89

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ В СИСТЕМЕ NaF-H₂O НА РАСТВОРИМОСТЬ УРАНИНИТА И УРАНПИРОХЛОРА ПРИ 800°C, 200 МПа.

Редькин А.Ф.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл. (redkin@iem.ac.ru)

EFFECT OF LIQUID IMMISCIBILITY IN THE SYSTEM NaF-H₂O ON URANINITE AND URANPYROCHLORE SOLUBILITY AT 800°C, 200 MPa.

Redkin A.F.

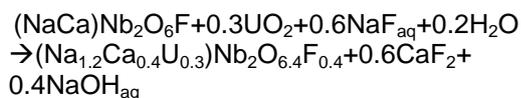
Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region (redkin@iem.ac.ru)

Abstract. Joint solubility of uraninite, uranium pyrochlore, and fluorite at specified *T-p* parameters in solutions of NaF in the range of 0.1-16 mol·kg⁻¹ H₂O was studied. Special feature of uranium and niobium behavior in water-salt system of P-Q type was noticed and compositions of coexisted liquid (L₁ and L₂) and solid (U-Pcl, Fl) phases were found.

Keywords: experiment in NaF-H₂O system, solubility, uraninite, U-pyrochlore, fluorite, immiscibility region

Растворы P-Q типа в области несмесиости при высоких *T-p* параметрах представляют интерес в качестве растворителей рудных компонентов, поскольку образуют пару флюидных фаз L₁ и L₂, существенно отличающихся по содержанию солей и, соответственно, по растворяющей способности в отношении рудных компонентов. Для системы NaF-H₂O нами установлены границы несмесиости при 800°C [Редькин, 2015, Redkin et al., 2015, Редькин и др., 2016], особенности гидролиза фторида натрия и определены концентрации Та в растворах, равновесных с микролитом и флюоритом. Особый интерес представляют данные по растворимости минералов урана и ниобия в растворах NaF.

Для исследований выбраны плохо-растворимые минеральные фазы уранинит, Urn - UO_{2.03} и насыщенный U⁴⁺ пирохлор, U-Pcl - (Na_{1.2}Ca_{0.4}U_{0.3})Nb₂O_{6.4}F_{0.4}. Последний получен из смеси пирохлорового состава по реакции:



при 800°C, 200 МПа, Co-CoO буфере, в растворе, содержащем 1 моль·л⁻¹ NaF. Длительность опытов составляла 7 суток. Буферная смесь мелкокристаллического кобальта и оксида кобальта находилась в контейнере и после опытов исследовалась на наличие магнитной фракции металлического Со. Продукты опытов вымывались из Pt ампул 0.01 мНCl. Затем часть чистого раствора отбиралась для анализа на Na, Ca, U, Nb и др. элементы методами ICP-AES и ICP-MS. Результаты анализа растворов на U и Nb и их интерпретация в виде ломаных линий представлены на Рис. 1. Появление жидкостной несмесиости в растворах NaF вызывает распад гомогенного раствора. В области L₁ + L₂ сосуществуют два раствора

(флюида) разной плотности, соотношение которых зависит от валовой концентрации NaF. Кажущаяся растворимость Urn и U-Pcl в области L₁ + L₂ падает с ростом mNaF, следовательно, растворимость Urn и U-Pcl во флюидной фазе L₁ выше, чем в L₂ фазе

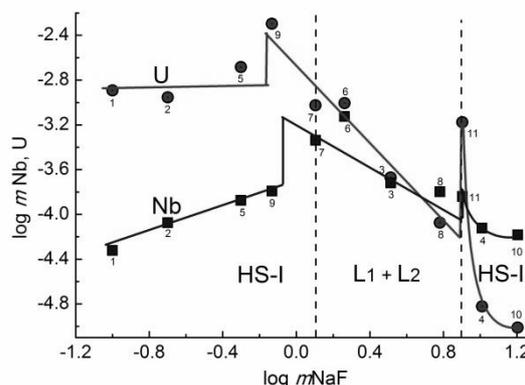


Рис. 1. Влияние *mNaF* на содержание U и Nb в растворах, равновесных с Urn, U-Pcl и Fl при 800°C, 200 МПа. HS-I и HS-II –гомогенные растворы, L₁ + L₂ –область несмесиости флюидных фаз [Редькин, 2015].

Из полученных данных следует, что уранинит обладает значительной растворимостью в растворах NaF. Переход урана во фторидный раствор, содержащий 0.1 – 1.0 *mNaF*, могло оказать влияние на кислотность раствора и привести к изменению границы HS-I – L₁ флюидных фаз.

Твердые фазы, отмытые от легкорастворимых солей, исследовались методами рентгеновской дифракции и на электронных микроскопах в лаборатории физических исследований ИЭМ РАН. На дифрактограммах продуктов опытов отмечены только рефлексы присущие исходным твердым фазам: Urn, U-Pcl и Fl. Виллюмит NaF на рентгенограммах и электронных снимках не обнаруживался.

В процессе опытов наблюдалось укрупнение некоторых кристаллов пирохлора.

Вместе с тем, как это видно из Рис. 2, согласно анализа на электронном сканирующем электронном микроскопе (SEM) VEGA-TESCAN, состав U-Pcl практически не менялся во всем интервале концентраций NaF. Исключением был опыт #10 в 16 mNaF, в котором наряду с исходным или обычным составом U-Pcl, присутствовали кристаллы, не содержащие уран и имеющие состав близкий к составу идеального пирохлора (NaCa)Nb₂O₆F.

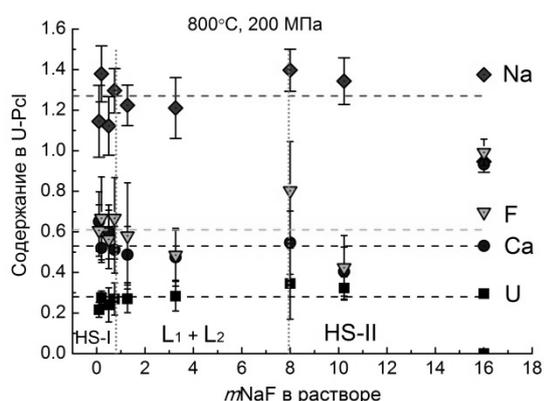


Рис. 2. Влияние mNaF на содержание U, Ca, Na и F в формуле U-Pcl (Nb=2).

Исходный уранинит в процессе опыта активно растворялся. Поверхность крупных кристаллов уранинита подвергалась коррозии, превращаясь в пористый продукт. При сильном увеличении в электронном микроскопе (Рис. 3) видна щетка сростков мелких кристаллов Urn.

В смеси твердых фаз, полученных в опытах 4, 10, 11 при очень высоких концентрациях NaF, отмечены немногочисленные мелкие кристаллы бирюзовой и зеленой окраски двойных фторидов урана и кальция. К сожалению, отсутствие достаточного количества материала не позволило точно определить их состав. Однако, их присутствие повлияло на ход кривой растворимости в рассолах, содержащих более 8 mNaF (Рис. 1).

Флюорит в продуктах опытов был представлен округлыми образованиями, напоминающими капли расплава. Их размер варьировал от 1 до 30 мкм. В таких каплях отмечены вростки U-Pcl и Urn (Рис. 4). Опыты проводились при параметрах близких к эвтектике (818°C) в сухой системе CaF₂-NaF [Fedotieff, Iljinskii, 1923], поэтому можно было предположить, что округлые образования – это эвтектические расплавы. SEM анализ показал, что округлые образования состоят из чистого CaF₂ без примеси Na, U и Nb.

В результате проведенных исследований изучена растворимость Urn и U-Pcl в растворах NaF в интервале концентраций от 0.1 до 16 моль/кг H₂O. Установлено, что в

растворах 0.1 – 3.0 mNaF растворимость U выше, чем Nb.

Показано, что на границе несмесимости (HS-I → L₁+L₂) наблюдается скачкообразный рост концентраций U и Nb в 2-3 раза.

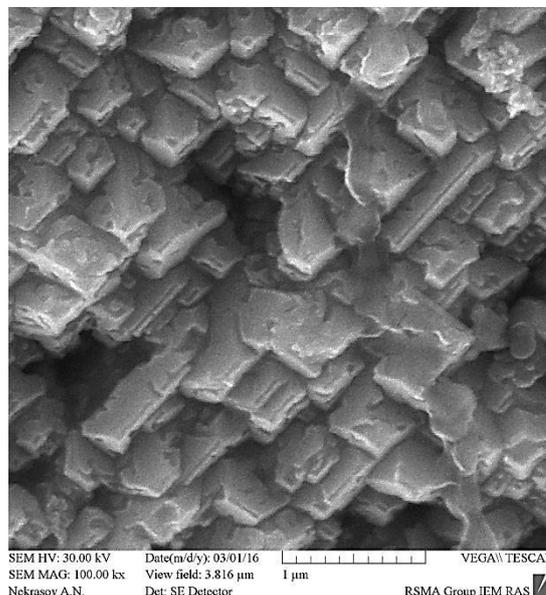


Рис. 3. Поверхность уранинита после воздействия раствора 0.1 mNaF.

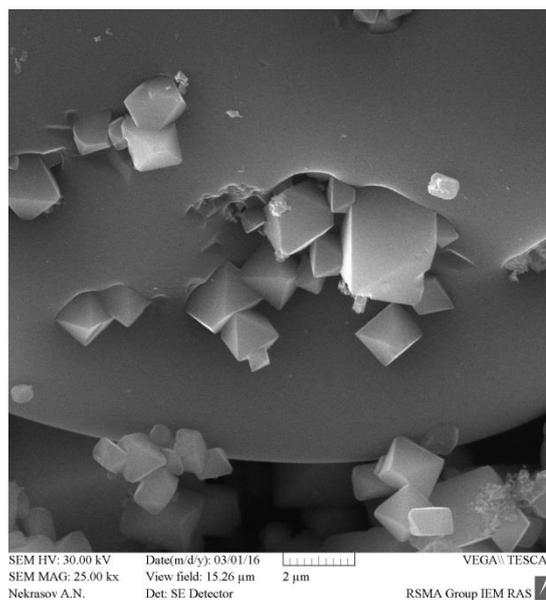


Рис. 4. Вростки кристаллов U-Pcl во флюоритовые образования.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-05-00145-а

Литература

Редькин А.Ф. 2015. Труды ВЕСЭМПГ-2015. Т.1. С. 153-156.
 Редькин А.Ф. и др. 2016. Доклады АН. Т. 469. № 2. In press
 Redkin A.F. et al 2015. Journal of Solution Chemistry. V. 44 (10). P. 2008-2026.
 Fedotieff P.P., Iljinskii W.P. 1923, Z. Anorg. Allg. Chem. V. 129 (1). P. 93-107.

УДК 550.4

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.

Сидкина Е.С.

ГЕОХИ РАН, Москва (SidkinaES@yandex.ru)

COMPUTER SIMULATION OF ROCK MINERAL TRANSFORMATION AT HYDROTHERMAL INFLUENCE.

Sidkina E.S.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (SidkinaES@yandex.ru)

Abstract. Thermodynamic simulation can estimate the equilibrium, i.e. the final state of the system. The initial parameters have been taken for Bazhenov formation (West Siberia). Calculation step increase temperature from 50 to 350 °C and saturated vapor pressure. By thermodynamic simulation it is shown that equilibrium mineral assemblage consist of quartz, clay minerals, zeolites, and micas. Mineral composition is confirmed by experimental data. Hydrocarbons, mostly alkanes, are formed in the system containing kerogen at temperature 100-300 °C.

Keywords: mineral composition, hydrothermal process, computer simulation, hydrocarbons

Выполнено компьютерное моделирование взаимодействия осадочной породы, содержащей органическое вещество, с водой при температуре от 50 до 350 °C и давлении насыщенного пара. За исходный состав породы принят образец баженовской свиты (Западная Сибирь).

Образец, использованный в данной работе, по минералогическому составу содержит: кварц, глинистые минералы, смешано-слоистые, гидрослюда, карбонаты (кальцит, доломит, сидерит), альбит, пирит. Содержание органического вещества – 12.6 %. Водная фаза представляет собой 0.05 m раствор Na_2CO_3 .

Моделирование было выполнено с помощью программного комплекса HCh [Шваров, 2008]. Система состоит из 16 элементов: Al, Ba, C, Ca, Cl, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, O, P, S, Si, Ti. В нее добавлено 45 минералов, 5 типов керогена [Helgeson et al, 2009], 25 углеводородов, 80 водных частиц. При моделировании углеводороды имеют возможность образовываться в виде безводного раствора. Термодинамические данные для УВ взяты из работы [Helgeson et al, 1998].

С увеличением температуры минеральная ассоциация меняется (Рис. 1). Преобладает кварц (более 65 весовых %). В зависимости от температуры присутствуют разные глинистые минералы (каолинит, Mg-монтмориллонит, Mg-сапонит), слюда (мусковит), цеолиты – гейландит, стильбит и в очень маленьких количествах вайрацит. Также присутствует альбит, карбонаты (сидерит, магнезит), пирит, пирротин и рутил.

При температуре 50 – 350 °C в системе образуются углеводороды, среди которых преобладают алканы. С ростом температуры уменьшается количество алканов (63 – 55 %), увеличивается содержание аренов (23 – 33

%). Растворимость УВ с увеличением температуры увеличивается.

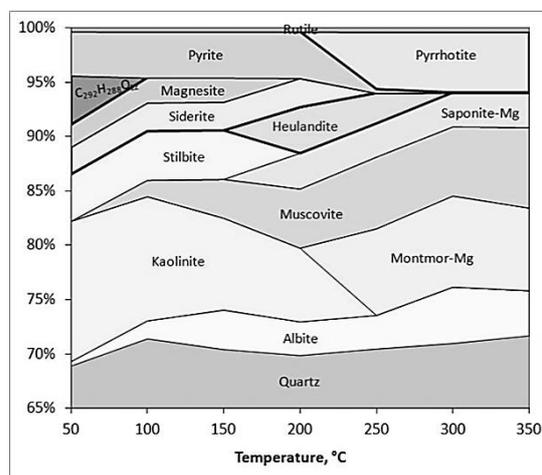


Рис. 1. Изменение минеральной ассоциации в ходе моделирования (масс. %)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-60047 мол_а_дк, анализ химического состава пород баженовской свиты выполнен при поддержке проекта РНФ № №15-17-00010.

Литература

- Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. Геохимия (8), 890-897
- Helgeson H.C. et al 2009 Chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta (73), 594-695
- Helgeson H.C. et al 1998 Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta (62) 6, 985-1081

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ.

Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.

Геол. ф-т МГУ, Москва (mashatarnopolskaya@yandex.ru, andrewbychkov@rambler.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF STABILITY OF FLUORIDE IRON (III) COMPLEXES IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS.

Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu.

Geol. dep. MSU, Moscow. (mashatarnopolskaya@yandex.ru, andrewbychkov@rambler.ru)

Abstract. The solubility of fluorite has been studied in acidic solutions with variable concentrations of FeCl_3 at 86 and 155°C and a pressure of saturated water vapor. Solubility was determined by weight loss of fluorite before and after experiment. According to experimental results was determined the dissociation constant of the complex FeF_2^+ at 86 and 155°C and a pressure of saturated water vapor, which are, respectively, 12.57 ± 0.23 and 13.66 ± 0.51 . According to dissociation constants of the complex FeF_2^+ was estimated parameter $(zz/a)_{\text{ef}} = 3.453 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$.

Keywords: iron, hydrothermal solutions, transport species, fluoride complexes

В работе [Connick et al., 1956] были изучены фторидные комплексы железа потенциометрическим методом при 15, 25, 35°C и получены ступенчатые константы реакций для FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3^0 .

Поэтому целью нашей работы было изучить фторидные комплексы железа при более высоких температурах.

Изучение фторидных комплексов железа проводилось при 86 и 155°C и давлении насыщенного пара воды. Была изучена растворимость флюорита в кислых растворах при переменной концентрации FeCl_3 при 86 и 155°C. Для опытов использовались цилиндры, изготовленные из монокристаллов флюорита массой около 0.7 г. Перед использованием цилиндры флюорита взвешивались на аналитических весах Mettler Toledo AG204 DeltaRange. Эксперименты проводились в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами. Цилиндры флюорита закреплялись на крышке вкладыша с помощью снежинки из тефлоновой ленты. Пеналы помещались в предварительно нагретый сушильный шкаф СНОЛ крышкой вниз, чтобы кристалл находился в контакте с раствором. Продолжительность опыта была определена по результатам кинетической серии и составляла для разных температур от 4 до 10 суток. После выдерживания при постоянной температуре обоймы закаливались в холодной воде, предварительно перевернутые крышкой вверх. При этом контакт флюорита с раствором прерывался, чтобы избежать растворения или отложения вещества. После охлаждения пеналы раскрывались, цилиндры флюорита извлекались, промывались дистиллированной водой, высушивались до постоянной массы над силикагелем и взвешивались.

Были получены экспериментальные данные по растворимости флюорита при 86 и 155°C и давлении насыщенного пара воды (рис 1). При более высоких температурах результаты получить не удалось, так как раствор хлорида железа гидролизировался.

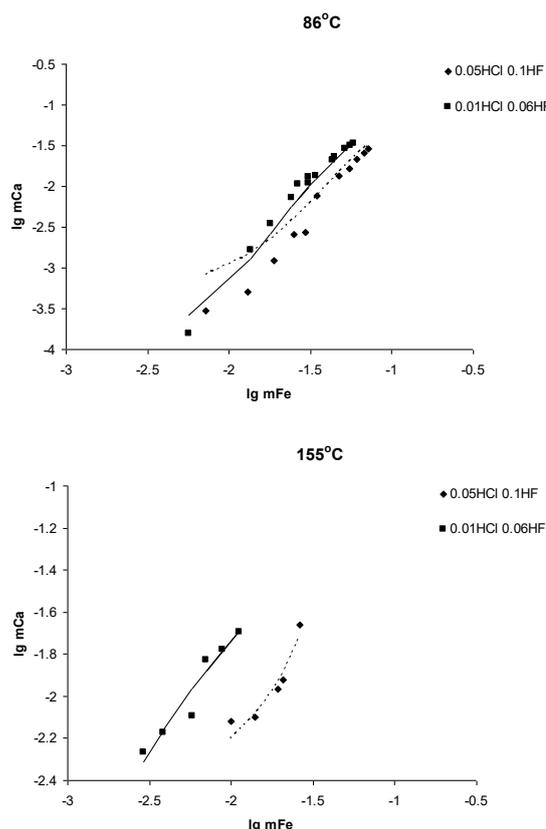


Рис.1. Растворимость флюорита в зависимости от концентрации железа. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

Обработка экспериментальных результатов проводилась при помощи программы OptimA [Shvarov, 2015]. По полученным экспериментальным данным по

растворимости флюорита при переменной концентрации FeCl_3 при 86 и 155°C определены свободные энергии Гиббса g_T° для FeF_2^+ равные соответственно -645.7 ± 0.3 , -645.1 ± 1 кДж/моль. Полученные значения свободных энергий позволили рассчитать константы диссоциации FeF_2^+ при 86 и 155°C и давлении насыщенного пара воды (таблица 1).

Таблица 1. рК диссоциации FeF_2^+

T°C	86	155
рК	12.57±0.23	13.66±0.51

Для экстраполяции константы диссоциации FeF_2^+ на высокие температуры и давления можно использовать модифицированное уравнение Рыженко-Брызгалина. В пакете HCh используется модифицированная форма этой зависимости [Борисов, Шваров, 1992]:

$$pK^0(T, P) = \frac{298.15}{T} \cdot pK^0(298.15, 1) + f(T, P) \cdot \left(\frac{zz}{a} \right)_{\text{эф}}$$

где $f(T, P)$ вычисляется из константы диссоциации воды по [Marshall, Franck, 1981] из того же уравнения при $(zz/a)_{\text{эф}} = 1.0107$. В этой модификации параметр $(zz/a)_{\text{эф}}$, отражающий геометрию комплекса, аппроксимируется выражением $(zz/a)_{\text{эф}} = A + B/T$, где A и B – константы, а T – абсолютная температура.

С помощью программы OptimC [Shvarov,

2015] было рассчитано значение параметра $(zz/a)_{\text{эф}}$, с использованием $pK(298.15, 1)$ по данным [Connick et al., 1956] и констант диссоциации FeF_2^+ настоящей работы, которое составило $3.453 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$.

Полученные константы диссоциации FeF_2^+ хорошо согласуются с данными [Connick et al., 1956] при 15-35°C.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 15-05-08110

Литература

- Борисов, М.В., Шваров, Ю.В. 1992. Термодинамика геохимических процессов // М., изд. МГУ, 254 с.
- Connick R. E., Hepler L.G., Hugus Z.Z., Eatimer W. M., Tsou M.S. 1956. The Complexing of Iron(III) by Fluoride Ions in Aqueous Solution: Free Energies, Heats and Entropies. J. Amer.Chem.Soc. V.78, No 9. P.1827-1830.
- Marshall, W.L., Franck, E.U.1981. Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars new international formulation and its background. J. Phys. Chem. Ref. Data 10 (2), 295–304.
- Shvarov Yu.V. 2015. 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. Appl. Geochem. 55, 17-27.

УДК 550.42+553:543

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ (МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОЙ ФОРМАЦИИ) ДАННЫХ ПО ФОРМАМ НАХОЖДЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЮ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДНЫХ МИНЕРАЛАХ.

Таусон В.Л.¹, Акимов В.В.¹, Спиридонов А.М.¹, Будяк А.Е.¹, Липко С.В.², Смагунов Н.В.², Арсентьев К.Ю.³.

¹ИГХ СО РАН, ИНЦ СО РАН, Иркутск, ²ИГХ СО РАН, Иркутск ³ЛИН СО РАН, Иркутск (vltauson@igc.irk.ru, vladlen_akimov@mail.ru, sam@igc.irk.ru, budyak@igc.irk.ru, slipko@yandex.ru, nicksm@igc.irk.ru, arskir@gmail.com)

CORRELATION OF EXPERIMENTAL AND NATURAL (BLACK-SHALE DEPOSITS) DATA ON NOBLE METAL SPECIATION AND DISTRIBUTION IN ORE MINERALS.

Tauson V.L.¹, Akimov V.V.¹, Spiridonov A.M.¹, Budyak A.E.¹, Lipko S.V.², Smagunov N.V.², Arsent'ev K.Yu.³

¹IGC SB RAS, ISC SB RAS, Irkutsk, ²IGC SB RAS, Irkutsk, ³LIN SB RAS, Irkutsk (vltauson@igc.irk.ru, vladlen_akimov@mail.ru, sam@igc.irk.ru, budyak@igc.irk.ru, slipko@yandex.ru, nicksm@igc.irk.ru, arskir@gmail.com)

Abstract. The hydrothermal experiments on ore mineral synthesis in presence of noble metals (NM) – Au, Pt, Pd - revealed the well-defined dependences of uniformly distributed modes of the element occurrence on the specific surface area of average crystal in the size fraction. The comparison with ore mineral samples (pyrite, arsenopyrite) from the deposits belonging to the black-shale ore formation shows the character of NM distribution quite similar to that observed in the experiments. The differences are not grate and due to a more complicated history and higher heterogeneity of a crystal-forming media in natural systems. The concept of “hidden metal content” is introduced for the elements mainly occurring in superficially bound form as a constituent of nano-sized phases avoided further aggregation.

Keywords: *hydrothermal experiment, black-shale ore deposits, noble metals, speciation, distribution*

Введение. Металлогения ЭПГ в месторождениях черносланцевой формации является сложной проблемой геологии рудных месторождений. Экспериментальные методы помогают выявить истинные, не затухавшие последующими процессами, механизмы концентрирования БМ. Нами в последние годы обнаружено и изучается интересное природное явление. Оно состоит в том, что на поверхности растущих в гидротермальных условиях кристаллов рудных минералов формируется особый слой, толщиной обычно в первые сотни нанометров, в котором состав и структура кристалла сильно изменены. Благодаря особенностям структуры и состава, этот слой способен поглощать элементы в повышенных концентрациях, особенно те элементы, которые трактуются как несовместимые, исходя из объемных свойств минералов. В эксперименте это выражается в появлении высоко детерминированных зависимостей равномерно распределенных БМ от размера или удельной поверхности кристалла (Таусон и др., 2011, 2016). Анализ этих зависимостей позволяет установить содержания и соотношения структурной и поверхностно-связанной форм примеси БМ.

Экспериментальные данные. На Рис.1 приведены примеры таких зависимостей применительно к распределению платины в пирите и мышьяковистом пирите по данным гидротермальных ростовых экспериментов при 500°C и 100 МПа в растворах на основе хлорида аммония. Содержание поверхностно-

связанной формы характеризует средний кристалл по всем размерным выборкам, то есть содержащийся в нем поверхностный избыток элемента. Эта величина введена для того, чтобы концентрации элемента в разных формах нахождения можно было сравнивать между собой. Видно, что содержания поверхностно-связанной формы более чем на порядок превосходят содержания структурной формы. Наличие этих двух форм вызывает двойственность коэффициента распределения БМ, учет которой необходим при решении обратной задачи по установлению содержания БМ в рудообразующем флюиде.

Природные данные. Аналогичные зависимости получены для природных объектов. На Рис.2 представлены данные для пирита месторождения Дегдекан (Северо-Восток РФ). Подобный тренд установлен в отношении Au для многих месторождений разного генетического типа, включая золоторудный гигант Сухой Лог (Вост. Сибирь). Однако в этом случае зависимости менее четкие, что вызвано присутствием «внутренних» концентраторов Au – углеродистых микро- и нанофаз, захваченных при кристаллизации рудного пирита. Четкая зависимость сохраняется для пирита междурудных интервалов. Это показывает, что золотосульфидная минерализация не могла быть результатом только проработки замкнутого объема исходных осадков, т.е. следствием аутометасоматоза под воздействием тепла

интрузии. Имело место поступление нового флюида, вступающего в реакции с породами.

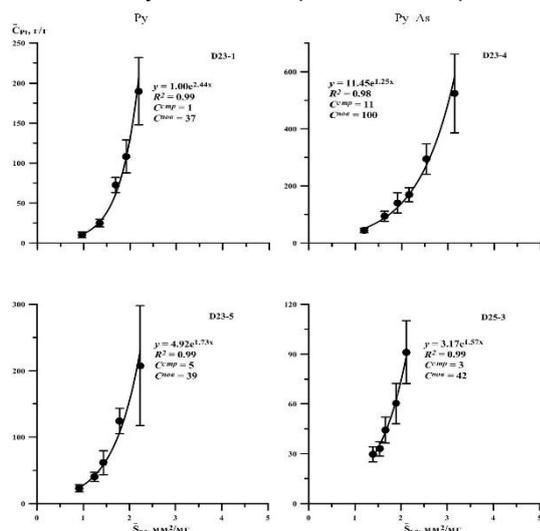


Рис. 1. Зависимости среднего содержания равномерно распределенной Pt в пирите и Аспирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Показано содержание структурной и поверхностно-связанной платины.

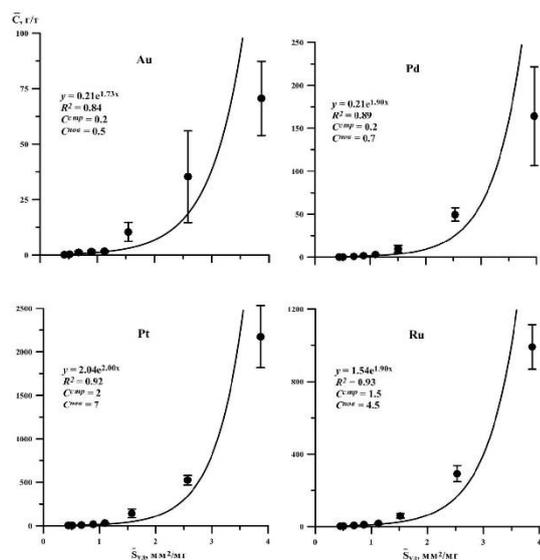


Рис. 2. Зависимость среднего содержания равномерно распределенных БМ в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке. М-ние Дегдекан.

Более сложная история и высокая гетерогенность среды образования кристаллов в природе приводит и к другим отличиям от экспериментально установленного тренда. В частности, проявление фрактальности минеральных поверхностей выражается в двойственности размерной зависимости, вызванной различной способностью к поглощению БМ неавтономными фазами разных размерных уровней. Такой случай показан на Рис.3 вместе с АСМ-изображением поверхности кристалла пирита. Это полностью соответствует представлениям о поверхностном концентрировании БМ. Детальные исследования с разным

разрешением показывают, что реальная поверхность может на порядок и более превосходить топологическую. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с ЭДС указывают на возможное присутствие повышенных содержаний в поверхности кристаллов пирита и зерен сланцевого материала La, Os, Ir, Pt, Au и As, но не выявляя отдельных фаз или включений с элементами группы платины. Это может говорить об их нахождении, в основном, в поверхностно-связанных формах, в составе наноразмерных фаз, не претерпевших существенной агрегации (мы называем это «скрытой металлоносностью»).

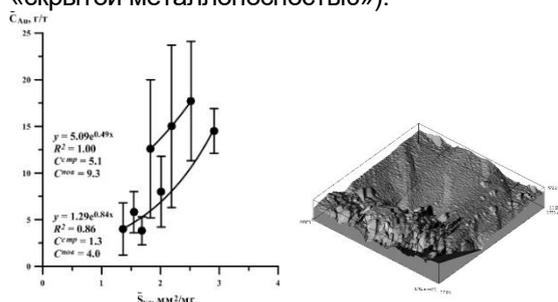


Рис. 3. Двойственный тренд поведения примеси Au в пирите с двумя типами поверхностной наноструктуры, показанными на АСМ-изображении.

Закключение. Полученные при изучении природных объектов высоко детерминированные экспоненциальные зависимости содержаний благородных металлов от удельной поверхности кристалла подобны экспериментальным и подтверждают геохимическую роль неавтономных фаз в распределении микроэлементов. По-видимому, во многих случаях на черносланцевых месторождениях существует «скрытая» металлоносность, связанная с присутствием БМ в составе неавтономных фаз или образующихся в результате их эволюции поверхностных нано- и микровключений. Размерную зависимость содержаний БМ следует учитывать, как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов.

Работа поддержана Интеграционным проектом ИЦ СО РАН №1.3.

Литература

- Тauson В.Л. и др. 2011. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия. № 6. С. 595-604.
- Тauson В.Л. и др. 2016. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите// Геохимия. № 2. С. 165-181.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 550.424.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ.

Александрова Е.В.

ИГЕМ РАН, Москва (ligasmy@gmail.com)

MODELING OF COLLOIDAL PARTICLES SORPTION ON COUNTRY ROCKS.

Aleksandrova E.V.

IGEM RAS, Moscow (ligasmy@gmail.com)

Abstract. Colloidal form - is the most dangerous form of radionuclides migration in underground environment. According to traditional models, the radiocolloids sorption considered as initial deposition on the free surface of enclosing rocks. As an alternative model has been proposed that takes into account the presence on the surface of filtration channels previously adsorbed non-radioactive colloid particles. Calculations on the basis of both models have shown that the intensity of colloidal particles precipitation depends on the number K_L , which characterizes the ratio of groundwater velocity to desorption rate of colloidal particles.

Keywords: radionuclides, groundwater, radiocolloid, deposition

Основным способом миграции радионуклидов в подземной среде в случае их утечки с территории хранилища радиоактивных отходов является перенос подземными водами. Скорость миграции радионуклидов зависит от их формы переноса в подземной среде. Установлено, что наиболее подвижной является коллоидная форма переноса (Penrose et al., 1990; Kersting et al., 1999; Airey P.L., 1986; Short S.A., Lawson R.T., 1998).

Для оценки скорости миграции радионуклидов в коллоидной форме используются методы математического моделирования. Существующие модели переноса радионуклидов в подземной среде рассматривают процесс сорбции как осаждение на изначально свободной поверхности вмещающих пород. То есть при прохождении фронта радиоактивного загрязнения радиокolloиды (радионуклиды, переносимые в коллоидной форме) занимают все потенциальные места сорбции, что приводит к замедлению процесса распространения радиоактивного загрязнения в подземной среде (*модель I-ого типа*). На практике же процесс осаждения радиокolloидов представляет собой замещение ранее осажденных частиц протоколлоида - нерадиоактивных частиц естественного происхождения (*модель II-ого типа*). Особый интерес представляет анализ результатов расчётов, выполненных с использованием как модели *I-ого типа* так и модели *II-ого типа*. Рассмотрим два возможных варианта распространения радиоактивного загрязнения в подземной среде:

1. Скорость течения подземных вод значительно превышает скорость десорбции частиц протоколлоида с поверхности каналов

фильтрации. Такое условие выполняется при малых значениях числа Дамколера ($K_L=0.1$). В таком случае распределение безразмерной концентрации радиоколлоидных частиц по всей длине фронта распространения радиоактивного загрязнения можно представить в виде кривых, изображенных на Рис. 1,2.

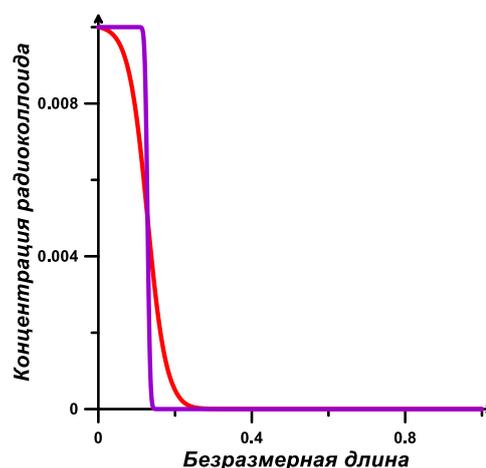


Рис. 1. Распределение безразмерной концентрации псевдоколлоида в подземных водах по длине массива пород при $\vartheta = 0.2$ (ϑ - безразмерное время; $K_L=0.1$)

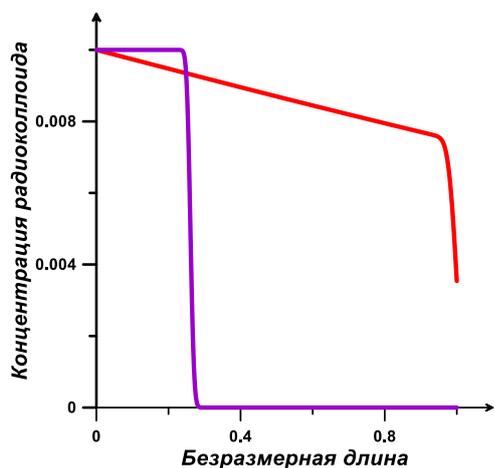


Рис. 2. Распределение безразмерной концентрации псевдоколлоида в подземных водах по длине массива пород при $\beta = 1$ ($K_L = 0.1$)

На рисунках 1 – 4 красным цветом показаны результаты расчётов, выполненные на основе модели II-типа, фиолетовым цветом - модели I-типа.

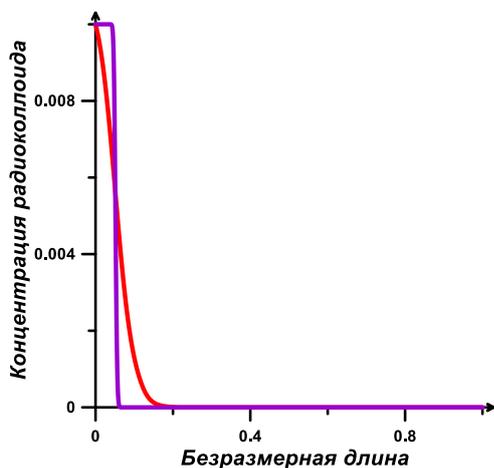


Рис. 3. Распределение безразмерной концентрации псевдоколлоида в подземных водах по длине массива пород при $\beta = 0.2$ ($K_L = 10$)

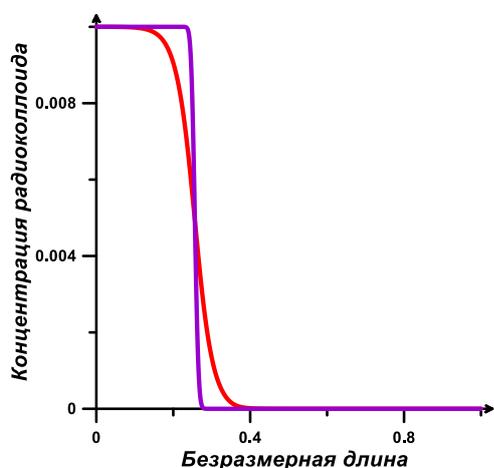


Рис. 4. Распределение безразмерной концентрации псевдоколлоида в подземных водах по длине массива пород при $\beta = 1$ ($K_L = 10$)

Проведённые расчёты показывают, что при малых значениях числа Дамколера в случае использования модели II-ого типа фронт радиоактивного загрязнения распространяется значительно быстрее, чем это следует из модели сорбции I-ого типа.

2. Скорость течения подземных вод значительно меньше скорости десорбции ранее осаждённых коллоидных частиц естественного происхождения. Такое условие выполняется при больших значениях числа Дамколера ($K_L = 10$). Изображения, представленные на рисунках 3, 4, показывают, что в таком случае расхождения в результатах расчётов, выполненных на основе моделей двух типов, минимальны.

Таким образом, была предложена альтернативная модель, учитывающая присутствие ранее сорбированных нерадиоактивных коллоидных частиц на стенках каналов фильтрации. Проведённые расчёты показали актуальность предложенной модели при расчёте фронта распространения радиоактивного загрязнения в подземной среде.

Литература

- Airey P.L. Radionuclide migration around uranium ore bodies in the Alligator Rivers region of the northern territory of Australia – analogue of radioactive waste repositories – a review // Chemical Geology. – 1986. – V. 55. – № 3. – P.255–268.
- Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L., et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site // Nature. – 1999. – V. 397. – P.56–59.
- Penrose W.R., Polzer W.L., Essington E.H., Nelson D.M., Orlandini K.A. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region // Environmental Science & Technology. – 1990. – V. 24. – № 2. – P. 228–234.
- Short S.A., Lawson R.T. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V.52. – N.11. – P. 2555–2563

УДК 549.743.12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ МЕДИ (МАЛАХИТА И АЗУРИТА).

Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Гуров А.Ф.

ИЭМ РАН, Черноголовка (tmb@iem.ac.ru, balvlad@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE HEAT CAPACITY OF BASIC COPPER CARBONATES (MALACHITE AND AZURITE).

Bublikova T.M., Balitsky V.S., Gurov A.F.

IEM RAS, Chernogolovka (tmb@iem.ac.ru, balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the heat capacity of basic copper carbonate (natural and synthetic malachite and natural azurite). Present experimental data are the basis for the calculation of the thermodynamic functions of these minerals needed for plotting of the solubility diagrams of CuO-CO₂-H₂O-NH₃ system.

Keywords: malachite, azurite, copper carbonate, heat capacity

В рамках исследований по определению условий кристаллизации основных карбонатов меди малахита и азурита нами были изучены фазовые соотношения в системе CuO-CO₂-H₂O-NH₃ путем расчета и построения диаграмм растворимости соединений меди для температур до 100°C, давления 0.1 МПа и различных концентраций аммиака. Несмотря на то, что в литературе имеются оценочные данные по теплоемкости малахита и азурита [Helgeson et al., 1978], а также экспериментальные данные по природным минералам [Киселева и др. 1992], для получения наиболее точных, согласованных термодинамических величин, мы провели измерение теплоемкости синтетического малахита, полученного нами в ИЭМ РАН [Balitsky V.S., Bublikova T.M., et al., 1987], и природных образцов малахита и азурита. Далее, при расчете термодинамических функций основных карбонатов меди мы использовали зависимости теплоемкости от температуры, полученные экспериментально. Измерение теплоемкости проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 «Perkin-Elmer» в атмосфере чистого аргона со скоростью нагрева 20 К /мин. методом сравнения. Для снижения термического дрейфа калориметр выдерживали в течение одного часа при температуре 1000К. В качестве эталона теплоемкости использовались образцы синтетического лейкосапфира различной массы. С помощью аналого-цифрового преобразователя выходной сигнал калориметра заносился в память компьютера и после коррекции формы базовой линии по этим данным проводился расчет теплоемкости образца в зависимости от температуры. При этом погрешность определения теплоемкости не превышала 2%, а воспроизводимость была не хуже 5%. Измерения осуществляли в два этапа: 260 – 340 К и 360 – 500 К. Были использованы

образцы: природный малахит – месторождение Чокпак, Казахстан, азурит – Урал, образец ВНИИСИМС, синтетический малахит, полученный в кристаллизаторе рециркуляционного типа. Из-за отсутствия удовлетворительных данных о составе образцов азурита измеренные значения C_p° отнесены к фазам с идеальной стехиометрией.

Температурная зависимость теплоемкости природных малахита и азурита и синтетического малахита представлена на рис. 1 и 2. Методом наименьших квадратов на основе измерений получены следующие зависимости теплоемкости от температуры (298.15 – 500 К; Дж/моль·К):

природный малахит:

$$C_p^{\circ} = 88.77 + 254.59 \cdot 10^{-3} T - 9.27 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

синтетический малахит:

$$C_p^{\circ} = 66.26 + 331.80 \cdot 10^{-3} T - 3.02 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

природный азурит:

$$C_p^{\circ} = 102.70 + 451.84 \cdot 10^{-3} T - 7.30 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

Калориметрические данные показывают, что теплоемкость синтетического малахита в среднем на 4% выше, чем природного. В качестве возможных причин этого различия можно предположить более низкую кристалличность синтетического образца, более высокое содержание в нем летучих, а также примеси, захваченные образцом в процессе его синтеза. На Рис. 1 и Рис. 2 приведены также зависимости теплоемкости от температуры по Г. Хелгесону [Helgeson H.C. et al., 1978], который рассчитывал уравнения температурной зависимости малахита и азурита на основе предложенного им метода сравнительного расчета термодинамических свойств веществ, названного «структурным алгоритмом». Следует отметить неплохое согласие экспериментальных и оценочных величин: максимальное расхождение 7% имеет место при 260 К для малахита и 10% при 260 К для азурита. При расчете термодинамических

функций малахита и азурита при повышенных температурах мы использовали экспериментальные уравнения C_p^0 , полученные нами.

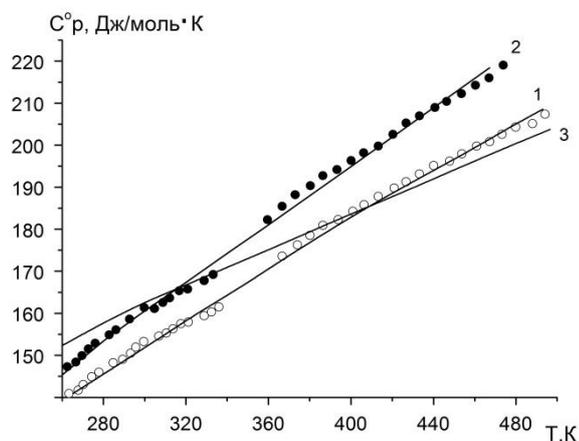


Рис. 1. Температурная зависимость теплоёмкости: 1 - природного малахита, 2 - синтетического малахита, 3 - малахита по Хелгесону (1978).

Рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных значения стандартных энтальпий образования малахита:

$$\Delta_f H_{298.15}^0 = (-1058.57 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$$

и азурита

$$\Delta_f H_{298.15}^0 = (-1663.20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$$

находятся в хорошем соответствии с величинами $\Delta_f H_{298.15}^0$ малахита и азурита, приведенными в работе [Preis, Gamsjäger, 2002], посвященной детальному обзору и анализу величин термодинамических данных основных карбонатов меди.

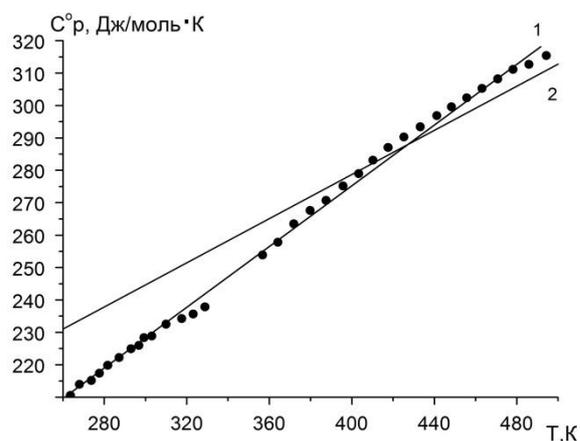


Рис. 2. Температурная зависимость теплоёмкости: 1 - природного азурита, 2 - азурита по Хелгесону (1978).

Литература

- Balitsky V.S., Bublikova T.M., Sorokina S.L. et al. Man-made jewelry malachite. *Gems and Gemology*. 1987.V. 23. P. 152 – 157.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbit H.W. et al. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. 1978. *Am.J.Sci.*1978.V. 278A: 1-229.
- Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengalieva M.R., and Becturganov N.S. Thermodynamic Properties of Copper Carbonates – Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and Azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. *Phys. Chem. Minerals*. V. 19. P. 322-333.
- Preis W, Gamsjäger. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XVI. Thermodynamic properties of malachite and azurite—predominance diagrams for the system $\text{Cu}_2\text{+H}_2\text{O-CO}_2$. 2002 *J. Chem. Thermodynamics*. V. 34.P. 631–650.

УДК 548.55

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiGaTe₂, МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА.

Гражданников С.А.¹, Курусь А.Ф.^{1,2}, Криницын П.Г.¹, Исаенко Л.И.^{1,3}, Дребущак В.А.¹

¹ИГМ СО РАН, ²ИНХ СО РАН, ³Физ. ф-т НГУ, Новосибирск (sagwerbs@yandex.ru, pallasa55@rambler.ru, krinitsin_family@ngs.ru, lisa@igm.nsc.ru, dva@igm.nsc.ru)

LiGaTe₂ CRYSTAL GROWTH, MODELING OF THE CRYSTAL GROWTH PROCESS.

Grazhdannikov S.A.¹, Kurus' A.F.^{1,2}, Krinitsyn P.G.¹, Isaenko L.I.^{1,3}, Drebushchak V.A.¹

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, ²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, ³Phys. Dep. NSU, Novosibirsk (sagwerbs@yandex.ru, pallasa55@rambler.ru, krinitsin_family@ngs.ru, lisa@igm.nsc.ru, dva@igm.nsc.ru)

Abstract. This paper presents recent data on LiGaTe₂ crystal growth. Specifically the latest DTA data of the synthesized charge and heat capacity anomalous temperature dependence are shown. The set of phases in addition to LGT, both at the sample heating and cooling steps, is observed. Also the newest 4-zone furnace construction based on the numerical modeling is presented.

Keywords: bulk crystal growth, nonlinear optics, Bridgman-Stockbarger technique, heat capacity, DTA, numerical modeling

LiGaTe₂ (LGT) является перспективным преобразователем лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне. Кристалл обладает широкой областью пропускания ($T=0.52 - 21 \mu\text{m}$), высокой нелинейной восприимчивостью ($d_{36}=43 \text{ пм/В}$) в сочетании с высоким коэффициентом двулучепреломления ($\Delta n=0.09$) [Isaenko L. et all, 2003; Yelisseyev A., 2015]. В ходе исследований найден состав шихты, из которого растут кристаллы стехиометрического состава и определена точка его плавления методом ДТА. Данные ДТА синтезированной шихты, представленные на Рис. 1, показывают, что на этапе нагрева главным образом присутствует фаза LiGaTe₂ ($T_{\text{пл.}}=945\text{K}$). На стадии охлаждения из расплава наблюдается пик 945K, который отвечает плавлению LiGaTe₂, и пик 739K, отвечающий температуре плавления фаз Te°, LiTe₃ и Ga₂Te₅. Так же присутствует фаза карбида лития (Li₂C₂) с T плавления=845K. Данные подтверждают обоснованность выбора избытка Li₂Te над стехиометрическим составом.

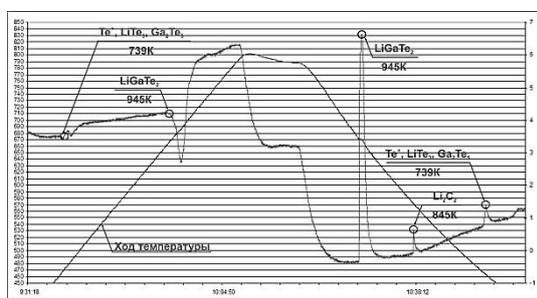


Рис. 1. Зависимости поглощаемой энергии и температуры поверхности от расстояния.

Были получены кристаллы LGT размером до 8 мм методом Бриджмена-Стокбаргера. При этом использовалась печь с управляемым теплообменником. Изучена зависимость теплоемкости кристаллов LGT от температуры (1).

$$C_p(T) = 100.01 + 0.0219 \cdot T - 191210 \cdot T^{-2} \quad (1)$$

Характерные температурные изменения теплоемкости показаны на Рис. 2 и демонстрируют отсутствие фазовых переходов в данном температурном диапазоне. Отмечены особенности кривой зависимости $C_p(T)$, которые заключаются в том, что все экспериментальные точки лежат выше классического LGT предела $3R$ на средний грамм-атом (для LGT – 100 Дж/моль·К).

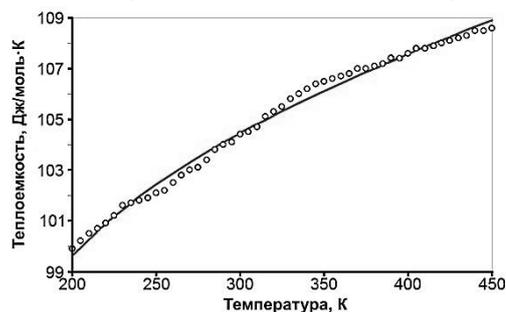


Рис. 2. Зависимость теплоемкости LGT от температуры.

Данные термогравиметрического анализа, представленные на Рис. 3, показали отсутствие изменения массы образца LGT вплоть до 673K.

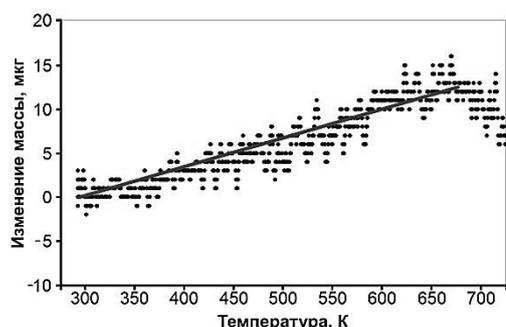


Рис. 3. Изменение массы образца LGT при нагревании.

Известно, что для выращивания качественных кристаллов важно обеспечить плоский, либо выпуклый по отношению к растущему кристаллу, фронт кристаллизации [Вильке К.Т., 1968]. Вогнутый фронт увеличивает вероятность образования двойников, а также стимулирует генерацию дислокаций из-за возникающих в кристалле механических напряжений. Термоупругие напряжения, являющиеся источником сдвиговых дислокаций, возникают в кристалле в процессе его выращивания из-за непостоянного градиента температуры внутри него [Инденбом В.Л., 1957; Dash W.C., 1957]. Качество монокристаллов с малым значением зоны пластической деформации, особенно подвержено влиянию термоупругих напряжений.

Для оптимизации процесса выращивания монокристалла LGT, применялась САПР STR Group Crystal Growth Simulation (CGSim). В процессе математического моделирования разработана геометрия теплового узла, а также подобрана конфигурация температурного профиля внутри него. Предполагается, что это обеспечит рост монокристалла со слабывпуклым фронтом кристаллизации по отношению к кристаллу, как представлено на Рис. 4.

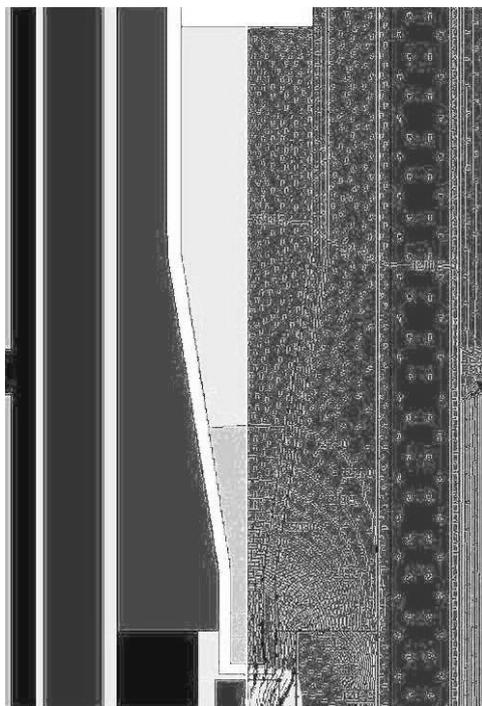


Рис. 4. Распределение температурного поля внутри теплового узла.

На основе разработанной конфигурации создана четырехзонная установка выращивания кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера с управляемым теплообменником, низким радиальным и постоянным аксиальным температурными градиентами, представленная на рисунке 5. Установка также позволит проверить возможность выращивания кристаллов LGT в условиях предельно низких аксиальных и радиальных температурных градиентов.

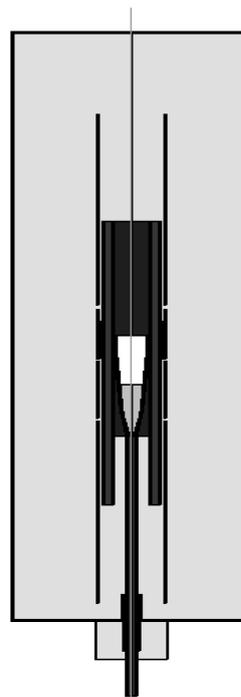


Рис. 5. Конструкция теплового узла.

Литература

- Вильке К.Т. 1968. Методы выращивания кристаллов. – Л.: Недра
- Инденбом В.Л. 1957. Кристаллография 2. – М.: Наука
- Dash W.C. 1957. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals. – N.Y.: Wiley
- Isaenko L. et al., 2003. Growth and Properties of LiGaX₂ (X: S, Se, Te) Single Crystals for Nonlinear Optical Applications in the Mid-IR. – Cryst. Res. Technol. Volume 38, Issue 3-5, pages 379–387.
- Yelisseyev A. et al., 2015. Spectroscopic properties of nonlinear optical LiGaTe₂ crystal. – Optical Materials, Volume 42, Pages 276–280.

УДК 536.75

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ГИББСА ФТОРКАРБОНАТОВ ЛЁГКИХ ЛАНТАНОИДОВ.

Еремин О.В.¹, Борзенко С.В.¹, Эпова Е.С.¹, Русаль О.С.¹, Бычинский В.А.²

¹ИПРЭК СО РАН, Чита, ²ИГХ СО РАН, Иркутск (yeroleg@yandex.ru)

ESTIMATION OF GIBBS FREE ENERGY FOR FLUOROCARBONATES OF LIGHT LANTANOIDS.

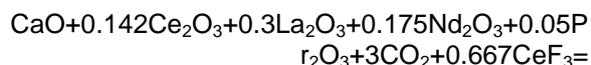
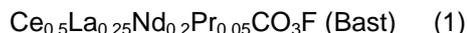
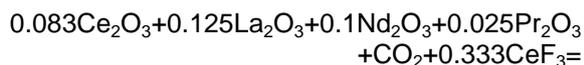
Eremin O.V.¹, Borzenko S.A.¹, Epova E.S.¹, Rusal O.S.¹, Bychinskii V.A.²

¹Institute of natural resources, ecology and cryollogy SB RAS, Chita, ²Institute of geochemistry SB RAS, Irkutsk. (yeroleg@yandex.ru)

Abstract. Based on experimental data (Gysi and Williams-Jones, 2015) have been obtained the linear decomposition of the standard Gibbs energies of minerals bastnasite ($Ce_{0.5}La_{0.25}Nd_{0.2}Pr_{0.05}CO_3F$) and parisite ($CaCe_{0.95}La_{0.6}Nd_{0.35}Pr_{0.1}(CO_3)_3F_2$), which can be used for calculations of free energies of these classes substances.

Keywords: Gibbs free energy, bastnesite, parisite

Бастнезит - $(Ce,La,Y)CO_3F$ – основной минерал руд лёгких лантаноидов. В работе (Gysi and Williams-Jones, 2015) определены стандартные термодинамические характеристики бастнезита - $Ce_{0.5}La_{0.25}Nd_{0.2}Pr_{0.05}CO_3F$ (Bast) и паризита - $CaCe_{0.95}La_{0.6}Nd_{0.35}Pr_{0.1}(CO_3)_3F_2$ (Pari). На основе этих данных для реакций образования минералов из составляющих их оксидов и фторида церия:



были сформулированы задачи линейного программирования вида

$$\min Gx, Ax=b, x \geq 0 \quad (3)$$

где G – стандартные энергии Гиббса

образования из элементов для компонентов реакций (1,2), x – их мольные количества, A – стехиометрические матрицы; $Ax=b, x \geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения y^* задач, двойственных к (3):

$$y^* = \max by, A'y \leq G \quad (4)$$

где i – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений свободных энергий минералов – продуктов реакций (1) и (2) по стехиометрическим вкладам реагентов (инкрементов) (Еремин и др., 2015; Еремин, 2014):

$$G = \sum k_i y_i^* \quad (5)$$

где k_i - стехиометрические коэффициенты и y_i^* - потенциалы инкрементов i .

Результаты расчётов представлены в таблице 1 и на Рис.1 и Рис. 2.

Полученные значения y^* потенциалов могут использоваться для оценок энергий Гиббса фторкарбонатов лёгких лантаноидов.

Таблица 1. Значения стандартных энергий Гиббса, использованные в расчётах

Соединение	-G кДж/моль	Расчёт	
		y^* (1)	y^* (2)
$Ce_{0.5}La_{0.25}Nd_{0.2}Pr_{0.05}CO_3F$ (бастнезит)	1709.700 [Gysi and Williams-Jones, 2015]	1709.700	1724.597 (0.87%)
$CaCe_{0.95}La_{0.6}Nd_{0.35}Pr_{0.1}(CO_3)_3F_2$ (паризит)	4571.500 [Gysi and Williams-Jones, 2015]	-	4571.500
Ce_2O_3	1706.202 [Yokokawa, 1988]	2075.451	2040.625
La_2O_3	1705.980 [Navrotsky et al., 2015]	2020.131	1953.243
Nd_2O_3	1720.649 [Navrotsky et al., 2015]	2068.462	2033.130
Pr_2O_3	1721.041 [Navrotsky et al., 2015]	2207.257	2157.931
CeF_3	1700.411 [Yokokawa, 1988]	1863.312	1867.325
CO_2	394.384 [Reid et al., 1977]	401.097	430.685
CaO	604.048 [Yokokawa, 1988]	-	695.802

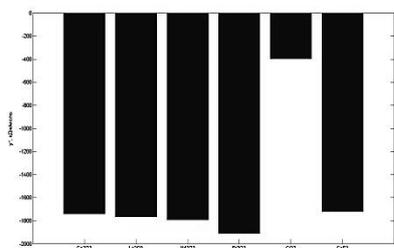


Рис. 1. Столбчатая диаграмма значений инкрементов $y^*(1)$ (таблица 1), полученных для реакции образования бастнезита (1).

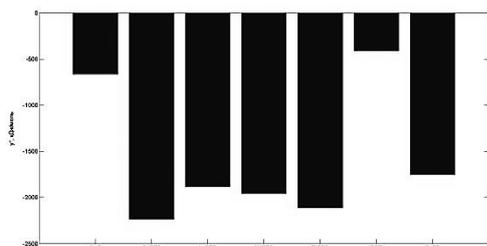


Рис. 2. Столбчатая диаграмма значений инкрементов $y^*(2)$ (таблица 1), полученных для реакции образования паризита (2).

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 14-05-98012 p_сибирь_a)

Литература

- Ерёмин О.В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования // Геохимия, 2014, № 9, 859-864.
- Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренин В.А. Расчёт стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидрокосульфатов алюминия // Журнал неорганической химии. 2015. № 8. С. 1048-1055.
- Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnasite-(Ce) and parisite-(Ce) // Chemical Geology 392 (2015) 87–101
- Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A., Ushakov S.V., Anderko A., Wu H., Riman R.E. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides // J. Chem. Thermodynamics, 2015, 86, p. 126-141.
- Reid R., Prausnitz J., and Sherwood T. (1977), The properties of gases and liquids, 3d edition, McGrawHill Book Company, New York, 592p.
- Yokokawa H. (1988). Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan, v.83, 27-118.

УДК 549.67

РАСЧЁТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ Cs-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ.

Еремин О.В.¹, Эпова Е.С.¹, Русаль О.С.¹, Бычинский В.А.²

¹ИПРЭК СО РАН, Чита, ²ИГХ СО РАН, Иркутск (yeroleg@yandex.ru)

CALCULATION OF STANDARD THERMODYNAMIC POTENTIALS OF Cs-ZEOLITES.

Eremin O.V.¹, Epova E.S.¹, Rusal O.S.¹, Bychinskii V.A.²

¹Institute of natural resources, ecology and cryollogy SB RAS, Chita. ² Institute of geochemistry SB RAS, Irkutsk (yeroleg@yandex.ru)

Abstract. On the basis of thermodynamic properties of natural pollucite (Ogorodova et al., 2003) the linear decomposition of the values of standard Gibbs energies and enthalpies of formation from the chemical elements have been obtained. Comparison of calculations with the literature data gives the estimation errors in the range of 0-6 %. The equation obtained for oxide increments can be used for assessments of the potential of zeolites in the system Cs-Rb-Na-K-Al-Si-O-H.

Keywords: Standard thermodynamic potentials, Cs-zeolites

В природе встречается единственный цезий-содержащий цеолит – поллуцит - (Cs,Rb,Na)[AlSi₂O₆]_n·nH₂O, представляющий основной рудный минерал этого элемента. В целом цеолиты, благодаря своему ионообменному потенциалу, могут включать в свои структуры катионы цезия. Это свойство активно исследуется в вопросах связывания радиоактивных изотопов с использованием природных и синтетических цеолитов (Vipin et al., 2016; Brundu and Cerri, 2015).

На основе термодинамических свойств природного поллуцита – Cs_{0.77}Rb_{0.04}Na_{0.14}[Al_{0.91}Si_{2.08}O₆]_n·0.34H₂O,

полученных в работе (Ogorodova et al., 2003), были выведены линейные разложения стандартных энтальпий и энергий Гиббса по составляющим оксидным инкрементам с использованием методов линейного программирования (Еремин, 2014; Еремин и др., 2016). Их значения приведены в таблице 1. В таблицах 2-3 представлены результаты сравнения расчётных величин с литературными данными.

Полученное уравнение разложения по оксидным инкрементам может использоваться для оценок потенциалов цеолитов в системе Cs-Rb-Na-Al-Si-O-H.

Таблица 1. Значения величин энергий Гиббса (G) и энтальпий (H) составляющих оксидных инкрементов для поллуцита Cs_{0.77}Rb_{0.04}Na_{0.14}[Al_{0.91}Si_{2.08}O₆]_n·0.34H₂O.

У*, кДж/моль	Cs ₂ O	Rb ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
-H	411.959	733.131	663.954	1785.908	936.399	364.581
-G	378.879	678.289	619.521	1695.342	884.811	312.978

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования из химических элементов Cs-содержащих цеолитов

Соединение	-H, кДж/моль	Расчёт	Ошибка, %
Поллуцит Cs _{0.77} Rb _{0.04} Na _{0.14} [Al _{0.91} Si _{2.08} O ₆] _n ·0.34H ₂ O (Ogorodova et al., 2003)	3104.000	3104.000	0.00
Поллуцит Cs _{0.65} Na _{0.185} Rb _{0.028} AlSi ₂ O _{5.863} (OH) _{0.32} ·0.19H ₂ O (См. ссылки в Ogorodova et al., 2003)	3098.500	3098.922	-0.01
Поллуцит (синт.) CsAlSi ₂ O ₆ (См. ссылки в Ogorodova et al., 2003)	3083.400	2971.732	3.68
Поллуцит Cs _{0.84} Na _{0.11} Al _{0.88} Si _{2.1} O ₆ ·0.17H ₂ O (Ogorodova et al., 2003)	3090.000	3023.757	2.17
Rb-Натролит Rb _{0.384} Al _{0.461} Si _{0.558} O ₂ (H ₂ O) _{0.42} (Wu et al., 2013)	1151.860	1228.048	-6.40
Rb-Beta H(0.0018)Na(0.005)Rb(0.05869)Al(0.06552)Si(0.93448)O ₂ (Sun et al., 2006)	912.630	956.372	-4.68
Cs-Beta H(0.0093)Na(0.005)Cs(0.05358)Al(0.06788)Si(0.93212)O ₂ (Sun et al., 2006)	909.620	958.204	-5.20

Таблица 3. Стандартные энергии Гиббса образования из химических элементов Cs-содержащих цеолитов

Соединение	-G, кДж/моль	Расчёт	Ошибка, %
Поллуцит $Cs_{0.77}Rb_{0.04}Na_{0.14}[Al_{0.91}Si_{2.08}O_6] \cdot 0.34H_2O$ (Ogorodova et al., 2003)	2921.000	2921.000	0.00
Поллуцит $Cs_{0.65}Na_{0.185}Rb_{0.028}AlSi_2O_{5.863}(OH)_{0.32} \cdot 0.19H_2O$ (См. ссылки в Ogorodova et al., 2003)	2921.600	2916.772	0.17
Поллуцит (синт.) $CsAlSi_2O_6$ (См. ссылки в Ogorodova et al., 2003)	2917.000	2806.732	3.85
Поллуцит $Cs_{0.84}Na_{0.11}Al_{0.88}Si_{2.1}O_6 \cdot 0.17H_2O$ (Ogorodova et al., 2003)	2911.000	2850.462	2.10

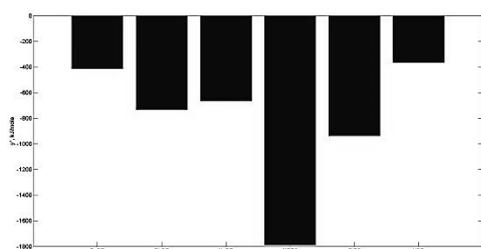


Рис. 1. Столбчатая диаграмма значений инкрементов стандартных энтальпий поллуцита.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 14-05-98012 p_сибирь_a)

Литература

Еремин О.В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования//Геохимия, 2014, № 9, 859-864.

Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Унифицированный способ расчёта термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле//Журнал неорганической химии. 2016. №8 (в печати).DOI: 10.7868/S0044457X16080067

Brundu A., Cerri G. Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to $CsAlSi_5O_{12}$ //Microporous and Mesoporous Materials 208 (2015) 44-49

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. Thermochemical study of natural pollucite//Thermochimica Acta, 2003, 403, p. 251-256.

Sun P., Deore S., Navrotsky A. Formation and dehydration enthalpy of ion exchanged zeolite beta//Microporous and Mesoporous Materials 91 (2006) 15-22

Vipin A.K Ling S., Fugetsu B. Removal of Cs^+ and Sr^{2+} from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads//Microporous and Mesoporous Materials 224 (2016) 84e88

Wu L., Navrotsky A., Lee Y, Lee Y. Thermodynamic study of alkali and alkaline-earth cation-exchanged natrolites//Microporous and Mesoporous Materials 167 (2013) 221-227

УДК 550

ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ОЛОВА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ В СИСТЕМЕ H₂O-SnO₂.

Закиров И.В., Суворова В.А.

ИЭМ РАН, Черноголовка (lera@iem.ac.ru)

THE FIRST EXPERIMENTAL DATA ON SOLUBILITY OF TIN IN THE STEAM PHASE IN THE H₂O-SnO₂ SYSTEM.

Zakirov I.V., Suvorova V.A.

IEM RAS, Chernogolovka (lera@iem.ac.ru)

Abstract. Temperature dependence of tin content in a saturated steam phase of the H₂O-SnO₂ system is presented at 330-360°C and pressure of saturated steam.

Keywords: content of tin, temperature dependence

Олово является компонентом многих гидротермальных систем. В зависимости от условий оно может находиться в II и IV валентном состоянии. В природных водах олово присутствует преимущественно в виде гидроксокомплексов, а в HCl-содержащих водах в качестве лигандов могут выступать ионы хлора [1]. Sn проявляет амфотерные свойства и в широком диапазоне pH доминируют нейтральные комплексы – Sn(OH)₂ и Sn(OH)₄ [2,3].

Поведение Sn(II) в гидротермальных системах изучено довольно хорошо [3,4]. Поведение Sn(IV) изучено слабо в силу того, что присутствие его в растворах контролируется низкой растворимостью касситерита (SnO₂) [2].

Растворимость Sn(IV) в паровой фазе изучалась на оригинальной установке, позволяющей проводить отбор проб *in situ* [5].

Конденсат пара разбавлялся 3% HNO₃ и анализировался методом ICP MS.

Результаты представлены в таблице

№ опыта	T, C	Sn, ppb
18	330	1376
19	330	1648
21	350	4784
22	350	4008
23	350	3810
24	360	5001
25	360	5865
26	360	5906

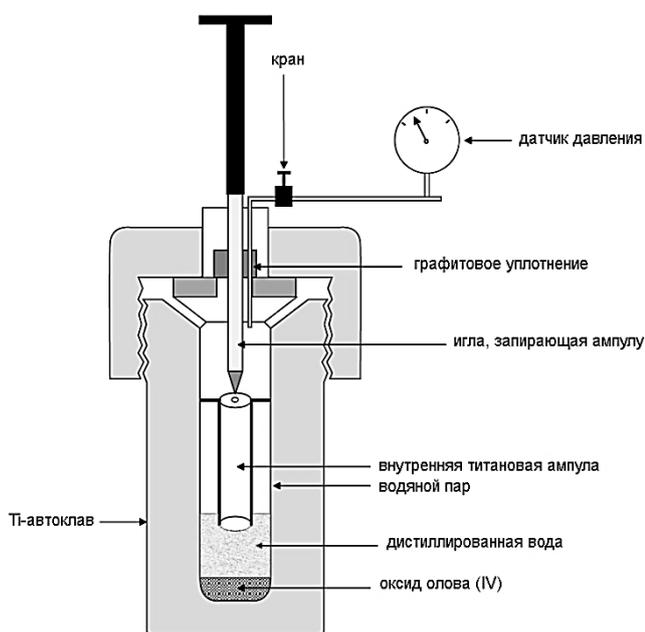
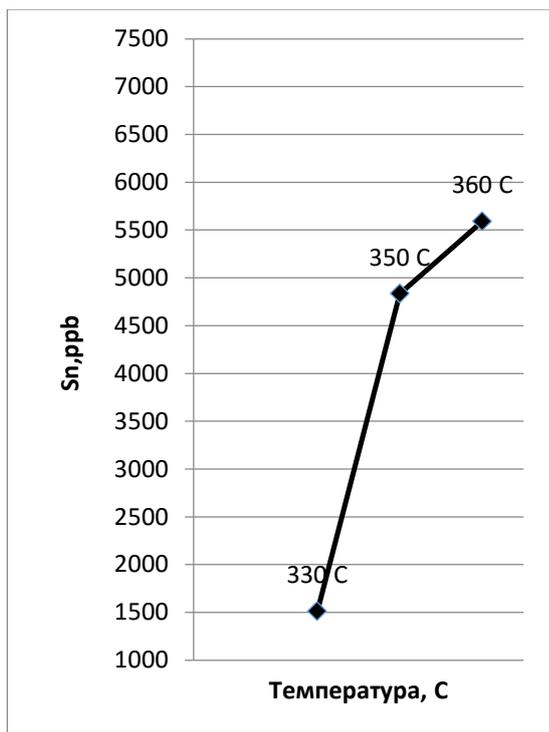


Схема установки.

и на рисунке, где точки – среднее из нескольких опытов



Авторы выражают благодарность Я.В. Бычковой за проведение ICP MS анализа, а также А.В. Зотову за ценные замечания по технике и методике проведения эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-17-00366).

Литература

- Sorokin V.I, Dadze T.P. (1994) Solubility and complex formation in the systems Hg-H₂O, S-H₂O, SiO₂-H₂O and SnO₂-H₂O. In: Fluids in the Crust. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 57–93
- Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, et al (2001) A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. Chem Geol 171:173–194. doi: 10.1016/S0009-2541(00)00246-1
- Cigala RM, Crea F, De Stefano C, et al (2012) The inorganic speciation of tin(II) in aqueous solution. Geochim Cosmochim Acta 87:1–20. doi: 10.1016/j.gca.2012.03.029
- Закиров И.В., Сретенская Н.Г. Методика экспериментального определения состав фаз в геотерогенных условиях // Экспериментальные проблемы геологии. М.: Изд-во Наука. 1994. СС. 664-667
- 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. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.11.018

УДК 550.4.682, УДК 550.47

О СЕЗОННОЙ ДИНАМИКЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДА И СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЗНЫХ ЗОН ФОРМИРОВАНИЯ.

Коробова Е.М.¹, Колмыкова Л.И.¹, Громьяк И.Н.¹, Корсакова Н.В.¹, Макарова Е.М.², Голубкина Н.А.³
¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²Геоцентр «Брянск», Брянск, ³ВНИИССОК, Москва (korobova@geokhi.ru)

SEASONAL DYNAMICS OF IODINE AND SELENIUM IN NATURAL WATER OF DIFFERENT GEOCHEMICAL ORIGIN.

Korobova E.M.¹, Kolmykova L.I.¹, Gromyak I.N.¹, Korsakova N.V.¹, Makarova E.M.², Golubkina N.A.³
¹V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²Geocentr "Bryansk", Bryansk, ³VNISSOK, Moscow (korobova@geokhi.ru)

Abstract. The article presents the results of a study of seasonal dynamics of iodine and selenium concentrations in natural waters related to various water-bearing complexes and horizons. Obtained data proved considerable seasonal variation of I and Se concentration in natural waters (3,7-8,1 µg/l and 0,04-0,4 µg/l respectively) related to physico-chemical water parameters, such as pH, Eh and fluctuations in concentration of dissolved organic matter. The widest I and Se seasonal variability was observed in surface and well waters, maximum I level being found in autumn (8,1 µg/l). The content of selenium in the surface waters during summer-autumn (0,06-0,3 µg/l) was higher than in spring (0,04-0,05 µg/l). In drinking water from centralized supply pipeline low concentration of both elements was also registered in spring (3,7-4,3 µg/l (I) and 0,04-0,08 µg/l (Se)). Migration of iodine throughout the year occurs in dissolved fraction and the proportion of this fraction in autumn can reach a maximum equal to 84%.

Keywords: *iodine, selenium, natural water, seasonal variation, Bryansk region*

Большая часть территории России принадлежит к биогеохимическим провинциям с низким содержанием йода в окружающей среде [Вернадский В.И., 1965]. Недостаточное поступление этого элемента в организм приводит к нарушению обменных процессов и формированию эндемических заболеваний у животных и человека [Fuge R., 1989]. На возникновение данного рода патологий может оказывать влияние дефицит других эссенциальных микроэлементов, таких как селен [Розен В.Б., 1994].

Несмотря на второстепенное значение питьевых вод в обеспечении живых организмов указанными элементами [Fuge R., 2005], существует ряд исследований, в которых доказана связь содержания йода в природных водах с частотой проявления йоддефицитных заболеваний у ее потребителей [Balasuriya S. et al., 1992; Салихов Ш. К. и др., 2014.].

Ярким примером территорий с выраженным недостатком йода в объектах биосферы является Брянская область, входящая в нечерноземную зону [Ковальский В.В., 1974]. Кроме того, она относится к регионам в значительной степени пострадавшим от аварии на ЧАЭС (1986 г.), в результате чего в окружающую среду попали радиоактивные изотопы йода, которые в условиях дефицита стабильного йода, могли более активно поступать в организм человека и животных с местными продуктами питания и питьевыми водами.

Ранее было получено, что при достаточно широком варьировании (0,74-41,19 мкг/л), поверхностные и грунтовые воды отличаются наибольшим содержанием йода (8,4 мкг/л при

n=46 и 6,61 мкг/л при n=52 соответственно), а водопроводные источники оказались менее обеспечены этим элементом (6,39 при n=18). Сходное распределение отмечено, и в случае с селеном. Максимальные его уровни наблюдаются в грунтовых водах (0,53 мкг/л при n=30), а воды, используемые для централизованного водоснабжения в среднем содержат 0,32 мкг/л (при n=11). Согласно проведенным исследованиям на уровни изучаемых микроэлементов в рассмотренных источниках оказывает влияние общий химический состав вод, а именно содержание кальция, магния, натрия и калия, а также значение общей минерализации и Eh-pH условия [Колмыкова Л.И. и др., 2016].

Целью данного исследования было изучение сезонной динамики концентраций йода и селена в природных водах Брянской области.

Исследование проводилось на примере 14 мониторинговых водозаборов, характеризующих источники питьевого водоснабжения разных геологических горизонтов, открытые водоемы и водотоки. Наибольшее содержание йода в поверхностных и грунтовых водах наблюдалось в октябре (Me=8,07 мкг/л, при n=3 для колодцев и Me=5,12, при n=5 для рек и озер, среднее для двух сезонов), что может объясняться более высокой минерализацией вод (Me=0,9 г/л), повышенным содержанием органического вещества в конце вегетационного периода и активным выщелачиванием подвижного йода с осадками (Рис. 1). Значительные колебания йода наблюдаются в водах колодцев (5.10-

8.07 мкг/л); воды скважин характеризовались самым узким диапазоном его концентрации (4.31-5.64 мкг/л), при максимуме в июле.

Сезонная динамика содержания селена в природных водах также проявлена. Наибольшим сезонным размахом и весенним максимумом характеризуются воды колодцев (0.143 -0.,350 мкг/л) (Рис.2). В водах скважин, а также водоемов и водотоков концентрация селена варьировала в небольшом диапазоне при наибольшей концентрации в июле ($Me=0.067$, при $n=6$ для скважин и $Me=0.,056$ мкг/л, при $n=5$ для рек и озер).

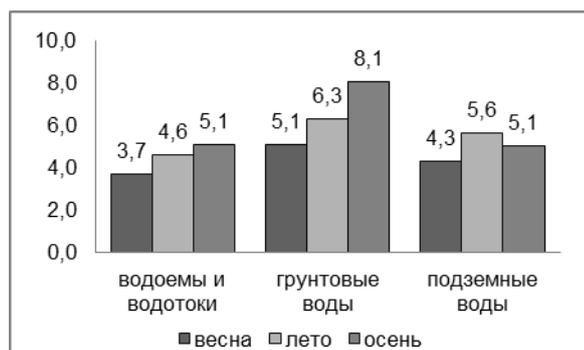


Рис. 1. Концентрации йода (мкг/л) в природных водах из разных типов источников в течение нескольких сезонов

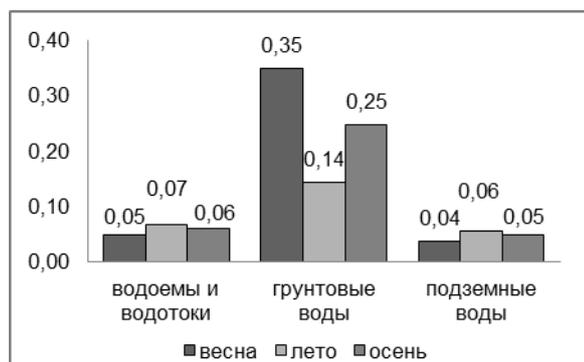


Рис. 2. Концентрации селена (мкг/л) в природных водах из разных типов источников в течение нескольких сезонов

Анализ химического состава фильтратов, полученных в ходе пропускания исходных водных проб через полупроницаемые мембраны из ацетат целлюлозы с размером пор 0,45 мкм, выявил значительное

преобладание йода в растворенной фракции независимо от сезона года (от 75% до 84%). Как и следовало ожидать, наибольшее содержание элемента в истинно-растворенном состоянии, наблюдаемое в осенний период (84%), соответствует максимальной концентрации общего йода в октябре (8,1 мкг/л).

Минимальное поступление йода в организм с питьевой водой в весенний период (апрель-май) может явиться дополнительным фактором риска в случае аварийного выброса радиоактивных изотопов йода в этот сезон года.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-05-00823)

Литература

- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука. 1965. 375 с.
- Ковальский В.В. Геохимическая экология эндемического зоба / В.В. Ковальский, Р.И. Блохина // Проблемы геохимической экологии организмов. М., 1974. Т.13. С. 191-216.
- Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н. Содержание и особенности распределения йода в природных водах Брянской области. Вестник Тюменского государственного университета. В печати. 2016.
- Розен В.Б. Основы эндокринологии. 3-е издание под ред. д-ра биол. наук О.В. Смирновой. Москва. 1994. 117с.
- Салихов Ш.К., Яхияев М.А., С.Г. Луганова, М.Г. Атаев, З.В. Курбанова, К.А. Алиметова. Эндемический зоб в Дагестане как результат дефицита йода и селена в объектах ее биосферы. Вестник ТГУ. Т.19. №5. 2014. С. 1729-1732.
- Balasuriya S., Perera P. A. J., K. B. Herath, S. L. Katugampola, and M. A. Fernando. Role of iodine content of drinking water in the aetiology of goitre in Sri Lanka// The Ceylon Journal of Medical Science. V.35. 1992. P. 45-51.
- Fuge R. Iodine in waters; possible links with endemic goitre. Applied Geochemistry. V.4. 1989. P. 203-208.
- Fuge R. Soils and iodine deficiency// O. Selinus, B.J. Alloway, J.A. Centeno, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh et al. (Eds), Essential of medical geology: Impacts of the natural environment on public health. 2005. P. 417-433.

УДК 546.799.4/5:552.3

ДИФФУЗИЯ ТРИТИЯ, СТРОНЦИЯ, ЦЕЗИЯ И НЕПТУНИЯ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГНЕЙСА И ЛАМПРОФИРА.

Мартынов К.В., Константинова Л.И., Прошин И.М., Захарова Е.В.
ИФХЭ РАН, Москва (mark0s@mail.ru)

DIFFUSION OF TRITIUM, STRONTIUM, CESIUM AND NEPTUNIUM SPICES IN PORE SOLUTION OF GNEISS AND LAMPROPHYRE.

Martynov K.V., Konstantinova L.I., Proshin I.M., Zakharova E.V.
IPCE RAS, Moscow (mark0s@mail.ru)

Abstract. Effective (D_e) and apparent (D_a) diffusion coefficients for components with various sorption activity (H-3 as HTO, Sr, Cs, and Np), dissolved in model underground water, and also coefficients of sorption capacity of rocks ($\alpha=D_e/D_a$) are defined in the pore solutions of gneiss and lamprophyre by through diffusion method at the room temperature. It is shown that coefficients of diffusion depend mainly on properties of an element and open porosity of rocks (0.0015-0.0038 for gneiss and 0.032-0.036 for lamprophyre). Diffusive and sorption parameters for the studied elements form rows: for D_e – Cs>Sr>HTO>Np, for D_a – Sr>Cs>Np, and for α – Cs>Sr>Np.

Keywords: migration of radionuclides, retardation mechanisms, pore diffusion, sorption capacity

Комплекс архейских гнейсов в экзоконтакте Нижнеканского гранитного массива (Красноярский край), изучается в качестве геологического объекта, пригодного для размещения глубинного хранилища отвержденных РАО [Андерсон Е.Б. и др., 2011]. В случае разрушения техногенных барьеров главным механизмом миграции радионуклидов за пределы хранилища в кристаллических горных породах является их перенос (адвекция) подземными водами, фильтрующимися по трещинам. Фактором задержки служит сорбция радионуклидов на минералах горных пород, которая реализуется на поверхности стенок трещин, но, главное, - на поверхности пор, куда радионуклиды доставляются благодаря диффузии в поровом растворе. Диффузия определяет скорость достижения породой ее сорбционной емкости. Диффузионно-сорбционное взаимодействие радионуклидов с породами описывается в рамках модели, основными параметрами которой являются эффективный (D_e) и кажущийся (D_a) коэффициенты диффузии, а также коэффициент сорбционной емкости ($\alpha=D_e/D_a$) пород [Мартынов К.В. и др., 2014].

Из существующих методов определения коэффициентов диффузии в поровых растворах метод сквозной диффузии является самым информативным, так как позволяет по кривым выхода независимо рассчитать эффективный и кажущийся коэффициенты диффузии:

$$D_e = (m \cdot L) / (\overline{\Delta C}_t \cdot A_{geo} \cdot t),$$

$$D_a = L^2 / (2\pi \cdot t_3),$$

где m – суммарная масса элемента, диффундировавшего через образец за время t , $\overline{\Delta C}_t$ – медианное значение разницы концентраций элемента в источнике и приемнике к этому моменту времени, L –

толщина образца, A_{geo} – геометрическая площадь сечения образца, t_3 – время задержки. Этот метод был применен для определения самодиффузии тритиевой воды (HTO) в поровом растворе образцов гнейса и лампрофира из блока проектируемого хранилища [Мартынов К.В. и др., 2014].

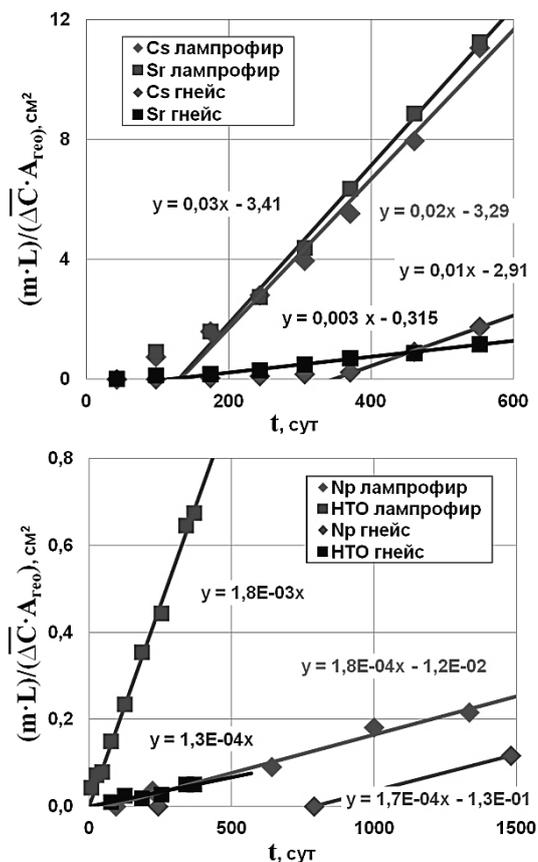


Рис. 1. Кривые выхода Cs, Sr (вверху) и Np, HTO (внизу) при сквозной диффузии через поровые растворы лампрофира и гнейса.

Те же породы, ячейка и методика

использованы в настоящей работе. Кроме индивидуальных радиоизотопов (Н-3 - 106, Np-237 - 31 Бк/мл) в качестве трассеров к модельной подземной воде добавляли комплекс стабильных нуклидов (Se-79 - 0.6, Sr-88 - 0.8, Cs-133 - 0.9, La-139 - 0.12, U-238 - 0.2 мг/л), содержания которых определяли методом ИСП МС на Perkin Elmer Elan-6100.

Результаты экспериментов показаны на Рис. 1. Стационарные участки кривых выхода аппроксимированы линейными зависимостями, по коэффициентам которых рассчитаны диффузионные и сорбционные параметры (таблица 1). Поскольку по крайней мере один из них - эффективный коэффициент диффузии имеет явную зависимость от открытой пористости (ε):

$$D_e = \varepsilon \cdot D_w \cdot \delta / \tau^2,$$

где δ - связность, τ - извилистость поровых каналов, можно наглядно представить изменение значений обоих диффузионных коэффициентов в форме таких зависимостей (Рис. 2), а коэффициенты сорбционной емкости пород - усреднить для каждого из элементов: Sr - 170, Cs - 270, Np - 4.2. Тогда для изученных элементов диффузионно-сорбционные параметры образуют ряды: для D_e - Cs > Sr > НТО > Np, для α - Cs > Sr > Np. Из чего следует, что эти параметры зависят главным образом от рассматриваемого элемента. Наиболее примечательным явилось то, что коэффициенты эффективной диффузии для Cs и Sr оказались выше, чем самодиффузия воды (НТО).

Таблица 1. Значения диффузионных и сорбционных параметров

	ε	Элемент	D_e	D_a	α
Гнейс	0.0015	Sr	$3.07 \cdot 10^{-8}$	$1.22 \cdot 10^{-9}$	25
	0.0015	Cs	$9.69 \cdot 10^{-8}$	$4.16 \cdot 10^{-10}$	233
	0.0038	Np	$1.94 \cdot 10^{-9}$	$2.71 \cdot 10^{-10}$	7.2
	0.0021	НТО	$1.53 \cdot 10^{-9}$	-	-
Лампрофир	0.036	Sr	$3.06 \cdot 10^{-7}$	$9.65 \cdot 10^{-10}$	317
	0.032	Cs	$2.88 \cdot 10^{-7}$	$9.43 \cdot 10^{-10}$	306
	0.036	Np	$2.04 \cdot 10^{-9}$	$1.75 \cdot 10^{-9}$	1.2
	0.036	НТО	$2.13 \cdot 10^{-8}$	-	-

Менее проявлены зависимости от ε для кажущихся коэффициентов диффузии. Однако, если принять во внимание некоторую коррекцию значений параметров, ожидаемую при накоплении и уточнении экспериментальных данных и отраженную на Рис. 2 стрелками, то для значений D_a также проявляется ряд: Sr > Cs > Np. В то же время очевидно, что диапазон изменений D_a в пределах этого ряда укладывается в один порядок, в то время как для D_e разброс между Np и Cs составляет три порядка.

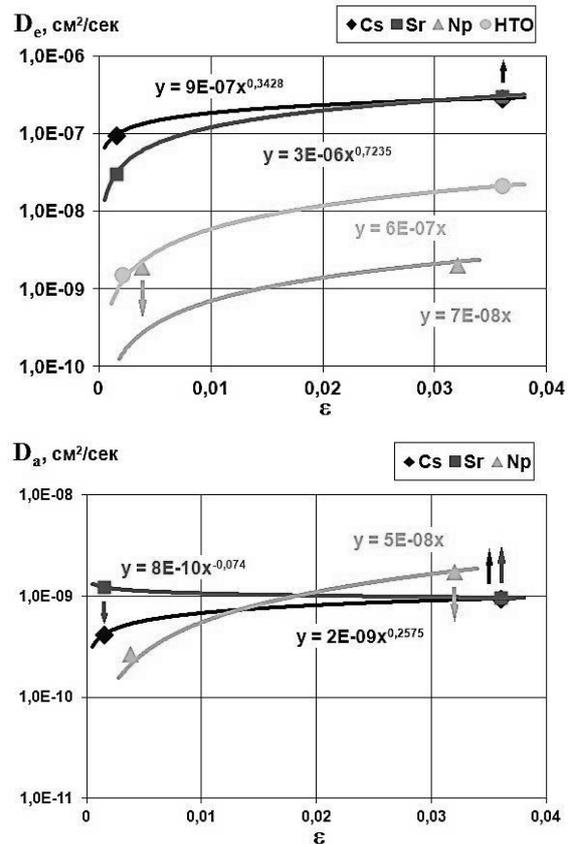


Рис. 2. Зависимости эффективного (вверху) и кажущегося (внизу) коэффициентов диффузии для изученных элементов от открытой пористости пород.

Недостатком метода сквозной диффузии является то, что ее удается наблюдать не для всех элементов и не для всех пород по двум причинам: 1) из-за специфики поровой структуры пород или особых свойств частиц, образуемых элементом в растворе, эффективные коэффициенты их диффузии оказываются слишком низкими; 2) порода обладает очень высокими коэффициентами сорбционной емкости к каким-то элементам. По первой причине не удалось зафиксировать сквозную диффузию Se, находившегося в растворе в форме аниона селенита Se(IV)O_3^{2-} , и U - в форме катиона уранила U(VI)O_2^{2+} . По второй причине не проявилась сквозная диффузия Ln - химического аналога трехвалентных актинидов.

Литература

- Андерсон Е.Б. и др. 2011. Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: «Горная книга». 592 с.
- Мартынов К.В. и др. 2014₁. Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии. Екатеринбург: УрФУ. С. 175-180.
- Мартынов К.В. и др. 2014₂. Экспериментальная геохимия. Т. 2. № 4. С. 466-471.

УДК 556.314

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БРОМА В ПРОЦЕССАХ ИСПАРЕНИЯ

И ЗАМОРАЖИВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ.

Мироненко М. В., Черкасова Е. В.

ГЕОХИ РАН, Москва (mironenko@geokhi.ru)

THERMODYNAMIC MODELING BEHAVIOR OF BROMIDE IN PROCESSES OF EVAPORATION AND FREEZING OF SEA WATER.

Mironenko M.V., Cherkasova E.V.

V.I. Vernadsky Institute RAS, (mironenko@geokhi.ru)

Abstract. The work is an extension of FRZCHEM model [Marion et al., 2010]. Entering Br⁻ into sodium, potassium, calcium, and magnesium chlorides is described in terms of ideal binary solid solutions "chloride-bromide". Activity products of pure bromides, as functions of temperature, were calculated from reference experimental data on their solubilities and from values of water activities and ion activity coefficients at saturated concentrations for various temperatures. The last values were calculated using temperature-dependent Pitzer interaction parameters, estimated by Marion et al., 2009. The algorithm of calculating chemical equilibria was significantly modified. We modeled bromide behavior during fractional evaporation at 25 C and in process of fractional freezing of sea water.

Keywords: bromide, seawater, Pitzer equations, solid solutions, brines, chemical equilibria

Известно, что по мере испарения морской воды в остаточном рассоле возрастает отношение Br⁻/Cl⁻ [Валяшко и др., 1966]. В природе бром не образует собственных твердых фаз, а изоморфно замещает Cl⁻ в хлоридах. Распределение брома между солью и раствором обычно описывается с помощью эмпирических коэффициентов фракционирования. В экспериментальной работе [Siemann and Schramm, 2002; 2000] показано, что при низких содержаниях Br⁻ (менее примерно 5·10² мкг/г раствора) коэффициенты фракционирования брома между раствором и хлоридами возрастают обратно пропорционально концентрации брома, в то время как для более высоких концентраций они примерно постоянны. Концентрации брома в морской воде значительно превышают указанную величину. Это дает основания использовать модель идеального твердого раствора для описания вхождения брома морской воды в хлориды.

Произведения активностей хлоридов взяты из базы данных FREZCHEM [Marion et al., 2010].

Для расчета произведений активностей бромидов при различных температурах мы использовали данные из справочников по растворимости [Справочник по растворимости солевых систем, 1953; Справочник по растворимости, 1961]: NaBr, NaBr·2H₂O (Seidell, 1940); KBr (Getman, 1935); MgBr₂·6H₂O, MgBr₂·8H₂O (Getman, 1935); CaBr₂·6H₂O (Kremers, 1858; Rakowsky, Garrett, 1954; Etard, 1894). Для бромного карналлита KMgBr₃ удалось найти единичные данные лишь для 25⁰C (Воекке, 1908; Николаев, 1935). Коэффициенты активности соответствующих катионов и Br⁻, а также активности воды были рассчитаны на основе питцеровских бинарных (для бромного карналлита еще и тройного K-Mg-Br) параметров взаимодействия, оцененных в [Marion et al., 2009].

Рассчитанные параметры функции температурной зависимости произведений активности бромидов $\Delta G/RT = -\ln(K) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4/T + a_5 \cdot \ln(T)$ приведены в таблице.

Таблица. Параметры функции температурной зависимости произведений активности бромидов

Соль	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅
KBr	18280.60392	46.32501	-0.080388	6.26E-05	-44547.31116	-4643.10026
NaBr	18.82133	-0.058432	3.44E-06	5.66E-08	-3051.432	1.615122
NaBr·2H ₂ O	220530.535	242.10902	-0.283702	0.000165848	-3243466.366	-45810.8338
CaBr ₂ ·6H ₂ O	38152.29528	51.07134	-0.0700075	4.76E-05	-490774.0595	-8209.25765
MgBr ₂ ·6H ₂ O	-15376.23921	-22.218449	0.03038172	-0.00001998	170461.3439	3379.450597
MgBr ₂ ·8H ₂ O	-1215.4775	14.9694	-0.0622	8.6549E-5	0	0
KMgBr ₃ ·6H ₂ O	-6.22126	0	0	0	0	0

Полученные константы в совокупности с питчеровскими параметрами из [Marion et al., 2009] позволили адекватно численно воспроизвести экспериментальные диаграммы состояния бинарных систем бромид-вода, например Рис.1 для системы NaBr-H₂O.

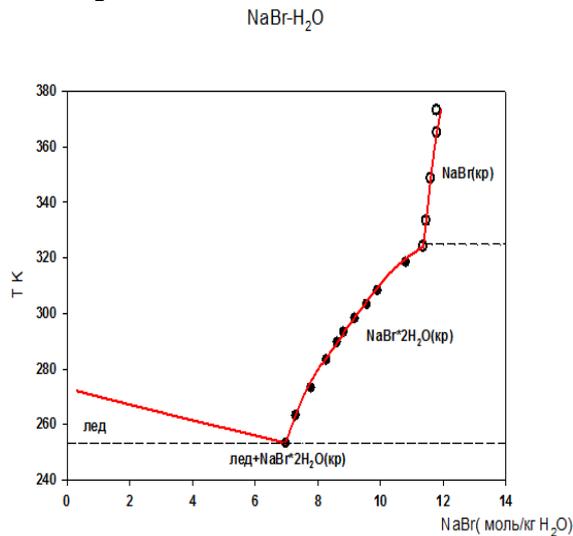


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линии) диаграмма состояния системы NaBr-H₂O

Расчет поведения брома при фракционных испарении (Рис. 2) и замораживании (Рис. 3) морской воды мы проводили в системе H₂O-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-Br. Температурные зависимости Питчеровских параметров бинарных и тройных взаимодействий также взяты из [Marion et al., 2009].

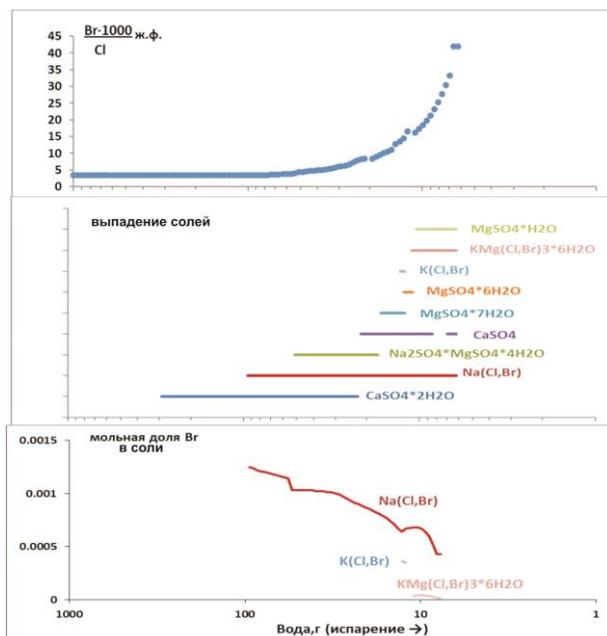


Рис. 2. Рассчитанное поведение брома в процессе фракционного испарения модельной морской воды при 25 С.

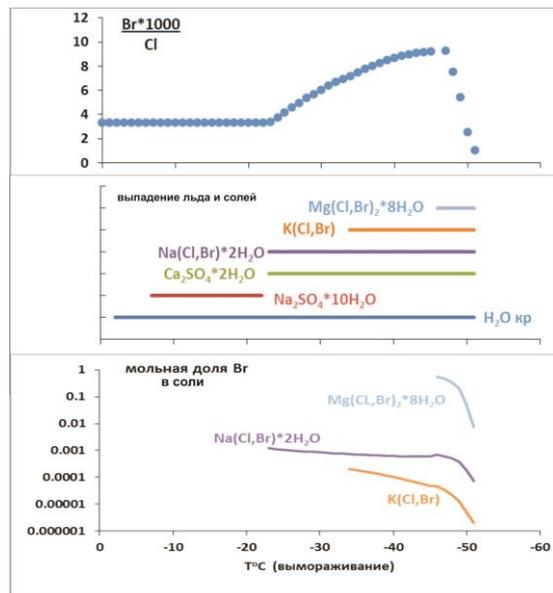


Рис. 3. Рассчитанное поведение брома в процессе фракционного замораживания модельной морской воды.

Таким образом, нами разработана термодинамически согласованная модель поведения брома в водно-солевых системах.

Авторы благодарны В.Б. Полякову за помощь в аппроксимации температурных зависимостей констант растворимости. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-05-00128

Литература

- Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З. 1966. Геохимические методы поисков месторождений калийных солей. Изд-во Московского университета.
- Справочник по растворимости солевых систем. 1953. Т. 1. Госхимиздат.
- Справочник по растворимости. 1961. Т.1. Изд-во АН СССР.
- Marion G.M, Catling D.C., Kargel J.S. 2009. Br/Cl partitioning in chloride minerals in the Burns formation on Mars. Icarus. 200. 436-445.
- Marion G.M., Mironenko M.V., Roberts M.W. 2010. FREZCHEM: A geochemical model for cold aqueous solutions. Computers and geosciences. 36.1.10-15.
- Siemann M., Schramm M. 2000. Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite. Geochimica et Cosmochimica Acta. 64.10. 1681-1693.
- Siemann M.G., Schramm M. 2002. Henry's law behavior of Br in simple marine systems. Geochimica et Cosmochimica Acta. 66. 8.1387-1399.

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СТАННИНА И КЕСТЕРИТА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ).

Столярова Т. А.¹, Баранов А. В.^{1,2}, Осадчий Е.Г.¹

¹ИЭМ РАН Черноголовка, ²Геологический ф-т, МГУ Москва (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDART ENTALPY FORMATION OF STANNITE AND KESTERITE (PRELIMINARY DATA).

Stolyarova T.A.¹, Baranov A.V.^{1,2}, Osadchiil E.G.¹

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Faculty of Geology of MSU (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

Abstract. Minerals of stannite group are typical for tin depositions and their synthetic analogues are intensively used as promising functional material first of all in solar cells. Effective geochemical determinations and applied researches can't be done because of the lack of thermodynamic data. Lately there were several publications where standard enthalpy was determined by *ab-initio* method (Jackson, Walsh, 2014) however, the discrepancy in the data reaches about 50-100 kJ/mol. In our work we for the first time we determined primary value of standard enthalpy of formation of stannite and kesterite. For stannite $\Delta_f H^0_{298.15} = 238.76$ kJ/mol and for kesterite $\Delta_f H^0_{298.15} = 170.9$ kJ/mol.

Keywords: standard enthalpy, stannite, kesterite, calorimetric method

Станнин (Cu_2FeSnS_4) – типичный минерал оловорудных месторождений. Второй по значимости после касситерита. Кристаллизуется при температурах ниже 420С в тетрагональной сингонии с пространственной группой I-42m. (Hall, Szymanski, Stewart, 1978).

Кестерит (Cu_2ZnSnS_4) - минерал группы станнина. Цинковый аналог феррокестерита. Назван по находке на месторождении Кестер (Якутия). Кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой I-4. Устойчив ниже 1002°. (Орлова, 1958).

Важное значение для геологии имеет наиболее распространенный парагенезис твердый раствор станнин-кестерит + сфалерит с изоморфными железом и цинком, который используется как геологический термометр (Осадчий и Сорокин, 1989).

В ходе нашей работы мы получили предварительные данные по стандартной энтальпии реакций станнина и кестерита с металлическим цинком (R1 и R2) на автоматическом вакуумно-блочном калориметре (Флейшер, Столярова, 1978):



Таблица 1.

Стандартная энтальпия реакции R₁

Количество тепла выделившегося в опыте, Дж			$\Delta_f H^0_{298.15}$, Дж/моль
Общее	На нагревателе	В реакции	
84832.6	84211.6	621.0	238.76

* Для станнина: навеска составила 1.1181 г. Изменение сопротивления составило 16.099 Ом.

Таблица 2.

Стандартная энтальпия реакции R₂

Количество тепла выделившегося в опыте, Дж			$\Delta_f H^0_{298.15}$, Дж/моль
Общее	На нагревателе	В реакции	
84598.5	84236.6	361.9	170.9

* Для кестерита: навеска составила 1.1181 г. Изменение сопротивления составило 16.0994 Ом.

Отметим что $Qr = -\Delta_f H^0_{298.15}$ по определению. Стандартная энтальпия образования вюртцита известна (-192.05 Дж/моль), и тогда используя результаты, изложенные выше, стандартная энтальпия образования станнина из элементов определяется из реакции (R1) следующим образом:

$$\Delta_f H^0_{298.15}(Cu_2FeSnS_4) = 4\Delta_f H^0_{298.15}(ZnS, wz) - \Delta_{R1} H^0_{298.15} = -529.42 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, для кестерита:

$$\Delta_f H^0_{298.15}(Cu_2ZnSnS_4) = -597.28 \text{ кДж/моль.}$$

Работа поддержана грантом РФФИ №16-05-00700-а

Литература

Орлова З.В //ЗВМО. Ч. – 1958. – Т. 87. Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. Станнинсодержащие сульфидные системы. – М.: Наука, 1989. – 136 с.
Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. // Измерительная техника.– 1978. – №. 2.– С.60.
Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M. //The Canadian Mineralogist. – 1978. Vol. 16., – No. 2., 131 - 137.
Jackson A.J., Walsh A. //Journal of Materials Chemistry A. – 2014., Vol. 2., No. 21., 7829 - 7836.

УДК 550.424.6: 550.426

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РЗЭ В РАСТВОРАХ И КАРБОНАТНЫХ ОСАДКАХ СОДОВЫХ ОЗЕР (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Широносова Г.П.¹, Борзенко С.В.^{1,2}, Гаськова О.Л.^{1,3}, Колонин Г.Р.¹¹ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск; ²ИПРЭК СО РАН, Чита;³Новосибирский Государственный Университет (shiron@igm.nsc.ru)

DETERMINATION OF REE SPECIES IN SOLUTIONS AND CARBONATE SEDIMENTS SODA LAKES (THERMODYNAMIC SIMULATIONS)

Shironosova G.P.¹, Borzenko S.V.^{1,2}, Gaskova O.L.^{1,3}, Kolonin G.R.¹¹V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk,²Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita;³Novosibirsk State University, Novosibirsk (shiron@igm.nsc.ru)

Abstract. Thermodynamic calculations were carried out with the software code "HCh" to simulate the behavior of REE in the soda lake system with carbonate type of sedimentation. Calculations were performed in an open system with constant $p\text{CO}_2$ and variable $p\text{O}_2$ (-70, -60, -50 and -40 bar). The solubility of 14 REE ideal solid solution ($\text{Ln}_2\text{CO}_3(\text{s})$) depending on redox conditions was shown; mole fractions of each REE in the solid solution were compared with the Gibbs potentials of corresponding carbonates formation.

Keywords: salt lakes, rare earth elements, thermodynamic modeling, solubility

Соленые озера Восточного Забайкалья были опробованы во время экспедиционного сезона 2015 года. Содовое озеро Доронинское локализовано в зоне засушливого климата и не имеет поверхностного стока. Выполнены все гидрохимические исследования, но особое внимание было уделено определению количества РЗЭ в поверхностной и поровой водах. Для интерпретации поведения РЗЭ в содовой озерной системе выполнены термодинамические расчеты с использованием компьютерного пакета программ "HCh" [Шваров, 2008] в гетерогенной системе, содержащей гидроксокомплексы, карбонатные, сульфатные, хлоро- и фторо- комплексы лантанидов. В число твердых РЗЭ-содержащих фаз постоянного состава помимо их окислов и карбонатов были включены бастнезит ($\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,2}\text{Pr}_{0,05}\text{CO}_3\text{F}$) и паризит ($\text{CaCe}_{0,95}\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,35}\text{Pr}_{0,1}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$), термодинамические характеристики которых заимствованы из работы [Gysi et al., 2015] Кроме твердых фаз постоянного состава предусматривалась возможность идеального твердого раствора карбонатов РЗЭ.

Расчеты проводились в открытой системе при постоянном $\log P_{\text{CO}_2}$ -2 и переменных $\log P_{\text{O}_2}$ (-70, -60, -50 и -40 бар). Состав исходного раствора включал по 100 мг каждого из четырнадцати лантанидов в форме Ln^{+3} , а для баланса зарядов использовался анион CO_3^{-2} . В состав твердых фаз системы на каждый кг H_2O введено по 0.01 г-моль пирита.

На Рис. 1а показаны равновесные концентрации лантанидов в растворе при $\log P_{\text{O}_2}$ -40 и -70 бар. В первом случае ($Eh=0,285$) все РЗЭ переходят в раствор в виде (LnSO_4^+). Отрицательная аномалия церия в растворе обусловлена выпадением минерала церианита CeO_2 (линия с квадратами). Во втором случае

устойчив пирит ($Eh=-0,215$) и образуется идеальный твердый раствор $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{тв})}$. Здесь преобладающим является комплекс (LnCO_3^+), концентрации которого на 1 – 2 порядка превышают содержание Ln^{+3} и бикарбонатного комплекса (LnHCO_3^{+2}). Гидроксокомплексы всех лантанидов играют подчиненную роль

Очевидно, что концентрации РЗЭ отличаются в восстановительных и промежуточных условиях за исключением Се, Тб и Lu. Тербий и лютеций практически не чувствительны к смене редокс условий среды, что может отразиться на их сходном поведении в поверхностных и поровых водах. Нами рассчитаны общие количества $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{тв})}$, которые могут выпадать при смене редокс условий. В частности, это $3.9 \cdot 10^{-3}$, $9.7 \cdot 10^{-4}$ и $8.8 \cdot 10^{-4}$ г-моля при $\log P_{\text{O}_2}$ -70, -60 и -50 соответственно. Связано это с тем, что при растворении пирита создается разный рН раствора – 6.903, 6.228 и 6.221 соответственно.

На Рис. 1б показана мольная доля каждого из РЗЭ в идеальном твердом растворе $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{тв})}$ при $\log P_{\text{O}_2}$ -70 атм. Видно, что мольная доля легких РЗЭ выше, чем средних и тяжелых, что должно отражать их преимущественное фракционирование в твердую фазу. Более того, обратим внимание, что линия концентраций лантанидов на Рис. 1а имеет ломаный характер с максимумами для Sm, Tb, Tm и Lu. При этом каждому максимуму на кривой на Рис. 1а соответствует свой минимум на Рис. 1б.

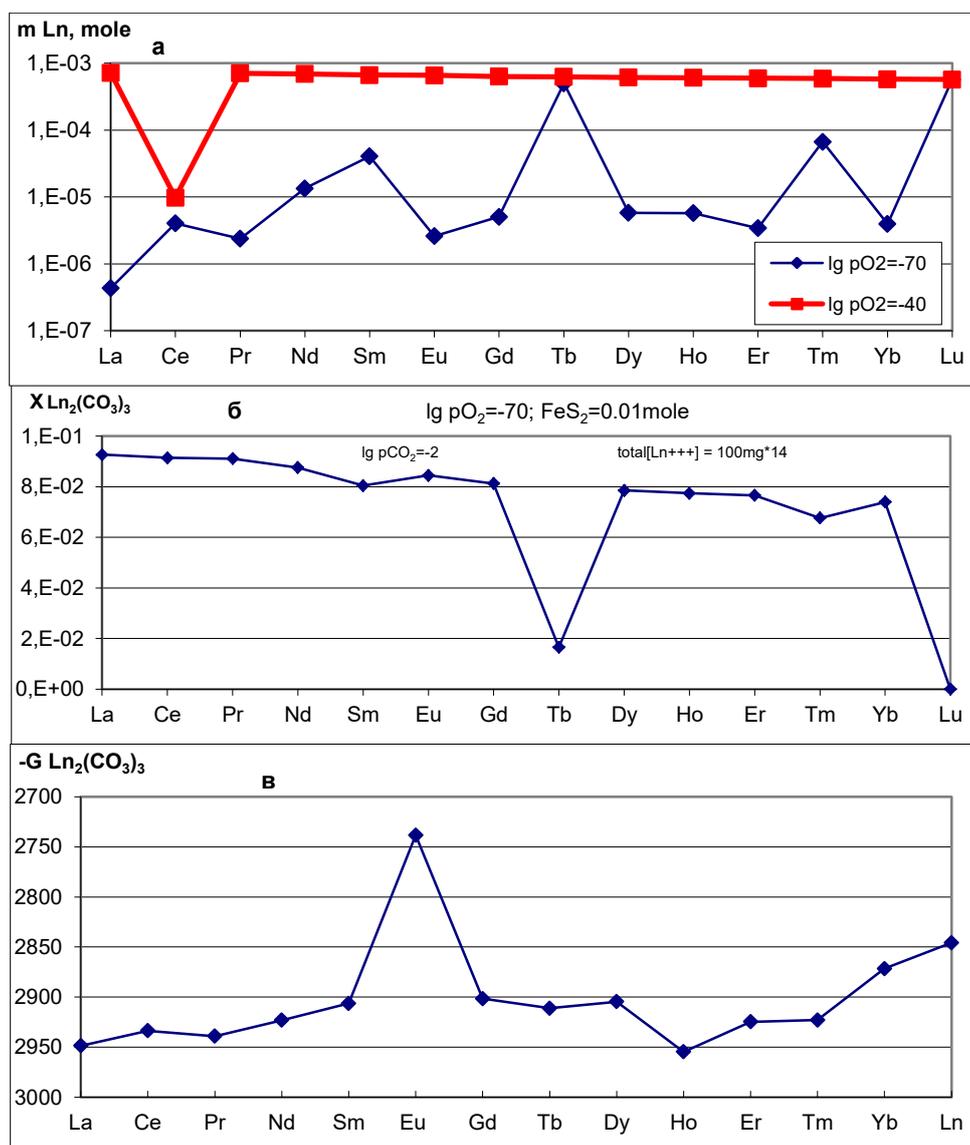


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов в открытой системе при $\log P_{CO_2} = -2$ бар.

а- суммарные концентрации лантанидов при $\log P_{O_2} = -40$ и -70 бар. б- состав идеального твердого раствора $Ln_2(CO_3)_3$ в виде мольной доли соответствующего карбоната. в- $\Delta G_{f,298} Ln_2(CO_3)_3$.

На Рис. 1в показаны значения $\Delta G_{f,298}$ карбонатов РЗЭ. Сравнение значений их мольных долей в твердом растворе с их растворимостью, и $\Delta G_{f,298}$ показывает связь между устойчивостью соответствующего карбоната и принципиальной возможностью протекания химической реакции его растворения. Это особенно хорошо видно для карбоната лутеция, имеющего самую положительную величину $\Delta G_{f,298}$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-17-10003)

Литература

- Шваров Ю.В. НЧ: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем предоставляемые Windows // *Геохимия*. 2008. № 8. с. 898-903.
- Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnaesite-(Ce) and parisite-(Ce). *Chem. Geol.*, 2015; **21**: 87-101.
- Zanonato PL, Di Bernardo P., Bismondo A., Rao L., Choppin G.R. Thermodynamic studies of the complexation between neodymium and acetate at elevated temperatures // *Journal of Solution Chemistry*, 2001; **30**: 1-18.
- Xiong Y. Organic species of lanthanum in natural environments: Implications to mobility of rare earth elements in low temperature environments // *Applied Geochemistry*, 2011; **26**: 1130-1137.

УДК 544.3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$.**Шорников С.И.**

ГЕОХИ РАН, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

HIGH-TEMPERATURE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $MgAl_2O_4$ SPINEL.**Shornikov S.I.**

V. I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. A mass spectrometric Knudsen effusion method was used to investigate the $MgAl_2O_4$ spinel evaporation at 1850–2300 K. The oxide typical molecular ions as well as the $MgAlO$ ion were identified in the gas phase over spinel. The oxide activities and the Gibbs energy of spinel formation from oxides were obtained. The enthalpy and entropy of spinel formation from oxides, equal to -12.02 ± 1.14 kJ/mole and 5.03 ± 0.56 J/(mole·K), correspondingly, and the enthalpy of melting equal to 55.81 ± 4.62 kJ/mole are corresponding to literature information.

Keywords: mass spectrometric Knudsen effusion method, thermodynamics of evaporation, spinel

Шпинель $MgAl_2O_4$ представляет особый интерес для космохимии, как минерал, входящий в состав (до 24 об. %) всех типов вещества тугоплавких Ca–Al–включений (CAIs), которые встречаются в углистых хондритах и являющихся самым ранним объектом Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками. Шпинель является также доминирующим минералом в каймах Варка-Ловеринга (до 71 об. %), которые образуются в процессе высокоскоростного нагрева, превышающего температуру 2300 K, что обусловлено изменением минерального состава CAIs, обогащаемого тугоплавкими минералами (преимущественно шпинелью, а также перовскитом и пироксеном) за счет мелилита.

В этой связи приобретают особый интерес термодинамические данные, характеризующие процессы испарения шпинели при температурах, превышающих 1500 K. Термохимическая информация базируется на измерениях теплоемкости шпинели, различия в которых превышают 10 Дж/(моль·K), приводящих к систематическим отклонениям. Исследования гетерогенных равновесий в оксидных расплавах с участием шпинели [Kalyanram and Bell, 1961; Rein and Chipman, 1965; Chamberlin et al., 1995; Fujii et al., 2000] неточны – различия в найденных значениях энергии Гиббса превышают 15 кДж/моль (при расчете на 1 моль соединения), значительны погрешности и в величинах энтальпии и энтропии образования шпинели. Противоречивы данные о величине энтальпии плавления шпинели. Данные о процессах испарения шпинели скудны [Рутман и др., 1969; Sasamoto et al., 1981] и ограничивается определением величин парциального давления пара преобладающего компонента газовой фазы – атомарного магния.

В настоящей работе было изучено испарение стехиометрической шпинели из молибденовой эффузионной ячейки

Кнудсена с идентификацией состава газовой фазы масс-спектрометрическим методом в температурном интервале 1850–2300 K. В масс-спектрах пара над шпинелью были обнаружены ионы, характерные для таковых над оксидами магния и алюминия, а также в незначительном количестве ион сложного газообразного оксида $MgAlO$.

Установленный молекулярный состав газовой фазы над шпинелью позволял сделать предположение, что испарение шпинели происходит в основном по гетерогенным реакциям, типичным для испарения индивидуальных оксидов. Присутствие в незначительном количестве в газовой фазе над шпинелью молекулярной формы $MgAlO$ свидетельствует о возможном протекании гетерогенной реакции $[MgAl_2O_4] = (MgAlO) + (Al) + 3(O)$.

Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над шпинелью (p_i) в интервале температур 1850–2090 K были определены по уравнению Герца-Кнудсена и приведены на Рис. 1. При более высоких температурах наблюдалось заметное изменение состава шпинели вследствие преимущественного испарения компонентов газовой фазы, принадлежащих оксиду магния.

Значения активностей оксидов в шпинели были рассчитаны на основании соотношения Льюиса $a_i = p_i / p_i^\circ$ (p_i и p_i° – величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над шпинелью и простым оксидом, соответственно). Величины активностей оксидов в шпинели в кристаллическом состоянии в области более высоких температур (2050–2300 K) были найдены с использованием данных работы [Shornikov and Archakov, 2001] об испарении расплавов системы $MgAl_2O_4$ – SiO_2 . Величина энергии Гиббса образования шпинели $\Delta G_T(MgAl_2O_4)$ была найдена по соотношению:

$$\Delta G_T(MgAl_2O_4) = RT \sum x_i \ln a_i,$$

где x_i – мольная доля оксида ($\sum x_i = 1$). Значения энтальпии $\Delta H_T(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ и энтропии $\Delta S_T(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ образования шпинели были рассчитаны методом наименьших квадратов из температурной зависимости $\Delta G_T(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ в приближении постоянства этих величин в рассматриваемом интервале температур и равны $-(12.02 \pm 1.14)$ кДж/моль и (5.03 ± 0.56) Дж/(моль·К), соответственно, и не противоречат имеющимся данным.

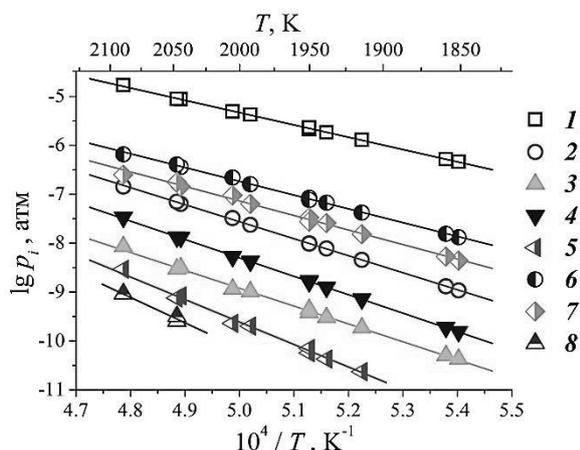


Рис. 1. Парциальные давления компонентов газовой фазы над шпинелью: 1 – Mg, 2 – MgO, 3 – Al, 4 – AlO, 5 – Al₂O, 6 – O, 7 – O₂ и 8 – MgAlO.

Термодинамическая информация об активностях оксидов в расплавах системы MgAl₂O₄–SiO₂ [Shornikov and Archakov, 2001] позволяла также рассчитать величины энергии Гиббса шпинели в жидком состоянии и найти таковые энтальпии и энтропии образования шпинели, равные (43.79 ± 4.84) кДж/моль и 28.09 ± 1.64 Дж/(моль·К), соответственно, а также рассчитать энтальпию плавления шпинели, равную (55.81 ± 4.62) кДж/моль при температуре 2420 ± 25 К.

Определенные в настоящей работе величины $\Delta H_T(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ и $\Delta S_T(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ коррелируют с результатами работ, выполненных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Рутман и др., 1969; Sasamoto et al., 1981], выполненными при более низких температурах. Информация, полученная при исследованиях гетерогенных равновесий с участием шпинели в работах [Kalyanram and Bell, 1961; Rein and Chipman, 1965; Chamberlin et al., 1995; Fujii et al., 2000], не противоречит результатам настоящей работы, однако имеет значительные погрешности. Найденные в настоящей работе величины, характеризующие плавление шпинели хорошо совпадают с экспериментальными данными [Richet, 1993].

Таким образом, в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение шпинели из молибденового контейнера в области температур 1850–2300 К. В газовой фазе над шпинелью идентифицированы молекулярные компоненты типичные для простых оксидов, образующих шпинель, а также в незначительном количестве сложный газообразный оксид MgAlO. Впервые определены значения парциальных давлений пара молекулярных компонентов, содержащихся в газовой фазе над шпинелью. Определены термодинамические величины шпинели, относящиеся к ее кристаллическому и жидкому состоянию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

Литература

- Kalyanram M. R. and Bell H. B. (1961). Activities in the system CaO–MgO–Al₂O₃ // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **60** (2), 135–145.
- Rein R. H. and Chipman J. (1965). Activities in the liquid solution SiO₂–CaO–MgO–Al₂O₃ at 1600 °C // *Trans. Met. Soc. AIME* **233** (2), 415–425.
- Chamberlin L., Beckett J. R., Stolper E. (1995). Palladium oxide equilibration and the thermodynamic properties of MgAl₂O₄ spinel // *Amer. Miner.* **80** (3–4), 285–296.
- Fujii K., Nagasaka T., Hino M. (2000). Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO, MgO·Al₂O₃ // *JISJ Int.* **40** (11), 1059–1066.
- Рутман Д. С., Щетникова И. Л., Игнатова Т. С., Келарева Е. И., Узберг Л. В., Семенов Г. А. (1969). Исследование процесса испарения огнеупорных материалов на основе MgO и ZrO₂ // *Тр. Вост. ин-та огнеупоров* (9), 143–161.
- Sasamoto T., Hara H., Sata T. (1981). Mass spectrometric study of the vaporization of magnesium oxide from magnesium aluminate spinel // *Bull. Chem. Soc. Japan* **54** (11), 3327–3333.
- Shornikov S. I. and Archakov I. Yu. (2001). High temperature mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the MgAl₂O₄–SiO₂ system // *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III 2001–12*, 322–329.
- Richet P. (1993). Melting of forsterite and spinel with implications for the glass transition of Mg₂SiO₄ liquid // *Geophys. Res. Lett.* **20** (16), 1675–1678.

УДК 544.344.3:546.284

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CaO–MgO–SiO₂.

Шорников С.И.

ГЕОХИ РАН, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CaO–MgO–SiO₂ MELTS.

Shornikov S.I.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the CaO–MgO–SiO₂ melts in the temperature region 1600–2400 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available experimental information.

Keywords: *thermodynamic properties of oxide melts, the CaO–MgO–SiO₂ system*

Физико-химические свойства соединений системы CaO–MgO–SiO₂ и их расплавов представляют значительный интерес для геохимии. В частности, несколько соединений этой системы (энстатит, форстерит, диопсид и акерманит) входят в состав Ca–Al включений хондритов.

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств расплавов этой системы в области температур 1600K–2400 K с целью уточнения параметров используемой полуэмпирической модели, предназначенной для расчетов активностей в расплавах многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в широком интервале составов и температур. Параметры модели, как и ранее [Shornikov, 2008], были рассчитаны из экспериментальных и теоретических данных [Глушко и др., 1978–1982; Bale et al., 2009; Shornikov and Yakovlev, 2015].

Исходные термодинамические данные учитывали 21 конденсированную фазу (13 твердых и 8 жидких) и 17 компонентов газовой фазы, перечисленных в таблице 1. В этой же таблице приведены рассчитанные значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) для соединений и компонентов газовой фазы над системой CaO–MgO–SiO₂. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Как следует из Рис. 1, рассчитанные в настоящей работе активности оксидов $a(i)$ в расплавах системы CaO–MgO–SiO₂ приблизительно соответствуют результатам наиболее широко цитируемого в литературе исследования Рейна и Чипмана [Rein and Chipman, 1965]. По-видимому, наблюдаемые расхождения обусловлены косвенным характером определения Рейном и Чипманом активностей CaO и MgO по методу Шухмана, что подтверждается ходом

концентрационных зависимостей энергий смешения ΔG^m в расплавах рассматриваемой системы (Рис. 2). Как следует из Рис. 2, найденные ими энергии смешения в расплавах не выявляют минимума, соответствующего диопсиду CaMgSiO₄, и отличаются приблизительно на 4 кДж/моль от рассчитанных нами величин, совпадающих с данными, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Шорников и др., 1997].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

Литература

- Shornikov S. I. (2008). Thermodynamic properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ melts // *Experiment in Geosciences* **15** (1), 147–149.
- Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнган В. С. (1978–1982). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука.
- Bale C. W., Belisle E., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kanga Y.-B., Melancon J., Pelton A. D., Robelin C., Petersen S. (2009). FactSage thermochemical software and databases – recent developments // *CALPHAD* **33** (2), 295–311.
- Shornikov S. I. and Yakovlev O. I. (2015). High-temperature thermodynamic properties of CaI minerals // *XXXXVI Lunar Planet. Sci. Conf. Abs.* #1270.
- Rein R. H. and Chipman J. (1965). Activities in the liquid solution SiO₂–CaO–MgO–Al₂O₃ at 1600 °C // *Trans. Met. Soc. AIME* **233** (2), 415–425.
- Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. (1997). Процессы испарения и термодинамические свойства диопсида // *Журн. физ. химии* **71** (2), 230–234.

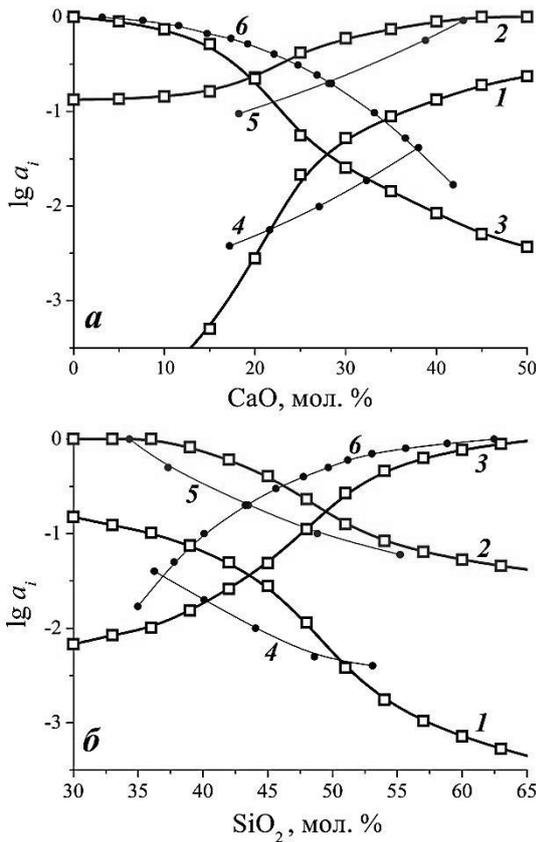


Рис. 1. Активности CaO (1, 4), MgO (2, 4) и SiO₂ (3, 6) в расплавах систем 2MgO·3SiO₂-CaO (а) и CaO·MgO-SiO₂ (б) при температурах 1873 К, определенные: 1-3 – в настоящей работе и 4-6 – в работе [Rein and Chipman, 1965].

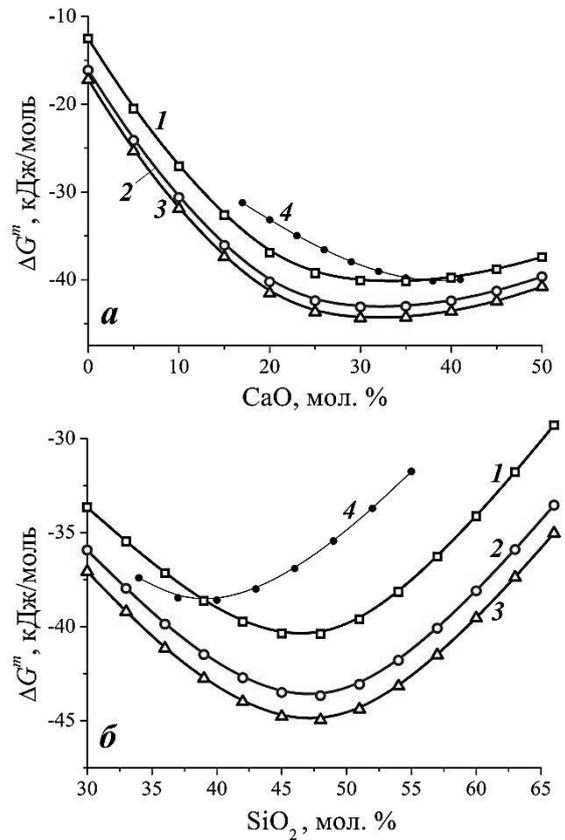


Рис. 2. Энергии смешения в расплавах систем 2MgO·3SiO₂-CaO (а) и CaO·MgO-SiO₂ (б) при температурах 1873 (1, 4), 1973 (2) и 2073 К (3), определенные: 1-3 – в настоящей работе и 4 – в работе [Rein and Chipman, 1965].

Таблица 1. Рассчитанные в настоящей работе стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO-MgO-SiO₂ при температуре 2000 К

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	$\Delta G^{\circ}_{2000\text{К}}$, кДж/моль	Жидкие фазы	$\Delta G^{\circ}_{2000\text{К}}$, кДж/моль	Компоненты газовой фазы	$\Delta G^{\circ}_{2000\text{К}}$, кДж/моль
CaO	-421.511	CaO	-409.450	Ca	-21.080
CaSiO ₃	-1058.628	CaSiO ₃	-1064.401	Ca ₂	77.075
Ca ₂ SiO ₄	-1531.242	Ca ₂ SiO ₄	-1522.120	CaO	-74.308
Ca ₃ SiO ₅	-1945.934			Mg	-57.263
Ca ₃ Si ₂ O ₇	-2577.486			Mg ₂	34.314
MgO	-376.430	MgO	-345.380	MgO	-108.759
MgSiO ₃	-956.936			Si	167.228
Mg ₂ SiO ₄	-1360.399	Mg ₂ SiO ₄	-1351.811	Si ₂	216.304
CaMgSiO ₄	-1461.894			Si ₃	265.892
CaMgSi ₂ O ₆	-2038.188	CaMgSi ₂ O ₆	-2065.893	Si ₄	409.396
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-2478.460	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-2498.156	SiO	-248.438
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	-2976.156			SiO ₂	-314.875
SiO ₂	-550.476	SiO ₂	-550.520	Si ₂ O ₂	-546.135
				O	121.662
				O ₂	0.000
				O ₃	273.851
				O ₄	193.351

УДК 550.4+541.18

ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ПОРОДЕ В ТЕРМОГРАДИЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.Акимов В.В.¹, Арсентьев К.Ю.²¹ИГХ СО РАН, Иркутск, ²ЛИН СО РАН, Иркутск (vladlen_akimov@mail.ru)**BEHAVIOR OF GOLD NANOPARTICLES IN SYNTHETIC ROCK UNDER THERMO-GRADIENT HYDROTHERMAL CONDITIONS.**Akimov V.V.¹, Arsent'ev K.Yu.²¹IGCSB RAS, Irkutsk, ²LINSB RAS, Irkutsk (vladlen_akimov@mail.ru)

Abstract. The behavior of gold nanoparticles (NP) in hydrothermal system «pyrite – quartzite – (graphite + Au NP) – H₂O» was studied under thermo-gradient conditions ($\Delta T \sim 2 \text{ deg/cm}$ at $T=450^\circ\text{C}$ and $P=1 \text{ kbar}$). Au NP not "trapping" by graphitic material, but diffusively migrate in thermo-gradient field and accumulated in the form of micron- and submicron-sized Au particles in pyrite and quartzite.

Keywords: gold nanoparticles, "invisible" gold, synthetic rock, pyrite, quartzite, graphite, hydrothermal systems

Механизмы образования и переноса наночастиц (НЧ) благородных металлов (БМ) по прежнему остаются актуальными задачами минералогии и геохимии месторождений БМ. Генезис "невидимого" золота и роль при этом НЧ относятся к их числу. Нами, на примере синтетической породы, содержащей пирит, кварцит и графит, с нанесенными на его поверхность НЧ Au, проведено предварительное изучение перераспределения НЧ в термоградиентных гидротермальных условиях. Результаты представлены ниже.

Методика эксперимента

В состав синтетической породы входили пирит (месторождение Сухой Лог с низким содержанием золота до $1-2 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$), суперкварцит (Бурал-Сардыкское месторождение кварцитов) и графитовый высокодисперсный порошок марки МПГ-1. Для обеспечения варибельности физико-химических условий в эксперименте при одном и том же фазовом составе, кварцит и пирит вводились в систему в виде механически активированных разное время фаз. НЧ Au наносились на поверхность графитового порошка методом магнетронного распыления золотой мишени. Синтетическая порода состояла из пяти слоев: трех графитовых, между которыми располагался слой пирита или кварцита ($\text{IIIC} + \text{AuII} - \text{IIIFeS}_2 - \text{IIIC} + \text{AuII} - \text{IISiO}_2 - \text{IIIC} + \text{AuII}$). Эксперименты проводили в термоградиентных (перепад температуры по стенке золотой ампулы высотой 12 см составлял 20°C) гидротермальных условиях $t=450^\circ\text{C}$ и $p=1 \text{ кбар}$, в течение 6 сут (1 сутки на ввод в режим).

Методы исследования

Изучение формы, размеров и химического состава НЧ Au проводили методами: просвечивающая электронная микроскопия

(ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронная микроскопия (ЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгеноструктурный анализ (РСА), элементный энергодисперсионный (ЭДС) анализ.

Результаты и обсуждение

Графит. Методами ПЭМ и РСА (Рис.1 и Рис.2) показано, что при магнетронном напылении Au на порошковый графит НЧ имеют размеры от 5 до 20 нм.

После гидротермальной обработки по данным ПЭМ, СЭМ и РСА незначительная часть Au сохраняется в виде НЧ, а большая часть образует микронные и субмикронные частицы Au. Отдельные частицы золота близки к сферической форме и имеют средний размер от 300 нм до 1 мкм. Кроме этого, частицы Au имеют достаточно совершенную структуру, поскольку уширение рентгеновских линий (РЛ) от микрочастиц Au значительно меньше, чем от НЧ Au (Рис.2). ЭДС анализ показывает, что содержания золота в этих частицах составляют от 30 до 75 мас.% (большой разброс в содержаниях золота, обусловлен малостью размеров частиц, когда область возбуждения сигнала превышает размер частиц и появляется эффект «подсветки» от графитовой подложки)

Пирит и кварцит. После гидротермальной обработки по данным РСМА в пирите и кварците (ис.3) появляются микронные золотосодержащие частицы (от 10 до 85 мас%), чаще всего округлой формы, в состав которых входят (C – 0-40 мас%; Si – 0-45 мас%; O – 0-14 мас%; Fe – 0-53 мас%; S – 0-34 мас%). Следовательно, перенос Au осуществляется как в виде нано- и микрочастиц Au (при содержаниях Au близких к 85 мас.%), так и за счет миграции

микронных частиц графита, пирита и кварцита в термоградиентном поле.

Выводы

1. При гидротермальной обработке ($t=450^{\circ}\text{C}$ и $p=1$ кбар) НЧАи не устойчивы на графите и образуют микронные частицы по механизму «блочного» роста.

2. В термоградиентных условиях золото переносится в виде нано-, микрочастиц самого Au и на поверхности субмикронных частиц графита, пирита и кварцита.

3. Микрочастицы Au концентрируется в пирите и кварците.

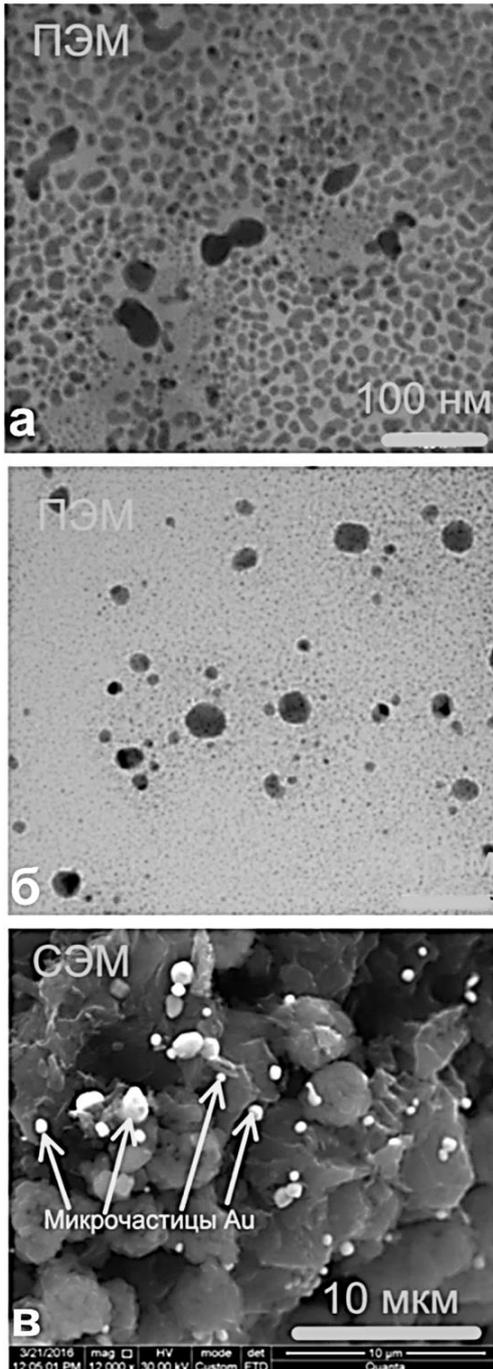


Рис. 1. а – исходный графит с НЧ Au; б и в – нано- и микрочастицы Au на графите, образовавшиеся после гидротермальной обработки

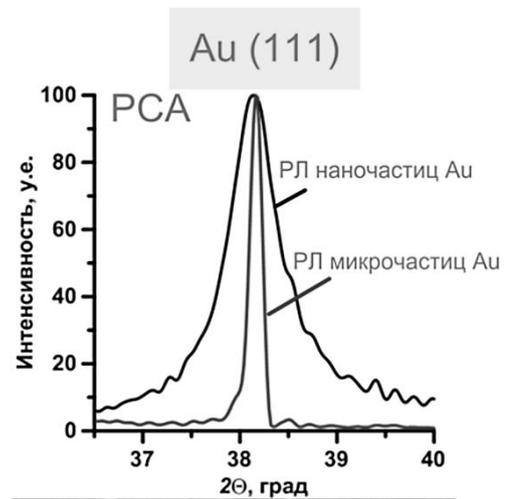


Рис. 2. Форма рентгеновской линии Au(111) на графите до (черная линия) и после (красная линия) гидротермальной обработки.

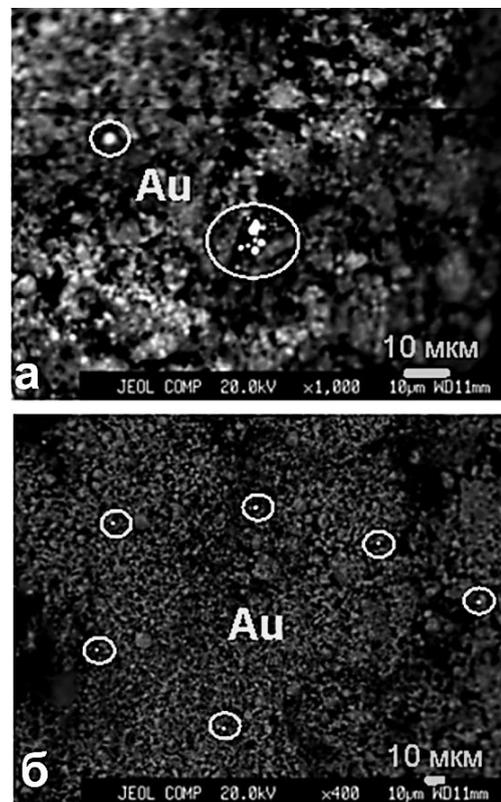


Рис. 3. Пирит (а) и кварцит (б) с микрочастицами Au после гидротермальной обработки. ЭМ (режим обратно рассеянных электронов).

Работы проведены в рамках грантов РФФИ №16-05-00406; №16-35-00102 и программы ИНЦ СО РАН № 1.4.

УДК 54.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ КАК *IN SITU* ТЕРМОБАРОМЕТРА.**Ращенко С.В.**

ИГМ СО РАН, НГУ, Новосибирск (rashchenko@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF SAMARIUM-DOPED STRONTIUM TETRABORATE AS *IN SITU* THERMOBAROMETER.**Rashchenko S.V.**

IGM SB RAS, NSU, Novosibirsk (rashchenko@igm.nsc.ru)

Abstract. The pressure-induced shift of Sm:SrB₄O₇ fluorescence was calibrated in a quasi-hydrostatic helium medium up to 60 GPa using the recent Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale as a reference. The resulting calibration can be written as $P = -2836/14.3 [(1 + \Delta\lambda/685.51)^{-14.3} - 1]$. Previous calibrations based on the internally inconsistent primary scales are revised, and, after appropriate correction, found to agree with the proposed one. The calibration extended to 120 GPa was also performed using corrected previous data and can be written as $P = 4.20 \Delta\lambda (1 + 0.020 \Delta\lambda)/(1 + 0.036 \Delta\lambda)$. A temperature dependence of minor fluorescence lines potentially useful for simultaneous pressure and temperature measurements was also measured.

Keywords: strontium tetraborate, pressure measurement, fluorescence, diamond anvil cell

С начала 70-х годов для оценки давления в аппаратах с алмазными наковальнями в основном использовался сдвиг линий в спектре люминесценции рубина. Однако растущий интерес к использованию таких аппаратов в области повышенных температур привёл к признанию непригодности рубина как индикатора давления из-за сильного уширения линий его спектра люминесценции при повышении температуры.

Как альтернатива рубину был предложен допированный самарием тетраборат стронция, Sm:SrB₄O₇, в спектре люминесценции которого присутствует узкая интенсивная линия, нечувствительная к повышению температуры. Нами была выполнена калибровка сдвига этой линии в зависимости от давления до 60 ГПа в псевдогидростатических условиях (Рис. 1).

Анализ полученных данных также показал, что ряд побочных линий в спектре люминесценции Sm:SrB₄O₇ демонстрирует заметное смещение при повышении температуры, что планируется использовать для совместной оценки температуры и давления в образце в аппаратах с алмазными наковальнями и резистивным нагревом.

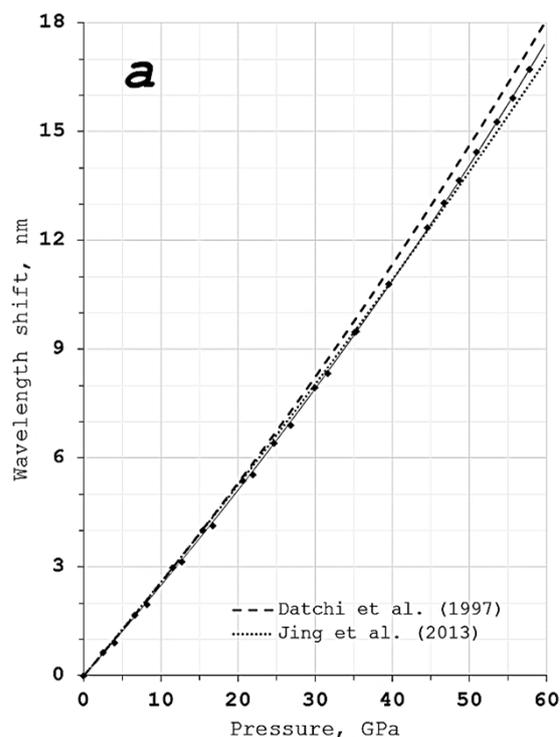


Рис. 1. Зависимость сдвига основной линии флюоресценции Sm:SrB₄O₇ от давления (точки) в сравнении с ранними калибровками.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №0330-2016-004) при поддержке грантов Минобрнауки (№14.В25.31.0032) и РФФИ (№15-35-20556).

УДК 551.588.7;551.510.5;551.509.68

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ МДМ-ТИПА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ И В ВАКУУМЕ.

Асавин А.М.¹, Игнатов Ю.А.¹, Литвинов А.В.²

¹ГЕОХИ РАН, ²МИФИ, Москва (aalex06@inbox.ru, Yuri_ignat@mail.ru, AVLitvinov@mephi.ru)

EXPERIMENTAL CALIBRATION OF MDS-TYPE GAS SENSORS BY GAS MIXTURES AND VACUUM.

Asavin A.M.¹, Ignatov Yr.A.¹, Litvinov A.V.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ²National Research Nuclear University "MEPhI" Moscow (aalex06@inbox.ru, Yuri_ignat@mail.ru, AVLitvinov@mephi.ru)

Abstract. The paper discusses the methodological error calibration of gas sensors in the measurement evaluation of pollution in the atmosphere. A method for determination of the zero value for the comparison of measurements of different sensors. The high sensitivity of the sensors used by MDS at a hydrogen determination.

Keywords: gas sensor, atmosphere pollution, hydrogen in atmosphere

Газовые сенсоры типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), основаны на явлении изменения проводимости в нано слоистых структурах в зависимости от состава сорбированного из окружающей атмосферы молекул газа.

Чувствительность и быстродействие сенсора зависят от материала используемого электрода. Например (Рис.1), структура чувствительного элемента, может состоять из пластины кремния на которую напылена пленка оксида тантала, затем наносилась пленка каталитического металла (Pd, Pt, Ni) толщиной около 30 нм. Этот слоистый пакет МДП-конденсатора нагревается, происходит сорбция молекул определенного газа на нанослоях в результате чего измеряемое напряжение в терморезисторе прямо пропорционально зависит от концентрации сорбированного газа.

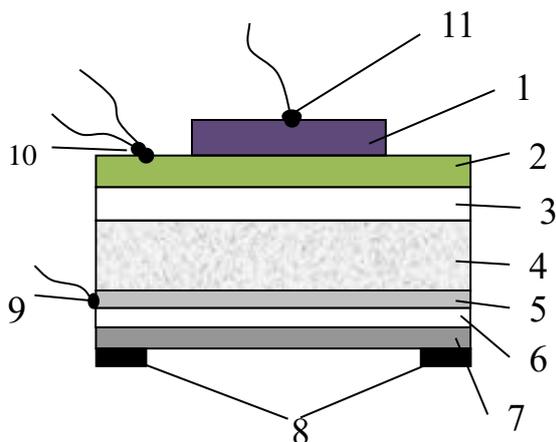


Рис. 1. Схема рабочего элемента МДП-сенсора: 1 – пленка Pd; 2 – пленка Ta₂O₅; 3 – слой SiO₂ (диэлектрик) ; 4 – пластина кремния (полупроводник); 5 – металлический электрод; 6 – изолирующая пластина; 7 – пленочный нагреватель; 8 – электрические контакты нагревателя; 9,11 – электрические контакты МДП-конденсатора; 10 – терморезистор

Таким образом, можно построить градуировочную кривую оценки концентрации определённого газа-примеси от измеряемого напряжения.

Тип измеряемого газа зависит от используемого материала. Например, если материалом электрода является палладий, то сенсор имеет очень высокую чувствительность к газам: H₂, H₂S, NO₂ и др. Если используется пленка из платины, то чувствительность сенсора уменьшается в несколько раз и ухудшается его быстродействие. Пленка иридия, по литературным данным, дает повышенную чувствительность и быстродействие к NH₃

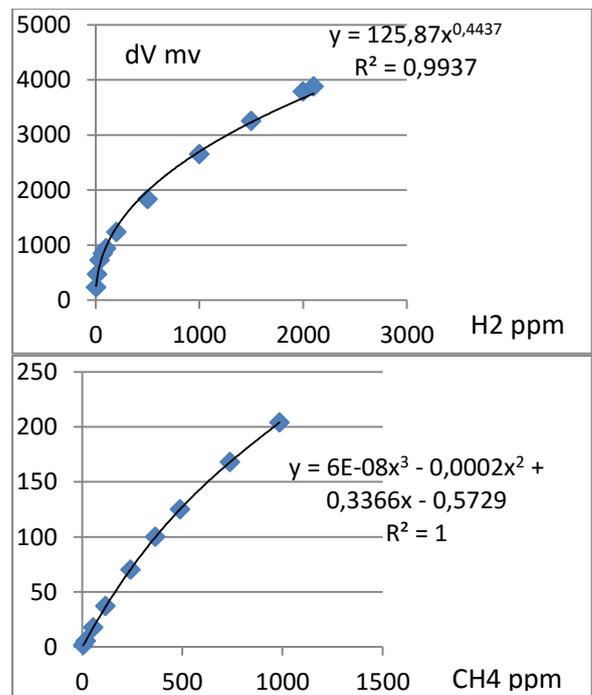


Рис. 2. Калибровочные кривые и аппроксимирующие уравнения сигнала сенсора как функция концентрации газовой примеси H₂ (A) и CH₄ (B).

Принципиальной проблемой при работе таких сенсоров является вопрос о влиянии на градуировочную кривую взаимодействия разных примесей в сложных газовых смесях, изменения свойств МДП структуры в зависимости от времени работы, и внешних условий в атмосфере.

В этом сложность в сопоставлении данных различных датчиков между собой. Каждый комплект сенсора МДП с электрической схемой прибора является уникальным в силу высокой чувствительности измерительной части прибора, нестабильности технологии напыления и его зависимости от конкретной измерительной схемы и требует индивидуальной градуировки. На Рис.2 представлены калибровочные кривые для разных примесей H_2 и CH_4 и видно, что даже вид функций разный. По данным расчетным уравнениям мы можем оценить ошибки определения примеси газов-загрязнителей.

Средняя ошибка такой аппроксимирующей функции около 5-10 отн.% определения концентрации газа. Если мы к тому же добавим около 5 отн.% ошибки измерения сигнала в схеме, то общая ошибка измерения вырастет до 10-15 отн.%. Это минимальный уровень ошибки работы таких сенсоров при условии очень хорошей величины параметра R^2 (близкого к 1).

Следующая проблема это определения точки нуля для сопоставления измерений разных сенсоров (уровень сигнала когда где концентрация газа примеси нулевой). До нашей работы в качестве нулевого уровня использовалось значение сигнала в офисном помещении в ночное время. Однако это не совсем корректное допущение и к тому же сопоставление сенсоров работающих в разных регионах было при этом не возможно сделать. Сейчас мы использовали для оценки нулевой точки сигнал в вакуумной камере. На Рис.3 показана камера которую мы использовали объемом около 45 литров, что позволяет одновременно калибровать 2 сенсора в полном сборе.

Мы помещали сенсоры в камеру установки и после достижения вакуума проводили несколько измерений непосредственно внутри в течении 6-8 часов. На графиках (Рис.4) несколько точек с минимальным уровнем сигнала отражают условия вакуума в камере и максимальный пик показывает измерения когда вакуум сбрасывается и дверь камеры открывается.

Мы наблюдаем значительную разницу нулевой точки для разных сенсоров например: для N12905 и N5757 (2300 и 950 mv). Соответственно мы считаем, что при расчете истинной концентрации примеси водорода, следует вычитать из измеренного сигнала полученные величины нулевых

значений для каждого откалиброванного сенсора индивидуально.



Рис. 3. Вакуумная установка для тестирования газовых сенсоров в газовых смесях и в вакууме.

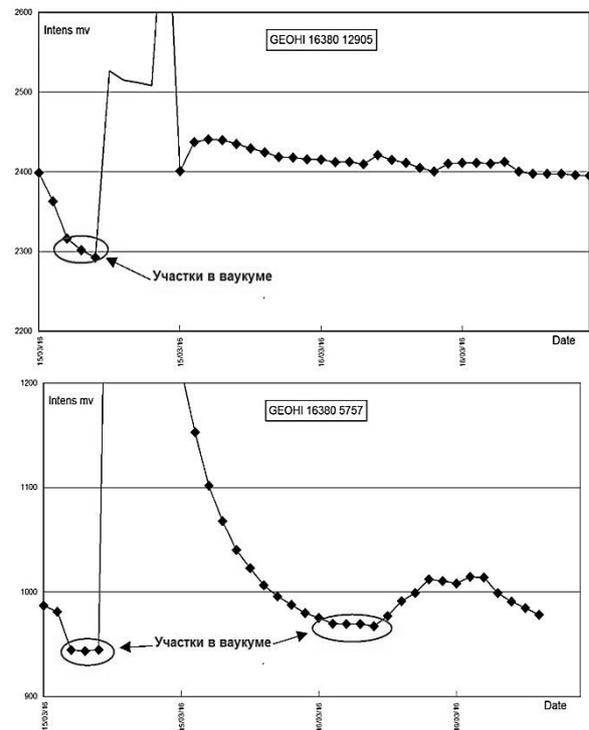


Рис.4. Graphic level of signal sensors N12905 and N5757 for H_2 measure in vacuum camera. Red ellipse mark zero point values.

Это исследование было поддержано 44 программой президиума РАН "Фундаментальные исследования и разработки в Российской Арктике".

16.2 - 148.5 (Cu), 21.3 - 711 (Zn), 26.4 - 239 (Pb), 2.8 - 18.9 (Cd) мг/кг. На техногенных участках повышаются концентрации мышьяка с 0.1 - 1.22 до 1.49 - 9.22 мг/кг, а селена – с 0.1 – 0,5 до 0.5 - 21 мг/кг.

Растения по-разному реагируют на избыток металлов в исследуемых ландшафтах. В наиболее загрязненных участках содержание пигментов и их соотношения в листьях мать и мачехи, одуванчика и ивы не нарушаются. Не изменяется также водный обмен растений, так как влажность растений, отобранных на относительно фоновых и загрязненных участках, практически одинакова. Тем не менее, на участках, подверженных загрязнению или вторичному аккумулярованию металлов, уровень содержания хлорофилла а заметно возрастает в листьях облепихи и ивы. Заметно повышенное содержание пигментов в листьях одуванчика на условно фоновых территориях может быть обусловлено локальной (очаговой) аккумуляцией загрязняющих веществ.

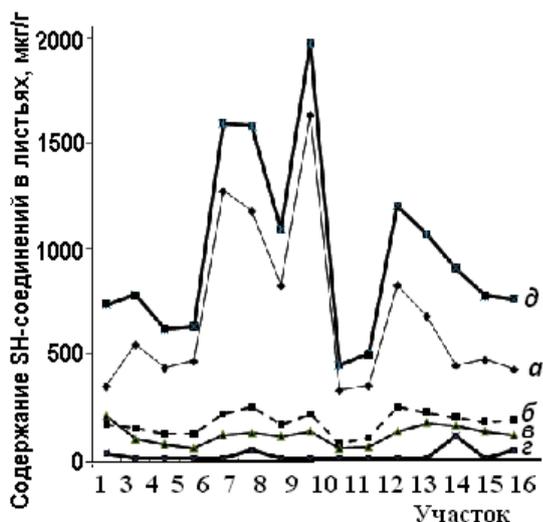


Рис. 2. Сравнительный уровень содержания фитохелатинов в листьях ивы на относительно фоновых (1-4, 10-16) и техногенных (5-9) участках в пойме р. Ардон. 7-8 – участки в пределах Унальского хвостохранилища Мизурского ГОКа. Фитохелатины: а – окисленный глутатион, б – восстановленный глутатион, в – сумма металлотионеинов, г – производные глутатиона, д – сумма тиосодержащих веществ.

Однако влияние металлов сказывается на синтезе хлорофилла а, хлорофилла б, их соотношений, на отношении суммы хлорофиллов к каротину в листьях облепихи. При этом концентрации хлорофиллов а и б возрастают практически в 2 раза у растений, произрастающих на техногенных участках.

Техногенное загрязнение поймы р. Ардон

в районе Унальского хвостохранилища оказывает определенное влияние на синтез фитохелатинов в листьях ивы, облепихи и в меньшей степени – в листьях мать и мачехи (Рис. 2).

Концентрации фитохелатинов в листьях одуванчика повышаются в районе загрязнения, но максимального значения достигают на участке (п. Рамоново). Повидимому, это связано с вторичным формированием биогеохимической аномалии, что было установлено прежде, или с влиянием других факторов, которые необходимо выяснить. Но наиболее адекватно на уровень металлов в среде и листьях растений реагирует ива. Именно ива является концентратором и индикатором уровней содержания кадмия и цинка в почвах и грунтах [3].

Поддержано грантом РФФИ № 15-05-00279а

Литература

- Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Применение ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии для определения серосодержащих соединений в биогеохимических объектах // Экспериментальная геохимия, 2014. Т. 2. № 4. С. 445-448.
- Ермаков В.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д. Применение ВЭЖХ НАМ и ОФА-спектрофлуориметрии для определения биологически активных серосодержащих соединений // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах) – Барнаул, 2015. Т. 2. С. 154-157.
- Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий // Геохимия, 2015. № 11. С. 978-990.
- Ермаков В.В., TsuneoKamata, Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Хабаров В.Б. Особенности определения металлотионеина и глутатиона посредством ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 321-328.
- Третьяков Н.Н., Карнаухова Т.В., Паничкин Л.А. Практикум по физиологии растений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.

УДК 550.4:546.97

СИНТЕЗ ФУЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ НА КОМПОНЕНТАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ.

Кощеева И.Я., Корсакова Н.В., Тютюнник О.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (koshcheeva@geokhi.ru, nmlab@geokhi.ru)

SYNTHESIS OF RHODIUM FULVATE COMPLEXES AND STUDY OF THEIR BEHAVIOR IN THE CONTACT WITH MAIN COMPONENTS OF GEOCHEMICAL BARRIERS.

Koscheeva I.Ya., Korsakova N.V., Tyutyunnik O.A.

V.I. Vernadsky RAS (koshcheeva@geokhi.ru, nmlab@geokhi.ru)

Abstract. With a view to study migratory behavior of rhodium (III) in natural systems, complexes of rhodium (III) with fulvic acid (FA), the prevailing component of organic substance in natural water, have been synthesized. Composition and stability of *rhodiumfulvate complexes* for pH 7.0 have been determined. Interreacting of FA and *rhodiumfulvate complexes* with components of geochemical barriers (quartzite, clay slate, natural aluminosilicate suspensions, ferrihydrite) in pH 4.0 – 8.0 range has been studied. A completely similar sorption behavior of FA and rhodiumfulvate complexes with regard to the above geological materials has been revealed.

Keywords: rhodium, fulvic acid, rhodiumfulvate complexes, migration

Взаимодействие элементов платиновой группы (в данном исследовании -родия) с фульвокислотами является важным фактором, влияющим на миграцию ионов металлов в поверхностных водах. Это взаимодействие исследовали в модельных экспериментах.

Фульвокислоты (ФК) выделяли из высокоцветной воды истока реки Москвы концентрированием вымораживанием с последующим разделением концентрата на классы органических веществ на угле БАУ [Варшал Г.М. и др. 1972]. Гидроксид родия(III) получали из хлорида родия (красная форма $H_3[RhCl_3(OH)_3]$) осаждением гидроксидом натрия. В качестве исследуемых сорбентов использовали: стандарт кварцита с содержанием $SiO_2=98.58\%$; стандарт глинистого сланца с охарактеризованным составом; алюмосиликатную взвесь, выделенную из отвальных пород одного из платиновых месторождений, проанализированную на макрокомпоненты, и ферригидрит ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$), синтезированный по методике [Jamboretal., 1998] и идентифицированный по двум XRD-линиям (2.54 и 1.98).

Состав и устойчивость получаемых гидроксофульватных комплексов родия установлены методом растворимости. Для этого осадки гидроксида родия (~ по 10 мг) приводили в контакт с равными объемами ФК (по 40 мл), но с нарастающей их концентрацией (от 63 до 506 мкг/мл). В равновесных условиях (через 13 суток) при pH 7.0 фиксировали зависимость растворимости осадка гидроксида родия от концентрации ФК. Показано, что с ростом ее концентрации в пределах одного порядка (от $1.4 \cdot 10^{-5}$ до $1.1 \cdot 10^{-4}$ М) растворимость родия возрастает на два порядка: от $4.0 \cdot 10^{-7}$ до $3.5 \cdot 10^{-5}$ М, что обусловлено процессом

комплексообразования ионов металла с ФК в растворе. Установлено соотношение Rh:ФК в комплексных соединениях, которое определено по тангенсу угла наклона графика, построенного в координатах

$$\lg(C_{Rh_{общ}} - C_{Rh_0}) - \lg(C_{ФК}).$$

Для системы Rh-ФК значение $tg\alpha=0.93$, что свидетельствует о доминировании в равновесном растворе гидроксофульватных комплексов родия состава Rh :ФК= 1:1 (Рис.1).

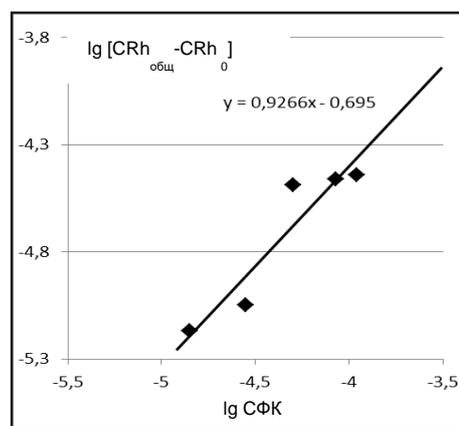


Рис. 1. Зависимость растворимости Rh(III) от концентрации ФК

Расчет констант устойчивости полученных комплексов выполняли, используя систему уравнений, включающую диссоциацию ФК как двусоставной кислоты и уравнение баланса для сосуществующих форм ФК в растворе. Здесь следует напомнить о важном свойстве ФК – изменении ее молекулярной массы при изменении pH раствора, вследствие склонности молекул ФК к ассоциации. Так, с увеличением pH от 4.0 до 11.0 среднестатистическая молекулярная масса

ФК возрастает пропорционально от 300 до 60000 а.е. [Варшал Г.М. и др., 1975], вследствие чего константы устойчивости для комплексных соединений ионов металлов с ФК рассчитывают только для фиксированных значений pH растворов и называют их «условными» константами устойчивости. Что касается молекулярной массы, то при pH 7.0 среднестатистическая молекулярная масса ФК равна 4500, а из трех сосуществующих форм кислоты в растворе доминирует фульват-ион: $[ФК^{2-}]$ (на 99.8%). Именно эти ионы взаимодействуют с нейтрально заряженными гидроксокомплексами родия (III) в изоэлектрической области растворимости гидроксида родия (III) в интервале pH 5.0-7.0 [Кощеева И.Я. и др. 2016]. Значение условной константы устойчивости в этой области pH будет выглядеть:

$$\beta_{11} = \frac{[Rh(OH)_3 ФК]^{2-}}{[Rh(OH)_3]^0 [ФК^{2-}]} = \frac{C_{(Rh(OH)_3-ФК)}}{C_{Rh0} \cdot C_{ФК}}$$

где:

$[Rh(OH)_3 ФК]^{2-}$ - концентрация гидроксофульватных комплексов родия;
 $[Rh(OH)_3]^0$ - концентрация нейтрально заряженных гидроксокомплексов Rh(III);
 $[ФК^{2-}]$ - концентрация фульватных ионов;
 C_{Rh0} - концентрация родия в отсутствие ФК в растворе;
 $C(ФК)$ - общая исходная концентрация ФК.

Рассчитанное среднее значение при pH 7.0 условной константы устойчивости исследуемого комплекса: $\beta_{11} = 1.0 \cdot 10^6$.

Чтобы выяснить поведение фульватов родия(III) при миграции ионов металла в природных средах, исследовали взаимодействие как ФК так и фульватных комплексов родия(III) с компонентами геохимических барьеров, перечисленными выше. Установлена аналогия сорбции ФК и фульватного комплекса Rh(III) на указанных материалах: так регистрировали полное отсутствие их взаимодействия с кварцитом, глинистым сланцем и алюмосиликатной взвесью породы. И, напротив, на ферригидрите наблюдали почти 100% сорбцию ФК и фульватного комплекса родия во всей исследованной области pH.

Рис. 2 служит иллюстрацией взаимодействия родий-фульватного комплекса с ферригидритом.

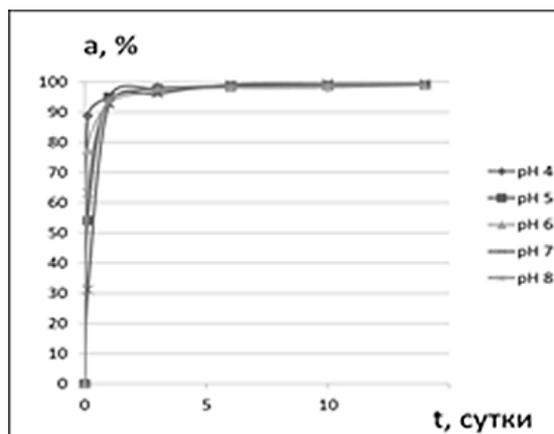


Рис.2. Зависимость сорбции фульватных комплексов Rh(III) на ферригидрите от времени (при различных значениях pH).

Таким образом, выполненное исследование показало, что растворенное гумусовое вещество природных пресных вод (ФК) образует с ионами родия (III) достаточно устойчивые растворимые фульватные комплексы, не взаимодействующие с силикатными породами, но сорбирующиеся ферригидритом. По результатам настоящей и более ранней нашей работы, исследовавшей взаимодействие хлоридных и гидроксохлоридных комплексов родия (III) с уже рассмотренными сорбентами [Кощеева И.Я. и др., 2016], можно прогнозировать заметную миграцию родия (III) в виде его фульватных комплексов в высокоцветных водах и, с другой стороны - активную их сорбцию на ферригидрите, а также сорбцию хлоридных комплексов родия на всех исследованных компонентах геохимических барьеров.

Литература

- Варшал Г.М. и др., 1972. Фракционирование, количественное изучение и определение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод. - Гидрохим. Материалы 59, 143-151.
- Варшал Г.М. и др., 1975. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах. - Геохимия (10), 1582-1585.
- Кощеева И.Я. и др. 2016. Растворимость и миграционная способность родия в природных условиях (по результатам модельных экспериментов). - Геохимия (5) в печати.
- Jambor J.L., Dutrizac J.E. 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite. A widespread iron oxyhydroxide. - Chem. Rev. 98, 2549-2585.

УДК 550.343.6 +350.424

ТЕХНОГЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ БАЛАНСА ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В НЕДРАХ РФ И ГЛОБАЛЬНЫЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ.

Магидов С.Х.

Институт геологии ДНЦ РАН, Махачкала (salavmag@yandex.ru)

MAN-MADE CHANGE IN THE BALANCE OF THERMOBARIC CONDITIONS IN THE EARTH'S INTERIORS OF THE RUSSIAN FEDERATION AND GLOBAL ENVIRONMENTAL RISKS.

Maghidov S.Kh.

Institute of Geology, Dagestan Scientific Center RAS, Makhachkala (salavmag@yandex.ru)

Abstract. Artificial subsoil defluidization due to oil and gas development as well as groundwater extraction for household needs results in accelerated depletion of interiors compressibility potential and unstable state of geo-hydrosystems that can cause environmental disasters and emergencies of regional and global scale.

Keywords: man-made changes, thermobaric conditions, compressibility potential, geo-ecological risks

В ряде работ было показано, что, вследствие нарастающей техногенной нагрузки на недра, к настоящему времени произошли существенные изменения в подземной гидросфере [Магидов, 2014, Магидов, 2015 (1-3)]. В первую очередь, об этом свидетельствует то обстоятельство, что упругоёмкий потенциал недр в РФ в значительной степени уже утрачен [Магидов, 2014.]. За полувековой период эксплуатации нефтегазовых месторождений доля фонтанных скважин сократилась более чем на математический порядок, существенно сократились и их дебиты. Аналогичные тенденции в РФ выявлены при извлечении и термальных вод. Всё это свидетельствует о нарушении баланса термобарических условий в недрах и способствует нарастанию глобальных геоэкологических рисков. Снижение показателей давления и температуры способствует формированию депрессионных областей и, соответственно, к проседанию земной поверхности. В отдельных случаях, скорость опускания может достигать десятков сантиметров в год, а абсолютная величина опускания - до семи метров и более. Возникающие в связи с этим напряжения приводят к изменению сейсмического режима. В ряде случаев подобный дисбаланс может стать основной причиной проявления сильных землетрясений техногенного генезиса [Магидов, 2015 (2)]. При закачивании воды в продуктивные нефтеносные пласты, для поддержания пластового давления (ППД) могут формироваться и области репрессии, приводящие к вспучиванию локальных участков земной поверхности. Указанный эффект обычно бывает относительно кратковременным, так как является побочным следствием мероприятий, направленных на повышение нефтеотдачи пластов. Вспучивание поверхности может быть связано не только с повышением давления в самом коллекторе, в связи с

мероприятиями по ППД, но и с взаимодействием закачиваемой воды с глинистыми минералами водоупорных пластов с изменением их объёма. На Рис.1 представлены данные по объёмам отбора жидкости (нефть + вода + конденсат) нефтегазовой отрасли РФ и динамика закачки воды в продуктивные нефтегазовые горизонты для ППД в сопоставлении с кривой доли фонтанных скважин.

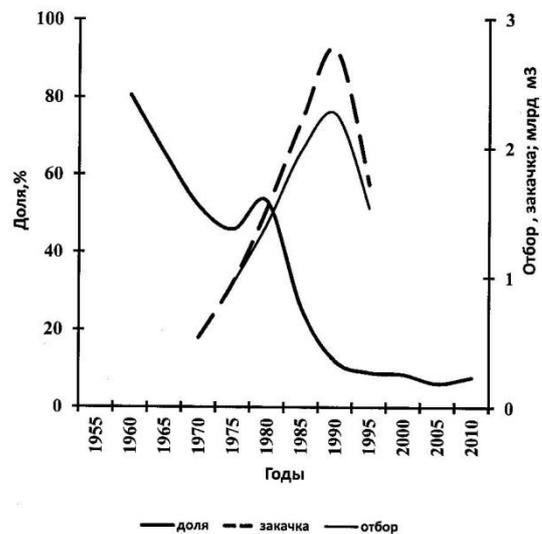


Рис. 1. Закачка и отбор подземных вод и динамика доли фонтанных нефтяных скважин в нефтегазовой отрасли РФ.

Из Рис.1 следует, что в интересующий нас период закачивалось несколько большее количество жидкости по сравнению с извлекаемыми объёмами.

Наращивание закачки флюидов продуктивные пласты для ППД в 70 х - 80 х годах прошлого века позволило на первоначальных этапах не только стабилизировать процесс истощения упругой энергии гидрогеосистем в РФ, но и обратить его вспять [Магидов, 2015 (3)]. Но в последующем, несмотря на значительное

наращивание объёмов закачиваемого флюида, произошло резкое падение доли фонтанных скважин нефтегазовых месторождений. В текущем десятилетии продолжалось падение данного показателя, и в 2014 г. он опустился до величины 5,6%. Это позволяет сделать очевидный вывод о том, что закачка воды в прежних объёмах уже не позволяет добиться восстановления пластовых давлений на приемлемом уровне. Вероятно, подобный сценарий развития является подтверждением тезиса о глобальном характере негативных изменений в недрах под воздействием антропогенной деятельности. Это означает, что даже интенсивное закачивание флюидов на отдельном месторождении для ППД может дать только краткосрочный эффект на локальном участке. Со временем ввиду гидрогеологической связи с региональной гидрогеосистемой будет происходить падение пластовых давлений и, соответственно, доли фонтанных скважин. Такой же эффект будет, вероятно, действовать и при взаимодействии на региональном и глобальном уровне. Таким образом, из вышесказанного вытекает и другой важный вывод о том, что восстановление первоначальных (доантропогенных) условий в недрах на глобальном уровне потребует таких чрезмерных затрат, что делает подобную задачу практически невыполнимой.

Столь существенные изменения термобарических условий в недрах, произошедшие за относительно короткий период, очевидно, повлечёт за собой значительные изменения, прежде всего, геофизических свойств самой геологической среды (геологического субстрата) верхних слоёв земной коры, что может отразиться на характере прохождения естественных сверхдлинных геодинамических волн ориентировочно в диапазоне частот $10^8 - 10^{11}$ Гц. В генерации подобных волн могут принимать участие как геологические, так и космические факторы. Техногенная же деятельность, по видимому, в основном будет влиять на упруго-пластичные свойства проводящей среды, что может нарушать установившиеся природные геодинамические ритмы, внося дисбаланс и способствуя проявлению геокатаклизмов. О том, что указанная возможность может стать реальностью уже в настоящее время, может свидетельствовать нарастающее количество катастрофических явлений в мире, резко усилившийся в последнее время дрейф геомагнитных полюсов и изменение собственной частоты пульсации геомагнитного поля Земли (частота Шумана).

По-видимому, именно нарастание дисбаланса в недрах, вызванного

интенсивной антропогенной деятельностью в настоящее время, является одной из главных причин для проявления сверхсильных и гипертонических землетрясений техногенного генезиса [Магидов, 2015 (1, 3)]. Необходимо также иметь в виду и то обстоятельство, что подобные землетрясения могут спровоцировать извержение супервулканов, что может поставить под угрозу существование человечества.

В связи с отсутствием однозначных инструментальных данных для определения повторяемости подобных землетрясений, возникает необходимость, хотя бы в приблизительной оценке частоты их проявлений. Подобные события могут нанести современной цивилизации невосполнимый ущерб, поэтому особую актуальность приобретает задача прогнозирования поведения данной нарушенной системы в среднесрочной и далёкой перспективе и определение вероятности проявления глобальных геокатаклизмов.

А это невозможно без проведения целого комплекса геофизических и геохимических исследований, а также аналогового моделирования поведения нарушенных техногенной деятельностью геосистем.

При этом следует отметить, что уже давно назрела настоятельная необходимость не только в составлении всеобъемлющей программы по охране геологической среды в глобальном масштабе, но и в принятии жёстких и действенных мер на международном уровне (административные и законодательные) для выправления сложившейся в настоящее время катастрофической ситуации в недрах.

Литература

- Магидов С.Х. Извлечение флюидов и охрана геологической среды // Экспериментальная геохимия. 2014, т.2, № 4. С.455- 459.
- Магидов С.Х. Влияние искусственной дефлюидизации на физико-химические условия в недрах // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием: «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» Владивосток, 2015. С.485-487.(1)
- Магидов С.Х. Техногенез и современные геодинамические процессы // Материалы IX Всероссийского совещания по изучению четвертичного периода: «Фундаментальные проблемы квартера, итоги изучения и основные направления исследований». Иркутск, 2015. С.288-289.(2)
- Магидов С.Х. Искусственная дефлюидизация недр и геоэкологическая трансформация верхних слоёв литосферы. // Материалы IV международной конференции: «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы». Петрозаводск, 2015. С. 46-49.(3)

УДК 556

ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ЗАПАДНОЙ АФРИКИ ПРОВИНЦИИ ФУТА-ДЖАЛОН-МАНДИНГО.

Алехин Ю.В., Макарова М.А., Шипилова Е.С., Макаров М.И.

Геол. ф-т МГУ (frolikovam@gmail.com)

THE STUDY DIFFERENCES OF NATURAL WATERS MICROELEMENT WEST AFRICA PROVINCE FOUTA DJALON – MANDINGO.

Alekhin Y.V., Makarova M.A., Shipilova E.S., Makarova M.I.

Geol. dep. MSU (frolikovam@gmail.com)

Abstract. The paper discusses the main results of the study of differences of microelement composition of the surface, atmospheric and underground waters of various horizons vertical zoning boksitonostnogo lateritic weathering profile using the method of cascade filtration.

Keywords: cascade filtration, lateritic weathering crust, bauxite, organic matter, trace components

Недостаточная изученность механизмов перераспределения вещества (в частности форм миграции) в латеритном профиле - актуальная проблема, которой занимаются многие ученые. Со временем возникают новые подходы, для решения этой проблемы. Одним из таких подходов является новый метод для изучения изменения в молекулярно-массовом распределении органического вещества, коллоидов гидроксидов железа и микрокомпонентного состава – метод каскадной фильтрации. Данная методика позволяет детально изучить характер распределения ОВ и поведение микроэлементов в природных водах. Объектом исследования являются подземные и поверхностные воды, отобранные в пределах плато Фута-Джалон-Мандинго (Западная Африка). Водные пробы были отобраны из пьезометрических скважин, которые связаны с распределением по зонам - горизонтам латеритных кор выветривания: бокситоносный горизонт 7м и 12м, глинистый горизонт 3м, горизонт коерных пород – алевро-аргиллитов, а также поверхностные и атмосферные воды.

Метод каскадной фильтрации был использован для решения проблемы баланса различных элементов, оценки способности к миграции, исследования трансформации и закономерных различий в истинно растворенных и коллоидных формах миграции отдельных металлов с органическим веществом в природных водах. Каскадная фильтрация – метод разделения растворов на размерные фракции, когда одна проба фильтруется через серию частично проницаемых мембран с уменьшающимся диаметром пор. Последовательная фильтрация проб через фильтры различного размера позволяет получить отвечающее природному распределению органического вещества (7,5 мкм, 1 мкм, 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,046 мкм) позволяет получить более точное распределение органического вещества на последующих ступенях фильтрации, где размеры пор (10 кДа и 1 кДа) сопоставимы с размерами молекул фульвокислот (0,003 мкм и 0,0014 мкм соответственно), так как не происходит забивания фильтров крупными

частицами.

В зависимости от поведения химических элементов при каскадной фильтрации нами выделено три группы. К первой группе относятся Hf, Tl, W, Ta, U, Nb, Bi, Ga, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu на протяжении всей каскадной фильтрации содержание этих элементов не меняется (Рис.1).

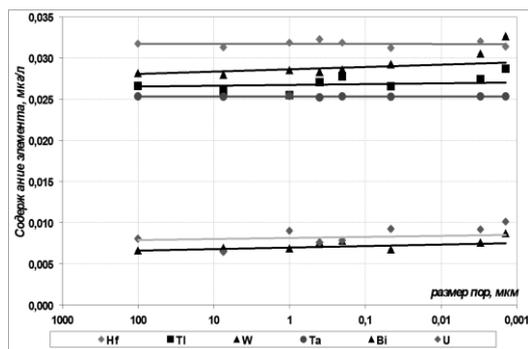


Рис. 1. Содержание элементов 1-ой группы для различных ступеней каскадной фильтрации исследуемых вод (первые точки отвечают исходной пробе)

Практически горизонтальные тренды для первой группы с малыми коэффициентами выведения и отсутствие корреляционных связей с органическим веществом свидетельствует об отличии этого органического вещества отРОВ вод бореальной зоны России, для которой характерно большое количество поликарбонатов (гуминовых и фульво) кислот (Алехин, 2015). Для вод исследуемого района, по-видимому, характерно органическое вещество в виде простых низкомолекулярных карбонатов кислот. Микроэлементы этой первой группы находятся в растворе преимущественно в виде нейтральных (незаряженных) комплексных форм с ОВ, гидроксокомплексов, так как ведут себя индифферентно и на обратноосмотических килодальтонных мембранах.

Ко второй группе элементов относится Al,

Fe, Th, Y, La, Ce. Данные химические элементы на протяжении параллельной и последовательной фильтрации, ведут себя иначе, относительно первой группы (Рис. 2). Концентрации этих химических элементов с каждой следующей ступенью каскадной фильтрации плавно уменьшаются, т.е. находятся в виде комплексов с коллоидами железа и алюминия.

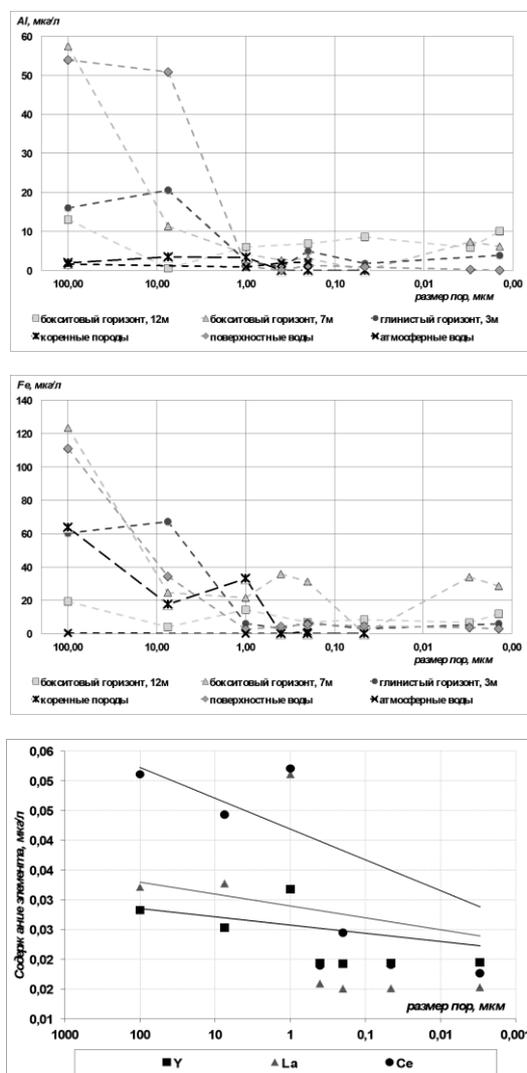


Рис. 2. Содержание элементов 2-ой группы для различных ступеней каскадной фильтрации исследуемых вод (первые точки отвечают исходной пробе)

К третьей, выделенной нами группе, относятся Cd, Sb, Cu, As, Co. Для элементов этой группы характерно резкое возрастание концентраций (Рис. 3) на последних двух ступенях фильтрации (килодальтонные фильтры), т.е. характерны ионные формы.

Корреляционный анализ микрокомпонентов с основными элементами латеритных бокситоносных кор выветривания (алюминием и железом) не выявил каких-либо значимых корреляций. Можно говорить лишь о тенденциях (достаточно малозначимые, $R^2 = 0,5-0,7$) в корреляциях Al с Y, Nd, Co, Sn, Cs, Cr, Ga.

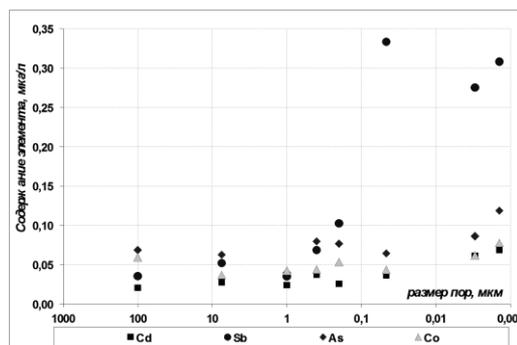


Рис. 3. Содержание элементов 3-ей группы для различных ступеней каскадной фильтрации исследуемых вод (первые точки отвечают исходной пробе)

Отсутствие корреляционных связей с органическим веществом свидетельствует, что для вод исследуемого района характерно быстро разлагаемое органическое вещество в виде низкомолекулярных карбоновых кислот, других простых молекул ОВ (Рис. 4).

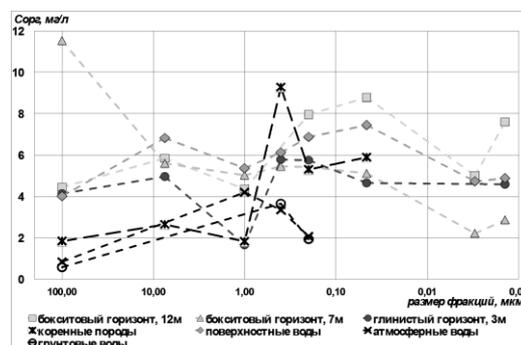


Рис. 4. Содержание органического вещества для различных ступеней каскадной фильтрации исследуемых вод (первые точки отвечают исходной пробе)

Для вод латеритной коры выветривания не обязательно использовать метод каскадной фильтрации проб большого объема для выделения больших количеств органического вещества и сопутствующих микроэлементов на первых ступенях. Достаточно использовать обычную параллельную фильтрацию проб малых объемов для выделения фракций необходимой размерности.

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 Всероссийск. научн. конф. с международным участием "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами", Дальнаука Владивосток, с. 587-590.

УДК 661.882.22-14.061:549.657.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭВДИАЛИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ.
ЗАЙЦЕВ В.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (va_zaitsev@inbox.ru)

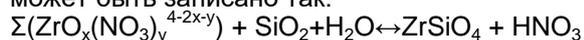
THERMODYNAMIC MODELING OF EUDIALITE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID.

Zaitsev V.A.

GEOKHI RAS, Moscow(alkaline@geokhi.ru)

Abstract. The paper presents results of thermodynamical modelling of eudialite decomposition by nitric acid.**Keywords:** eudialite, asidthermal evolution, numerical simulation

Эвдиалит рассматривается как перспективное сырье на цирконий и редкоземельные элементы, однако его использование требует разработки технологии. Известно, что при кислотном разложении эвдиалита формируется кремнеземистый гель, который связывает заметную часть циркония. Было высказано и термодинамическим моделированием подтверждено предположение, что при разложении эвдиалита часть циркония осаждается в виде циркона [Литвинова, 2014]. В связи с этим представляет интерес рассмотреть граничные условия, при которых формирования циркона не будет происходить. Эти граничные условия определяются равновесием между растворенными формами циркония, кислотой, водой и кремнеземом. Поскольку основная часть циркония находится в растворах в виде нитратных комплексов, это может быть записано так:



Сдвиг этого равновесия в правую или левую сторону зависит от температуры, концентрации используемой кислоты и соотношения масс раствора и эвдиалита.

Для изучения влияния этих параметров с использованием программного комплекса Гиббс [Шваров, 1999] проведено термодинамическое моделирование равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (упрощенный состав эвдиалита) при атмосферном давлении при температуре до 95°C и исходной концентрации кислоты от 1 до 10 моль/л.

Устойчивость циркона возрастает при повышении температуры (Рис. 1).

Расчеты показывают, что увеличение начального отношения твердое: жидкое приводит к увеличению концентрации циркония в растворе только до насыщения по циркону. После достижения насыщения добавка эвдиалита в систему приводит к резкому уменьшению концентрации циркония в растворе.

Полное растворение эвдиалита без образования циркона требует, чтобы кислота была взята в избытке, причем требуемый

избыток кислоты тем больше, чем менее концентрируемая кислота используется для разложения. Таким образом, насыщение по циркону может вызываться разбавлением растворов. Такой случай может иметь место, например, при промывке осадка азотнокислого разложения эвдиалита, в случаях, когда разложение эвдиалита проводилось при достаточном избытке кислоты. Из этого следует, что для исключения (минимизации) потерь циркония целесообразно промывать кремнеземистый осадок кислотой.

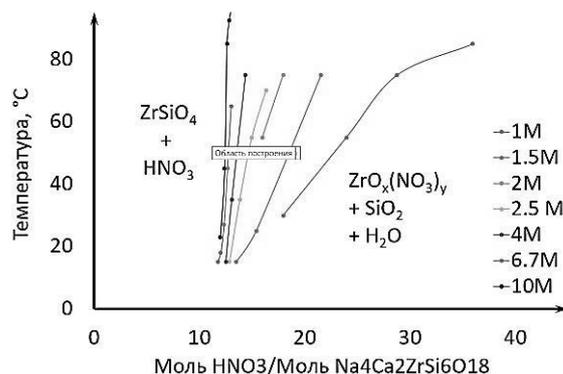


Рис. 1. Зависимость положения линии равновесия между цирконом, аморфным кремнеземом и нитратными комплексами циркония от исходной концентрации HNO_3 и начального отношения количеством внесенных в систему эвдиалита и кислоты.

Литература

- Литвинова Т.Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья Дисс. д-ра техн. Наук, «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2015
- Шваров Ю.В., 1999 Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия.. №6. С.646-652.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: Amer.J.Sci., v. 278-A, p. 229p.

УДК 54-165

ПРОБЛЕМА СИНТЕЗА ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭПИДОТОВ В СИСТЕМЕ Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O.**Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М.***ИЭМ РАН, Черноголовка (tatiana76@iem.ac.ru, dima@iem.ac.ru)***THE PROBLEM OF Ga-BEARING EPIDOTE SYNTHESIS IN THE Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O SYSTEM.****Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Kotelnikov A.R., Kalinin G.M.***IEM RAS, Chernogolovka (tatiana76@iem.ac.ru, dima@iem.ac.ru)*

Abstract. The work is devoted to the occurrence of gallium in the structure of silicates and aluminum silicates and the ability to form stable gallium silicate phases. During synthesis of the mineral - "epidote-Ga», which in small quantities has been found in the Polar Urals, to obtain a stable Ga-containing silicate phase in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O (analogues grossularite-andradite, anorthite, etc. etc.). The results of the experiments are shown, that Ga can replace Al and Fe in silicates and aluminosilicates. We have synthesized Ga-containing epidotes in wide composition range, but in compositions interval near 0.25 f.u. of Ga we have no constant composition Ga-containing epidote.

Keywords: *gallium, solid solution, experiment, epidote, synthesis, aluminosilicates*

Галлий относится к ультрадисперсным элементам, при этом, несмотря на достаточно высокий кларк (около 19 ppm), собственные минералы галлия, равно как и высокие содержания этого элемента в других фазах, встречаются чрезвычайно редко. Интерес к изучению минеральных фаз в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O вызван находкой в малых количествах в рудопроявлении Тыкатлова (Полярный Урал) эпидотов и алланитов с высоким содержанием галлия [Варламов и др., 2011]. Ранее [H. Pentinghaus, 1980] проводились опыты по изучению вхождения галлия в структуру полевых шпатов, эпидотоподобные фазы были синтезированы впервые. В кристаллохимической структуре эпидота галлий замещает главным образом трехвалентное железо, в структуре полевых шпатов и гранатов – алюминий. В ходе экспериментов был осуществлен синтез эпидотоподобных фаз широкого спектра составов. Особое внимание в ходе последних экспериментов было уделено синтезу в интервале 10-30% Ga₂O₃, поскольку ранее не получалось создать эпидотоподобную фазу такого состава. Все опыты проводились при T = 500°C, P = 5 кбар, длительность опытов составляла 10 суток [Ковальская и др., 2014]. Продукты опытов представляют собой удлиненные призматические кристаллы, по стехиометрии отвечающие эпидоту. В некоторых кристаллах отчетливо видны затравочные ядра. Также были проведены опыты по раскристаллизации Ga-содержащих стекол и гелей без использования затравки. В этих опытах также были получены галлиевые эпидоты, однако размер кристаллитов был существенно меньше (Рис.1). Также в ходе эксперимента был получен аналог эпидота с полным замещением галлием алюминия и железа. Составы синтезированных галлиевых эпидотов приведены в таблице 1. Было проведено 4 серии опытов по синтезу

Ga-содержащего эпидота с содержанием галлия 0.25 ф.е. Ga и 2 серии по синтезу эпидота с 0.1 ф.е. Ga. Во всех этих опытах в продуктах были обнаружены эпидоты двух составов – практически безгаллиевые и с более высоким содержанием галлия, чем в стартовой гомогенной смеси. Вероятно, в этом интервале составов не существует смешимости, однако для определения границ отсутствия смешимости требуется проведение дополнительных опытов. Для всех Ga-эпидотов рассчитаны параметры элементарных ячеек (таблица 2).

Таблица 1. Составы синтетических галлиевых эпидотов

	0.25 ф.е. Ga(a)	0.25 ф.е. Ga (b)	0.5 ф.е. Ga	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga	Super-Ga
SiO ₂	37.66	36.51	38.41	39.17	36.93	37.12
Al ₂ O ₃	24.67	25.55	23.84	21.58	20.89	-
CaO	21.15	22.6	20.72	21.37	22.98	21.18
Fe ₂ O ₃	7.26	14.17	7.38	4.85	0.12	-
Ga ₂ O ₃	8.86	0.65	8.66	12.28	19.00	41.23
Сумма	99.60	99.00	99.00	99.25	99.92	99.53

Таблица 2. Параметры ячейки синтетических эпидотов

	без Ga - Ep	0.5 ф.е. Ga	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga
β (°)	115.4000	115.5443	115.5689	116.1178
a (Å)	8.8902	8.8947	8.8942	8.9042
b (Å)	5.6366	5.6648	5.6636	5.571
c (Å)	10.1600	10.2004	10.1978	10.2406
V(Å ³)	459.79	463.729	463.389	456.113

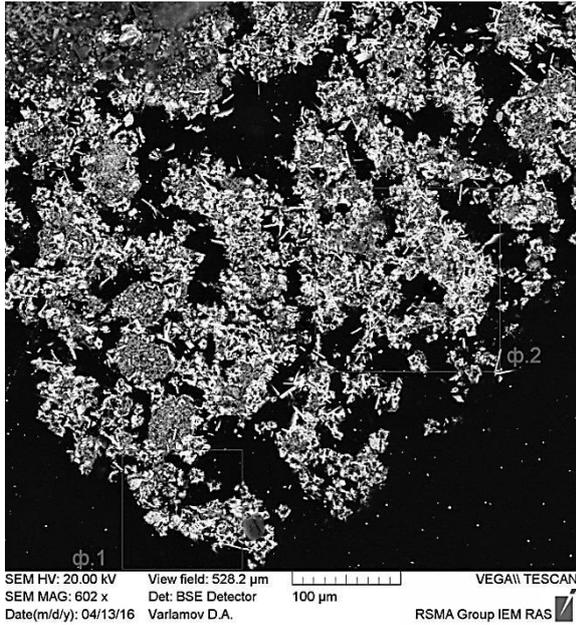


Рис. 1. Кристаллы Ga-эпидота, полученные без затравки.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали возможность вхождения галлия в кристаллические решетки различных силикатов и алюмосиликатов, наиболее полно синтезирован твердый растворэпидот – Ga эпидот, но в некоторых интервалах составов требуется более доскональное изучение.

Литература

- H.Pentlinghaus. Polymorphie in den feldspatbildenden 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 GeneralMeeting 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.

УДК 550.42.

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Na-K КРИОЛИТОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА.

Котельников А.Р.¹, Щекина Т.И.², Граменицкий Е.Н.², Вигасина М.Ф.², Алферьева Я.О.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²Геол. ф-т МГУ (kotelnik@iem.ac.ru, t-shchekina@mail.ru)

AN INVESTIGATION OF THENA-K CRYOLITE SOLID SOLUTIONS SERIES BY THE X-RAY DIFFRACTION AND RAMAN-SPECTROSCOPY METHODS.

Kotelnikov A.R.¹, Shchekina T.I.², Gramenitskiy E.N.², Vigasina M.F.², Alferyeva Ya.O.²

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²MSU Geol. dep., Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, t-shchekina@mail.ru)

Abstract. The studies of the Na-K cryolite solid solutions by the X-ray diffraction and RAMAN spectroscopy methods were conducted. Nine samples of series Na-K cryolite were synthesized under hydrothermal conditions at 800°, 1 kb. The calculation of unit cell parameters took into account the data of microprobe analysis of synthetic cryolite which indicated the presence of two coexisting cryolites compounds in a single experiment. The unit cell parameters calculation was performed for monoclinic solid solution of cryolite (space group P21/n) in the range of compositions $X_{KCrY} = 0 \div 0.65$; for cubic structure of elpasolite (K_2NaAlF_6 , space group Pa3) - for the interval of $X_{KCrY} = 0.65 \div 0.68$; for the orthorhombic structure (space group Immm) - for the interval $X_{KCrY} = 0.68 \div 1.00$. It is shown that in the interval Na- cryolite - elpasolite, cryolite breaks down to two composition: $X_{KCrY} = 0.14 \pm 0.08$ and $X_{KCrY} = 0.56 \pm 0.01$ (space group P21/n). In the range of compositions elpasolite - potassium cryolite two compositions with $X_{KCrY} = 0.68 \pm 0.01$ and $X_{KCrY} = 0.98 \pm 0.04$ (orthorhombic system) coexist. The results conform by of Raman spectroscopy data.

Keywords: Na-K cryolite solid solutions, hydrothermal synthesis, X-ray diffraction, RAMAN spectroscopy

Работа посвящена исследованию структуры минералов ряда криолит-эльпасолит-калиевый криолит, полученных при температуре 800°C. Относительно промежуточных по составу фаз по данным предыдущих исследований [Граменицкий и др., 2005] предполагалось, что они образуют серию непрерывных твердых растворов. Изучаемые фазы представляют соединения с химической формулой $A_2BVB'X_6$, где в данном случае А представлен атомом К, В- атомом Na, В' - атомом Al, а X – атомом F. Они входят в семейство эльпасолита и криолита, относящегося к перовскитоподобным соединениям [Александров, Безносиков, 2004]. Их главной особенностью является присутствие двух типов ионных октаэдрических групп BF_6 и $B'F_6$, связанных вершинами. Эльпасолит K_2NaAlF_6 , как синтетический, так и природный [Пеков и др., 2007] имеет кубическую структуру и не испытывает фазовых переходов. Криолит является частным случаем эльпасолита, т.к. в нем все одновалентные катионы представлены Na. Он обладает менее устойчивой структурой, претерпевающей фазовый переход из кубической модификации в моноклинную при $t \sim 560^\circ C$. Фаза K_3AlF_6 , синтезированная в сухих условиях [King и др., 2011] имеет три модификации: β тетрагональную (между 132 до 153°C), γ – орторомбическую (между 153 to 306°C), δ - кубическую (при 400 °C). Нами был синтезирован K_3AlF_6 при 800°C, 1 кбар в гидротермальных условиях, для которого методом порошковой рентгенографии была определена орторомбическая структура

(таблица 1). Структура эльпасолита обладает большой гибкостью, позволяющей в широких пределах менять набор образующих решетку ионов. Имеющиеся теоретические и экспериментальные данные относительно структур семейства эльпасолита позволяют предположить, что при температурах выше 560 С возможна полная смешимость в ряду Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 , что мы попытались проверить экспериментально.

В гидротермальных условиях (800°C, 1 кбар) был проведен синтез девяти образцов Na-K криолитов, являющихся промежуточными членами ряда твердых растворов с конечными членами Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 . Составы исходных смесей различались на 10 мол.%. В качестве жидкой фазы использовался 10% раствор KF. Соотношение навеска - раствор составляло 11:1. Опыты проводились на установке газового давления в ИЭМ РАН. Анализ фаз производился с помощью микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «JeolISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа на кафедре петрологии МГУ и с помощью прибора CamscanMV-2300 в ИЭМ РАН. Полученные образцы были также исследованы методами порошковой рентгенографии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР-спектроскопии) на кафедрах кристаллографии и минералогии Геологического факультета МГУ, соответственно. Рентгеновское изучение твердых растворов криолитов проводили на

дифрактометрах HZG-4 и “Bruker” в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ($a=5.4307 \text{ \AA}$). Применяли монохроматическое излучение $\text{CoK}\alpha_1$, длина волны 1.78897 \AA . Съемку проводили в интервале углов $5-35^\circ$. Полученные результаты позволили уточнить параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) твердых растворов криолитов-эльпасолитов. Уточнение ПЭЯ проводили по 9-12 отражениям в интервале углов $7-35^\circ$. Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI (Бернем, 1991). При расчете учитывали данные микронзондового анализа синтетических криолитов, которые указывали на наличие двух сосуществующих составов криолитов в некоторых опытах. Расчет ПЭЯ проводили для моноклинных твердых растворов криолита (пространственная группа $P2_1/n$) в интервале составов $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0 \div 0.65$ (таблица).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек синтетических криолитов-эльпасолитов

№ обр. ¹⁾	a/Å ²⁾	b/Å	c/Å	β/град	$X_{\text{K}^{\text{Cry}}}$, xray
1K1	5.702	5.906	7.787	91.53	0.07(1)
1K2	7.699	7.775	8.048	90.52	0.56(1)
2K1	6.349	6.446	7.879	90.91	0.23(1)
2K2	7.707	7.730	8.044	90.34	0.56(1)
3K1	6.384	6.413	7.883	90.42	0.23(2)
3K2	7.698	7.735	8.042	90.45	0.56(1)
3K(E)	8.099	8.099	8.099	-	-
4K1	5.685	5.902	7.805	91.66	0.08(1)
4K2	7.712	7.796	8.057	90.75	0.57(1)
4K(E)	8.097	8.097	8.097	-	-
5K1	5.694	5.917	7.780	91.83	0.07(2)
5K2	7.712	7.797	8.052	90.76	0.57(1)
5K(E)	8.078	8.078	8.078	-	-
6K(E)	8.114	8.114	8.114	-	-
7K1	8.051	8.143	8.129	-	0.67(5)
7K2	8.378	8.424	8.396	-	0.95(1)
7K(E)	8.102	8.102	8.102	-	-
8K1	8.049	8.164	8.135	-	0.68(5)
8K2	8.420	8.494	8.438	-	0.99(1)
9K1	8.033	8.215	8.115	-	0.68(8)
9K2	8.417	8.475	8.441	-	0.99(1)
K_3AlF_6	8.423	8.424	8.430	90.00	

Примечания к таблице:

1) обозначение 1K1 – образец 1K, фаза 1; 1K2 – образец 1 фаза 2 (сосуществующие в опыте); 5K(E)–образец 5K, фаза эльпасолита.

2) точность оценки параметров элементарной ячейки (a, b, c) в среднем $\pm 0.003 \text{ \AA}$.

При составах $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.65 \div 0.68$ расчет вели для эльпасолитовой (K_2NaAlF_6) кубической структуры (пространственная группа Pa3), для интервала составов $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.68 \div 1.00$ ---расчет проводили для

орторомбической структуры (пространственная группа Immm).

Оценку составов твердых растворов криолитов полученных расчетных значений ПЭЯ проводили на основе предположения о линейной зависимости ПЭЯ от состава. Рентгеновское изучение показало, что в интервале Na- криолит – эльпасолит, криолиты распадаются на два состава $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.14 \pm 0.08$ и $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.56 \pm 0.01$ (пространственная группа $P2_1/n$). В интервале составов эльпасолит – калиевый криолит также сосуществуют два криолита составов $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.68 \pm 0.01$ и $X_{\text{K}^{\text{Cry}}} = 0.98 \pm 0.04$ (орторомбическая сингония).

Для диагностики образцов были использованы спектры КР-спектроскопии криолита и эльпасолита, представленные базой данных RRUFF - An integrated database of Ramanspectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals, (<http://rruff.info>). В спектрах комбинационного рассеяния образцов с $X_{\text{K}^{\text{Cry}}}$ от 0.17 до 0.38 присутствуют линии рассеяния, относящиеся к спектрам криолита и эльпасолита одновременно, что характерно для переходной структуры. Спектры образцов с $X_{\text{K}^{\text{Cry}}}$ от 0.56 и более демонстрируют линии рассеяния, присущие только эльпасолиту. Полученные результаты КР-спектроскопии не противоречат данным рентгеновского изучения. На настоящем этапе исследований существование двух составов в ряду K-Na-криолитов авторы рассматривают как результат распада твердого раствора минерала при закалке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-008)

Литература

Александров К.С., Безносиков Б.В. 2004. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. 2005. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. - М.: ГЕОС. 187с.

Пеков И.В. и др. 2007. Эльпасолит из ультраагпаитового пегматита в Хибинском массиве (Кольский полуостров). О симметрии эльпасолита. *Записки Российского минералогического общества*. Т.307. №6. С. 76-84.

Burnham C.W. 1991. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBMPC/XT/AT and compatibles. Harvard University. Cambridge MA 02138 (program description, 24p.)

King, G. et al., 2011. The High-Temperature Polymorphs of K_3AlF_6 . *Inorganic Chemistry*. V. 50. No16. Pp. 7792-7801.

УДК 549.08

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ГЕРМАНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦА И ЕГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Кошлякова А.Н.¹, Балицкий В.С.², Балицкий Д.В.¹, Балицкая Л.В.², Вяткин С.В.¹, Кошуг Д.Г.¹, Сеткова Т.В.²¹МГУ, Москва; ²ИЭМ РАН, Черноголовка (a.koshliakova@gmail.com)

FEACHERS OF GROWING GERMANIUM-RICH QUARTZ AND ITS SPECTROSCOPY STUDY.

Koshliakova A.N.¹, Balitsky V.S.², Balitsky D.V.¹, Balitskaya L.V.², Vyatkin S.V.¹, Koshchug D.G.¹, Setkova T.V.²¹MSU, Moscow; ²IEM RAS, Chernogolovka (a.koshliakova@gmail.com)

Abstract. α -quartz-type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ single crystals ($x < 0.14$) were grown under hydrothermal conditions in NH_4F solutions and investigated by IR, Raman and ESR spectroscopy. The distribution of Ge in the crystals was studied by electron microprobe analysis. Vibrational modes of IR and Raman spectra of Ge-rich quartz were described as a function of composition. ESR study have revealed a new center in crystal structure of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ crystals.

Keywords: Ge-rich quartz, hydrothermal crystal growth, piezoelectric materials, IR, raman, ESR spectroscopy

Ранее было показано, что Ge-содержащий кварц обладает более высокими значениями пьезоэлектрических констант и более высокой температурой $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода по сравнению с обычным кварцем и другими минералами с кварцеподобной структурой (Balitsky et al., 2005).

Кристаллы Ge-содержащего кварца были выращены гидротермальным методом температурного перепада на монокристалльные затравки различных кристаллографических ориентаций при температурах 280-700°C и давлениях до 150 МПа во фторидных (3-8 мас.% NH_4F) и щелочных растворах (2-8 мас.% Na_2CO_3).

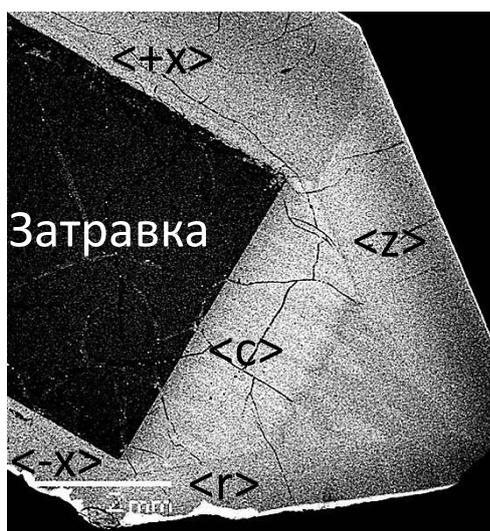


Рис. 1. Характер распределения Ge в кварце, выращенном в высокотемпературном растворе. Изображение в отраженных электронах.

Микрозондовые анализы показали, что кристаллы содержат до 19.6 мас.% GeO_2 , причем с повышением температуры содержание Ge в них существенно возрастает

и становится более контрастным. Самые высокие содержания GeO_2 отмечаются в секторах $\langle c \rangle$, $\langle \Gamma \rangle$, $\langle z \rangle$; затем следуют сектора $\langle s \rangle$, $\langle +x \rangle$ и $\langle -x \rangle$, а самые низкие содержания фиксируются в секторе $\langle m \rangle$.

Данные молекулярной спектроскопии подтверждают изоморфное вхождение Ge в структуру α -кварца. ИК спектры Ge-содержащего отличаются от чистого α - SiO_2 появлением двух новых полос поглощения в области валентных антисимметричных колебаний вблизи 930 и 1010 cm^{-1} , а также одной полосы в области валентных симметричных колебаний вблизи 670 cm^{-1} . Интенсивность этих полос коррелирует с содержанием GeO_2 , при этом частота колебаний не изменяется. Из этого следует, что эти полосы связаны с возникновением колебаний Si-O-Ge.

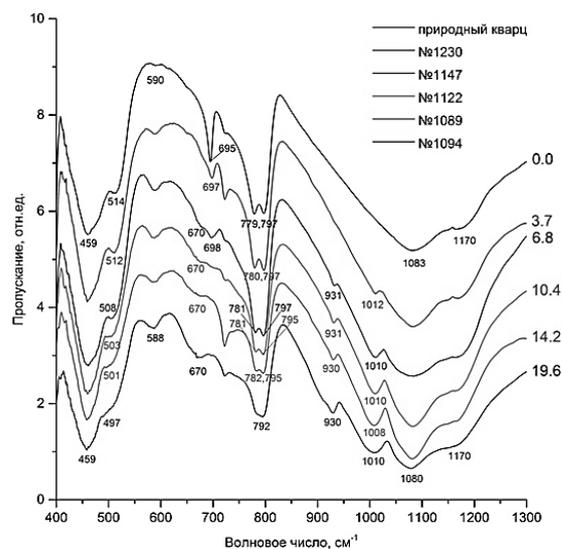


Рис. 2. ИК спектры основной области Ge-содержащего кварца. Справа рядом с кривыми спектров указано содержание GeO_2 для каждого образца (в мас. %).

Помимо новых полос поглощения в Ge-содержащем кварце происходит уширение полос характерного для обычного кварца дублета 779, 797 см^{-1} , а также постепенно смещение в область более низких волновых чисел полосы вблизи 514 см^{-1} , связанной с влиянием тяжелых атомов Ge на Si-O-Si колебания.

В области комбинационных колебаний с ростом содержания GeO_2 наблюдаются следующие изменения в спектрах:

- полоса 2137 см^{-1} смещается в сторону более низких волновых чисел, достигая значения 2125 см^{-1} при 14.2 вес.% GeO_2 ;
- полоса 2240 см^{-1} также смещается в сторону более низких волновых чисел (на $\approx 8 \text{см}^{-1}$);
- при содержании более 10 вес.% исчезает полоса 2329 см^{-1} ;
- появляется новая полоса поглощения 2349 см^{-1} (при более 3 вес.%),

Уменьшается интенсивность трех полос – 2502, 2599, 2681 см^{-1} и практически пропадают при содержании 14.2 мас.%, при этом полосы вблизи 2502 см^{-1} и 2681 см^{-1} смещаются на $\approx 15 \text{см}^{-1}$ в сторону более низких волновых чисел.

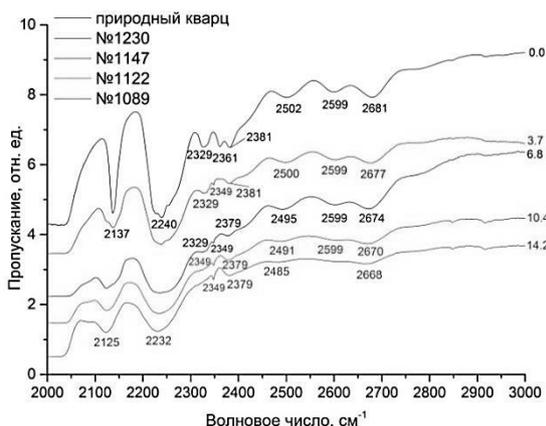


Рис. 3. ИК спектры области комбинационных колебаний Ge-кварца, справа (содержание GeO_2 в мас%)

В рамановских спектрах были обнаружены следующие закономерности:

- При повышении содержания Ge полоса вблизи 263 см^{-1} постепенно перекрывается более интенсивной полосой 206 см^{-1} .
- Полоса вблизи 355 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям Si-O-Si в обычном кварце, с повышением содержания Ge сдвигается на $\approx 15 \text{см}^{-1}$ в сторону меньших волновых чисел
- Полосы в области более высоких волновых чисел, отвечающие валентным колебаниям Si-O-Si, обладают в спектрах КР малой интенсивностью, однако можно заметить (это отмечается и на ИК спектрах), что полоса вблизи 698 см^{-1} в Ge-содержащем кварце исчезает совсем.

Монокристалльные ЭПР съемки показали наличие в Ge-содержащем кварце как минимум двух независимых парамагнитных центров – более интенсивного, с суперсверхтонким расщеплением (справа на Рис.4) и менее интенсивного (слева на Рис. 4).

По результатам съемок с использованием эталонных образцов были рассчитаны g-факторы и константы суперсверхтонкого взаимодействия для более интенсивного центра (таблица 1).

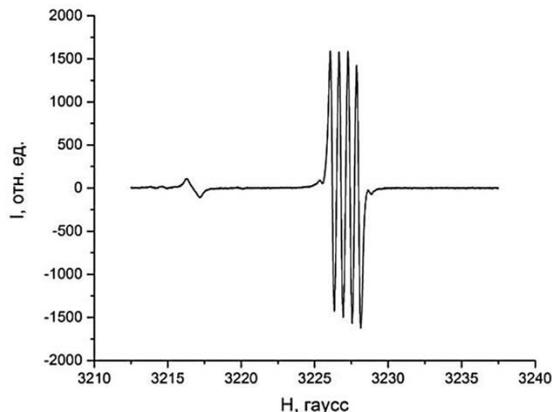


Рис. 4. ЭПР спектр монокристалльного образца №1166 ($\text{H}^\circ \sim 15^\circ$)

Таблица 1. g-факторы и константы ССТВ для исследуемого центра

	Главное значение тензора	Главное значение тензора в СТС, $\text{см}^{-1} \times 10^{-4}$
g1	1.9920 ± 0.0001	0.575 ± 0.005
g2	1.9935 ± 0.0001	0.567 ± 0.005
g3	2.0013 ± 0.001	0.51 ± 0.005

Таким образом, для кристаллов системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ характерно возникновение трех новых полос поглощения и смещение некоторых полос в ИК и КР спектрах, что связано с образованием связей Si-O-Ge и/или влиянием тяжелого атома Ge на колебания Si-O-Si. Состав парамагнитных структурных дефектов природного и Ge-кварца значительно различается. Обнаружен новый центр, для которого измерены параметры. Также, установлены особенности вхождения и распределение германия в монокристаллах кварца, выращенных в гидротермальных условиях в широком интервале температур и давлений.

Работа поддержана РФФИ и Правительством МО (грант №14-42-03654).

Литература

Balitsky V. S. et al. Growth and characterization of $\text{SixGe}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution single crystals with quartz structure //Journal of Crystal Growth. – 2005. – Т. 275. – №. 1. – С.807-811.

УДК 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОРИЛЬСКИХ Cu-Ni РУД ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S.Кравченко Т.А.¹, Ненашева С.Н.²¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; ²Минералогический музей РАН, Москва (takravch@mai.ru, nenashevasn@mail.ru)**ASPECTS OF NORILSK Cu-Ni ORE CRYSTALLIZATION ACCORDING TO EXPERIMENTAL STUDY DATA OF Cu-Fe-S SYSTEM.**Kravchenko T.A.¹, Nenasheva S.N.²¹GM SB RAS, Novosibirsk, ²Mineral Museum RAS, Moscow (takravch@mai.ru, nenashevasn@mail.ru)

Abstract. Composition of the Cu-Fe-S melts crystallization products synthesized at normal pressure and at 5 GPa has been studied. The study has shown that in contrast to crystallization of the Cu-Fe-S melt resulting in crystallization of mooihokite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ and haycockite $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, by crystallization of the Cu-Ni-Fe-S melt the pantlandite $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ is crystallized. Conclusion about simultaneous crystallization of essential ore-forming minerals of Norilsk Cu-Ni ore deposits (chalcopyrite CuFeS_2 , pantlandite, cubanite CuFe_2S_3 and pyrrhotite Fe_{1-x}S) directly from Cu-Ni-Fe-S melt at high-pressure has been made.

Keywords: Cu-Fe-S system, the melt crystallization, Norilsk Cu-Ni ore

Фазовые соотношения основных рудообразующих минералов Норильских Cu-Ni месторождений: халькопирита CuFeS_2 , пентландита $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$, кубанита CuFe_2S_3 и пирротина Fe_{1-x}S свидетельствуют об их одновременном образовании. Это не находит объяснения, исходя из данных литературы о кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплавов соответствующего состава.

Вместе с пентландитом $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ и за исключением хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, состав продуктов кристаллизации расплавов в центральной части системы Cu-Fe-S, охлажденных от 1100°C до комнатной температуры (Рис. 1) соответствует составам норильских Cu-Ni руд. Как видно на рисунке, равновесие халькопирит + кубанит + пирротин не согласуется с равновесиями кубанита с продуктами кристаллизации халькопиритового твердого раствора, а в случае кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава — с пентландитом, который по составу является никелистым аналогом моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$.

До настоящего времени считается (Yund, Kullerud, 1966), что ассоциация халькопирит + кубанит + пирротин образуется после кристаллизации халькопиритового твердого раствора, который по данным разных исследователей входит в состав центральной части системы Cu-Fe-S при 1100 – 300 °C и нормальном давлении. В образцах, синтезированных при нормальном давлении, кристаллизуется изокубанит CuFe_2S_3 (кубический fcc, в отличие от ромбического кубанита CuFe_2S_3), который, как и халькопирит, отличается переменным содержанием металлов. В норильских рудах составы кубанита и халькопирита близки соответствующим теоретическим составам ($\text{Cu}/\text{Fe} = 0.5$ и $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$, соответственно), а состав пентландита характеризуется

значениями Ni/Fe (1.34 – 0.59), близкими значениям Cu/Fe продуктов кристаллизации

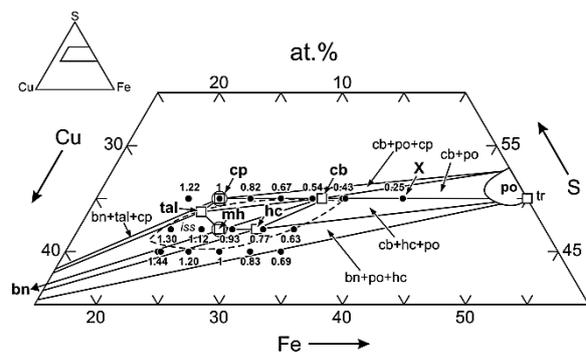


Рис. 1. Фазовые соотношения продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, охлажденных от 1100 °C до комнатной температуры (сплошные линии, Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012) и область халькопиритового (промежуточного) раствора $(\text{Cu},\text{Fe})\text{S}$ при 600 °C (iss, штриховые линии, Cabri, 1973). • — Исходные составы образцов, синтезированных при нормальном давлении: 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.22 - 0.25$, 47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.30 - 0.63$; 45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.44 - 0.69$. ○ — Исходные составы образцов: 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$ и 47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$, синтезированных при давлении 5 GPa. □ — стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 (cp), пиррита FeS_2 (py), троилита FeS , талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal), кубанита CuFe_2S_3 (cb), моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (mh), и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (hc). po — пирротин Fe_{1-x}S , bn — борнит Cu_5FeS_4 , x — новая фаза Fe_4CuS_5 , синтезированная при 5 GPa.

халькопиритового твердого раствора: талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (1.16 – 1.09), изокубанита CuFe_2S_3 (0.61 – 0.39), моихукита (1.04 – 0.93) и хейкокита (0.90 – 0.68), включая халькопирит (1.03 – 0.67). При этом значения $\text{Cu},\text{Ni}/\text{Fe} = 1.03$ и 0.83 новых фаз $(\text{Cu},\text{Ni})\text{FeS}_2$, обнаруженных нами в

норильских рудах и условно названных никелистым халькопиритом, близки значениям Cu/Fe границ области гомогенности халькопирита с талнахитом и изокубанитом. Это свидетельствует о том, что, в отличие от Cu-Fe-S расплава, при кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава вместо моихукита и хейкокита кристаллизуется пентландит одновременно с халькопиритом, кубанитом и пирротинном. Полученные результаты согласуются с данными о кристаллизации пентландита непосредственно из Ni-Fe-S расплава. (Sugakietall, 1998; Drebushaketall, 1998).

Возможность одновременной кристаллизации основных рудообразующих минералов норильских Cu-Ni руд из Cu-Ni-Fe-S расплава подтверждается экспериментальными данными о составе изученной части системы Cu-Fe-S при 1100 °С и 5 GPa (Кравченко, Ненашева, 2015). В образцах с исходным составом 50 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1 нет халькопиритового твердого раствора. В отличие от халькопирита с изокубанитом и моихукита с борнитом при нормальном давлении, при 5GPa были синтезированы новая фаза Fe_4CuS_5 (X, Cu/Fe = 0.25, рис.) и борнит Cu_5FeS_4 . При этом состав хейкокита $Cu_4Fe_5S_8$ соответствует линии равновесия борнит – новая фаза, и это объясняет отсутствие хейкокита в Норильском рудном поле. Полученные результаты согласуются с данными о кубаните, как о минерале высокого давления (Ненашева, Кравченко, 2014) и данными литературы о составе рассчитанных исходных расплавов для ассоциаций Cu-Ni-Fe сульфидов, соответствующих составам норильских Cu-Ni руд, из включений в алмазе, оливине и гранате из кимберлитовых трубок: Удачная, Мир, имени XXIII съезда КПСС и Сытыканская (Ефимова и др., 1981; Гаранин и др., 1988). Составы исходных расплавов с Ni,Cu/Fe = 0.30 – 0.22 соответствуют составам Ni-содержащих аналогов фазы X — $Fe_4(Ni,Cu)S_5$, а с Ni,Cu/Fe = 0.36 – 0.62 и 0.72 – 1.03 — области кристаллизации нестехиометрических изокубанита и халькопирита (Cu/Fe = 1.03 –

0.67 и 0.39 – 0.61, рис.), кристаллизующихся при нормальном давлении. Полученные результаты позволяют сделать вывод об одновременной кристаллизации основных рудообразующих минералов Норильских Cu-Ni месторождений: халькопирита кубанита, пирротина и пентландита непосредственно из Cu-Ni-Fe-S расплава при повышенном давлении.

Литература

- Гаранин и др., 1988. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов – Издательство МГУ. Часть 1. 47 с. Часть 2. 175 с.
- Ефимова и др., 1983. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса – Записки ВМО. Вып. 3. С. 300 – 310.
- Кравченко Т.А., 2011. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора – Новые данные о минералах. Вып. 46. С. 86 – 92.
- Кравченко и др., 2012. Новые данные о составе фаз в центральной части системы Cu-Fe-S – Новые данные о минералах. Вып. 47. С. 85 – 91
- Кравченко Т.А., Ненашева С.Н. 2015. Экспериментальное исследование центральной части системы Cu-Fe-S при 1100°С и 50 кбар. – Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ). М: ГЕОХИ РАН. Т. 1. С. 199-203.
- Ненашева С.Н., Кравченко Т.А. 2014, 2015. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения $CuFe_2S_3$ – ЗВМО. № 5. С. 84 – 97, *Geology of Ore Deposits*. V. 57. No 7. P. 626 – 633.
- Cabri L.J., 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System. – *Econ. Geol.* Vol. 68. N.4 P. 443 – 454.
- Drebushak et al., 1998. Synthesis of pure pentlandite in bulk. – *Journal of Crystal Growth*. 193. 728 – 731.
- Sugaki A., Kitakaze A. 1998. – *Am. Mineral.* 83. 133.
- Yund R. A., Kullerud G. 1966. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. – *Jour. Petrology*. V. 7. P. 454 – 488.

УДК 621.039.73

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ БЛИЗКОЙ К СТЕКЛОМАТРИЦАМ ДЛЯ РАО.Мартынов К.В.¹, Ширяев А.А.¹, Стефановский С.В.¹, Некрасов А.Н.², Котельников А.Р.²
¹ИФХЭ РАН, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (mark0s@mail.ru)CRYSTALLIZATION OF $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ MELTS IN THE FIELD OF COMPOSITIONS CLOSED TO HLW GLASS MATRIXES.Martynov K.V.¹, Shiryaev A.A.¹, Stefanovsky S.V.¹, Nekrasov A.N.², Kotelnikov A.R.²
¹IPCE RAS, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (mark0s@mail.ru)

Abstract. The $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ melts are made in corundum crucibles at a temperature of 1100°C and under atmospheric pressure from previously prepared glasses. During their cooling with a moderate speed (100°C/hour) formation of various crystal phases as well as change of liquidus compositions is shown. The new topology of the melting diagram of three-component system is offered and the localization of some equilibria in the field close to composition of the glass used for HLW immobilization is defined.

Keywords: melting diagram, liquidus composition, melt crystallization, HLW phosphate glass matrix

Стекломатрицы Na-Al-P состава, которые получают при охлаждении соответствующих расплавов, используют для промышленной иммобилизации РАО высокой удельной активности [Вашман А.А. и др., 1997]. От режима охлаждения зависит фазовый состав получаемого материала и его полезные свойства [Мартынов К.В. и др., 2015]. Для понимания процессов кристаллизации расплава и изменения его ликвидусного состава, необходимо иметь представление о диаграмме плавкости соответствующей системы. Для тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ таких данных крайне мало [Гусаров В.В. и др., 2002]. Изучение фазовых превращений в области составов, близкой к стекломатрицам для РАО было целью настоящей работы.

Экспериментальные исследования проводили в два этапа. На первом этапе шихты, составленные из твердых реагентов NaPO_3 , NaNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Рис. 1), плавил в корундовых тиглях при температуре 1200°C и атмосферном давлении, после чего расплавы сливали в графитовые изложницы. В результате быстрой закалки расплавов были получены стекла, составы которых показаны на Рис. 2. Элементные составы стекол, определенные методом РСМА с ЭДС, различным образом смещались относительно составов шихты, что схематично показано стрелками на Рис. 1. Из расплавов шихт, имевших составы, лежащие в поле I получились прозрачные стекла практически того же состава (Рис. 2-в). Из расплавов шихт поля III получились непрозрачные стекла, обогатившиеся Al_2O_3 , без видимых в СЭМ кристаллических фаз (Рис. 2-г). При этом наблюдалась сильная коррозия тиглей из-за растворения корунда в расплавах. Из расплавов шихт поля II образовались стекла с кристаллами AlPO_4 , имеющими по результатам рентгенофазового анализа структуру кристобалита. Кристаллы

P -кристобалита, благодаря гравитационной дифференциации, накапливались в донной части тиглей. Составы расплавов и образовавшихся из них стекол смещались в область обедненную AlPO_4 (Рис. 2-д).

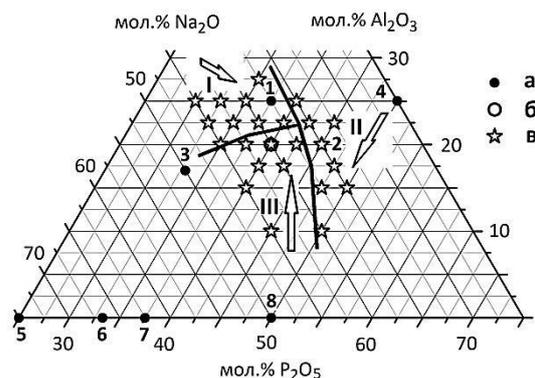


Рис. 1. Составы шихт для приготовления стекол: а – кристаллические фазы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (1 – $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, 2 – $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$, 4 – NaAlP_2O_7); б – состав стекломатрицы для РАО; в – составы шихт

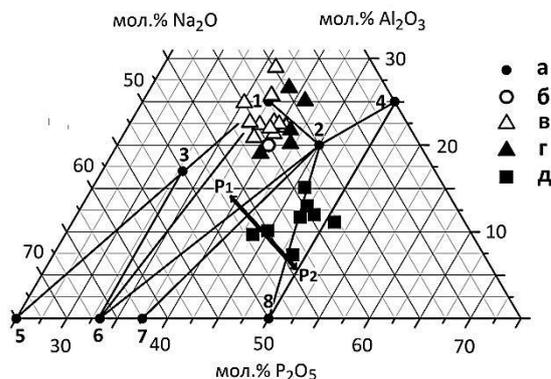


Рис. 2. Составы стекол полученных при быстрой закалке расплавов от 1200°C: а и б – см. Рис.1; в – прозрачные стекла; г – непрозрачные (белые) стекла; д – стекла с кристаллами AlPO_4 (P-кристобалит); P_1-P_2 – положение участка котектического равновесия AlPO_4+L (расплав) $=\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$

Второй этап экспериментов включал плавление приготовленных стекол при 1100°C и охлаждение расплавов со скоростью 100°C/час. Расплавы из стекол Рис. 2-в или не кристаллизовались вовсе, образуя прозрачные стекла (Рис. 3-в), или имела место слабая кристаллизация, выражавшаяся в потере прозрачности и появлении наблюдавшейся в СЭМ полосчатой структуры, но без видимых обособленных фаз (Рис. 3-г). Кристаллизация расплавов из стекол Рис. 2-г выражалась в появлении обособленных зерен $AlPO_4$. Ликвидусный состав остаточных расплавов и образовавшихся из них стекол немного смещался в сторону Na_2O (Рис. 3-д). Все эти стекла, даже в случае частичной кристаллизации $AlPO_4$ из расплавов, имели составы близкие к стекломатрицам для РАО. Объясняется это тем, что богатые Al_2O_3 расплавы имеют высокую вязкость, затрудняющую кристаллизацию, и остекловываются при достаточно высокой температуре. В результате их составы при понижении температуры далеко не доходят до котектики P_1 - P_2 .

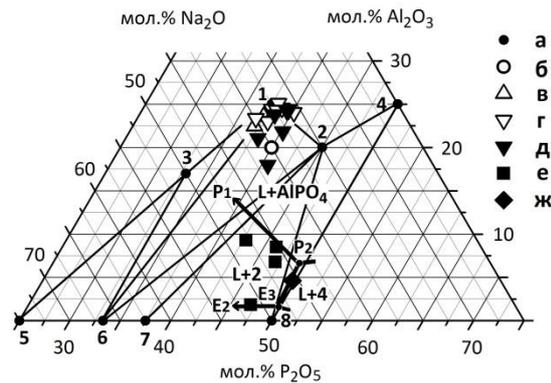


Рис. 3. Составы стекол полученных при охлаждении расплавов от 1100°C со скоростью 100°C/час: а и б – см. Рис.1; в – кристаллизации нет, стекла прозрачные; г – слабая кристаллизация, фаза не идентифицирована; д – кристаллизация $AlPO_4$; е – кристаллизация $Na_7Al_4P_9O_{32} + AlPO_4$; ж – кристаллизация $NaAlP_2O_7 + AlPO_4$

Расплавы из стекол бедных Al_2O_3 (Рис. 2-д), были гораздо менее вязкие и легко кристаллизовались с образованием сначала $AlPO_4$ (Р-кristобалита и Р-тридимита), а при достижении ликвидусным составом котектики P_1 - P_2 – тройных фосфатов: $Na_7Al_4P_9O_{32}$ и $NaAlP_2O_7$ (Рис. 4). Ликвидусные составы остаточных расплавов, продуцирующие стеклофазу, если ее вообще удавалось обнаружить в образце, лежат в полях кристаллизации этих фосфатов: L+2 вплоть до котектики E_2 - E_3 и L+4 (рис. 3-е и 3-ж).

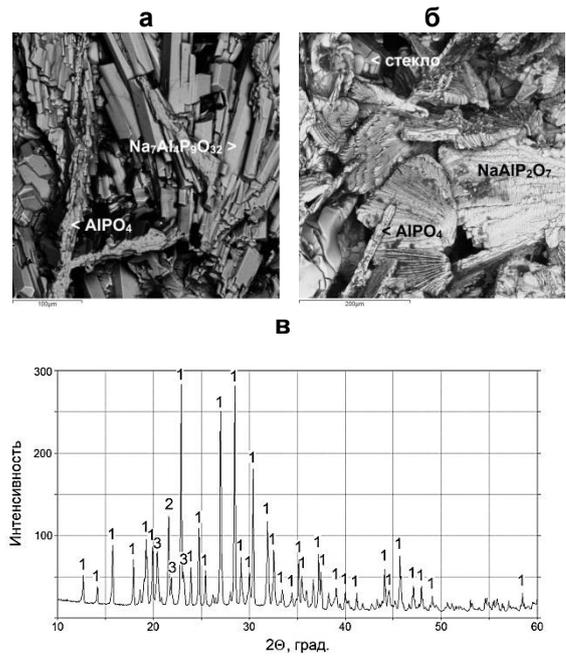


Рис. 4. Результат кристаллизации расплавов из стекол Рис. 2-д: СЭМ-изображения образцов Рис. 3-е (а) и 3-ж (б), в – дифрактограмма образца Рис. 3-е, CuK_{α} -излучение: 1 - $Na_7Al_4P_9O_{32}$, 2 - $AlPO_4$ (Р-кristобалит), 3 - $AlPO_4$ (Р-тридимит).

Подобный сценарий, наименее благоприятный при остекловывании РАО, был описан в работе [Мартынов К.В. и др., 2015]. При небольшом недостатке (<5 мол.%) Na_2O в расплаве относительно регламентного состава (поле II на рис. 1) уже в печи при варке стекла может начаться кристаллизация $AlPO_4$. После розлива расплава в бидоны при его остывании кристаллизация $AlPO_4$ продолжится, а при достижении расплавом состава котектики P_1 - P_2 начнется кристаллизация тройных фосфатов. Расплав может закристаллизоваться практически полностью с превращением его остатка в стекло с очень низким (<10 мол.%) содержанием Al_2O_3 . При этом основная часть элементов РАО окажется в стекле в концентрациях значительно превышающих расчетные. Еще большую проблему представляет то, что такие стекла, бедные Al_2O_3 имеют очень высокие скорости выщелачивания.

Литература

- Вашман А.А. и др. 1997. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 172 с.
- Гусаров В.В. и др. 2002. Физика и химия стекла. Т. 28. № 5. С. 440-450.
- Мартынов К.В. и др. 2015. Труды ВЕСЭМПГ. М.: ГЕОХИ РАН. Т. 1. С. 399-404.

УДК 549.612

СИНТЕЗ Ga-СОДЕРЖАЩИХ ТУРМАЛИНА И АЛЬБИТА В БОР-ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ.

Сеткова Т.В.¹, Балицкий В.С.¹, Шаповалов Ю.Б.¹, Верещагин О.С.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²СПбГУ, Санкт-Петербург (setkova@iem.ac.ru)

SYNTHESIS OF Ga-RICH TOURMALINE AND ALBITE IN BORIC-ALKALINE HYDROTHERMAL SOLUTIONS.

Setkova T.V.¹, Balitsky V.S.¹, Shapovalov Yu.B.¹, Vereshchagin O.S.²

¹IEM RAS, Chernogolovka²SPSU, Saint Petersburg (setkova@iem.ac.ru)

Abstract. The assemblage of Ga-rich tourmaline (crystal size up to 0.2 mm) and Ga-rich albite (crystal size up to 2 mm) crystals was synthesized in boron-alkaline hydrothermal solution at temperature of 600-650°C and pressure of 100 MPa. Newly formed tourmaline and albite are characterized by unstable gallium content from 19.90 to 24.5 wt. and from 7.95% to 17.27 wt. % Ga₂O₃, respectively.

Keywords: gallium, tourmaline, albite, minerals synthesis

Турмалин ($XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$, где X – Na⁺, Ca²⁺, K⁺, вакансия; Y – Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Li⁺, Al³⁺; Z – Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺; T – Si⁴⁺, Al³⁺, B³⁺; V – OH⁻, O²⁻; W – OH⁻, O²⁻, F⁻ [Henry D.J., et al. 2011]), являющийся одним из распространенных минералов в природе, популярным драгоценным камнем и перспективным пьезоэлектриком, до сих пор не производится в искусственных условиях. Синтез кристаллов турмалина сопряжен с рядом трудностей: высокие температуры и давления, низкие скорости роста, использование высококонцентрированных химически активных растворов и др. [Setkova, et al., 2011; London, 2011]. Как известно [Souleiman, et al., 2012], полное или частичное замещение в синтетических структурных аналогах минералов алюминия и кремния галлием и германием, например, галлий гадолиниевый гранат, ортофосфат галлия, оксид германия и др., позволяет существенно понизить температуры и давления процесса синтеза, а также изменить или даже улучшить их функциональные свойства.

К наиболее ранним публикациям по получению галлиевых аналогов различных алюмосиликатных минералов относятся работы по синтезу Ga-содержащего кордиерита [Lanser, 1971], галлий-фторсодержащего амфибола [Sherriff et al., 1999], альбита и различных полевых шпатов [Goldsmith, 1950; Burns & Fleet, 1990]. Указанные работы проводились в основном для уточнения структурных характеристик данных минералов и расчета термодинамических параметров минеральных реакций. Синтез Ga-содержащего турмалина ранее не осуществлялся.

Для выяснения возможности получения Ga-содержащего турмалина нами были проведены опыты в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600-650°C и давлении 100 МПа в автоклавах, изготовленных из Cr-Ni сплава (ЭИ-437Б). В качестве шихтового материала использовали смеси, приготовленные из тонкозернистых

порошков синтетического кварца и корунда с добавкой оксида галлия, близких по стехиометрии к турмалину. Эти смеси использовали как для синтеза тонкокристаллического турмалина спонтанного зарождения, так и выращивания его монокристаллов на затравку. Затравками служили кристаллы альбита, отобранные из пегматитов Малханского месторождения (Забайкалье). Из кристаллов вырезали блоки размером 3x2x2 мм в направлении, перпендикулярном оптической оси кристаллов. Автоклавы, загруженные шихтой и затравками, заливали бор-щелочным (10-20 мас.% H₃BO₃ + 4 мас.% NaOH) раствором. Давление задавали коэффициентом заполнения автоклава и оценивали по P-V-T диаграммам для близких по составу растворов, а в случае отсутствия таковых – по табличным P-V-T данным для чистой воды [Наумов и др., 1971]. Продолжительность опытов составляла 14 дней.

В результате в бор-щелочных растворах был получен Ga-содержащий турмалин как в виде кристаллов спонтанного зарождения (рис. 1а, Ga-Tur1), так и на затравку. Толщина новообразованного слоя достигает 100 мкм, а содержание галлия составляет 24.50 мас. % Ga₂O₃. Кроме того, совместно с кристаллами Ga-содержащего турмалина (размер до 0.2 мм) образуются сростки Ga-содержащего альбита размером до 2 мм (Рис. 1б, Ga-Ab2 и Ga-Tur2). Новообразованные турмалин и альбит характеризуются содержанием галлия от 19.90 до 24.5 мас.% и от 7.95 до 17.27 мас.% соответственно (таблица 1). После опытов в шихтовом материале оксид галлия отсутствует. В связи с этим, колебания в составе может быть связано с уменьшением концентрации (активности) галлия в растворе при вхождении его в турмалин и альбит. В случае полного растворения оксида галлия в шихте источником появления его в растворе могут служить ранее образованные спонтанные кристаллы Ga-содержащих турмалина и альбита в более горячей (в условиях термоградиента)

придонной части автоклава. В синтезированных кристаллах Ga-содержащего турмалина количество натрия также варьирует (от 1.10 до 2.53 мас.%, см. таблицу 1). Согласно имеющимся данным [Henry D.J., et.al., 2011] катион натрия входит только в X-позицию в структуре турмалина, и такие турмалины могут рассматриваться как Na-доминантные или X-вакантные.

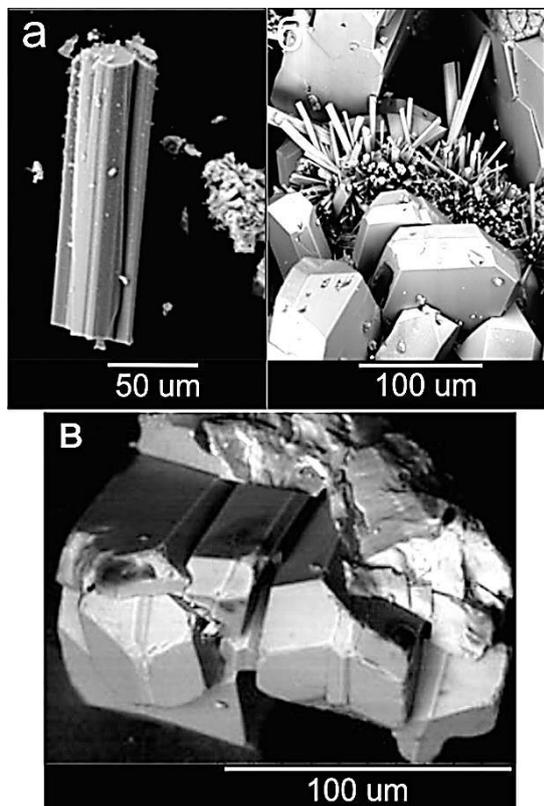


Рис.1. СЭМизображения, а – кристалл Ga-содержащего турмалина (Ga-Tur1);

б – сростки кристаллов Ga-содержащих турмалина (Ga-Tur2) и альбита (Ga-Ab2), образованные в бор-щелочных растворах, в – сростки кристаллов Ga-содержащего альбита (Ga-Ab1).

Длиннопризматический габитус кристаллов Ga-содержащего турмалина определяется в основном гранями тригональной пирамиды $\{10\bar{1}1\}$, гексагональной $\{11\bar{2}0\}$ и тригональной $\{10\bar{1}0\}$ призм (см. рис. 1а). Кристаллы Ga-содержащего альбита присутствуют в основном в виде двойников и сформированы комбинациями граней пинакоидов и маноздров (Рис. 1в, Ga-Ab1).

Для самых крупных и однородных кристаллов турмалина с наибольшим содержанием галлия были определены параметры элементарной ячейки: $a = 15.9999(4)$, $c = 7.2570(3)$ Å, $V = 1608.9(1)$ Å³, R-индекс 3.2 %. Полученные значения п.э.я. значительно выше, чем в случае синтетического оленита. [Henry D.J., et.al. 2011].

Таблица 1. Химические составы эльбаитовой заправки и Ga-содержащих минеральных фаз, образованных в гидротермальных растворах*

Минерал/Состав	Заправка эльбаит	Турмалин (Ga-Tur1)	Турмалин (Ga-Tur2)	Альбит (Ga-Ab1)	Альбит (Ga-Ab2)
SiO ₂	40.70	29.96	30.6	67.76	64.19
Al ₂ O ₃	40.88	18.30	18.27	14.90	9.36
Ga ₂ O ₃	0.00	24.50	19.90	7.95	17.27
FeO	0.08	10.53	7.57	0.10	0.33
NiO	0.00	1.69	6.41	0.10	0.08
Na ₂ O	1.53	2.53	1.10	9.02	8.90
CaO	1.32	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	84.91	87.51	84.85	99.82	100.14
ΣB ₂ O ₃ , Li ₂ O, H ₂ O	15.09	12.49	15.15	-	-

*Примечание: а) погрешность анализов составляет: ~ 0.5 мас. %; б) железо и никель специально в автоклав не вводились, их повышенное содержание в турмалинах связано с незначительной коррозией металлической рамки и стенок автоклава в гидротермальных растворах.

Таким образом, впервые экспериментально показана возможность синтеза Ga-содержащего турмалина как в виде кристаллов спонтанного зарождения, так и в виде нароста на заправку. Максимальное содержание галлия в полученных кристаллах достигает ~ 24.5 мас. % (Ga₂O₃). В бор-щелочных растворах совместно с турмалином кристаллизуется Ga-содержащий альбит.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-35-50187 мол_нр.

Литература

- Burns P.C., Fleet M.E. 1990. Phys. Chem. Minerals. V. 17. P. 108-116.
- Goldsmith J.R. 1950. The Journal of Geology. V. 58. No. 5. P. 518-536.
- Henry D.J. et.al., 2011. Amer. Mineral. V. 96. P.895–913.
- Lanser K., 1971. Amer. Miner. V. 56. P. 1689-1698.
- London D., 2011. Canad. Mineral. V. 49. P. 117–136.
- Setkova T. et.al., 2011. J. Crystal Growth. V.318. P. 904–907.
- Sherriff B.L. et.al., 1999. Amer. Miner. V.84. P. 1033-1040.
- Souleiman M. et.al., 2012. Inorg. Chem. V. 51 (21). P. 11811–11819.
- Наумов Г.Б. и др. Справочник термодинамических величин (для геологов): Атомиздат, 1971. 240 с.

УДК 549.07+541.014+549.322.1

ТИПЫ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ПЕНТЛАНДИТОВ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-Ni-S.

Синякова Е.Ф.¹, Косяков В.И.²¹ИГМ СО РАН, ²ИНХ СО РАН, Новосибирск (efsin@igm.nsc.ru, kosyakov@niic.nsc.ru)

TYPES OF PLATINUM-BEARING PENTLANDITE IN THE Cu-Fe-Ni-S SYSTEM.

Sinyakova E.F.¹, Kosyakov V.I.²¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²A.V. Nicolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk (kosyakov@niic.nsc.ru, efsin@igm.nsc.ru)

Abstract. An experimental simulation of the pentlandite formation during one-dimensional crystallization of the Cu-Fe-Ni-S-(Pd, Rh, Ir, Ru) melts was performed. The crystallized samples consisted of pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, haycockite, mooihoekite, bornite and unknown phase $\Sigma(\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cu})/\text{S} = 11/9$. Four types of pentlandite with different cationic ratio were discovered. The position of these types in a concentration tetrahedron Cu-Fe-Ni-S system was located. It was shown that Pd, Rh, Ir and Ru formed solid solutions with pentlandite. These PGE are not indicators of types of pentlandite, but may point at possible mechanisms of their formation.

Keywords: Cu-Fe-Ni-S system, PGE, pentlandite, one-dimensional solidification

Пентландит $(\text{Fe}_z\text{Ni}_u\text{Cu}_{1-z-u})_{9+\delta}\text{S}_8$ – (*pn*) широко распространенный Ni-содержащий минерал зональных массивных руд магматогенных платино-медно-никелевых месторождений. Он является одним из основных концентраторов элементов платиновой группы (ЭПГ). Было показано, что в системе Fe-Ni-S он образуется при температурах ниже 615°C в результате твердофазной реакции [Kullerud et al., 1969; Федорова, Синякова, 1993]. Эта фаза присутствует и в системе Cu-Fe-Ni-S [Craig, Kullerud, 1969; Перегудова и др. 1995]. В работе [Синякова, Косяков, 2007] показано, что в этой системе из расплава может кристаллизоваться пентландит-борнитовая эвтектика. Из наших и литературных данных можно сделать вывод о существовании нескольких форм *pn*, по-разному аккумулирующих ЭПГ.

Для выяснения областей существования разновидностей пентландита в системе Cu-Fe-Ni-S и механизма их образования проведены дополнительные исследования фазовых соотношений в этой системе методом квазиравновесной направленной кристаллизации. Метод позволяет непрерывно сканировать составы кристаллических фаз или фазовых ассоциаций, выделяющихся из расплава, вдоль пути кристаллизации. Такое свойство процесса позволяет определять возможность кристаллизации *pn* из расплава, либо в результате твердофазных реакций при понижении температуры.

Направленную кристаллизацию исходных образцов состава (мол.%): Cu 11.8, Fe 23.3, Ni 17.5, S 47.0, Pt, Pd, Rh по 0.2 (образец I), Cu 16.8, Fe 18.7, Ni 19.3, S 44.2, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir по 0.2 (образец II), Cu 24.03, Fe 22.25, Ni 4.34, S 47.08, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir по 0.2 (образец III) проводили вертикальным методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным

расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Полученные цилиндрические слитки диаметром ~ 7 мм и длиной от 70 до 90 мм разрезали на пластинки толщиной ~4 мм. Их взвешивали для определения доли закристиализовавшегося расплава (*g*), а затем использовали для приготовления аншлифов и их изучения методами микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа.

Экспериментальные результаты

Образец I состоит из трех зон. В зоне I кристаллизуется *mss* – моносльфидный твердый раствор состава $\text{Fe}_{29.7}\text{Ni}_{17.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Rh}_{0.2}\text{S}_{50.9}$. При охлаждении он частично разлагается с образованием включений $< 1 \mu\text{m}$, вероятно, *pn*. В зоне II кристаллизуется твердый раствор со средним составом $\text{Fe}_{18.0}\text{Ni}_{12.8}\text{Cu}_{25.7}\text{Pd}_{0.1}\text{S}_{43.4}$. При охлаждении он разлагается с образованием *bnss* – борнитового твердого раствора $\text{Fe}_{12.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{46.5}\text{S}_{40.6}$, *hc* – хейкокита $\text{Fe}_{26.9}\text{Ni}_{2.0}\text{Cu}_{23.6}\text{S}_{47.5}$ и *pn* – пентландита $\text{Fe}_{22.2}\text{Ni}_{29.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Pd}_{0.3}\text{S}_{46.5}$. В зоне III из расплава, богатого Cu и Ni, кристаллизуется эвтектика из *pn* $\text{Fe}_{17.1}\text{Ni}_{34.3}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_{46.1}\text{Pd}_{0.9}$ и *bnss* $\text{Fe}_{10.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{49.4}\text{S}_{39.7}$.

Образец II состоит из трех зон. В зоне I кристаллизуется эвтектика *mss* и *iss* составов $\text{Fe}_{12.5-20.0}\text{Ni}_{33.0-23.5}\text{Cu}_{1.5-3.5}\text{Rh}_{1.7-2.2}\text{Pd}_{0.2}\text{S}_{49.5-50.5}$ и $\text{Fe}_{26.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{23.5}\text{S}_{50.0}$, соответственно. В охлажденном образце на границах *mss/iss* присутствуют включения пентландита $\text{Fe}_{19.5}\text{Ni}_{29.8}\text{Cu}_{2.8}\text{Pd}_{0.4}\text{Rh}_{0.6}\text{S}_{46.9}$. Микроструктура зоны II состоит из округлых включений до 40 мкм пентландитового твердого раствора *pnss* $\text{Fe}_{10.5-11.0}\text{Ni}_{38.5}\text{Cu}_{1.1}\text{Ir}_{0.1}\text{Pd}_{0.2}\text{Rh}_{1.3-2.2}\text{S}_{47.7-48.4}$ в матрице *iss* $\text{Fe}_{26.5-24.2}\text{Ni}_{0.5-1.5}\text{Cu}_{23.5-27.1}\text{S}_{47.6-48}$ (Рис. 1). Это свидетельствует об образовании *pnss* из расплава. Наблюдаемая микроструктура является, скорее всего, стержневой или глобулярной эвтектикой. При

охлаждении *pnss* распался на *pn* состава $Fe_{13.2}Ni_{37.3}Cu_{0.9}Ir_{0.2}Rh_{1.3}S_{47.1}$ и *Ni-mss* $Fe_{9.0}Ni_{40.1}Cu_{0.5}Rh_{1.4}S_{49.0}$. Между *pnss* и *iss* присутствует кайма из *pn* и *bnss* составов $Fe_{21.2}Ni_{27.9}Cu_{3.5}Pd_{0.8}S_{46.6}$ и $Fe_{13.0}Ni_{0.4}Cu_{45.3}S_{41.3}$. Первичный *iss* разложился на срастания халькопирита $Fe_{25.0}Ni_{1.0}Cu_{25.0}S_{49.0}$ с другими Fe-Cu-сульфидными фазами.

Образец III состоит из шести зон. Каждая зона представляет собой сложную смесь продуктов распада первичных фаз, образующихся при охлаждении закристаллизованного слитка до комнатной температуры. Первичные фазы были идентифицированы по результатам микроскопического и химического анализа. Во всех зонах присутствует пентландит. Вопрос о составе пентландита и его механизме образования решали на основе исследования микроструктуры и химического анализа образцов из разных зон слитка.

На Рис. 1 показано сечение Me_9S_8 концентрационного тетраэдра Cu-Fe-Ni-S. Точками показано соотношение катионов в фазах пентландита, присутствующих в разных образцах. Результаты дополнены неопубликованными данными авторов и данными из работы [Перегаедова и др. 1995]. Экспериментальные точки группируются в четырех областях. Можно предположить, что они соответствуют четырем типам пентландита.

Тип I – пентландит, обогащенный Fe и Cu. Присутствует в виде округлых зерен размером от 200 μm до 1 mm (образец III). Тип II – железистый пентландит с малым содержанием меди. Присутствует в виде микронных ламелей в Fe-*mss*, Fe-*iss*, образует каймы вокруг Fe-*mss* и микроструктуры борнитом или с борнитом и хейкоцитом. Тип III – умеренно никелистый, бедный Cu наиболее распространенный тип пентландита. Присутствует в виде микровключений в Ni-*mss* и Ni-*iss*, в срастаниях с *hc* и *bnss*, в каймах вокруг Ni-*mss*, в эвтектике с *bnss* (образцы II, III). Тип IV – максимально богатый Ni пентландит. Присутствует в стержневой эвтектике с *iss* (образец II) и в зернистых срастаниях с богатым медью *bnss*.

Пентландиты, III и IV присутствуют в виде фрагментов эвтектических композиций с *bnss* и *iss*, т.е. могут находиться в равновесии с четверным расплавом. Такие первичные фазы пентландита хорошо растворяют примеси Pd, Rh, Ru, Ir, но содержание Pt в них ниже предела обнаружения. Пентландит II присутствует в виде структур распада. Пентландиты III и IV могут образовываться как из расплава, так и в результате твердофазных реакций.

Поведение ЭПГ в пентландитах, образующихся в результате твердофазных реакций, зависит от их предыстории: встречаются фазы пентландита, содержащие одну примесь (Rh или Pd), две примеси (Ir+Rh, Pd+Rh), три примеси (Ru+Ir+Rh) либо четыре примеси одновременно (Ru+Ir+Rh+Pd). Таким образом, примеси ЭПГ не являются индикаторами типов пентландита, но могут указывать на возможные механизмы их образования.

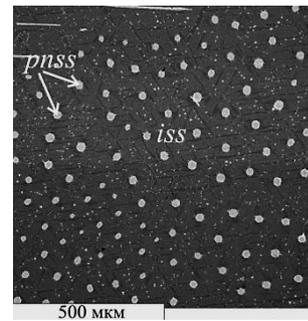


Рис. 1. Микроструктура зоны II в образце II. Округлые включения *pnss* в матрице *iss*.

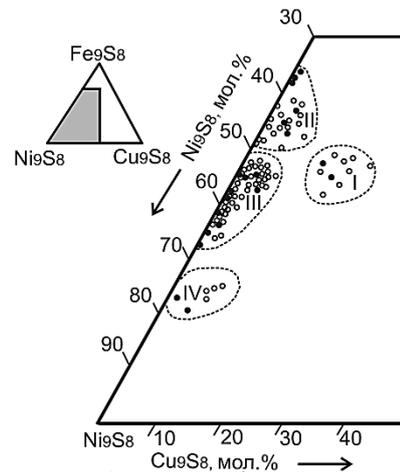


Рис. 2. Четыре области составов пентландита в сечении Me_9S_8 системы Cu-Fe-Ni-S. Наши данные – открытые кружки, данные [Перегаедова и др., 1995] – закрытые кружки.

Работа частично поддержана грантом фундаментальных исследований ОНЗ №2.

Литература

- Перегаедова А.В. и др. 1995. Геол. и геофиз., т. 36. с. 91-98.
- Синякова Е.Ф., Косяков В.И. 2007. Вестник Отделения наук о Земле РАН. №1(25).
- Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. 1993. Геол. и геофиз. т. 34. № 2. с. 84-92
- Craig J.R., Kullerud G. 1969. Econ. Geol. Monograph / Ed. Wilson H.D.B. v. 4. p. 344-358.
- Kullerud G. et al., 1969. Econ. Geol. Monograph. v. 4. p. 323-343./

УДК 550.4.08

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ СЕРЕБРА В Ag-Au СПЛАВАХ.

Корепанов Я.И., Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г.

ИЭМ РАН, Черногоровка (yakoff@iem.ac.ru, kolya@iem.ac.ru, euo@iem.ac.ru)

METHOD AND TECHNIQUES OF DETERMINATION ACTIVITY OF SILVER IN Ag-Au ALLOYS.

Korepanov Ya.I., Zhdanov N.N., Osadchii E.G.

IEM RAS, Chernogolovka (yakoff@iem.ac.ru, kolya@iem.ac.ru, euo@iem.ac.ru)

Abstract. An electrochemical cell has been developed for determining the activity of silver in alloy depending on its concentration in temperature range 253.15 K - 423.15 K and atmospheric pressure. A salt solution of glycerin is used as an electrolyte. Measurements can be simultaneously performed on 12 different samples in the cell under identical conditions for all compositions of the solid solution studied. This is ensured by using a titan electrode being displaced from sample to sample. In this case, the comparison electrode is common and immobile, thus substantially increasing the accuracy and reliability of experimental results, since this allows one to perform repeated measurements of the EMF at a constant temperature on any sample. We discuss obtained results activity of Ag and thermodynamic properties of Ag-Au alloy in temperature range 253.15 K - 423.15 K.

Ключевые слова: гальваническая ячейка, электрохимия, термодинамика сплавов, серебро, золото

Жидкие электролиты на основе глицерина широко используются для определения термодинамических свойств кристаллических веществ методом гальванической ячейки (метод электродвижущих сил, или ЭДС метод) [Воронин М.В. 2011]. Безводный глицерин товарной марки «динамитный» растворяет соли различных металлов (AgCl, CuCl, NiCl₂ и другие) что позволяет использовать его в качестве универсального электролита с катионной проводимостью для ионов многих металлов [Бабанлы М.В., 1992]. Для увеличения ионной силы используется насыщенный по KCl раствор с небольшой добавкой хлорида элемента, исследуемого в ходе эксперимента.

Электрохимическая ячейка (Рис. 1) предназначена для определения активности компонента твердого раствора (сплава) последовательно в 12 образцах (1) при температуре до 130 °С и атмосферном давлении. Возможность произведения измерений практически одновременно при относительно малом времени измерения на одном образце и в идентичных условиях является одним из главных преимуществ ячейки.

Образцы размещаются на съемном диске (9) вырезанном из фторопластового листа толщиной. Для фиксации образцов используется сепаратор (10) из такого же фторопластового листа. Между диском и сепаратором прокладывается необходимое количество слоев марли (11), что предотвращает разбрызгивание электролита при его перемешивании якорем магнитной мешалки. Сборка для фиксации образцов (9, 10, 11) прижимается плотно подогнанным фторопластовым кольцом (12), чтобы

избежать всплывания сепаратора и обеспечить четкое регулирование уровня глицерина. Данная мера необходима для исключения тройного контакта образца, инертного электрода и глицерина, что может существенно исказить получаемые результаты из-за образования неправильно разомкнутой цепи.

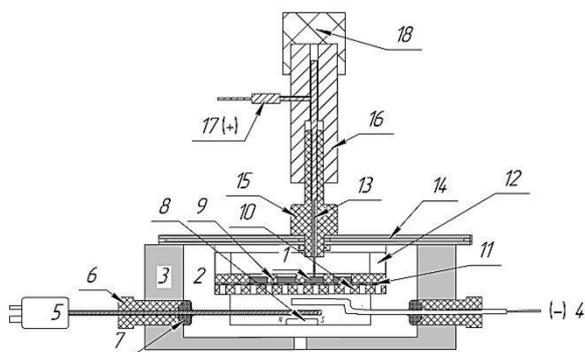


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки [Osadchii et al., 2016]. 1 - образец, 2 - ванна из фторопласта, 3 - теплопроводящая обойма из латуни, 4 - серебряный электрод, 5 - термopapa, 6 - винтовое уплотнение, 7 - уплотнитель, 8 - магнитный якорь, 9 - сепаратор для образцов, 10 - фторопластовая платформа с отверстиями, 11 - марлевая прокладка, 12 - прижимное кольцо, 13 - титановый электрод, 14 - термоизоляционная крышка, 15 - кондуктор для вертикальной фиксации титанового электрода, 16 - латунный цилиндр для крепления и вертикального перемещения инертного электрода, 17 - винт для фиксации инертного электрода (электрический контакт), 18 - изолятор (ручка)

Подвижный инертный электрод (13) расположен в центре термоизоляционной крышки (14). Для перемещения и фиксации

электрода на выбранном образце в отверстие на крышке устанавливается кондуктор (15). По кондуктору свободно надевается латунный цилиндр (16), в котором коаксиально закреплен инертный электрод. Положение электрода фиксируется винтом (17), который одновременно является и электрическим контактом (анодом) электрохимической ячейки. На латунном цилиндре крепится изолятор (18), являющийся манипулятором предотвращающим контакт с рукой при перемещении электрода.

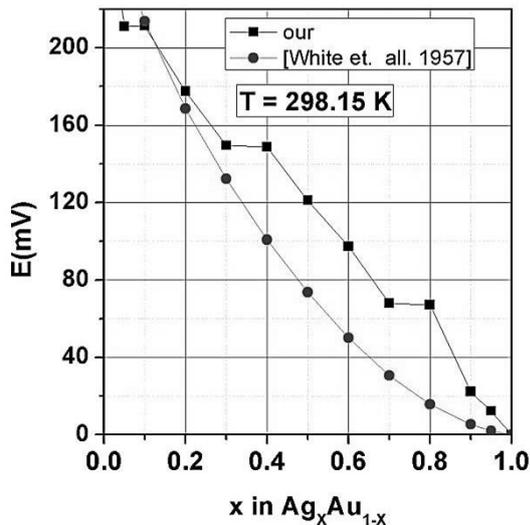


Рис. 2. Сравнение ЭДС (E) электрохимической ячейки (-) Ag | KCl(насыщенный), AgCl, глицерин | Ag_xAu_{1-x} | Ti (+) при температуре 298.15 K и субрегулярной модели [White et. all., 1957].

Измерения ЭДС и температуры производились с помощью универсального вольтметра марки GDM-78261 с 6-канальной приставкой, блоком высокоомных входов ($10^9 - 10^{11}$ Ом) на базе микросхемы INA116РА собственного изготовления и собственной компьютерной программы, приспособленной для такого рода измерений. Результат последовательных измерений ЭДС и температуры с заданным временным интервалом (минимальный 0.2 сек) записываются в файл и одновременно отображаются в виде графиков. По окончании измерений на графике выделяются выбранные для каждого состава интервалы значений ЭДС и температуры, и их среднее значения записываются в автоматически формирующийся табличный файл. Точки из такой таблицы показаны на Рис.2.

Принимая за стандартное состояние чистое серебро, и используя основные уравнения термодинамики:

$$\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{ss} = G(Ag) = -nFE \cdot 10^{-3} = R T \ln(a_{Ag}^{ss}),$$

где $n = 1$ – количество электронов в электродном процессе $Ag^+ + e = Ag$; F – константа Фарадея; E – ЭДС ячейки в мВ, определяются активность серебра в сплаве заданного состава.

Используя уравнение Гиббса-Дюгема, рассчитывается активность золота в сплаве (Рис. 3) и далее термодинамические функции смешения G^M, S^M, H^M [4].

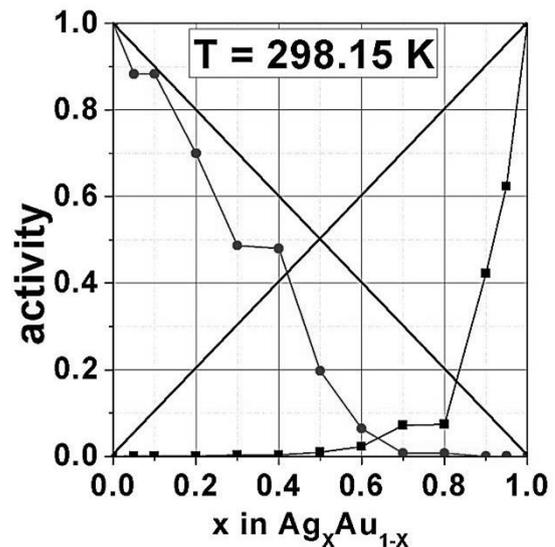


Рис. 3. Активности Ag и Au в сплаве Ag_xAu_{1-x} при температуре 298.15 K.

Литература

- Бабанлы М.В., Юсипов Ю.А., Аишов В.Т., Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ, БГУ, Баку, 1992.
- Воронин М. В., Осадчий Е. Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами, Электрохимия, 2011., Т. 47, №. 4, с.446–452.
- Osadchii E. G., Korepanov Ya. I. and Zhdanov N. N. (2016) A Multichannel Electrochemical Cell with Glycerin-Based Liquid Electrolyte. Instruments and Experimental Techniques v. 89, pp. 302.
- White, J. L., R. L. Orr and R. Hultgren (1957), The thermodynamic properties of silver-gold alloys: Acta Metallurgica, v. 5, pp. 747–760.

УДК 550.34.016

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБРАЗЦА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ПРЕССЕ INOVA.

Патонин А.В. Шихова Н.М.

ГО "Борок" ИФЗ РАН, Москва (patonin@borok.yar.ru, extern@borok.yar.ru)

THE METHOD OF AXIAL DEFORMATION CALCULATING OF THE SPECIMEN IN TESTING AT THE INOVA PRESS.

Patonin A.V., Shikhova N.M.

GO "BOROK" IPERAS, Moscow (patonin@borok.yar.ru, extern@borok.yar.ru)

Abstract. The work describes the stages of calculating axial deformation of a rock sample when tested on the operated press INOVA in the uniaxial and triaxial deformation. During the tests most of the physical parameters is measured directly by appropriate sensors. However, due to the specific construction of the press sensor, the axial deformation of the sample is absent and this parameter is calculated from the sensor reading the position of the press plates and the level of the setting generator. The calculations are complicated by the fact that in the working area of the sensor in addition to the sample includes a number of metal structures of the press, the cell for the sample and the contact zones of these structures. To properly calculate the true axial deformation of the specimen is necessary from the position of the piston press to subtract the deformation of all structures. In addition, during the initial loading of the sample to the efforts of approximately 1000-2000 kg the sealing of contact areas, the presence of micro particles of dust, oil layer, non-parallelism of the sample, etc. in are significantly influence. In addition, the return stroke of the piston press because of design features and misalignment of the position sensor incorrect displacement of the press piston occurs. The higher the strength of the sample, the more the calculations made in error.

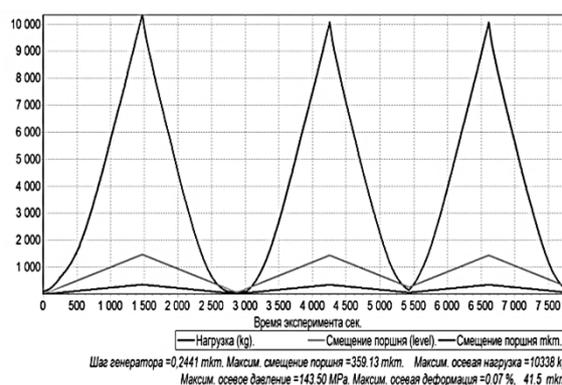
Keywords: rock sample, axial deformation, triaxial test

Методика расчета осевой деформации делится на несколько этапов: определение упругих характеристик образца; коррекция начального участка нагрузки; коррекция зоны разгрузки. В качестве исходных данных используются показания датчика осевой нагрузки и значения уровня задающего генератора, по которому осуществляется управление положением поршня пресса.

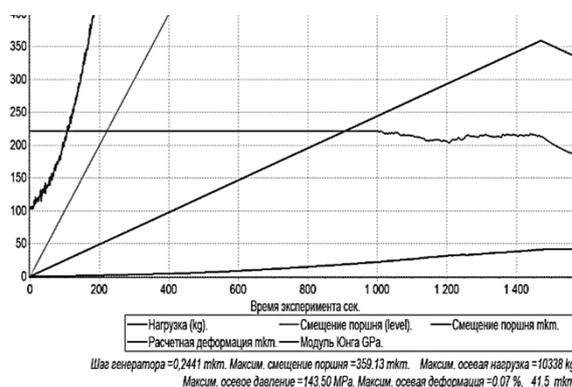
По результатам тестовых испытаний на эталонных материалах с известным модулем Юнга определяется деформация всех конструкций, расположенных в рабочем пространстве датчика положения поршня. На упругом участке тестовой нагрузочной кривой вычисляется коэффициент деформации металлических конструкций по формуле

$$K = \frac{\Delta L}{\Delta F} - \frac{\Delta L_{\text{эталон}}}{\Delta F_{\text{эталон}}}$$

Для одноосного режима этот коэффициент равен 0.0142 мкм/кг, а для трехосного 0.0208 мкм/кг. Затем определяется деформация зон контактов и пр., которая происходит на начальном этапе подгрузки образца. Мы исходим из предположения, что при начальном нагружении образца он ведет себя как упругое тело, и соответственно вся остальная деформация приходится на деформацию зон контактов и на начальное закрытие порового пространства образца. На рабочей нагрузочной кривой (Рис.1 а) визуально выбирается линейный участок деформации.



а) Общий вид нагрузочной кривой

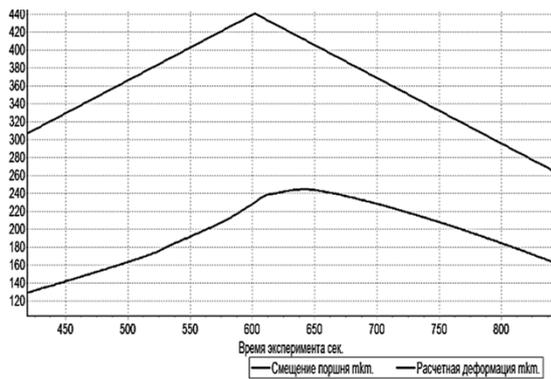


б) Детальная прорисовка начального участка

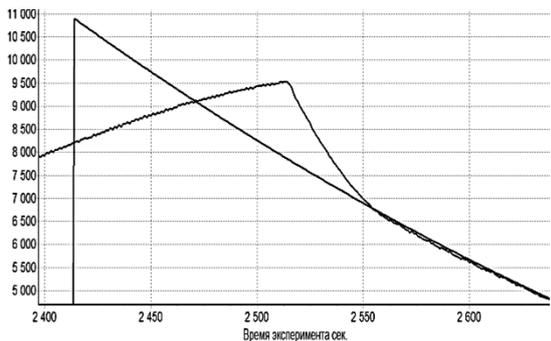
Рис. 1. Циклический тест на стальном эталоне.

Для этого момента производятся расчеты модуля Юнга (при одновременном учете коэффициента деформации конструкций пресса). После этого рассчитывается

деформация зон контактов при начальной подгрузке. При этом учитывается, что часть этой деформации приходится на начальный этап нагружения. Однако, начиная с момента разгрузки образца, из-за специфики работы пресса (в силу разных причин) происходит нарушение выбранного закона связи деформации образца и конструкций пресса с нагрузкой. Это приводит к тому, что несмотря на уменьшение значений положения поршня пресса, рассчитанная деформация самого образца возрастает (Рис. 2 а).



а) Некорректный расчет осевой деформации образца



б) Экстраполяция осевой нагрузки на этапе разгрузки

Рис. 2. Детальная прорисовка участка смены знака нагружения.

Коррекция этого искажения основана на предположении, что при разгрузке деформация образца должна уменьшаться монотонно гладко (без существенного изменения функции падения при линейности уменьшения расстояния положения поршня). Поэтому на этом этапе коррекции осевой деформации образца визуально определяется участок на нагрузочной кривой, с которого поведение пресса можно считать стабильным (Рис. 2 б) и экстраполяцией полиномом восстанавливается характер поведения нагрузки. Ориентировочные оценки погрешности при расчетах истинной осевой деформации образца составляют 15-20%. По результатам восстановленной истинной

осевой деформации образца (Рис. 3 а) строится график в координатах напряжение/деформация (Рис. 3 б).

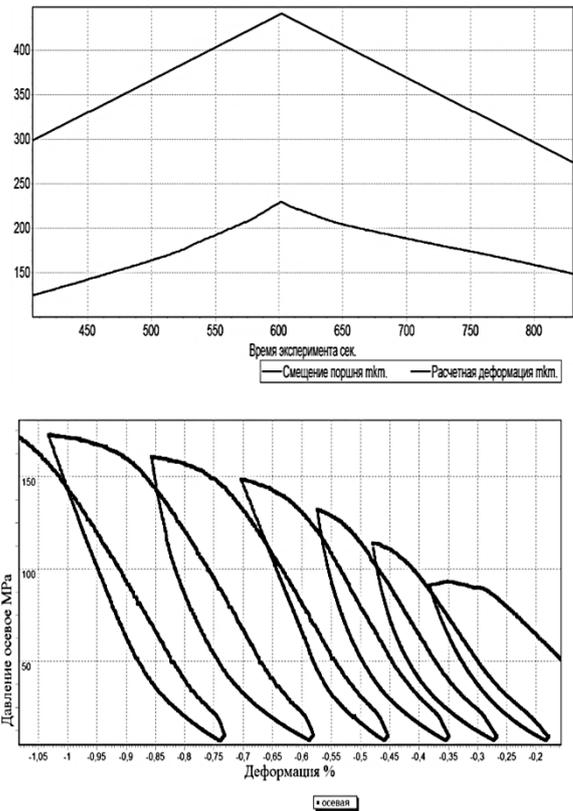


Рис. 3. Восстановленная осевая деформация образца.

На графике видно, что восстановление осевой деформации на падающей ветви проведено адекватно и отвечает физике процесса. Однако на начальных участках последующих циклов нагрузки примерно до 20-23 МПа вновь проявляется не корректное поведение пресса. Это связано с моментом изменения знака нагружения, но уже в противоположном направлении. Начальный участок нагрузочной кривой до значений 20-23 МПа должен полностью повторять участок разгрузки в этом диапазоне. Однако на эту деформацию накладываются эффекты зон контактов, которые достаточно сложно учесть. Для достоверных расчетов механических характеристик образца нами рекомендуется использовать участки кривой, находящиеся выше уровня 25-30 МПа осевой нагрузки.

Работа поддержана грантом РФФ № 14-17-00658.

СОДЕРЖАНИЕ

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ 3**АМФИБОЛОВЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ МАНТИЙНЫХ ПОРОД
(ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ВЕРСИЯ).**

Ащепков И.В. 3

*AMPHIBOLE THERMOBAROMETER FOR MANTLE ROCKS (PRELIMINARY VERSION).**Ashchepkov I. V.***ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В МОДЕЛЬНОМ
ПИРОЛИТЕ ПРИ 7 и 3 ГПа и 1400-1900°C.**Бенделиани А.А., Сироткина Е.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнат'ев Ю.А., **Кадик А.А.** 5*MELTING RELATIONS AND INTERPHASE PARTITIONING OF CHROMIUM
IN MODEL PYROLITE AT 7 AND 3 GPa AND 1400-1900°C.**Bendeliani A.A., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Kargal'tsev A.A., Ignat'ev Yu.A., Kadik A.A.***ТРУБКА «ОБНАЖЕННАЯ», ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА
ОЛИВИНОВ, ОРТОПИРОКСЕНОВ И ХРОМИСТОЙ ШПИНЕЛИ
ИЗ НОДУЛЕЙ ГЛУБИННЫХ ПОРОД.**Жаркова Е.В., **Кадик А.А.** 7*"OBNAZHENNAYA" PIPE, KIMBERLITE PROVINCE OF YAKUTIA. THE EXPERIMENTAL
DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF OLIVINES, ORTHOPYROXENES AND
CHROMIUM SPINELS FROM THE NODULES OF DEEP ROCKS.**Zharkova E. V., Kadik A.A.***ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ
КИСЛОРОДА АЛМАЗОВ.**Жаркова Е.В., **Кадик А.А.** 9*YAKUTIAN KIMBERLITE PROVINCE. DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF THE
DIAMONDS.**Zharkova E. V., Kadik A.A.***ЭФФЕКТ ВХОЖДЕНИЯ МЭЙДЖОРИТОВОГО КОМПОНЕНТА В СТРУКТУРУ СКИАГИТОВОГО
ГРАНАТА.**

Исмаилова Л.С., Бобров А.В., Дубровинский Л.С. 11

*EFFECT OF COMPOSITION ON STRUCTURAL COMPLEXITY OF SKIAGITE-MAJORITE GARNET.**Ismailova L.S., Bobrov A.V., Dubrovinsky L.S.***ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ СТЕКЛА СОСТАВА $Ca_3Al_2Si_6O_{18}$
В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 6.0 ГПа.**

Куряева Р.Г., Сурков Н.В., Дмитриева Н.В. 13

*REFRACTIVE INDEX AND COMPRESSIBILITY OF $Ca_3Al_2Si_6O_{18}$ GLASS IN THE PRESSURE RANGE
UP TO 6.0 GPa.**Kuryaeva R.G., Surkov N.V., Dmitrieva N.V.***ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ РОСТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ
ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ПО ДАННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА).**

Лиманов Е.В., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Литвин Ю.А. 15

*GENETIC CLASSIFICATION OF PRIMARY GROWTH INCLUSIONS IN UPPER MANTLE DIAMONDS
(ACCORDING TO THE PHYSICO-CHEMICAL EXPERIMENTS).**Limanov E.V., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Litvin Yu.A.***КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ Ca- И Mg- ПЕРОВСКИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ Al,
ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МАНТИИ ЗЕМЛИ.**

Марченко Е.И., Еремин Н.Н. 17

*COMPUTER MODELING OF Ca- AND Mg- PEROVSKITES CONTAINING Al ATOMS UNDER EARTH'S
MANTLE THERMODYNAMIC CONDITIONS.**Marchenko E.I., Eremin N.N.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ MSH ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. Ращенко С.В.	19
<i>EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HYDROUS PHASES IN MSH SYSTEM AT HIGH PRESSURES AND MODERATE TEMPERATURES.</i> <i>Rashchenko S.V.</i>	
PT-ГРАНИЦА ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 10-50 ГПа). Симонова Д.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А.	20
<i>PT-BOUNDARY OF METASTABLE GRAPHITE AREA IN THE DIAMOND FIELD (EXPERIMENT AT 10-50 GPa).</i> <i>Simonova D.A., Spivak A.V., Litvin Yu.A.</i>	
ЭВОЛЮЦИЯ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ МАГМ И АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ НИЖНЕЙ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 24-26 ГПа). Спивак А.В., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С.	22
<i>EVOLUTION OF THE LOWER MANTLE ULTRABASIC-BASIC MAGMAS AND DIAMOND-FORMING MELTS (EXPERIMENT AT 24-26 GPa).</i> <i>Spivak A.V., Litvin Yu.A., Dubrovinsky L.S.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С NaCl-KCl-H₂O ФЛЮИДОМ. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.	24
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF AMPHIBOLE'S INTERACTION WITH NaCl-KCl-H₂O FLUIDS.</i> <i>Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.</i>	
ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ	26
НОВЫЕ ТИПЫ ЭПГ-МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРОКТОЛИТАХ И ПЛАГИОДУНИТАХ ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА. Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Николаев Г.С., Кислов Е.В., Япаскерт В.О.	26
<i>NEW TYPES OF PGE-MINERALIZATION IN TROCTOLITE AND PLAGIODUNITE FROM THE YOKO-DOVYREN MASSIF.</i> <i>Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Nikolaev G.S., Kislov E.V., Yapaskurt V.O.</i>	
ВЕРИФИКАЦИЯ ЛИКВИДУСНОГО ТЕРМОБАРОМЕТРА МАГНЕТИТ-СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ НА ПРИМЕРЕ РАССЛОЕННЫХ ИНТРУЗИВОВ. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.	27
<i>LIQUIDUS THERMOBAROMETER FOR THE MODELING OF MAGNETITE – MELT EQUILIBRIUM: METHOD AND VERIFICATION.</i> <i>Aryaeva N.S., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.</i>	
СОСТАВ РАСПЛАВОВ КОМАТИТОВ ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА БАРБЕРТОН (Ю. АФРИКА) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ. Асафов Е.В., Соболев А.В., Гуренко А.А., Арндт Н.Т., Батанова В.Г., Крашенинников С.П., Вилсон А.Х., Бирли Г.Р.	29
<i>COMPOSITION OF KOMATIITE MELTS FROM BARBERTON GREENSTONE BELT (S. AFRICA) INFERRED FROM MELT INCLUSIONS IN OLIVINE PHENOCRYSTS.</i> <i>Asafov E.V., Sobolev A.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Krashennnikov S.P., Wilson A.H., Byerly G.R.</i>	
ТЕПЛОЁМКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ. Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.	31
<i>HEAT CAPACITY OF SILICATE MELTS: DEPENDENCE ON COMPOSITION AND TEMPERATURE.</i> <i>Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V.</i>	

ИЗУЧЕНИЕ НУКЛЕАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОПСИДА В Ab-Di РАСПЛАВЕ ПРИ P=0.2 ГПа. Девятова В.Н., Симакин А.Г.	33
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF NUCLINATION AND GROWTH OF THE DIOPSIDE IN THE Ab-Di MELT AT P=0.2 GPa. Deviatova V.N., Simakin A.G.</i>	
СООТВЕТСТВИЕ КИСЛОТНОСТИ РАВНОВЕСНЫХ СИЛИКАТНОГО И ФОСФАТНОГО РАСПЛАВОВ. Зайцев В.А.	35
<i>CORRESPONDENCE OF MELTS ACIDITY IN SILICATE - PHOSPHATE LIQUATION. Zaitsev V.A.</i>	
ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА ПОРЯДОК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ КИМБЕРЛИТОПОДОБНЫХ МАГМ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. Когарко Л.Н.	36
<i>INFLUENCE OF VOLATILE COMPONENTS ON CRYSTALLIZATION ORDER OF LARNITE- NORMATIVE KIMBERLITE-LIKE MAGMAS. EXPERIMENTAL DATA. Kogarko L.N.</i>	
НОВАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В ГЕОХИ РАН: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. Крашенинников С.П., Соболев А.В., Батанова В.Г., Каргальцев А.А., Борисов А.А.	37
<i>NEW HIGH-TEMPERATURE APPARATUS FOR ONE-ATMOSPHERE GAZ MIXING EXPERIMENTS AT VERNADSKY INSTITUTE: THE FIRST RESULTS. Krashennnikov S.P., Sobolev A.V.², Batanova V.G., Kargal'tsev A.A., Borisov A.A.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ УЛЬТРАБАЗИТОВОЙ МАГМЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ. Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Лиманов Е.В., Варламов Д.А.	39
<i>EXPERIMENTAL MODELING OF PHYSICO-CHEMICAL DIFFERENCIATION MECHANISM OF ULTRABASIC MAGMA IN THE EARTH MANTLE. Kuzyura A.V., Litvin Yu.A., Limanov E.V., Varlamov D.A.</i>	
СОДЕРЖАНИЕ H₂O В ИСХОДНЫХ МАГМАХ КАМЧАТКИ. Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П.	41
<i>H₂O CONTENT IN PARENTAL MAGMAS OF KAMCHATKA. Nazarova D.P., Portnyagin M.V., Krashennnikov S.P.</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОСТАВ ШПИНЕЛИДА В МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАГМАХ. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С.	42
<i>MODELING THE EFFECT OF WATER ON CRYSTALLIZATION CONDITIONS AND THE COMPOSITION OF SPINEL IN MAFIC TO ULTRAMAFIC MAGMAS. Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S.</i>	
ВЯЗКОСТЬ БЕЗВОДНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ). Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.	44
<i>VISCOSITY OF WATER FREE ULTRAMAFIC AND BASALTIC MELTS AT MODERATE AND HIGH PRESSURES (EXPERIMENTAL-THEORETICAL STUDY). Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Sokol A.G., Palyanov Yu.N.</i>	
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ БЕЗВОДНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ). Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.	46
<i>TEMPERATURE DEPENDENCE THE VISCOSITY OF WATER FREE ULTRAMAFIC AND BASALTIC MELTS AT MODERATE AND HIGH PRESSURES (EXPERIMENTAL-THEORETICAL STUDY). Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Sokol A.G., Palyanov Yu.N.</i>	

- Fe-Ni-Co СПЛАВ, СУЛЬФИД И УГЛЕРОД В РАВНОВЕСИИ С CH₄-ДОМИНИРУЮЩИМ ФЛЮИДОМ (МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ БАЗАЛТ, О. ДИСКО, ЗАПАДНАЯ ГРЕНЛАНДИЯ).**
 Соловова И.П., Аверин А.А., Ширяев А.А., Рябчиков И.Д. 48
Fe-Ni-Co ALLOY, SULPHIDES AND GRAPHITE IN EQUILIBRIUM WITH CH₄- DOMINANT FLUID (MAGNESIA BASALT, O. DISCO, WEST GREENLAND).
Solovova I.P., Averin A.A., Shiryaev A.A., Ryabchikov I.D.
- АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДЫ В ОБСИДИАНОВЫХ СТЕКЛАХ.**
 Степанов О.В., Черткова Н.В., Плечов П.Ю., Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. 50
ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF HIGH WATER CONCENTRATIONS IN OBSIDIAN GLASSES.
Stepanov O.V., Chertkova N.V., Plechov P.Y., Persikov P.Y., Bukhtiyarov P.G.
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МАЛИНЬИТА ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА (T = 1250°C, P = 3 КБАР).**
 Сук Н.И., Котельников А.Р., Польской П.Ф. 52
EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING OF MALIGNIITE FROM LOVOZERSKIY MASSIF (T = 1250°C, P = 3 KBAR).
Suk N.I., Kotelnikov A.R., Polskoy P.F.
- ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ 54**
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И МИНЕРАЛАМИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ПРИ 7.5–12 ГПа.**
 Гирнис А.В., Булатов В.К., Брай Г.П. 54
EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TRACE ELEMENT PARTITIONING BETWEEN MELTS AND MINERALS DURING CARBONATED SEDIMENT MELTING AT 7.5–12 GPa.
Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P.
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ АПАТИТ-КАРБОНАТ-H₂O ПРИ P=0.5 ГПа, T=1200°C: ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЛЮИДНОГО ТРАНСПОРТА В КАРБОНАТИТАХ.**
 Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. 56
EXPERIMENTAL STUDY OF SYSTEM APATITE-CARBONATE-H₂O AT P=0.5 GPa, T=1200°C: EFFECTIVELY OF FLUID TRANSPORT IN CARBONATITES.
Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Sultanov D.M.
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АПАТИТОМ И КАРБОНАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ P=4 ГПа, T=1200-1400°C.**
 Горбачев Н.С., А.В. Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. 58
EXPERIMENTAL STUDY OF DISTRIBUTION OF ELEMENTS BETWEEN APATINE AND CARBONATE MELT AT P=4 GPa, T=1200-1400°C.
Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Sultanov D.M.
- ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА ВО ФЛЮИДЕ Li-F ГРАНИТОВ САЛМИНСКОГО ПЛУТОНА: НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ПЛАВЛЕНИЮ.**
 Конышев А.А., Зубков Е.С. 60
EVALUATION FLUORINE CONCENTRATION IN THE Li-F GRANITES FLUID, SALMI PLUTON: BASED ON EXPERIMENTAL DATA OF MELTING.
Konyshhev A.A., Zubkov E.S.
- РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (Cl, H₂O, CO₂) МЕЖДУ ФЛЮИДАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ МАГМАТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ ПРИ T=1000°C И P=200 МПа.**
 Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю. 62
PARTITIONING OF VOLATILE COMPONENTS (Cl, H₂O, CO₂) BETWEEN FLUIDS AND VARIOUS MAGMATIC MELTS AT T=1000°C AND P=200 MPa.
Korneeva A.A., Chevychelov V.Yu.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И ВОДНОЙ ФЛЮИДНОЙ ФАЗОЙ ПРИ ДЕГАЗАЦИИ ГРАНИТНЫХ МАГМ, ВЫЗВАННОЙ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ. Луканин О.А.	63
<i>CHLORINE PARTITIONING BETWEEN MELT AND AQUEOUS CHLORIDE FLUID PHASE DURING GRANITIC MAGMA DEGASSING INDUCED BY ITS CRYSTALLIZATION AT DIFFERENT DEPTHS.</i> Lukanin O.A.	
ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИТОСФЕРЫ В РАМКАХ ФЛЮИДОМЕТАМОРФОГЕННОЙ МОДЕЛИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ. Родкин М.В., Жариков А.В., Нго Тхи Лы	65
<i>VARIABILITY OF LITHOSPHERE PERMEABILITY IN THE FRAMEWORK OF FLUID METAMORPHOGENICAL EARTHQUAKE MODEL.</i> Rodkin M.V., Zharikov A.V., Ngo Thi Lu	
ПЕРЕНОС ПЛАТИНЫ СУХИМ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ФЛЮИДОМ СИСТЕМЫ CO-CO₂ ПРИ P=2 КБАР. Салова Т.П., Симакин А.Г.	67
<i>PLATINUM TRANSFER BY THE REDUCED CARBONIC FLUID CO-CO₂ SYSTEM AT P=2 KBAR.</i> SALOVA T.P., SIMAKIN A.G.	
ФОРМА ПРОЯВЛЕНИЯ И СОСТАВ УЛЬТРАКИСЛЫХ ФЕРРОРИОЛИТОВ (КАГУСИТОВ) В ЭРУПТИВНЫХ БРЕКЧИЯХ ПЕЧЕНГСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ). Скуфьин П.К.	68
<i>FORM OF PRESENTATION AND COMPOSITION OF ULTRA-ACID FERRORHYOLITES (KAGUSITES) IN THE PECHENGA ORE FIELD ERUPTIVE BRECCIAS (KOLA PENINSULA).</i> Skuf'in P.K.	
ИЗМЕНЕНИЕ Nb/Ta ОТНОШЕНИЯ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРЯЕМОГО Ta-Nb МИНЕРАЛА И СОСТАВА РАСПЛАВА. Чевычелов В.Ю.	70
<i>CHANGE OF Nb/Ta RATIO IN GRANITOID MELTS DEPENDING ON THE COMPOSITION OF DISSOLVED Ta-Nb MINERAL AND MELT COMPOSITION.</i> Chevychelov V. Yu.	
ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ И СОЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ И ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ. Щекина Т.И., Котельников А.Р., Русак А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г.	72
<i>FIRST RESULTS ON REE DISTRIBUTION BETWEEN ALUMINOSILICATE AND SALT MELTS AND AQUEOUS FLUID.</i> Shchekina T.I., Kotelnikov A.R., Rusak A.A., Gramenitskiy E.N., Alferyeva Ya.O., Bychkov A. Yu., Zinovyeva N.G.	
ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ	74
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ПЕРЕХОДА ЕГО ИЗ МАГМАТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В ЯДРО. Аверин В.В., Аверин А.В., Лебедев Е.Б.	74
<i>THERMODYNAMIC CONDITIONS FOR THE REDUCTION OF IRON AND ITS TRANSITION FROM MAGMATIC MELT TO THE CORE.</i> Averin V.V., Averin A.V., Lebedev E.B.	
ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ АБЛЯЦИИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПО ТРЕКОВЫМ ДАННЫМ. Алексеев В.А., Калинина Г.В., Павлова Т.А.	76
<i>AN ESTIMATE OF THE ORDINARY CHONDRITE ABLATION BY THE TRACK DATA.</i> Alexeev V.A., Kalinina G.V., Pavlova T.A.	

ТОНКОЗЕРНИСТЫЕ ШЛАКОВИДНЫЕ И НЕПЕРЕПЛАВЛЕННЫЕ МИКРОМЕТЕОРИТЫ: ИХ ИСТОЧНИКИ И СВЯЗЬ С КОСМИЧЕСКИМИ СФЕРУЛАМИ. Бадюков Д.Д.	78
<i>FINE-GRAINED UNMELTED AND SCORIACEOUS MICROMETEORITES: THEIR SOURCES AND THE LINK TO COSMIC SPHERULES.</i> <i>Badyukov D.D.</i>	
ПРОЧНОСТЬ И ТЕКСТУРА МАТЕРИАЛА ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА–ГЕРАСИМЕНКО ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МИССИИ «РОЗЕТТА». Базилевский А.Т., Красильников С.С., Скрипник А.Я., Лоренц К.А., Ширяев А.А., Маль У., Келлер Х.У., Скоров Ю.В., Моттола С., Хвид С.Ф.	80
<i>STRENGTH AND TEXTURE OF MATERIAL OF 67P COMET NUCLEUS BASED ON THE DATA TAKEN BY ROSETTA MISSION.</i> <i>Basilevsky A.T., Krasilnikov S.S., Skripnik A.Ya., Lorenz C.A., Shiryayev A.A., Mall U., Keller H.U., Skorov Yu.V., Mottola S., Hvid S.F.</i>	
О НАУЧНОЙ РЕВОЛЮЦИИ В СРАВНИТЕЛЬНОЙ ПЛАНЕТОЛОГИИ. Баренбаум А.А.	82
<i>ON THE SCIENTIFIC REVOLUTION IN THE COMPARATIVE PLANETOLOGY.</i> <i>Barenbaum A.A.</i>	
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЛАКТИЧЕСКИХ КОМЕТ С ПЛАНЕТАМИ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ. Баренбаум А.А., Шпекин М.И.	84
<i>ON THE INTERACTION OF GALACTIC COMETS WITH THE TERRESTRIAL PLANETS.</i> <i>Barenbaum A.A., Shpekin M.I.</i>	
ПРОБЛЕМЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СОСТАВУ ВЕЩЕСТВА КОМЕТ. Дорофеева В.А.	86
<i>COMPOSITION OF COMETS: PROBLEMS OF INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA.</i> <i>Dorofeeva V.A.</i>	
ТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКЕАНА В МОДЕЛЯХ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ СПУТНИКОВ КАЛЛИСТО И ТИТАНА. Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.	88
<i>THERMAL STABILITY CONDITIONS FOR THE INTERNAL OCEAN IN THE MODELS OF PARTIALLY DIFFERENTIATED SATELLITES CALLISTO AND TITAN.</i> <i>Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.</i>	
ФОРМИРОВАНИЕ H₂O В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРИ 4 ГПа И 1550°C: ОБРАЗОВАНИЕ ВОДЫ В РАННИХ МАГМАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ. Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Цехоня Т.И., Плотниченко В.Г.	90
<i>FORMATION OF H₂O IN Fe-BEARING SILICATE MELTS REDUCED AT 4 GPa AND 1550°C: WATER FORMATION IN THE EARLY EARTH'S MANTLE MAGMAS.</i> <i>Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Tsekhonya T.I., Plotnichenko V.G.</i>	
РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ И ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ В Fe-БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 1.5 ГПа, 1400°C (по данным ИК и КР спектроскопии). Кадик А.А., Куровская Н.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б.	92
<i>WATER SOLUBILITY AND SPECIES OF N–C–H–O VOLATILES IN Fe-BASALTIC MELTS AT 1.5 GPa, 1400°C (on IR and Raman spectroscopies data).</i> <i>Kadik A.A., Kurovskaya N.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B.²</i>	
СОГЛАСОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ЛУННОЙ КОРЫ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УРАНА В КОРЕ И МАНТИИ. Кронрод В.А., Кусков О.Л.	94
<i>AGREEMENT BETWEEN LUNAR CRUSTAL POROSITY, THERMAL CONDUCTIVITY AND URANIUM CONCENTRATION IN THE CRUST AND MANTLE.</i> <i>Kronrod V.A., Kuskov O.L.</i>	

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ЛУНЫ ИНВЕРСИЕЙ ГРАВИТАЦИОННЫХ, СЕЙСМИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ. Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Matsumoto K., Yamada R.	96
<i>COMPUTATIONAL MODELING OF THE INTERNAL STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE MOON WITH INVERSION OF GRAVITATIONAL, SEISMIC AND GEOCHEMICAL DATA.</i> <i>Kronrod E.V., Kuskov O.L., Matsumoto K., Yamada R.</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА. Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А.	98
<i>APPLICATION OF A THERMOLUMINESCENCE METHOD FOR THE IDENTIFICATION OF THE EXTRATERRESTRIAL SUBSTANCE.</i> <i>Kuyunko N.S., Skripnik A.Ya., Alexeev V.A.</i>	
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГНИТНЫХ РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЯХ ИЗ АВЕЕ ЕН4, АДН1 КОТ ЕН4, ATLANTA EL6 И ПИЛИСТВЕРЕ EL6 ЭНСТАТИТОВЫХ ХОНДРИТОВ. Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.	100
<i>FRACTIONATION OF SIDEROPHILE ELEMENTS IN MAGNETIC GRAIN-SIZED FRACTIONS FROM АВЕЕ ЕН4, АДН1 КОТ ЕН4, ATLANTA EL6 AND PILLISTFER EL6 OF ENSTATITE CHONDRITES.</i> <i>Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.</i>	
ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СИЛИКАТНОГО КАРКАСА НА ДВИЖЕНИЕ И СЕГРЕГАЦИЮ ЖЕЛЕЗОСУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ПРИ ЧАСТИЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ МОДЕЛЬНОГО ПЛАНЕТАРНОГО ВЕЩЕСТВА (Моделирование с помощью высокотемпературной центрифуги). Лебедев Е.Б., Аверин В.В., Кононкова Н.Н., Кузьмина Т.Г., Зевакин Е.А.	102
<i>THE EFFECT OF DEFORMATION OF THE SILICATE FRAMEWORK FOR THE MOVEMENT AND SEGREGATION OF IRON SULFIDE MELT THROUGH PARTIALLY MOLTEN MODEL PLANETARY SUBSTANCE (Simulation using a high temperature centrifuge).</i> <i>Lebedev E.B., Averin V.V., Kononkova N.N., Kuzmina T.G., Zevakin E.A.</i>	
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТАХ СМ, СR, СО И СV ГРУПП УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ. Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.	104
<i>SIDEROPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN MAJOR COMPONENTS OF THE CM, CR, CO AND CV GROUPS CARBONACEOUS CHONDRITES.</i> <i>Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.</i>	
НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДОПЛАНЕТНЫХ САМОГРАВИТИРУЮЩИХ СГУЩЕНИЙ (ПРЕПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ) – ФОРМИРОВАНИЕ ДЕЦИМЕТРОВЫХ–МЕТРОВЫХ ПЫЛЕВЫХ АГРЕГАТОВ. Макалкин А.Б., Зиглина И.Н., Артюшкова М.Е.	106
<i>THE NECESSARY CONDITION FOR THE FORMATION OF PREPLANETARY SELF-GRAVITATING CONDENSATIONS (PREPLANETESIMALS) IS FORMATION OF DECIMETER–METER-SIZED DUST AGGREGATES.</i> <i>Makalkin A.B., Ziglina I.N., Artyushkova M.E.</i>	
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА НА ПЛАНЕТАХ. Печерский Д.М.	108
<i>DISTRIBUTION OF METALLIC IRON ON THE PLANETS.</i> <i>Pechersky D.M.</i>	
ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ КОМЕТЫ: НА ПРИМЕРЕ ЯДРА КОМЕТЫ 67P/ЧУРЮМОВА–ГЕРАСИМЕНКО. Русол А.В., Дорофеева В.А.	110
<i>THERMAL MODEL SURFACE COMET: ON THE EXAMPLE OF NUCLEAR COMET 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO.</i> <i>Rusol A.V., Dorofeeva V.A.</i>	

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В ЗОНАХ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА. Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Вирт Р., Ширяев А.А., Сенин В.Г., Аверин А.А.	112
<i>CARBON-BEARING PHASES IN THE IMPACT MELT OF THE ELGA METEORITE.</i> <i>Khisina N.R., Teplyakova S.N., Wirth R., Shiryayev A.A., Senin V.G., Averin A.A.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ГОЛОЦЕНОВЫХ СОБЫТИЙ, ЗАПИСАННЫХ В ТОРФЕ, ПО МАГНИТНЫМ И МИКРОЗОНДОВЫМ ДАННЫМ. Цельмович В.А., Куражковский А.Ю., Казанский А.Ю., Щетников А.А.	114
<i>RESEARCH OF THE HOLOCENE EVENTS RECORDED IN THE PEAT BY THE MAGNETIC AND MICROPROBE DATA.</i> <i>Tselmovich V.A., Kurazhkovskii A. Yu., Kazansky A. Yu., Shchetnikov A.A.</i>	
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАГАДКИ РЫХЛЫХ ПОРОД РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА. Цельмович В.А., Люхин А.М.	116
<i>MINERALOGICAL RIDDLES OF FRIABLE BREEDS OF THE RYBINSK RESERVOIR.</i> <i>Tselmovich V.A., Lyukhin A.M.</i>	
РАННЕДЕВОНСКОЕ ИМПАКТНОЕ СОБЫТИЕ НА ЮГО-ЗАПАДЕ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ. Цельмович В.А., Сунгатуллин Р.Х., Бахтин А.И., Бахмутов В.Г.	118
<i>EARLY DEVONIAN IMPACT EVENT IN SOUTHWEST EAST EUROPEAN PLATFORM.</i> <i>Tselmovitch V.A., Sungatullin R.Kh., Bakhtin A.I., Bakhmutov V.G.</i>	
ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ФОРСТЕРИТА. Шорников С.И.	120
<i>THERMODYNAMICS OF FORSTERITE EVAPORATION.</i> <i>Shornikov S.I.</i>	
МУАССАНИТ В ПОРОДАХ ПРИЛАДОЖЬЯ КАК ИНДИКАТОР ЛАДОЖСКОГО ИМПАКТА. Юрковец В.П.	122
<i>MOISSANITE IN THE LADOGA AREA ROCKS AS AN INDICATOR OF THE LADOGA IMPACT.</i> <i>Yurkovets V.P.</i>	
ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ Са-Al-ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ. Яковлев О.И., Шорников С.И.	124
<i>THE EVAPORATION PECULIARITIES OF Ca-Al-INCLUSIONS OF CHONDRITES.</i> <i>Yakovlev O.I., Shornikov S.I.</i>	
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ 126	
ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ СТЕНОК АМПУЛ НА ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ НЕДОСЫЩЕННОГО РАСТВОРА. Алексеев В.А., Медведева Л.С.	126
<i>ROUGHNESS INFLUENCE OF AMPOULE WALLS ON SILICA PRECIPITATION FROM UNDERSATURATED SOLUTION.</i> <i>Alekseyev V.A., Medvedeva L.S.</i>	
ЭВОЛЮЦИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА В СИСТЕМЕ FeS₂-Ag-Pt. Арсентьев К.Ю., Воронова И.Ю., Липко С.В., Таусон В.Л.	128
<i>EVOLUTION OF SMALL-SIZE PHASES ON THE SURFACE OF PYRITE CRYSTALS IN THE SYSTEM FeS₂ - Ag - Pt.</i> <i>Arsent'ev K. Yu., Voronova I. Yu., Lipko S.V., Tauson V.L.</i>	

ПОВЕДЕНИЕ ПРИРОДНОГО КОЛУМБИТА-ТАНТАЛИТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ $T = 300 - 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ БАР. Коржинская В.С.	130
<i>SOLUBILITY OF NATURAL COLUMBITE-TANTALITE IN CHLORIDE SOLUTIONS AT $T = 300 - 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ BAR.</i> <i>Korzhinskaya V.S.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА ($\text{HF} + \text{HCl}$) НА ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ ПРИ $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ БАР (БУФЕР Co-CoO). Коржинская В.С., Котова Н.П.	132
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF FLUID COMPOSITION ($\text{HF} + \text{HCl}$) INFLUENCE ON NIOBIUM BEHAVIOR WHEN DISSOLVING PYROCHLORE AND NIOBIUM OXIDE AT $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1000$ BAR (Co-CoO BUFFER).</i> <i>Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.</i>	
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). Котова Н.П.	134
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF EFFECT OF FLUORIDES CONCENTRATION AND FLUID PRESSURE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY AT $T = 550^{\circ}\text{C}$ AND $P = 50$ AND 100 MPa (Co-CoO BUFFER).</i> <i>Kotova N.P.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТЫ С СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛЫМИ ФЛЮИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛОТА И СУЛЬФИДОВ Fe, Mo. Лаптев Ю. В., Борисенко А. С., Прокопьев И.Р.	136
<i>EXPERIMENTS WITH SULFATE-CHLORIDE-CARBONIC FLUIDS IN THE PRESENCE OF GOLD AND Fe, Mo SULPHIDES.</i> <i>Laptev Yu.V., Borisenko A.S., Prokopiev I.R.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЙ ИЗНОС МИНЕРАЛОВ СПУТНИКОВ АЛМАЗА (МСА). Медведев В.Я., Иванова Л.А., Егоров К.Н.	138
<i>THE INFLUENCE OF ACIDITY AND ALKALINITY SOLUTIONS ON MORPHOLOGICAL CHANGES AND MECHANICAL WEAR OF DIAMOND MINERALS SATELLITES.</i> <i>Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Egorov K.E.</i>	
ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{NaF-H}_2\text{O}$ НА РАСТВОРИМОСТЬ УРАНИНИТА И УРАНПИРОХЛОРА ПРИ 800°C, 200 МПа. Редькин А.Ф.	140
<i>EFFECT OF LIQUID IMMISCIBILITY IN THE SYSTEM $\text{NaF-H}_2\text{O}$ ON URANINITE AND URANPYROCHLORE SOLUBILITY AT 800°C, 200 MPa.</i> <i>Redkin A.F.</i> 140	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ. Сидкина Е.С.	142
<i>COMPUTER SIMULATION OF ROCK MINERAL TRANSFORMATION AT HYDROTHERMAL INFLUENCE.</i> <i>Sidkina E.S.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.	143
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF STABILITY OF FLUORIDE IRON (III) COMPLEXES IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS.</i> <i>Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu.</i>	
СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ (МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОЙ ФОРМАЦИИ) ДАННЫХ ПО ФОРМАМ НАХОЖДЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЮ	

БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДНЫХ МИНЕРАЛАХ. Таусон В.Л., Акимов В.В., Спиридонов А.М., Будяк А.Е., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю.	145
<i>CORRELATION OF EXPERIMENTAL AND NATURAL (BLACK-SHALE DEPOSITS) DATA ON NOBLE METAL SPECIATION AND DISTRIBUTION IN ORE MINERALS.</i> <i>Tauson V.L., Akimov V.V., Spiridonov A.M., Budyak A.E., Lipko S.V., Smagunov N.V., Arsent'ev K.Yu.</i>	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ.....	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ. Александрова Е.В.	147
<i>MODELING OF COLLOIDAL PARTICLES SORPTION ON COUNTRY ROCKS.</i> <i>Aleksandrova E.V.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ МЕДИ (МАЛАХИТА И АЗУРИТА). Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Гуров А.Ф.	149
<i>EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE HEAT CAPACITY OF BASIC COPPER CARBONATES (MALACHITE AND AZURITE).</i> <i>Bublikova T.M., Balitsky V.S., Gurov A.F.</i>	
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiGaTe₂, МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА. Гражданников С.А., Курусь А.Ф., Криницын П.Г., Исаенко Л.И., Дребущак В.А.	151
<i>LiGaTe₂ CRYSTAL GROWTH, MODELING OF THE CRYSTAL GROWTH PROCESS.</i> <i>Grazhdannikov S.A., Kurus' A.F., Krinitsyn P.G., Isaenko L.I., Drebushchak V.A.</i>	
ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ГИББСА ФТОРКАРБОНАТОВ ЛЁГКИХ ЛАНТАНОИДОВ. Еремин О.В., Борзенко С.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Бычинский В.А.	153
<i>ESTIMATION OF GIBBS FREE ENERGY FOR FLUOROCARBONATES OF LIGHT LANTANOIDS.</i> <i>Eremin O.V., Borzenko S.A., Epova E.S., Rusal O.S., Bychinskii V.A.</i>	
РАСЧЁТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ Cs-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Бычинский В.А.	155
<i>CALCULATION OF STANDARD THERMODYNAMIC POTENTIALS OF Cs-ZEOLITES.</i> <i>Eremin O.V., Epova E.S., Rusal O.S., Bychinskii V.A.</i>	
ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ОЛОВА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ В СИСТЕМЕ H₂O-SnO₂. Закиров И.В., Суворова В.А.	157
<i>THE FIRST EXPERIMENTAL DATA ON SOLUBILITY OF TIN IN THE STEAM PHASE IN THE H₂O-SnO₂ SYSTEM.</i> <i>Zakirov I.V., Suvorova V.A.</i>	
О СЕЗОННОЙ ДИНАМИКЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДА И СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЗНЫХ ЗОН ФОРМИРОВАНИЯ. Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Громьяк И.Н., Корсакова Н.В., Макарова Е.М., Голубкина Н.А. ..	159
<i>SEASONAL DYNAMICS OF IODINE AND SELENIUM IN NATURAL WATER OF DIFFERENT GEOCHEMICAL ORIGIN.</i> <i>Korobova E.M., Kolmykova L.I., Gromyak I.N., Korsakova N.V., Makarova E.M., Golubkina N.A.</i>	
ДИФФУЗИЯ ТРИТИЯ, СТРОНЦИЯ, ЦЕЗИЯ И НЕПТУНИЯ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГНЕЙСА И ЛАМПРОФИРА. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Прошин И.М., Захарова Е.В.	161
<i>DIFFUSION OF TRITIUM, STRONTIUM, CESIUM AND NEPTUNIUM SPICES IN PORE SOLUTION OF GNEISS AND LAMPROPHYRE.</i> <i>Martynov K.V., Konstantinova L.I., Proshin I.M., Zakharova E.V.</i>	

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БРОМА В ПРОЦЕССАХ ИСПАРЕНИЯ И ЗАМОРАЖИВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ. Мироненко М. В., Черкасова Е.В.	163
<i>THERMODYNAMIC MODELING BEHAVIOR OF BROMIDE IN PROCESSES OF EVAPORATION AND FREEZING OF SEA WATER.</i> <i>Mironenko M.V., Cherkasova E.V.</i>	
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СТАННИНА И КЕСТЕРИТА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). Столярова Т. А., Баранов А. В., Осадчий Е.Г.	165
<i>CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDART ENTALPY FORMATION OF STANNITE AND KESTERITE (PRELIMINARY DATA).</i> <i>Stolyarova T.A., Baranov A.V., Osadchiil E.G.</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РЗЭ В РАСТВОРАХ И КАРБОНАТНЫХ ОСАДКАХ СОДОВЫХ ОЗЕР (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ) Ширососова Г.П., Борзенко С.В., Гаськова О.Л., Колонин Г.Р.	166
<i>DETERMINATION OF REE SPECIES IN SOLUTIONS AND CARBONATE SEDIMENTS SODA LAKES (THERMODYNAMIC SIMULATIONS)</i> <i>Shironosova G.P., Borzenko S.V., Gaskova O.L., Kolonin G.R.</i>	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$. Шорников С.И.	168
<i>HIGH-TEMPERATURE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $MgAl_2O_4$ SPINEL.</i> <i>Shornikov S.I.</i>	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $CaO-MgO-SiO_2$. Шорников С.И.	170
<i>THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $CaO-MgO-SiO_2$ MELTS.</i> <i>Shornikov S.I.</i>	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ	172
ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ПОРОДЕ В ТЕРМОГРАДИЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. Акимов В.В., Арсентьев К.Ю.	172
<i>BEHAVIOR OF GOLD NANOPARTICLES IN SYNTHETIC ROCK UNDER THERMO-GRADIENT HYDROTHERMAL CONDITIONS.</i> <i>Akimov V.V., Arsent'ev K. Yu.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ КАК <i>IN SITU</i> ТЕРМОБАРОМЕТРА. Ращенко С.В.	174
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF SAMARIUM-DOPED STRONTIUM TETRABORATE AS IN SITU THERMOBAROMETER.</i> <i>Rashchenko S.V.</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ	175
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ МДМ-ТИПА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ И В ВАКУУМЕ. Асавин А.М., Игнатов Ю.А., Литвинов А.В.	175
<i>EXPERIMENTAL CALIBRATION OF MDS-TYPE GAS SENSORS BY GAS MIXTURES AND VACUUM.</i> <i>Asavin A.M., Ignatov Yr.A., Litvinov A.V.</i>	

- ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЙ.**
Ермаков В.В., Хушвахтова С.Д., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Сафонов В.А., Кречетова Е.А. ... 177
GEOCHEMICAL ECOLOGY OF PLANTS UNDER CONDITIONS OF POLYMETALLIC BIOGEOCHEMICAL PROVINCES.
Ermakov V.V., Khushvakhtova S.D., Tyutikov S.F., Danilova V.N., Safonov V.A., Krechetova E.A.
- СИНТЕЗ ФУЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ НА КОМПОНЕНТАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ.**
Кощеева И.Я., Корсакова Н.В., Тютюнник О.А. 179
SYNTHESIS OF RHODIUM FULVATE COMPLEXES AND STUDY OF THEIR BEHAVIOR IN THE CONTACT WITH MAIN COMPONENTS OF GEOCHEMICAL BARRIERS.
Koscheeva I.Ya., Korsakova N.V., Tyutyunnik O.A.
- ТЕХНОГЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ БАЛАНСА ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В НЕДРАХ РФ И ГЛОБАЛЬНЫЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ.**
Магидов С.Х. 181
MAN-MADE CHANGE IN THE BALANCE OF THERMOBARIC CONDITIONS IN THE EARTH'S INTERIORS OF THE RUSSIAN FEDERATION AND GLOBAL ENVIRONMENTAL RISKS.
Maghidov S.Kh.
- ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ЗАПАДНОЙ АФРИКИ ПРОВИНЦИИ ФУТА-ДЖАЛОН-МАНДИНГО.**
Алехин Ю.В., Макарова М.А., Шипилова Е.С., Макаров М.И. 183
THE STUDY DIFFERENCES OF NATURAL WATERS MICROELEMENT WEST AFRICA PROVINCE FOUTA DJALON – MANDINGO.
Alekhin Y.V., Makarova M.A., Shipilova E.S., Makarova M.I.
- СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ 185**
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭВДИАЛИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ.**
ЗАЙЦЕВ В.А. 185
THERMODYNAMIC MODELING OF EUDIALITE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID.
Zaitsev V.A.
- ПРОБЛЕМА СИНТЕЗА ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭПИДОТОВ В СИСТЕМЕ Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O.**
Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. 186
THE PROBLEM OF Ga-BEARING EPIDOTE SYNTHESIS IN THE Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O SYSTEM.
Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Kotelnikov A.R., Kalinin G.M.
- ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Na-K КРИОЛИТОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА.**
Котельников А.Р., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Вигасина М.Ф., Алферьева Я.О. 188
AN INVESTIGATION OF THENA-K CRYOLITE SOLID SOLUTIONS SERIES BY THE X-RAY DIFFRACTION AND RAMAN-SPECTROSCOPY METHODS.
Kotelnikov A.R., Shchekina T.I., Gramenitskiy E.N., Vigasina M.F., Alferyeva Ya.O.
- ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ГЕРМАНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦА И ЕГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.**
Кошлякова А.Н., Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Вяткин С.В., Кошуг Д.Г., Сеткова Т.В. 190
FEACHERS OF GROWING GERMANIUM-RICH QUARTZ AND ITS SPECTROSCOPY STUDY.
Koshliakova A.N., Balitsky V.S., Balitsky D.V., Balitskaya L.V., Vyatkin S.V., Koshchug D.G., Setkova T.V.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОРИЛЬСКИХ Cu-Ni РУД ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S. Кравченко Т.А., Ненашева С.Н.	192
<i>ASPECTS OF NORILSK Cu-Ni ORE CRYSTALLIZATION ACCORDING TO EXPERIMENTAL STUDY DATA OF Cu-Fe-S SYSTEM.</i> <i>Kravchenko T.A., Nenasheva S.N.</i>	
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ БЛИЗКОЙ К СТЕКЛОМАТРИЦАМ ДЛЯ РАО. Мартынов К.В., Ширяев А.А., Стефановский С.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р.	194
<i>CRYSTALLIZATION OF $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ MELTS IN THE FIELD OF COMPOSITIONS CLOSED TO HLW GLASS MATRIXES.</i> <i>Martynov K.V., Shiryayev A.A., Stefanovsky S.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R.</i>	
СИНТЕЗ Ga-СОДЕРЖАЩИХ ТУРМАЛИНА И АЛЬБИТА В БОР-ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б., Верещагин О.С.	196
<i>SYNTHESIS OF Ga-RICH TOURMALINE AND ALBITE IN BORIC-ALKALINE HYDROTHERMAL SOLUTIONS.</i> <i>Setkova T.V., Balitsky V.S., Shapovalov Yu.B., Vereshchagin O.S.</i>	
ТИПЫ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ПЕНТЛАНДИТОВ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-Ni-S. Синякова Е.Ф., Косяков В.И.	198
<i>TYPES OF PLATINUM-BEARING PENTLANDITE IN THE Cu-Fe-Ni-S SYSTEM.</i> <i>Sinyakova E.F., Kosyakov V.I.</i>	
ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	200
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ СЕРЕБРА В Ag-Au СПЛАВАХ. Корепанов Я.И., Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г.	200
<i>METHOD AND TECHNIQUES OF DETERMINATION ACTIVITY OF SILVER IN Ag-Au ALLOYS.</i> <i>Korepanov Ya.I., Zhdanov N.N., Osadchii E.G.</i>	
МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБРАЗЦА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ПРЕССЕ INOVA. Патонин А.В. Шихова Н.М.	202
<i>THE METHOD OF AXIAL DEFORMATION CALCULATING OF THE SPECIMEN IN TESTING AT THE INOVA PRESS.</i> <i>Patonin A.V., Shikhova N.M.</i>	
СОДЕРЖАНИЕ	205

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ВЕСЭМПГ-2016
Москва, 19–20 апреля 2016 г.**

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. А.А.Кадик.
Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественный редактор В.Е.Куликовский.
Технический редактор И.П.Петров.
Корректоры:
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 12.09. 2016 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 25,2.
Тираж 100 экз. Заказ № 16-4.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.