

ТРУДЫ

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

(ВЕСЭМПГ) - 2026



Москва, 2026 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

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

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

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО
СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2026)



Москва

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

Branch of Earth Sciences

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

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG – 2026)**



Moscow

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

Ответственный редактор
проф. дгмн О.А. Луканин

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

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
чл.-корр. дгмн Ю.Н. Пальянов
проф., дгмн А.А. Аriskин
проф., дгмн А.В. Бобров

проф., чл.-корр. дгмн А.Ф. Шацкий
проф., дгмн А.Р. Котельников
дхн Е.Г. Осадчий
кгмн О.И. Яковлев
кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2026. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, 2026, 247 с.

ISBN 978-5-905049-34-7

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2026 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief

prof. Dr of Geol. – Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy
Editor-in-Chief**

Prof. Dr of Geol. – Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive
Secretary**

E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol. – Min. Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem. Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol. – Min. Sci. Yu. B. Shapovalov
Corr.memb, Dr of Geol. – Min. Sci. Yu. N. Pal'yanov
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.V. Bobrov

Prof., Corr.memb, Dr of Geol. A.F. Shatskiy
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.R. Kotel'nikov
Dr of Chem. Sci. Eu. G. Osadchii
Cand.of Geol. – Min. Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem. Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2026 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2026, 247 p.

ISBN 978-5-905049-34-7

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide spectra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2026.

ISBN 978-5-905049-34-7

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2026

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ

УДК 553.212, 552.111

ЕДИНЫЙ ДЛЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ И БЕЗВОДНЫХ СИСТЕМ
ОЛИВИНОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ КОМПОЗИТОМЕТР

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

*Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет.**gnuchevy@my.msu.ru, dmibychkov@gmail.com, ekoptevmail@gmail.com*

Аннотация. На основании предоставленной А.В. Гирнисом базы данных MELT сформирована выборка водонасыщенных, водосодержащих и номинально безводных экспериментов, воспроизводящих равновесие оливин-расплав, содержащая результаты 1885 закалочных опытов, характеризующих силикатные системы в широком диапазоне интенсивных параметров.

В результате оптимизации получен оливиновый композитометр, (система уравнений) воспроизводящий содержание главных миналов с точностью не хуже, чем ± 0.5 мол. % на 95 % уровне доверия для всех экспериментов как в сухих, так и в водосодержащих системах.

Композитометр верифицирован путем сравнения рассчитанных и экспериментальных давлений и температур ликвидуса оливина. Ширина доверительного интервала оценки температуры с вероятностью 95 % не превышает ± 2.5 °C. Средние отклонения расчётных концентраций миналов от экспериментальных не превышают 0.04 мас. %, что свидетельствует о несмещённости оценки.

Ключевые слова: оливиновый композитометр, термобарометр, выборка экспериментов, силикатный расплав, термодинамическое равновесие

На данный момент в нашей научной группе разработан комплекс композитометров (Арьяева и др., 2016; Бычков 2024; Коптев-Дворников и др., 2012, 2019, 2020; Романова и др., 2020), позволяющий предсказывать кристаллизацию сосуществующих с расплавом оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена и рудных минералов (сульфиды, хромшпинелиды, магнетит и ильменит), однако эти уравнения были получены путем обработки результатов безводных экспериментов, в то время как подавляющее большинство природных магм и лав в большей или меньшей мере являются водосодержащими.

Экспериментальные исследования демонстрируют, что присутствие воды в расплаве вызывает существенное, но дифференцированное снижение температур кристаллизации минералов.

Зачастую авторами оливиновых термобарометров не учитывается влияние концентрации воды на состав кристаллизующегося оливина. Мы решили разработать универсальный оливиновый композитометр (систему уравнений для расчета составов минералов в равновесии с расплавом), применимый как к номинально безводным, так и к водосодержащим и водонасыщенным системам, позволяющий рассчитывать температуру ликвидуса и состав оливина во всем диапазоне содержаний воды в расплаве.

Первые попытки оптимизации уравнения вида (Бычков и др., 2007) для миналов оливина продемонстрировали не самые лучшие результаты. В то же время ранее, в процессе разработки уравнения для расчета насыщенного содержания воды в расплаве (Гнучев и др., 2023; Гнучев и др., 2025), было отмечено сходство формы уравнения с формой композитометра.

Многогранник в координатах концентраций оксидов для вновь сформированной выборки характеризуется следующими величинами мас. % (содержания оксидов в расплаве, пересчитанные на безводную основу): SiO_2 от 40.2 до 66.8, TiO_2 от 0 до 6.8, Al_2O_3 3.3–22.3, FeO^* 3.2–30.5 (FeO^* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO 1.5–21.0, CaO 1.9–18.7, Na_2O 0.0–9.72, K_2O 0–6.7, H_2O 0–10.8. Эксперименты выполнены в диапазоне температур от 1013 до 1563 К и давлений от 1 бар до 15.0 кбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИМИЗАЦИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОЛИВИНОВОГО КОМПОЗИТОМЕТРА

Результаты оптимизации оливинового композитометра представлены на рисунке 2.

На графиках приведены эллипсы рассеяния для наглядности характера распределения точек для трех подмножеств – номинально безводных, водосодержащих и водонасыщенных экспериментов. Границы эллипсов отвечают 2σ , соответственно вероятность попадания точки в пределы эллипса равна 86 %.

Графики демонстрируют высокое качество предсказания концентрации форстерита и фаялита во всем диапазоне составов расплавов, содержаний воды и давлений. Форма гистограмм остатков близка к нормальному распределению, что позволяет рассматривать отклонения от расчетных значений как случайные, и использовать статистический аппарат для оценки качества аппроксимации. Максимальная ширина доверительного коридора на 95 % уровне доверия составляет для форстерита ± 0.5 мол. %; для фаялита ± 0.3 мол. %.

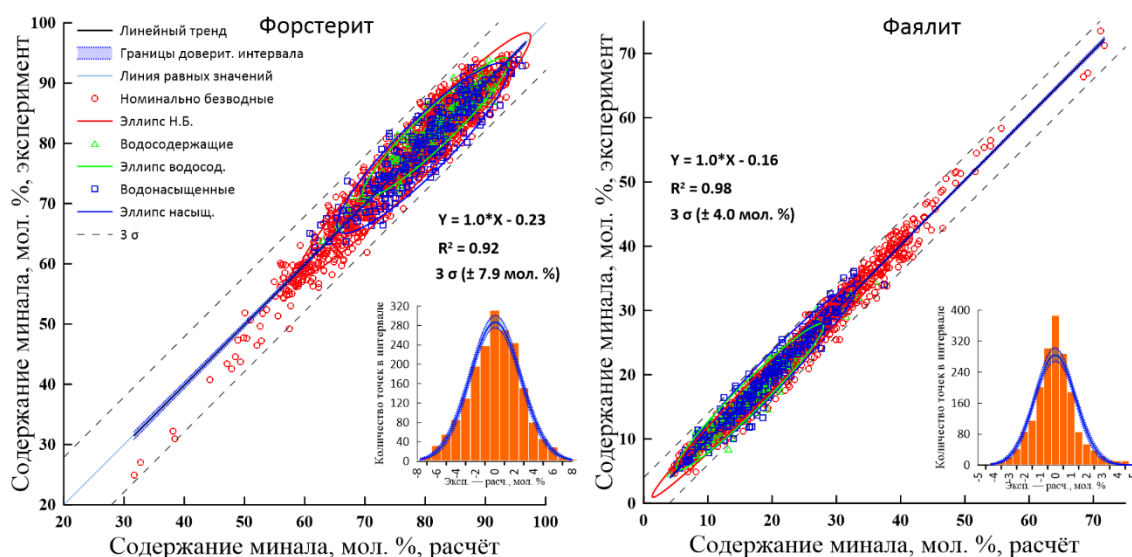


Рис. 2. Сравнение результатов расчета содержаний форстерита и фаялита с экспериментальными данными. Черная линия – линейный тренд, синяя пунктирная линия – линия равных значений. Синяя полупрозрачная область – доверительная область на 95 % уровне доверия, 1885 экспериментов в выборке.

ВЕРИФИКАЦИЯ ОЛИВИНОВОГО КОМПОЗИТОМЕТРА

Суть верификации состоит в том, что при заданном составе расплава, летучести кислорода и давлении итерационным методом находится такая температура, при которой сумма мольных долей миналов в оливине равна единице. Именно эта температура принимается за расчетную температуру ликвидуса оливина. Следует подчеркнуть, что этот этап верификации характеризует не качество каждого из уравнений в системе уравнений композитометра, а результат их совместного решения.

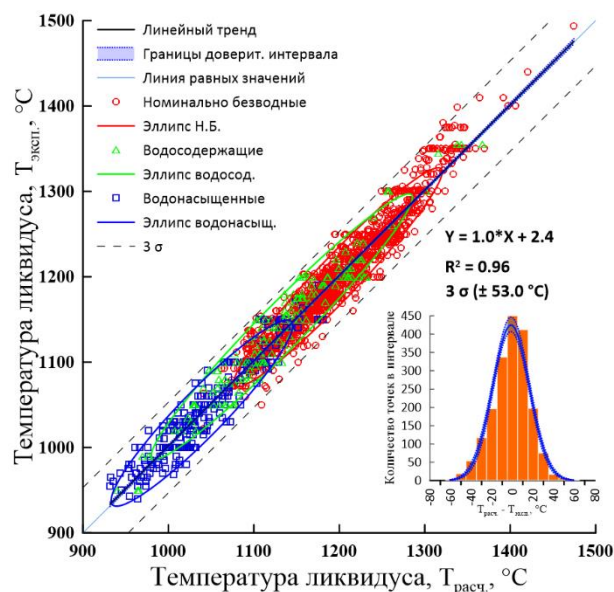


Рис. 3. Корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями температуры ликвидуса оливин—расплав для выборки из 1356 экспериментов, и соответствующая гистограмма распределения остатков.

На рисунке 3 представлена корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями температуры ликвидуса для всей оливиновой выборки, а также соответствующая гистограмма распределения остатков. Сравнение экспериментальных и расчетных температур ликвидуса, демонстрирует высокую точность воспроизведения: линия равных значений лежит в пределах доверительной области, а ее максимальная ширина составляет ± 2.5 °C.

ВЫВОДЫ

Итоговая выборка экспериментальных данных, включающая номинально безводные, водосодержащие и водонасыщенные эксперименты, составила 1885 экспериментов.

Согласованная ориентация осей эллипсов, на графиках рисунков 2 и 3, свидетельствует о том, что нам удалось разработать уравнение, действительно единое для всех трех подмножеств.

Разработанный оливиновый композитометр с высокой точностью воспроизводит составы оливинов, температуры ликвидуса кристаллизации минерала, в диапазоне составов от базальтов до андезитов.

Финансирование: Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

Благодарности: Мы выражаем благодарность А.В. Гирнису за предоставленную базу данных MELT.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. Петрология. 20 (5), 495–495.
2. Бычков Д.А. (2024) Программа КриМинал и набор композитометров: инструменты для моделирования равновесия силикатный расплав – минералы, Дис. канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, 139 с.
3. Гирнис А.В. (2023) Распределение редких элементов между оливином и расплавом: обобщение экспериментальных данных. Геохимия. 68 (4), 327–340.

4. Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. (2023) Новая версия уравнения для расчета насыщенных содержаний воды в силикатных расплавах. *Геохимия*. 68 (9), 926–937.
5. Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. (2025) Перекалибровка уравнения для расчета содержания воды в равновесии силикатный расплав – водный флюид. *Геохимия*. 70, № 8, с. 71–82.
6. Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. *Петрология*. 20(5), 495–495.
7. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2019) Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин-расплав. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. (5), 62–74.
8. Коптев-Дворников, Е.В., Бычков, Д.А. (2007). Геотермометры для широкого диапазона составов базитов. Иркутск: СО РАН, 178–181
9. Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А. (2020) Ортопироксеновый термобарометр-комполитометр для диапазона составов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, 74–77.
10. Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2020) Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, 90–93.
11. Nielsen, R.L., Drake, M.J. (1979) Pyroxene-melt equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 43(8), 1259–1272.
12. Nielsen, R.L., Dungan, M.A. (1983) Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 84(4), 310–326.

A SINGLE OLIVINE LIQUIDUS COMPOSITOMETER FOR WATER-CONTAINING AND ANHYDROUS SYSTEMS

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

Russian Federation, Moscow, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow State University named after M.V. Lomonosov. Geological Faculty, 119234.

gnuchevyy@my.msu.ru, dmibychkov@gmail.com, ekoptevmail@gmail.com

Abstract. Based on the MELT database provided by A.V. Girnis, a sample of water-saturated, water-containing and nominally anhydrous experiments reproducing the olivine-melt equilibrium was formed, containing the results of 1885 quenching experiments characterizing silicate systems in a wide range of intensive parameters.

As a result of optimization, an olivine compositometer was obtained, (a system of equations) reproducing the content of the main minerals with an accuracy of no worse than ± 0.5 mol. % 95 % confidence level for all experiments in both dry and water-containing systems.

The compositometer was verified by comparing the calculated and experimental pressures and temperatures of olivine liquidus. The width of the confidence interval for temperature estimation with a 95 % probability does not exceed ± 2.5 °C. The average deviations of the calculated concentrations of minerals from the experimental ones do not exceed 0.04 % by weight, which indicates that the estimate is not biased.

Keywords: *olivine compositometer, thermobarometer, experimental sampling, silicate melt, thermodynamic equilibrium*

УДК 551.14

СОСТАВ СЛЮД КАК ОТРАЖЕНИЕ УЧАСТИЯ КОРОВОГО СУБСТРАТА В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

Горнова Е.С.¹, Бенделиани А.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2}, Спивак А.В.³

¹Геол. ф-т МГУ, ²ГЕОХИ РАН, Москва, ³ИЭМ РАН, Черноголовка
sk0rlupka@yandex.ru

Аннотация. При 7 ГПа и 900-1200 °С проведены эксперименты в системах перидотит-базальт- K_2CO_3 - H_2O . Прослежена эволюция состава слюд, кристаллизующихся в ультраосновной алмазообразующей системе при различной доле участия материала океанической коры в верхнемантийных условиях. Продемонстрирована возможность использования состава слюд в качестве индикатора степени вовлечённости корового материала в метасоматические преобразования на начальных этапах генерации кимберлитовых расплавов. В субстрате, содержащем до 40 мас. % базальтовой (коровой) составляющей, кристаллизуется триоктаэдрическая слюда. От 50 % происходит рост отношения $VIAl/IVAl$ и содержания SiO_2 в минерале и образуется ди-триоктаэдрическая разность слюд. Значительное уменьшение отношения $Mg/(Al+Ti)$ в мантийном веществе за счёт поступления корового материала (≥ 80 % базальта) препятствует образованию флогопита, вместо которого появляется Ti -содержащая диоктаэдрическая слюда. В связи с проблемой переходных ди-триоктаэдрических разностей слюд, были произведены синтез и изучение слюды со стехиометрией $KMg_{2.5}Si_4O_{10}(OH)_2$ в простой системе. Показаны особенности заполнения октаэдрических слоев в структуре.

Ключевые слова: флогопит, высокие давления, мантийный метасоматоз, слюда, парагенезисы алмаза

Флогопит, наряду с К-рихтеритом, является главным свидетельством локального обогащения щелочами и водой верхней мантии и, таким образом, является главным индикатором модального мантийного метасоматоза. Кроме того, предыдущие исследования (Sobolev et al., 2009) показали, что состав слюд является индикатором минеральных парагенезисов в алмазообразующих системах. Ранее нами (Bendeliani et al., 2022) были рассмотрены индикаторные особенности флогопита по содержанию примесных элементов (Cr^{3+} и Ti^{4+}) в результате изучения систем перидотит / базальт + K_2CO_3 + H_2O .

С целью уточнения химического состава среды, необходимой для образования слюд, соответствующих различным ассоциациям природных алмазов и определения условий кристаллизации флогопита в ультраосновных алмазообразующих расплавах с разной долей участия корового материала в верхнемантийных условиях, проведены серии экспериментов, направленные на синтез высокобарных слюд в карбонатно-силикатных водосодержащих системах перидотит+ K_2CO_3 + H_2O , базальт+ K_2CO_3 + H_2O и особенностей кристаллохимии высококремниевых магнезиевых слюд.

Эксперименты проводились с использованием высокобарной установки НЛ-13Т типа «наковальня с лункой» (тороид) в ГЕОХИ РАН при давлении 7 ГПа при температурах 900-1200 °С. Стартовые составы представляли собой смеси оксидов, карбонатов и гидроксидов в соотношении: перидотит / базальт (1 мас.% Cr_2O_3 / 1,63 мас.% TiO_2) + 1 % H_2O + 30 % K_2CO_3 . Проведено 33 индивидуальных опыта в исследуемом диапазоне температур для составов с разным соотношением компонентов базальтового и перидотитового материала с шагом в 10 мас.%.

Подобранный состав смесей определен областью стабильности флогопита в водосодержащем карбонатизированном перидотите с учетом валового содержания K_2O и

состава летучих компонентов в системе ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) (Сокол et al., 2015), причем так, чтобы содержание CO_2 в системе достигало 10 мас.%. Высокие содержания CO_2 в системе оказываются существенными при генерации кимберлитовых магм и приближены концентрациям CO_2 в кимберлитах группы II (Becker and Roex, 2006). Были получены минеральные ассоциации, включающие в себя слюду, амфибол, гранат, пироксен, карбонат и закаленный расплав. С увеличением температуры наблюдается уменьшение объемного содержания водосодержащих фаз и увеличение доли расплава, граната и пироксена. Увеличение доли базальтового материала в стартовой смеси определяет уменьшение объемного содержания амфибола, карбоната, увеличение содержания граната и слюды.

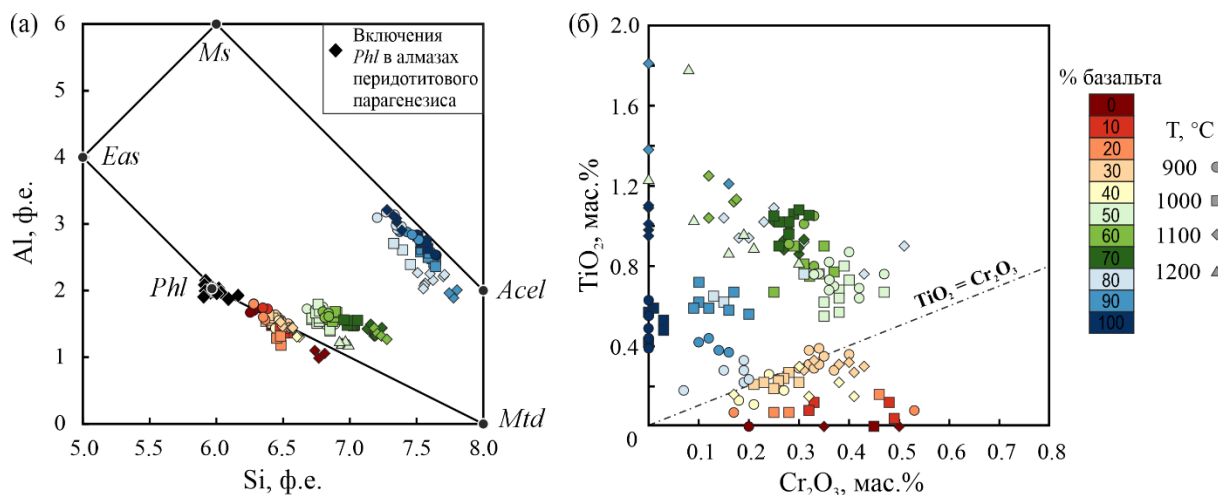


Рис. 1. Вариации содержаний главных и примесных элементов в слюдах, синтезированных в системах базальт/перидотит + K_2CO_3 + H_2O при 7 ГПа и 900–1200 °C: (а) Al^{3+} и Si^{4+} ; (б) TiO_2 и Cr_2O_3 ; в сравнении с литературными данными. Состав природных флогопитов из включений в алмазах (чёрные ромбы) представлен по данным (Giardini et al., 1974; Gurney et al., 1982; Meyer and McCallum, 1986; Prinz et al., 1975; Sobolev et al., 2009).

Показано, что с увеличением доли коровой составляющей, состав слюд изменяется от триоктаэдрического флогопита к диоктаэдрическому алюмоселадониту, причем с увеличением температуры отношение Al/Si в слюдах уменьшается (Рис. 1а). Установлено конкурирующее взаимоотношение примесей Ti^{4+} и Cr^{3+} в составе синтезированных слюд (Рис. 1б). При увеличении доли корового компонента до 40 % содержание титана во флогопитах возрастает согласно Чермаковому механизму замещения: $^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = ^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$. При равном отношении материала базальта и перидотита в системе стехиометрическая схема становится нереализуемой из-за увеличения содержания титана и алюминия в слюде, что приводит к уменьшению ее магнезиальности и образованию вакансии в октаэдрической позиции. Содержание титана (до 1.8 мас.% TiO_2) в слюде при этом оказывается выше концентраций хрома (до 0.6 мас.% Cr_2O_3): $\text{Ti}/\text{Cr} > 1$. При повышении доли корового материала в системе до 70 % возможна лишь кристаллизация диоктаэдрических слюд мусковит-алюмоселадонитового состава. С увеличением температуры диоктаэдрические слюды изменяют состав в ряду мусковит–алюмоселадонит, а триоктаэдрические – в ряду истонит–флогопит. Как было упомянуто ранее, ряд синтезированных слюд относится к редкому высококремниевому типу, поэтому была также поставлена задача по синтезу данных слюд в более простых системах и уточнение их кристаллохимии.

Синтез высококремниевой слюды проведен в установке высокого газового давления 10000 в ИЭМ РАН методом гидротермального синтеза при 600–650 °C и 150 МПа. Была

получена синтетическая высококремниевая слюда с химической формулой $K_2Mg_{5,019}Al_{0,031}Si_{7,949}O_{20}(OH)_4$. По химическому составу синтезированная слюда соответствует Mg-аналогу монтдорита и (ОН)-аналогу янгжумингита. Результатом экспериментов явилась расшифровка структуры высококремнистой слюды методом монокристалльной рентгеновской дифракции, получены параметры элементарной ячейки, которые соответствуют параметрам природного монтдорита. Параметры элементарной ячейки были сравнены с параметрами других слюд (Табл. 1.), пространственная группа $C2/m$. Структура характеризуется триоктаэдрическим расположением, где магний распределен по октаэдрическим позициям *M1* и *M2*. Тетраэдрические слои преимущественно заняты кремнием, а алюминий выступает лишь в качестве незначительной примеси, что позволяет отнести синтезированную фазу к высококремниевым слюдам. В структуре новой синтетической слюды *O*-слой образован двумя типами *M* октаэдров со сходным химическим составом. *M2* заселена магнием (0.818 ф.е.) и содержит вакансию (0.182 ф.е.). *M2* заселена магнием (0.846 ф.е.) и содержит вакансию (0.154 ф.е.).

Таблица 1. Сравнение параметров ячейки монтдорита, флогопита и талька

Параметры ячеек	GB-FL-I-6	<i>Mdr</i> *	<i>Phl</i> (R050068**)	<i>Talc</i> (R050087**)
<i>a</i> (Å)	5,273	5,31	5,241	5,386
<i>b</i> (Å)	9,1186	9,2	9,5976	9,148
<i>c</i> (Å)	10,205	10,175	10,2742	9,434
α (°)	90	90	90	89,81
β (°)	99,89	99,9	99,85	97,67
γ (°)	90	90	90	85,77
<i>V</i> (Å ³)	483,4	489,67	509,4	473

*(Robert and Maury, 1979)

** Номер в RRUFF™ Project (Lafuente et al., 2015).

Таким образом, выполненные серии экспериментов впервые позволили систематически описать фазовые отношения и детально проследить изменение состава флогопита, являющегося минералом-индикатором модального мантийного метасоматоза, в системах, моделирующих ультраосновную алмазообразующую ассоциацию с различной долей участия корового материала в верхнемантийных условиях, а также уточнить кристаллохимию высококремниевых магниевых слюд для дальнейших опытов, направленных на изучение роли высококремниевых слюд в процессах мантийного метасоматоза. Исследование стабильности высококремниевых слюд в природных системах и изучение особенностей их кристаллохимии в условиях простых систем могут стать ключом к пониманию и реконструкции определенных магматических и метасоматических процессов в мантии Земли, которые играют важную роль в системах алмазообразования.

Источники финансирования: работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-77-00031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. (2015) Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы. *Геохимия* 462, 696-700

2. Becker M., Le Roex A.P. (2006) Geochemistry of South African on- and off-craton, Group I and Group II kimberlites: petrogenesis and source region evolution. *Journal of Petrology* 47(4), 673-703
3. Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Bindi L., Eremin N.N. (2022) Ti and Cr in high-pressure mica: Experimental study and application to the mantle assemblages. *Petrology* 30(1), S157-S173.
4. Giardini, A.A., Hurst, V.J., Melton, C.E., Stormer, J.C. Jr. (1974) Biotite as a primary inclusion in diamond: Its nature and significance. *American Mineralogist* 59, 783-789
5. Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S. (1979) Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch kimberlite pipe. In: Boyd F.R. and Meyer H.O.A., eds. *Kimberlites, Diatremes and Diamonds: Their Geology, Petrology and Geochemistry*: Washington D.C., Am. Geophys. Union. 1-15
6. Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster, T., Danisi, R.M. (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*. W. De Gruyter, Berlin, Germany. 1–30.
7. Meyer H.O.A., Mccallum M.E. (1986) Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado. *Journal of Geology* 94, 600-612
8. Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K. (1975) Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages. *Physics and Chemistry of the Earth* 9, 797-815
9. Robert J.L., Maury R.C. (1979) Natural occurrence of a (Fe, Mn, Mg) tetrasilicic potassium mica. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 117-123
10. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Efimova E.S. (2009) Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation. *Russian Geology and Geophysics* 50, 1234–1248

MICA COMPOSITION AS A RECORD OF CRUSTAL SUBSTRATE INVOLVEMENT IN MANTLE METASOMATISM

Gornova E.S.¹, Bendeliani A.A.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2}, Spivak A.V.³

¹Geol Faculty, Moscow State University, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow, ³Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
skOrlupka@yandex.ru

Abstract. Experiments in the peridotite + basalt + K₂CO₃ + H₂O system at 7 GPa and 900–1200 °C were carried out. We examine the compositional evolution of micas crystallizing in a diamond-forming ultramafic system with variable proportions of oceanic crustal material under upper-mantle conditions. Mica composition can be used as an indicator of the degree of crustal material involvement in metasomatic processes during the early stages of kimberlite melt generation. Trioctahedral mica crystallizes at basalt contents up to 40 wt.%. At basalt contents above 50 %, the V_{Al}/I_{Al} ratio and SiO₂ content increase, and di-trioctahedral micas form. A strong decrease in the Mg/(Al+Ti) ratio of the system at high crustal contributions (≥80 % basalt) suppresses phlogopite formation and promotes the crystallization of Ti-bearing dioctahedral mica. To investigate transitional di-trioctahedral micas, a mica with stoichiometry KMg_{2.5}Si₄O₁₀(OH)₂ was synthesized and characterized in a simplified system. The occupancy of octahedral sites is analyzed.

Keywords: phlogopite, high-pressure, mantle metasomatism, mica, diamond paragenesis

УДК 553.98

ГЕОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ НЕФТЕЙ НА БОЛЬШИХ ГЛУБИНАХ В ЖЁСТКИХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Левшунова С.П., Карташов А.А., Иванова С.Р.

ФГБУ «ВНИГНИ», Москва

lev@vnigni.ru

Аннотация. Рассмотрен механизм формирования вторичных нефтей на больших глубинах за счёт контакта палеозалежей гипергенно измененных нефтей и палеобитумов со смесью углекислого газа и водяного пара, обладающей высокой растворяющей способностью по отношению к углеводородам, смолам и асфальтенам в зоне действия высоких температур и давлений. Подобный механизм формирования доказывается для скоплений жидких углеводородов в верхнедевонских отложениях скв. 2 Володарская в Прикаспийской впадине на глубине 5961 м.

Ключевые слова: нефть, большие глубины, высокие температуры, большие давления, Прикаспийская впадина

Согласно существующей концепции зональности катагенетического преобразования органического вещества пород, в нижних горизонтах осадочного чехла земной коры ожидается обнаружение газовых скоплений. В то же время имеются сведения, особенно по зарубежным территориям, выполненным карбонатными образованиями, о широком распространении в них на больших глубинах нефтей. При этом эти нефти характеризуются специфическими особенностями: они имеют высокую плотность, достигающую $0,88 - 0,90 \text{ г/см}^3$ даже на глубинах, превышающих 4,9 км. В нефтяных бассейнах Маракайбо, Западно-Канадском и Юго-Востока Мексики на больших глубинах (свыше 5 км) в жестких термобарических условиях, практически в Главной зоне газообразования, обнаружены утяжелённые и тяжёлые нефти ($0,87 - 0,92 \text{ г/см}^3$) (Высоцкий, Гусева, 1977).

Карбонатные толщи на больших глубинах в зоне действия высоких температур (свыше 80°C) подвергаются явлениям гидролиза, что ведёт к образованию больших количеств углекислого газа. Действительно, в газах древних платформ на больших глубинах отмечается высокое содержание CO_2 . Так, в пределах Северо-Американской платформы в Пермском бассейне, на месторождении Ми-Вайда в карбонатных отложениях свиты Эрленбергер на глубине 5533 м концентрация CO_2 поднимается до 52 %. В пределах Восточно-Европейской платформы в Прикаспийской впадине в палеозойских подсолевых карбонатных образованиях Астраханского свода его концентрации поднимаются до 20 % и выше, при этом они увеличиваются как вниз по разрезу, так и в юго-западном направлении к Каракульско-Смушковской зоне до 84 – 97 %.

В скв. 2 Володарская (Астраханский свод) с глубины 5961 м из карбонатных отложений верхнедевон-нижнекаменноугольного возраста получена тяжёлая нефть плотностью $0,871 \text{ г/см}^3$. Южнее из тех же отложений в пределах Каракульско-Смушковской зоны поднятий в скв. 1 Краснохудукская в ещё более жёстких термобарических условиях (пластовая температура 180°C) из них получена пластовая вода с пленками нефти. Тип органического вещества установлен как сапропелевый. Стадия катагенетической превращённости очень высокая: МК 3-4 - АК. Из пород авторами были выделены по авторской методике действием на порошок породы в вакууме очень высокие содержания (свыше $100 \text{ см}^3/\text{кг}$) сорбированных породами сухих (CH_4 более 90 %) углеводородных газов. Приведённые данные указывают на нахождение органического вещества верхнедевон-нижнекаменноугольных образований в Главной зоне

газообразования. И, тем не менее, здесь была обнаружена тяжёлая нефть (Левшунова 2001, 2004).

Исследования по растворимости высококипящих углеводородов в сжатых газах в нашей стране были начаты ещё с пятидесятих годов двадцатого столетия. Особое внимание при этом было уделено растворяющей способности CO_2 . Обобщение полученных в ходе этих экспериментов результатов позволяет сделать следующие выводы. Установлено, что при температуре около 100°C и давлении 80 МПа в углекислом газе растворяются углеводороды до C_{14} – C_{15} включительно. При росте температур до 400°C и давления до 120 МПа в углекислом газе растворяются все компоненты (включая смолы и асфальтены) с образованием тяжёлых вторичных нефтей (Жузе 1977, 1981; Петренко и др. 1997).

Подобный генезис, вероятно, имеют нефти глубоких горизонтов Прикаспийской впадины как в пределах Астраханского свода (Володарская скв. 2, верхний девон, 5,8-5,9 км, плотность нефти $0,8717 \text{ г/см}^3$), так и в казахстанском секторе Прикаспийской впадины (Карачаганакское месторождение, верхний девон, глубже 5 км, плотность нефти $0,88\text{-}0,92 \text{ г/см}^3$). Такой же генезис имеют и нефти девонских отложений в нефтегазопрооявлениях в пределах Каракульско-Смушковой зоны поднятий. Здесь в верхах нижнекаменноугольных отложений, где жёсткость термобарических условий снижается, присутствуют полувязкие битумы (Пецюха, Анисимов, 1977). Ужесточение термобарических условий ведёт к появлению пленок тяжелой нефти в верхнедевонских отложениях.

Таким образом, предложен метод прогноза фазового состояния углеводородов не только на основе традиционной зональности катагенетической превращённости органического вещества пород, но и с учётом определённых его трансформаций при наличии источников углекислого газа. Это расширяет спектр обнаружения нефтей на больших глубинах, включая вторичные нефти за счёт растворения палеобитумов в углекислом газе. Присутствие паров конденсационной воды усиливает этот процесс.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУ «ВНИГНИ» 049-0000-23-00 от 30.12.2022 и № 049 – 00016-24-00 от 29.12.2023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители – М., Недра, 1974 – 111 с.
2. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей – М. – Недра, 1981, 165 с.
3. Левшунова С.П. Генезис тяжелых нефтей в карбонатных отложениях // Геология нефти и газа – 2001, № 1, С. 6-10.
4. Левшунова С.П. Неуглеводородные газы и их роль в формировании нефти – М., «Спутник», 2004, 99 с.
5. Нефти и газы месторождений зарубежных стран. Справочник / Под ред. В.И. Высоцкого, А.Н. Гусевой – М., Недра. 1977, 327 с.
6. Петренко В.Л., Шугаров В.Д., Петренко Н.В., Белецкая С.Н. Механизм трансформации жидких и газовых углеводородов // ХУШ Международный конгресс по органической геохимии: Тез. Докладов, Маастрихт, 1997, С. 160-170.
7. Пецюха Ю.А., Анисимов Л.А. Аномально высокие давления в палеозойских отложениях западной бортовой зоны Прикаспийской впадины // Геология нефти и газа. 1977, № 5, С. 48-53.

GEOHERMAL CONDITIONS OF OIL GENERATION AT GREAT DEPTHS UNDER HARSH THERMOBARIC CONDITIONS

Levshunova S.P., Kartashov A.A., Ivanova S.R.

FSBI "VNIGNI", Moscow

lev@vnigni.ru

Abstract. The mechanism of secondary oil formation at great depths is considered, resulting from the contact of paleo-pools of hypergenically altered oils and paleobitumens with a mixture of carbon dioxide and water vapor, which has a high dissolving capacity with respect to hydrocarbons, resins, and asphaltenes under conditions of high temperatures and pressures. Such a formation mechanism is demonstrated for accumulations of liquid hydrocarbons in the Upper Devonian deposits of well 2 Volodarskaya in the Caspian Basin at a depth of 5961 m.

Keywords: *oil, great depths, high temperatures, high pressures, Caspian Basin*

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 550.843 (543.559)

РЕДОКС УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И МИНЕРАЛЬНОЙ ОКСИБАРОМЕТРИИ**Луканин О.А., Жаркова Е.В.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
lukanin@geokhi.ru, zharkova@geokhi.ru*

Аннотация. Приведены результаты электрохимических измерений собственной летучести кислорода (fO_2) клинопироксен–гранатовых ассоциаций эклогитовых ксенолитов из кимберлитов трубки Катока (кратон Кассаи, Зап. Африка), выполненных при 800-1150°C и 1 атм. Рассмотрены возможные погрешности при электрохимическом определении редокс условий формирования мантийных пород. На основании обобщения полученных и имеющихся данных показано соответствие значений fO_2 , определяемых электрохимическим методом и с помощью минеральных оксидометров, для эклогитовых и перидотитовых ксенолитов из трубки Катока и трубки Удачная (Сибирский кратон), которые формировались в диапазоне значений fO_2 от QFM-5 до QFM+1 при $T=800-1350^\circ\text{C}$ и $P=3.5-6$ ГПа. Широкие вариации редокс состояния эклогитов затрудняют выявление исходных для них протолитов без привлечения дополнительных геохимических данных о содержаниях и межфазовом распределении редких элементов и изотопных соотношениях.

Ключевые слова: ксенолиты в кимберлитах, эклогиты, перидотиты, летучесть кислорода, субконтинентальная мантия, кимберлитовая трубка Катока

Введение. Летучесть кислорода (fO_2) наряду с температурой и давлением является важнейшим термодинамическим параметром, определяющим состав минеральных и флюидных фаз мантийных пород, поведение поливалентных и летучих элементов при образовании и эволюции мантийных магм. Имеющиеся к настоящему времени оценки fO_2 минеральных ассоциаций глубинных ксенолитов из кимберлитов и щелочных базальтовых магм, выполненные с помощью минеральных оксидометров и электрохимических измерений, демонстрируют широкие вариации летучести кислорода в пределах субконтинентальной литосферной мантии как по глубине, так и по латерали (Arculus, 1985; Ulmer et al., 1987; Кадик и др., 1989, 1991; Frost, McCammon, 2008; Goncharov et al., 2012; Ashchepkov et al., 2012; Yaxley et al., 2012; Woodland et al., 2021; Aulbach et al., 2022 и др.). Вместе с тем, определение редокс состояния мантийных пород, а также совершенствование существующих и разработка новых методов измерения fO_2 минеральных ассоциаций по-прежнему остается актуальной задачей.

В данном сообщении представлены результаты электрохимических определений собственной fO_2 (intrinsic oxygen fugacity) для клинопироксен–гранатовых ассоциаций в эклогитовых ксенолитах из кимберлитов трубки Катока (кратон Кассаи, Зап. Африка) - редкой разновидности алмазоносных кимберлитовых трубок с преобладанием мантийных ксенолитов эклогитового состава. На основании полученных и имеющихся данных для эклогитовых и перидотитовых ксенолитов из кимберлитов трубок Катока и Удачная (Сибирский кратон) проведено сопоставление значений fO_2 , определяемых электрохимическим методом и с помощью минеральных оксидометров.

Образцы и методика. Минералогия и геохимия эклогитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Катока детально описаны в ряде работ (Ashchepkov et al., 2012; Nikitina et al., 2014, 2017; Korolev et al., 2021). По содержанию основных петрогенных элементов выделяются три основные разновидности: высокоглиноземистые (high-Al), низкомагнезиальные (low-Mg) и высокомагнезиальные (high-Mg) эклогиты. Для определения собственной летучести кислорода были взяты клинопироксены (Cpx) и гранаты (Gr) из всех основных разновидностей эклогитовых ксенолитов трубки Катока - из пяти образцов высокоглиноземистых, трех образцов низкомагнезиальных и двух образцов высокомагнезиальных эклогитов. Химические составы исследуемых образцов пород и минералов приведены в работах (Nikitina et al., 2014, табл. 6; Korolev et al., 2021, табл. 2 - 4).

Определения fO_2 проводились индивидуально для Cpx и Gr из каждого образца в интервале температур от 820 до 1050 °C при 1 атм на установке с двумя твердыми электролитами. Навеска минерала (кусочки 1-3 мм) в опытах составляла 60-80 мг. Измерения осуществлялись при циклическом повышении и понижении температуры. Погрешность измерения fO_2 составляла $\pm 0.1-0.2$ лог. ед., температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. Более подробно о конструкции установки и методике измерений в (Кадик, Жаркова, 1991; Арискин и др., 2017).

Результаты и обсуждение. Результаты всех измерений собственной fO_2 для Cpx и Gr в каждом образце, полученные как при повышении, так и при понижении температуры, описываются линейным уравнением вида: $\log fO_2 = A - B/T$, К, где А, В константы (Рис. 1). В изученном интервале температур измеренные значения fO_2 при данной температуре для Cpx и Gr в большинстве образцов всех разновидностей эклогитов в координатах $\log fO_2 - 10^4/T$, К относительно близки. При повышенных температурах ($\geq 875-925^\circ\text{C}$) они располагаются в поле между буферными равновесиями вюстит - магнетит (WM) и кварц-фаялит-магнетит (QFM), а при более низких температурах в поле между WM и железо-вюстит (IW).

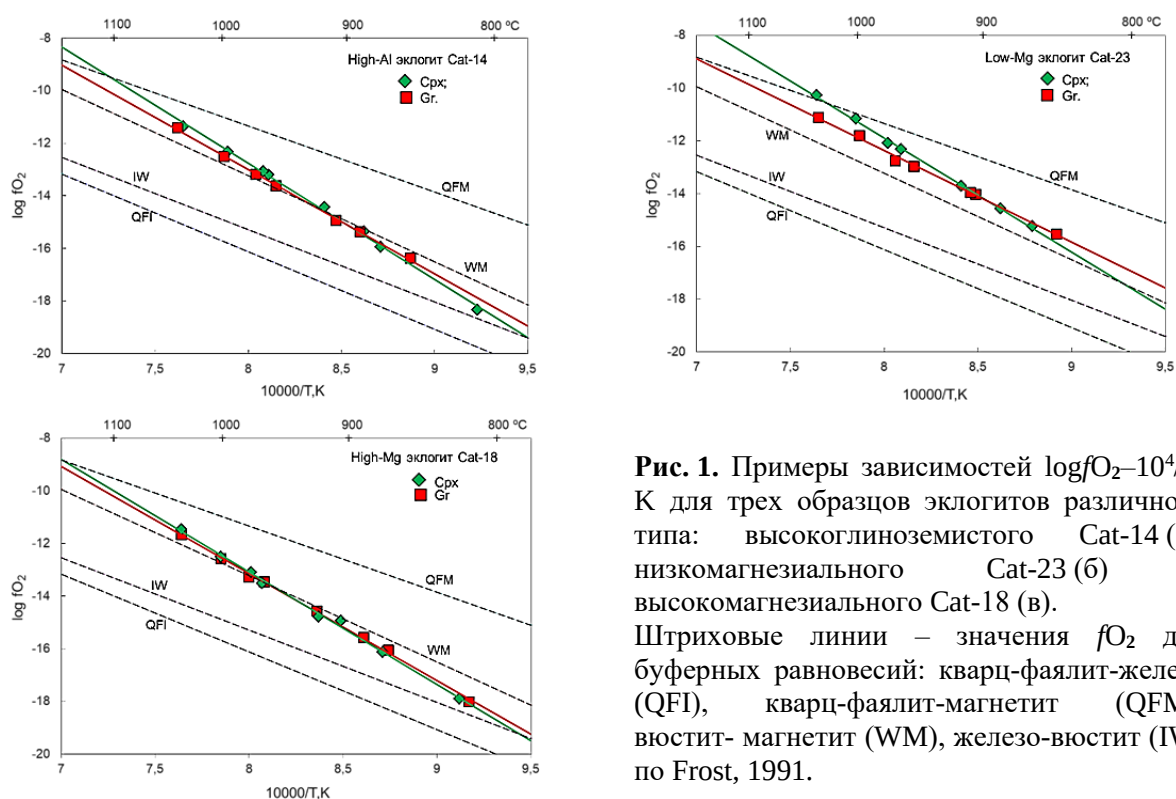


Рис. 1. Примеры зависимостей $\log fO_2 - 10^4/T$, К для трех образцов эклогитов различного типа: высокоглиноземистого Cat-14 (а), низкомагнезиального Cat-23 (б) и высокомагнезиального Cat-18 (в). Штриховые линии – значения fO_2 для буферных равновесий: кварц-фаялит-железо (QFI), кварц-фаялит-магнетит (QFM), вюстит-магнетит (WM), железо-вюстит (IW) по Frost, 1991.

Экспериментальные электрохимические определения fO_2 для $Cpx-Gr$ пары в каждом образце могут служить в качестве геотермометра, используя предложенный М. Сато (Sato, 1972) подход, который основан на том, что при температуре равновесия минеральных фаз (при $P=const$) в них должно соблюдаться равенство химического потенциала кислорода. Таким образом, точки пересечения линий, описывающих температурную зависимость летучести кислорода Cpx и Gr на диаграммах $\log fO_2-1/T$, К, должны отражать T и fO_2 равновесного состояния этих минералов в данном образце. Действительно, несмотря на относительно близкое расположение линий Cpx и Gr , описывающих экспериментальные точки на диаграммах, для большинства образцов наблюдается четкое их пересечение (Рис. 1а, б), что дает возможность определить равновесные значения T и fO_2 (Табл. 2). Вместе с тем для ряда образцов линии Cpx и Gr на диаграммах имеют очень близкий наклон и располагаются настолько близко друг к другу (Рис. 1в), что, учитывая погрешность экспериментальных электрохимических измерений fO_2 , ошибка в определении координат точки их пересечения и, соответственно, равновесных значений T и fO_2 становится весьма значительной.

В целом для четырех образцов high-Al эклогитов температура редокс равновесия $Cpx-Gr$ варьирует от 835 ± 25 до $1057\pm 65^\circ\text{C}$. При этом величина fO_2 , выраженная по отношению к fO_2 буфера QFM в виде $\Delta QFM = \log fO_2(\text{обр.}) - \log fO_2(\text{QFM})$, соответственно, изменяется от -2.8 ± 0.6 до -1.2 ± 0.3 . Для low-Mg эклогитов равновесные $T-fO_2$ значения для всех трех образцов варьируют: T от $887\pm 35^\circ\text{C}$ до $991\pm 110^\circ\text{C}$ и, соответственно, ΔQFM от -2.6 до -1.1 . Равновесные T и fO_2 для двух образцов high-Mg эклогитов существенно отличаются между собой. Для образца Cat-18 $T-fO_2$ значения ($T = 925\pm 55^\circ\text{C}$, $\Delta QFM = -2.4\pm 1$) близки к соответствующим значениям характерным для high-Al и low-Mg эклогитов. Точка пересечения линий Cpx и Gr на диаграмме для обр. Cat-8 находится при более высокой температуре $1197\pm 90^\circ\text{C}$ за пределами температурного интервала измерений fO_2 и соответствует более окислительным условиям: $\Delta QFM = 1.1\pm 1.1$.

Сопоставление значений температурного равновесия $Cpx-Gr$ ассоциаций, полученных для одних и тех же образцов эклогитов путем электрохимического измерения собственной летучести кислорода минералов ($T_{\text{эксп.}}$) и рассчитанных по $Cpx-Gr$ геотермометру (Королев et al., 2021), показывает в целом их довольно хорошее соответствие для большинства образцов в пределах погрешностей, используемых методов определений (Рис. 2). Примечательно, что $T_{\text{расч.}}$, как правило, выше, чем $T_{\text{эксп.}}$. При этом для всей серии образцов high-Al эклогитов между $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$ отчетливо проявляется прямая корреляция: чем выше $T_{\text{расч.}}$, тем выше $T_{\text{эксп.}}$ (Рис. 2).

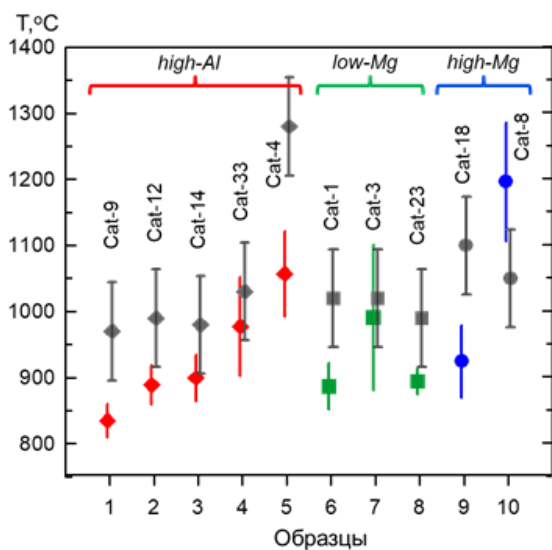


Рис. 2. Сопоставление определений температуры равновесия $Cpx-Gr$ в эклогитах по измерениям fO_2 ($T_{\text{эксп.}}$, цветные значки) и рассчитанные по $Cpx-Gr$ геотермометру Накамуры (Nakamura, 2009) ($T_{\text{расч.}}$, черные значки) (Korolev et al., 2021). Для геотермометра величины погрешности принята постоянной $\pm 74^\circ\text{C}$, равной стандартному отклонению ($\pm 1\delta$), полученному из сравнения расчетных и экспериментальных данных (Nakamura, 2009).

Основными причинами наблюдаемых расхождений между $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$, помимо погрешностей используемых методов их определения, могут быть следующие.

1. Оценки $T_{\text{эксп.}}$, выполненные на основании электрохимических измерений собственной $f\text{O}_2$ клинопироксенов и гранатов при 1 атм, не учитывают влияние на величины $f\text{O}_2$ минералов давления. 2. Можно предполагать, что равновесное редокс состояние минералов Cpx и Gr в эклогитовых ксенолитах (при данных T и P) не всегда полностью соответствует равновесному или «близкому к равновесному» распределению петрогенных и примесных элементов между этими минеральными фазами при тех же T и P . Более быстрое достижение редокс равновесия (или квазиравновесия) Cpx-Gr по сравнению с равновесием между ними в отношении распределения макро- и микроэлементов при изменении T - P - $f\text{O}_2$ параметров в процессе захвата ксенолитов кимберлитовой магмой и дальнейшей их транспортировкой к поверхности может привести к расхождению между $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$. Кроме указанных выше существуют и другие факторы, оказывающие влияние на точность оценок $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$, которые количественно оценить в настоящее время не представляется возможным.

В первом приближении можно принять, что давление не оказывает существенного влияния на $T_{\text{эксп.}}$. В этом случае равновесное давление может быть рассчитано по $T_{\text{эксп.}}$ и глубине положения геотермы с тепловым потоком 40 мВ/м^2 , которая в сочетании с геотермометрическими данными использовалась для расчета T - P параметров формирования эклогитов Катоки в работах (Nikitina et al., 2014; Korolev et al., 2021). Полученные таким способом значения давления ($P_{\text{эксп/расч}}$) для всех типов эклогитов варьируют в диапазоне от 32.5 до 52.6 кбар, при этом погрешность в оценке $P_{\text{эксп/расч}}$ для каждого индивидуального образца пропорциональна погрешности в оценке $T_{\text{эксп.}}$ и составляет 1–6 кбар. Для большинства образцов, для которых наблюдается хорошее согласие по $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$ значения $P_{\text{эксп/расч}}$ на 2–8 кбар меньше, чем значения $P_{\text{расч.}}$, рассчитанные с применением геотермометра. Таким образом, если учесть точность оценок $P_{\text{расч.}}$ (± 5 –6 кбар), то можно прийти к заключению, что между $P_{\text{эксп/расч}}$ и $P_{\text{расч.}}$ для большинства образцов, как и для $T_{\text{эксп.}}$ и $T_{\text{расч.}}$ наблюдается относительно хорошее соответствие.

Сравним полученные данные с имеющимися оценками редокс состояния эклогитовых и ультраосновных ксенолитов из кимберлитов. На рис. 3а, б представлены равновесные значения собственной $f\text{O}_2$ для Cpx-Gr ассоциаций по отношению к $f\text{O}_2$ буфера QFM (ΔQFM) в исследованных образцах эклогитов Катоки в зависимости от температуры и давления (диаграммы $\Delta\text{QFM-T}$ и $\Delta\text{QFM-P}$).

Для сравнения на этих же диаграммах показаны области значений $f\text{O}_2$ (по отношению к QFM) для эклогитовых и ультрабазитовых ксенолитов из кимберлитов трубки Катока и трубки Удачная (Сибирский кратон), определенных как электрохимическим методом, так и с помощью минеральных оксидометров. На рис. 3а и б затененное поле 1 соответствует полученным нами электрохимическим значениям $f\text{O}_2$ эклогитов Катоки. В этом же поле располагаются значения $f\text{O}_2$ эклогитов трубки Катока, а также эклогитов из других расположенных вблизи трубок этого же типа кратона Касаи, которые были определены оксидометрически (Ashchepkov et al., 2012). Поле 2 соответствует значениям собственной $f\text{O}_2$ кианитов из эклогитовых ксенолитов и оливинов из Gr -перидотитовых ксенолитов трубки Удачная (Кадик и др., 1991; 1989). В то же поле попадают значения $f\text{O}_2$ для Gr -перидотитов из той же трубки, определенные с помощью Gr-Opх-Ol оксидометра (Goncharov et al., 2012, Yaxley et al., 2012). Поле 3 - соответствует значениям $f\text{O}_2$ для шпинелевых перидотитов из трубки Удачная, определенным с помощью Ol-Opх-Sp оксидометра (Goncharov et al., 2012).

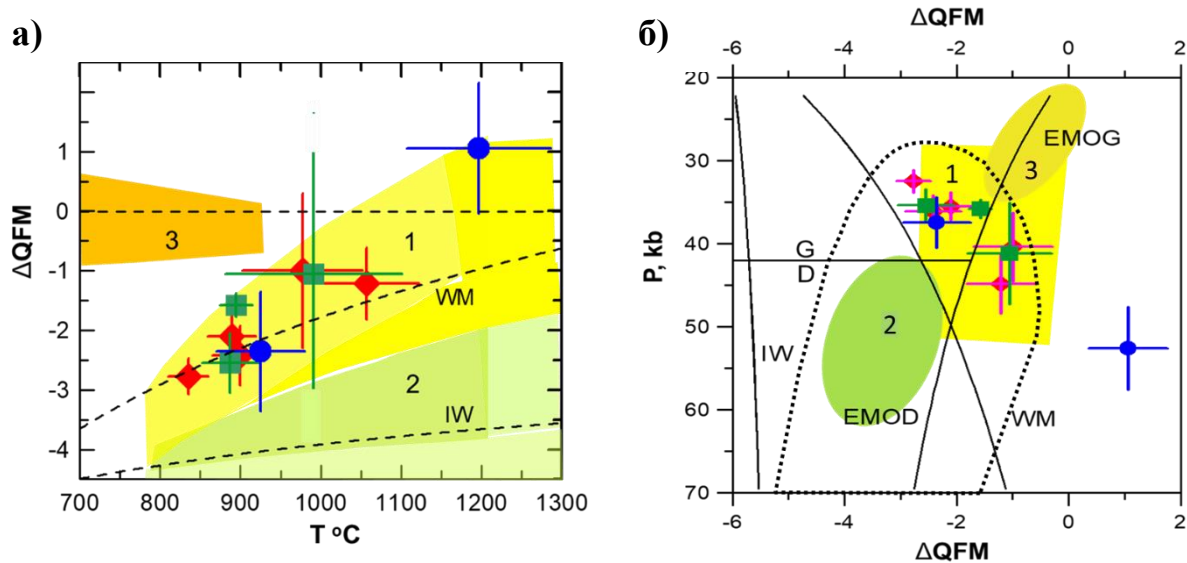


Рис. 3. Значения $\Delta QFM = \log fO_2(\text{обр.}) - \log fO_2(QFM)$ для $Cpx-Gr$ ассоциаций эклогитов Катоки в зависимости от температуры (а) и давления (б). Красные ромбы - high-Al эклогиты, зеленый квадраты - low-Mg эклогиты, синие кружки - high-Mg эклогиты. Буферные равновесия: IW и WM по (Frost, 1991), EMOG/D-энстатит-магнетит-форстерит-графит/алмаз (Stagno, Frost, 2010); G/D – переход графит-алмаз (Day, 2012). Положение буферных равновесий на (б) рассчитано для $T-P$ условий геотермы 40 мВт/м² (Hasterok, Chapman, 2011). Затененные поля на (а) и (б) – области значений ΔQFM для эклогитовых и ультрабазитовых ксенолитов из кимберлитов трубки Катока и трубки Удачная, определенные электрохимическим методом и с помощью минеральных оксидометров. Более подробно см. в тексте.

Следует отметить, что более детальные исследования редокс состояния эклогитовых ксенолитов трубки Удачная с применением $Cpx-Gr$ оксидометра (Mikhailenko et al., 2020; Aulbach et al., 2022) демонстрирует широкий диапазон $T-P-fO_2$ условий их формирования, который на диаграммах $\Delta QFM-T$ и $\Delta QFM-P$ (Рис. 3) охватывает поля 1 и 2. Таким образом, fO_2 эклогитовых ксенолитов из одной трубки варьирует примерно в тех же пределах, что и fO_2 ксенолитов перидотитового состава, что связано, главным образом, с метасоматическими процессами, протекающими на разных этапах их формирования. На диаграмме $\Delta QFM-P$ (Рис. 3б) эта область ограничена пунктирной линией.

Закключение. Электрохимическим методом определено редокс состояние эклогитовых ксенолитов из кимберлитов трубки Катока (кратон Кассаи, Зап. Африка) – редкой разновидности алмазоносных кимберлитовых трубок с преобладанием ксенолитов мантийных эклогитов.

На примере эклогитов трубки Катока и эклогитов и перидотитов трубки Удачной показано в целом хорошее соответствие электрохимических определений fO_2 с данными, полученными с помощью минеральных оксидометров (в пределах погрешностей этих методов).

Имеющиеся данные свидетельствуют о широких вариациях $T-P-fO_2$ условий формирования эклогитов и перидотитов в пределах субконтинентальной мантии. Степень окисленности эклогитов не может служить надежным индикатором природы их протолитов без привлечения геохимических данных о концентрациях и межфазовом распределении редких элементов и изотопных соотношениях. В целом относительно более окисленное состояние эклогитов Катока согласуется с представлениями о породах океанической коры как исходном для них протолите. Присутствие в одной трубке Удачная сильно восстановленных эклогитовых ксенолитов, не исключает их мантийного (магматического) происхождения.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В., Николаев Г.С. (2017) Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине). *Геохимия*, № 7, С. 579–593.
2. Кадик А.А., Жаркова Е.В. Окислительно-восстановительные условия минеральных реакций в верхней мантии. В кн.: Борисов А.А., Жаркова Е.В., Кадик А.А. и др. Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах, гл. 4, С. 183–250–М.: Наука 1991, 256 с.
3. Кадик А.А., Жаркова Е.В., Специус З.В. (1991) Окислительно-восстановительные условия формирования алмазоносных кианитовых эклогитов (кимберлитовая трубка «Удачная», Якутия). *Доклады АН СССР*. Т. 320. № 2, С. 440–444.
4. Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Н.П. (1989) Окислительно-восстановительные условия формирования алмазоносных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия). *Геохимия*. № 8. С. 1120–1134.
5. Никитина Л.П., Королёв Н.М., Зинченко В.Н., Франшику Жоао (2013) Геохимия и возраст эклогитовых ксенолитов из алмазоносных кимберлитов трубок Катока и Кат-115 (кратон Кассай, Западная Африка). *Региональная геология и металлогения*, № 56, С. 41–54.
6. Ashchepkov I.V., Rotman A.Y., Somov S.V., Afanasiev V.P., Downes H., Logvinova A.M., Nossyko S., Shimupi J., Palessky S.V., Khmelnikova O.S. & Vladykin N.V. (2012) Composition and thermal structure of the lithospheric mantle beneath kimberlite pipes from the Catoca cluster, Angola. *Tectonophysics*. **530–531**, P. 128–151.
7. Aulbach S., Woodland A.B., Stagno V., Korsakov A.V., Mikhailenko D. & Golovin A. (2022). Fe³⁺ distribution and Fe³⁺/ΣFe-oxygen fugacity variations in kimberlite-borne eclogite xenoliths, with comments on clinopyroxene-garnet oxy-thermobarometry. *Journal of Petrology*. **63**. No 8, P. 1–22.
8. Arculus R.J. (1985) Oxidation status of the mantle: Past and present. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.* **13**, P. 75–95.
9. Day H.W. (2012) A revised diamond-graphite transition curve. *American Mineralogist*. **97**, P. 52–62.
10. Frost B.R. (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Rev Mineral.* **25**. P. 1–9.
11. Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, P. 389–420.
12. Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S., Pokhilenko L.N. (2012) Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia. *Earth Planet. Sci. Lett.* No 357–358. P. 99–110.
13. Hasterok D. & Chapman D.S. (2011) Heat production and geotherms for the continental lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **307**, No 1–2, P. 59–70.
14. Korolev N., Nikitina L.P., Goncharov A., Dubinina E.O., Melnik A., Müller D., Chen Y.-X., Zinchenko V.N. (2021) Three Types of Mantle Eclogite from Two Layers of Oceanic Crust: A Key Case of Metasomatically-Aided Transformation of Low-to-High-Magnesian Eclogite. *J. Petrol.* **62**. No 11. P. 1–38.
15. Mikhailenko D.S., Stagno V., Korsakov A.V., Andreozzi G.B., Marras G., Cerantola V. & Malygina, E.V. (2020). Redox state determination of eclogite xenoliths from Udachnaya kimberlite pipe (Siberian craton), with some implications for the graphite/ diamond formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **175**. No 11, P. 1–17.
16. Nakamura D. (2009). A new formulation of garnet-clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set. *Journal of Metamorphic Geology*. **27**, P. 495–508.
17. Nikitina L.P., Bogomolov E.S., Krymsky R.S., Belyatsky B.V., Korolev N.M., Zinchenko V.N. (2017) Nd-Sr-Os systems of eclogites in the lithospheric mantle of the Kasai Craton (Angola). *Russian Geology and Geophysics*. **58**, P. 1305–1316.
18. Nikitina L.P., Korolev N.M., Zinchenko V.N., Felixca Joao Tunga (2014) Eclogites from the upper mantle beneath the Kasai Craton (Western Africa): Petrography, whole-rock geochemistry and U Pb zircon age. *Precambrian Research*. **249**. P.13–32.

19. Sato M. (1972) Intrinsic oxygen fugacity of iron bearing oxide and silicate minerals under low pressure. *Geol. Soc. Am. Mem.* **135**. P. 289-307.
20. Stagno V., Frost D.J. (2010) Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth and Planetary Science Letters*. **300**, 72–84.
21. Ulmer G.C., Grandstaff D.E., Weiss D., Moats M.A., Buntin T.J., Gold D.P., Hatton C.J., Kadik A.A., Koseluk R.A., Rosenhauer M. (1987). The mantle redox state; an unfinished story. *Geol. Soc Am. Spec. Pap.* **215**. P. 5-23.
22. Woodland A.B., Gräf C., Sandner T., Höfer H.E., Seitz H.-M., Pearson D.G., Kjarsgaard B.A. (2021) Oxidation state and metasomatism of the lithospheric mantle beneath the Rae Craton, Canada: strong gradients reflect craton formation and evolution. *Scientific Reports*. No 11. P. 3684.
23. Yaxley G.M.; Berry A.J.; Kamenetsky V.S.; Woodland A.B.; Golovin A.V. (2012) An oxygen fugacity profile through the Siberian craton—Fe K-edge XANES determinations of Fe³⁺/Fe in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite. *Lithos*, **140**, P. 142–151.

REDOX CONDITIONS FOR THE FORMATION OF MANTLE XENOLITHS FROM KIMBERLITES BASED ON ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS OF INTRINSIC OXYGEN FUGITION AND MINERAL OXIBAROMETRY

Lukanin O.A., Zharkova E.V.

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

lukanin@geokhi.ru, zharkova@geokhi.ru

Abstract. The paper presents the results of electrochemical measurements of intrinsic oxygen fugacity (f_{O_2}) in clinopyroxene–garnet associations of eclogitic xenoliths from the Catoka pipe kimberlites (Kassai craton, West Africa) carried out at 800-1150 °C and 1 atm. Possible errors in electrochemical determination of redox conditions of mantle rock formation are considered. Based on a summary of the obtained and available data, a correspondence is shown between the f_{O_2} values determined by the electrochemical method and those determined using mineral oxybarometers for eclogitic and peridotite xenoliths from the Catoka pipe and the Udachnaya pipe (Siberian craton), which were formed in the f_{O_2} range from QFM–5 to QFM+1 at T= 800-1350 °C and P= 3.5-6 GPa. Wide variations in the redox state of eclogites make it difficult to identify their original protoliths without using additional geochemical data on the contents and interphase distribution of rare elements and isotopic ratios.

Keywords: *xenoliths in kimberlites, eclogites, peridotites, oxygen fugacity, subcontinental mantle, Catoka kimberlite pipe.*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

УДК 550.4

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНТАМИНАЦИИ
СУЛЬФАТОНОСНЫМИ МЕРГЕЛЯМИ БАЗАЛЬТОВ МОКУЛАЕВСКОЙ СВИТЫ
(НОРИЛЬСК)**

Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Горбачев Н.С.

*Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН
142432 Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка
p_gor@mail.ru*

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментального изучения взаимодействия базальтовых расплавов мокулаевской свиты (Норильск) с вмещающими породами (сульфатоносными мергелями) платформенного чехла Сибирской платформы. Эксперименты проводились при $P = 1$ атм, $T = 1250$ °С в алуновом тигле с использованием экспериментального ансамбля «тигель-в-тигеле» (ТТ) с порошковым (Al_2O_3) затвором. Результаты экспериментов показали, что в некоторых опытах наблюдается аномальное поведение меди: а) более низкие коэффициенты распределения содержания меди в сульфидном расплаве относительно ее содержания в силикатной фазе; б) содержание меди в силикатном расплаве выше, чем в сульфидном расплаве.

Ключевые слова: эксперимент, базальт, сульфидный расплав, Норильск, контаминация, буфер, летучесть кислорода

ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ

В качестве исходного состава были использованы образцы базальта Мокулаевской свиты (mk) Норильского района состава (мас. %): SiO_2 – 47.65, TiO_2 – 1.26, Al_2O_3 – 15.31, FeO – 12.92, MgO – 7.30, CaO – 10.72, Na_2O – 2.09, K_2O – 0.38, SO_3 – 0.02 и образцы вмещающих пород платформенного чехла: мергель красно бурый, мергель зеленовато-серый с прослоями ангидрида, мергель зеленовато-серый с прослоями ангидрида и каменной соли (Табл. 1). Все образцы предоставлены В.А. Радько («Норильскгеология»).

Таблица 1. Средний состав вмещающих пород платформенного чехла Норильского района (мас. %): 1 - мергель зеленовато-серый с прослоями ангидрита (свита D₁); 2 - мергель зеленовато-серый с прослоями ангидрита и каменной соли (свита D₁); 3 - мергель красно-бурый (свита D₂).

№	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
1	29.67	0.68	10.75	5.72	13.6	30.16	0.52	0.88	7.21
2	28.86	0.33	4.89	2.08	2.92	23.11	0.12	2.76	34.43
3	30.16	0.45	9.31	5.14	20.99	31.23	0.96	1.12	0.04

ПОДГОТОВКА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АНСАМБЛЕЙ

Из образцов изучаемых вмещающих пород выпиливали таблетки (размером 10×15 мм), затем прокалывали в сушильном шкафу при температуре 150 °С, чтобы удалить остатки воды. Порошкообразный базальт также прокалывали при той же температуре. В алуновые тигли засыпали порошкообразный базальт, в который затем

помещали кусок исследуемой вмещающей породы. При этом соотношение базальт-вмещающая порода соответствовало 7:1 (88 мас.% базальта, 12 мас.% образца).

Приготовление fO_2 буферной смеси проводили путем смешения навесок ее компонентов в нужном соотношении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились при $P = 1$ атм, $T=1250$ °С в алундовых тиглях в высокотемпературных печах типа КАО-40 с использованием экспериментального ансамбля «тигель-в-тигле» (ТТ) с порошковым (Al_2O_3) затвором. Температура печи регулировалась и контролировалась при помощи микропроцессорного регулятора Минитерм 300.31 и составляла ± 0.1 °С. Летучесть кислорода задавалась буферной смесью $BaCO_3+BaO+C+FeO+Fe_3O_4$. Длительность некоторых экспериментов составляла 2, 3,5 и 5 часов соответственно. Приготовление fO_2 буферной смеси $BaCO_3-BaO-C-FeO-Fe_3O_4$ проводится путем смешения навесок ее компонентов марки «Ч» и «ОСЧ» в нужном соотношении.

Эксперименты проводились закалочным методом. После выдержки нужное количество часов тигли вынимались из горячей зоны печи на воздух. После этого тигли с образцами распиливали вдоль, полировали и подготавливали для дальнейшего изучения на микрозонде.

Аналитические исследования проводили с использованием двух типов цифрового сканирующего микроскопа:

1) TESCAN VEGA TS-5130 MM с аналитической приставкой «энергодисперсионный спектрометр INCO ENERGY 350 с полупроводниковым Si (Li) детектором INCO M PENTA FEX FET 3»;

2) TESCAN VEGA II XMU с аналитической приставкой «энергодисперсионный спектрометр INCO ENERGY 450 с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA X-SIGT и INCA WAVE 700».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов по изучению взаимодействия базальтового расплава с мергелем красно-бурый при $T = 1250$ °С, $t = 3.5$ часа приведены на рис. 1.

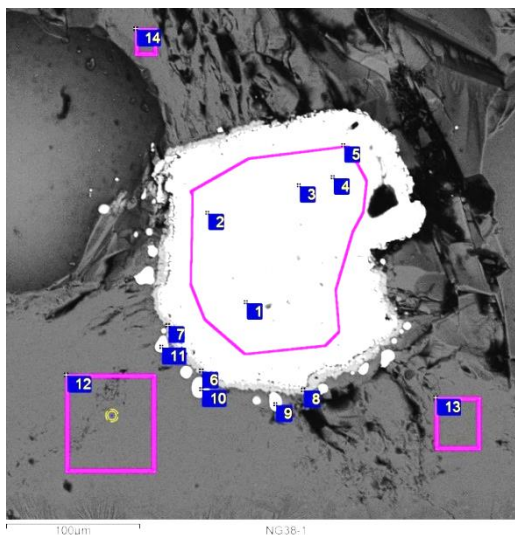


Рис. 1. Микрофотографии закалочного образца после опыта. $T=1250$ °С, $t = 3,5$ часа.

При контаминации базальта ксенолитом при плавлении происходило взаимодействие базальтового расплава с ксенолитом, его растворению, что приводило к образованию в базальтовом расплаве ассоциации (Рис. 1): хромшпинелид (тт. 1-5), хромит (тт. 6-8), Fe-метал (тт. 9-11), силикатная матрица (тт. 12-14). В ассоциации хромит-Fe-металлическая фаза Cu и Ni обладают более высоким сродством к металлической фазе. Коэффициенты распределения K_D содержания меди в хромите относительно железной фазы $K_D^{Cu} = C_{Cu}^{Crt} / C_{Cu}^{Fe-met}$ составляет 0.61, $K_D^{Ni} = 0.063$, $K_D^{Fe} = 0.161$ соответственно. Коэффициенты распределения K_D содержания меди в хромите относительно ее содержания в силикатной фазе $K_D^{Cu} = C_{Cu}^{Crt} / C_{Cu}^{sil}$ составляет 1.6, $K_D^{Fe} = 1.287$ соответственно.

Результаты экспериментов по изучению взаимодействия базальтового расплава с мергелем зеленовато-серым с прослоями ангидрита при $T = 1250^\circ\text{C}$, $t = 3.5$ часа приведены на рис. 2.

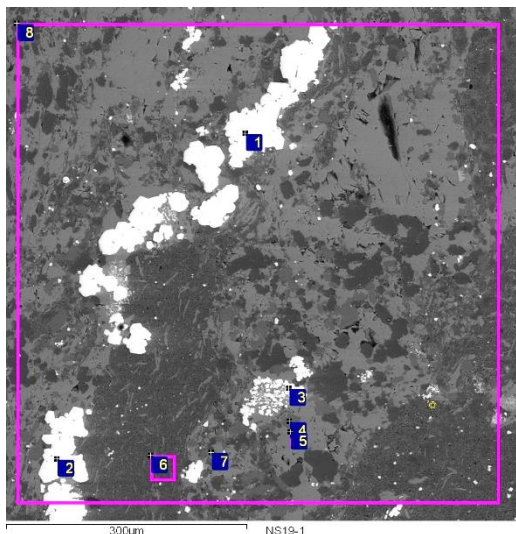


Рис. 2. Микрофотографии закалочного образца после опыта. $T=1250^\circ\text{C}$, $t = 3.5$ часа.

Образование сульфидного расплава при растворении ксенолита.

Силикатная часть закалочного образца $\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.62}\text{Al}_{3.1}\text{Si}_{8.8}\text{K}_{2.6}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{24}$, сульфидная часть состава $\text{Fe}_{31}\text{S}_{64}$, близкая по соотношению Fe-S к пириту.

В ассоциации силикатный расплав-сульфидный расплавы наблюдается anomальное поведение Cu, ее содержание в силикатном расплаве выше, чем в сульфидном расплаве.

Коэффициенты распределения K_D содержания меди в сульфидном расплаве относительно ее содержания в силикатной фазе $K_D^{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}}^{\text{MeS}} / C_{\text{Cu}}^{\text{sil}}$ составляет 0.125, $K_D^{\text{Ni}} = 1.1$, $K_D^{\text{Fe}} = 19.5$ соответственно.

Результаты экспериментов по изучению взаимодействия базальтового расплава с мергелем зеленовато-серым с прослоями ангидрита + каменная соль при $T = 1250^\circ\text{C}$, $t = 2, 3.5$ и 5 час соответственно приведены на рис. 3 (а, б, в). При длительности эксперимента 2 часа наблюдается неоднородность в закалочном образце, силикатная матрица (точки анализов 9-13, рис. 3а) содержат включения хлоридов Na (тт. 7, 8) и K (тт. 4-6), Fe-сульфидного расплава (тт. 1-3).

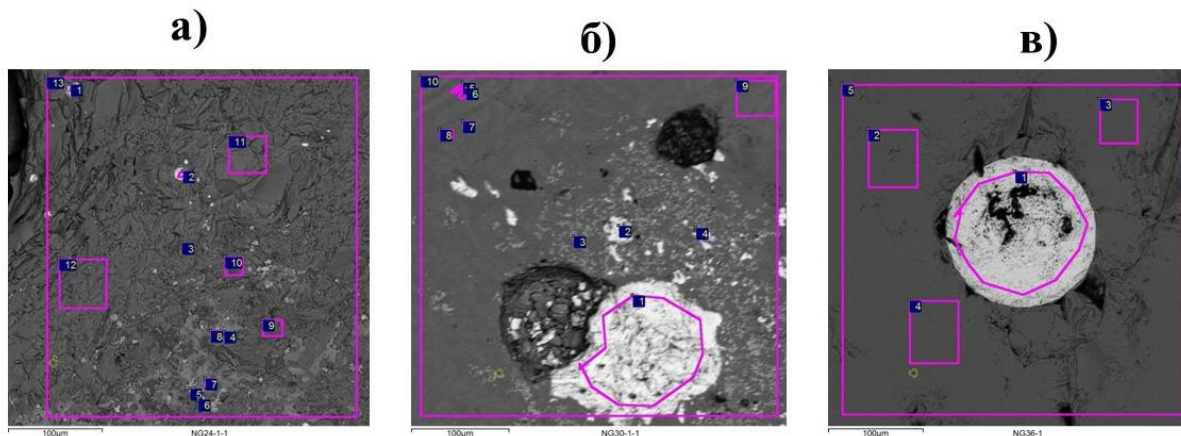


Рис. 3. Микрофотографии закалочного образца после опыта при $T=1250^\circ\text{C}$ и длительности эксперимента 2 часа (а), 3.5 час (б) и 5 час (в) соответственно. Образование сульфидного расплава при растворении ксенолита.

В закалочном образце наблюдается anomальное поведение Cu, ее содержание в силикатном расплаве выше, чем в сульфидном расплаве. Коэффициенты распределения K_D содержания меди в сульфидном расплаве относительно ее содержания в силикатной фазе $K_D^{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}}^{\text{MeS}} / C_{\text{Cu}}^{\text{sil}}$ составляет 0.546, $K_D^{\text{Ni}} = 13.6$, $K_D^{\text{Fe}} = 4.65$ соответственно.

В экспериментальном образце при длительности 3.5 час наблюдается стандартное поведение Cu, в ассоциации сульфидный-силикатный расплавы проявляются халькофильные свойства, Cu концентрируется в сульфидном расплаве. Коэффициенты

распределения K_D содержания меди в сульфидном расплаве относительно ее содержания в силикатной фазе $K_D^{Cu} = C_{Cu}^{MeS} / C_{Cu}^{sil}$ составляет 9. Однако величина K_D существенно ниже, чем для стандартных условий.

При плавлении базальта при длительности 5 часов сохраняется достаточно однородный его состав. Силикатная матрица содержит включения сульфидной глобулы, образованной при сульфидном насыщении силикатного расплава серой из ксенолита при его растворении в базальтовом расплаве.

Коэффициенты распределения K_D содержания никеля в сульфидном расплаве относительно ее содержания в силикатной фазе $K_D^{Cu} = C_{Cu}^{MeS} / C_{Cu}^{sil}$ составляет 115, $K_D^{Fe} = 4.11$ соответственно, что не противоречит распределению Cu в стандартных условиях.

Наблюдается неоднородность в закалочном образце, которая унаследует неоднородность исходного образца и продукты взаимодействия базальтового расплава с ксенолитом. В закалочном образце силикатная матрица (тт. 9-13) содержат включения хлоридов Na (тт. 7, 8) и K (тт. 4-6), и Fe-сульфидного расплава (тт. 1-3).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 25-47-00051.

EXPERIMENTAL MODELING OF CONTAMINATION OF SULFATE-BEARING MARLS IN BASALTS OF THE MOKULAEVO FORMATION (NORILSK)

Gorbachev P.N., Nekrasov A.N., Gorbachev N.S.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow district, Russia
p_gor@mail.ru*

Abstract. This paper presents the results of an experimental study of the interaction of basaltic melts from the Mokulaevo Formation (Norilsk) with host rocks (sulfate-bearing marls) of the Siberian Platform platform cover. The experiments were conducted at $P = 1$ atm and $T = 1250$ °C in alundum crucibles using a crucible-in-crucible experimental setup with a powder (Al_2O_3) seal. The experimental results showed that some runs exhibited anomalous Cu behavior: a) lower Cu distribution coefficients in the sulfide melt relative to its content in the silicate phase; b) higher Cu content in the silicate melt than in the sulfide melt.

Keywords: *experiment, basalt, sulfide melt, Norilsk, contamination, buffer, oxygen fugacity*

УДК 552.11

КРИОЛИТ КАК ИНДИКАТОР РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С ПОЗИЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ФТОРОМ

Казакова А.А.¹, Щекина Т.И.²

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический
факультет, Москва
rusak@geokhi.ru

Аннотация. Проведено изучение водно-силикатно-солевой гранитной системы при $T = 500 - 700$ °C и $P = 1$ кбар в условиях насыщения фтором и с участием редких элементов. Эксперименты проводились в модельной гранитной системе на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН. В качестве стартовых составов использовалась силикатно-солевая смесь из следующих реактивов: высушенный гель SiO_2 , LiF , K_2SiF_6 , NaF , AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 . Соотношения были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов состав силикатного расплава был близок к составам криолитсодержащих гранитов. Опыты проводились по следующей схеме: силикатно-солевая смесь нагревалась до температуры 800 °C при 1 кбар при 10 мас.% H_2O , выдерживалась в течение 3 суток, затем медленно охлаждалась до заданной температуры 500, 600 °C и выдерживалась в течение 3 суток. При 800 °C в опытах происходило расслоение расплава на 2 жидкости – силикатную и солевую. Во всех проведенных экспериментах воспроизводились следующие фазы: $L + \text{LF} + \text{CrI} + \text{FP} + \text{FI}$ (700 °C); $L + \text{LF} + \text{Qz} + \text{CrI} + \text{Pln} + \text{FP} + \text{FI}$ (500-600 °C), где L – силикатный расплав, LF – солевой расплав, Qz – кварц, CrI – криолит, Pln – полилитионит, FP – закалочные фторсодержащие фазы, FI – водный флюид. Во все эксперименты был добавлен весь ряд REE (Ln, Sc, Y). Фтор играет ключевую роль в кислотно-основных процессах, происходящих в системе, выступая как сильный окислитель и образуя устойчивые комплексы со щелочными элементами (Li, Na, K) и Al, из которых формируется солевой расплав, а при снижении температуры кристаллизуются криолит (Na_3AlF_6) и криолитионит ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$). При понижении температуры от 700 до 600-500 °C на контакте солевого расплава с алюмосиликатным образуется кайма LiF -слюды (полилитионита). Редкоземельные элементы распределялись преимущественно в пользу солевой по валовому содержанию криолитоподобной фазы и образовали при понижении температуры от 700 до 500 °C свои собственные минеральные фазы в виде LnF_3 комплексов. Таким образом, в нашей системе накопителем фтора (элемента-минерализатора) является криолит, в меньшей степени слюда, в парагенезисе с которыми часто кристаллизуются фториды REE, подобно тому, что наблюдается на редкометальных месторождениях. Экспериментальные результаты обосновывают утверждение, принятое на основании геологических наблюдений, что присутствие криолита в гранитах следует считать индикатором редкометально-редкоземельной минерализации.

Ключевые слова: криолит, силикатный расплав, солевой расплав, водный флюид, редкоземельные элементы, несмесимость, фторидные фазы, активность фтора

Введение. Одной из причин возникновения ликвации в силикатных расплавах является различие упорядоченности элементов дальнего и ближнего порядка. Например, к сильным катионам кремния и алюминия оттесняются слабые катионы натрия и калия, при этом возникают силы отталкивания между группировками в расплаве, между сеткообразователями и катионами щелочных металлов (Компаниченко, 1982). Возникновение ассоциаций катионов и анионов приводит к микронеоднородности расплава, а сильный сдвиг равновесия в сторону сочетания определенных катионов и

анионов может привести при определенных условиях к значительной перегруппировке ионов и вызвать макронеоднородность, т. е. образование двух несмешивающихся фаз.

В изучаемой нами модельной гранитной системе $\text{Si-Al-Na-K-Li-F-O-H}$ помимо катионов ближнего порядка присутствуют летучие компоненты, фтор и вода, а также литий. Летучие компоненты понижают температуру плавления, уменьшают вязкость расплава. В кислых расплавах из-за вязкости разрушаются прочные гомеополарные связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Увеличение содержания модифицирующего окисла приводит к замене части связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ на гетерополарные связи $\equiv\text{Si-O-M}$ (Когарко, Кригман, 1981). По данным ИК-спектроскопии при добавлении фтора в стекла происходит деполимеризация кремнекислородных тетраэдров с образованием связей $\equiv\text{Si-F}$. А также есть предположение, что фтор может быть связан с катионами-модификаторами, образуя связи M-F (Когарко, Кригман, 1981). Щелочно-алюмофторидный расплав, равновесный с алюмосиликатным, близкий по составу к криолиту существовал лишь в узкой высокоглиноземистой области (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011), а в плюмазитовой системе при охлаждении при 7 мол. % фтора рост силикатно-солевой несмешиваемости прекращается, и начинают выпадать кристаллы виллиомита (Когарко, Кригман, 1981). При возрастании, в изучаемой авторами модельной гранитной системе, содержания фтора более 3 мас. % стабильно на ликвидусе появлялся K-Na криолит.

Литий расширяет границы полей несмешиваемости. Введение в систему Li (в количестве 1,5 мас. %) привело к существенному расширению поля солевого расплава в системе за счет уменьшения поля криолита (Алферьева и др., 2011). Это объясняется «теорией взаимных солевых систем, согласно которой размеры полей несмешиваемости коррелируются с величинами свободных энергий обменных реакций между компонентами расплава типа: $\text{AX}+\text{BY}=\text{AY}+\text{BX}$, где A и B – катионы, а X и Y – анионы. Следовательно, свободная энергия обменных реакций между компонентами силикатно-солевого расплава весьма велика по абсолютной величине, с чем и связано наличие широких областей ликвации в этих расплавах» (Когарко, Кригман, 1981). В работах (Граменицкий и др., 2005, Щекина и др., 2020, Русак и др., 2024) описана обширная область несмешиваемости в системе $\text{Si-Al-Na-(K)-Li-F-O-H}$.

Различие в электростатическом взаимодействии между ионами расплава является основной причиной несмешиваемости. Несмешиваемость во фторидно-силикатных расплавах указывает на то, что фтор в расплаве ассоциирован с катионами-модификаторами и не деполимеризует кремнекислородную основу расплава (Когарко, Кригман, 1981).

Солевым, алюмофторидным расплавам придается особое значение при объяснении характера распределения редкоземельных элементов при дифференциации гранитных магм и последующем метасоматозе и рудообразовании в гранитах (Irber, 1999; Гусев, Гусев, 2011). Особую роль на распределение редкоземельных элементов в пользу солевых расплавов играет литий (Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler, 2005; Щекина и др., 2020, 2021). Термодинамические параметры также влияют на их поведение: чем выше давление при 700 и 800 °C, тем ниже коэффициенты разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами (Щекина и др., 2020, Русак и др., 2024).

Цель и задачи работы. В данной работе была поставлена цель изучить роль фторидных расплавов как концентраторов редкоземельных элементов и их комплексы, которые образуются в экспериментах в модельной гранитной системе $\text{Si-Al-Na-K-Li-F-O-H}$. Для решения поставленной цели решались следующие задачи: постановка экспериментов при 500-800 °C и 1 кбар, детальное исследование редкоземельных фаз и их интерпретация.

Методика работы. Для экспериментов был выбран исходный состав алюмосиликатного расплава, близкий по составу к гранитной эвтектике кварц-альбит-ортотлаз при 690 °C, 1 кбар H_2O , 1 мас. % F (Manning, 1981) и содержащий 1,5 мас. % Li .

Соотношение атомных количеств главных элементов составляло $\text{Si:Al:(Na+K+Li)} = 70:15:15$. Соотношение щелочных элементов составляло $\text{Na:K:Li} = 7,5:2,5:5$. К силикатному составу добавляли алюмофторидную составляющую (отвечающую по стехиометрии соединению $(\text{Na,K,Li})_3\text{AlF}_6$ в таком количестве, которого было достаточно для насыщения алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы). Содержание воды в системе составляло от 0 до 50 мас. %. В качестве исходных реактивов использовались высушенный гель SiO_2 , NaF , LiF , AlF_3 , Al_2O_3 , K_2SiF_6 . Редкоземельные элементы, а также Sc и Y при 700 и 800 °C вводились в систему в виде оксидов в количестве 0,5 мас. % элемента. В опыты при 500-600 °C REE вводились определенными парами, чтобы не происходило перекрывание линий на приборе: Y_2O_3 , La_2O_3 ; Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 ; CeO_2 , Eu_2O_3 и Ho_2O_3 ; Dy_2O_3 ; Pr_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 ; Er_2O_3 , Yb_2O_3 ; Nd_2O_3 , Tm_2O_3 ; Sc_2O_3 , Gd_2O_3 . Более детальное описание методики работы приведено в статьях (Щекина и др., 2020, Русак и др., 2024). Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 500-800 °C и давлении 1 кбар в ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского. Опыты проводились по следующей схеме: силикатно-солевая смесь нагревалась до температуры 800 °C при 1 кбар, выдерживалась в течение 3 суток, затем медленно охлаждалась до заданной температуры 500, 600 °C и выдерживалась в течение 3 суток. Опыты при 700-800 °C и 1 кбар проводились по обычной схеме без ступенчатой смены температуры. Погрешность измерения температуры составляла ± 5 °C, давления ± 10 бар. Летучесть кислорода соответствовала буферу NNO . Скорость закалки составляла 150-200 градусов в минуту. Длительность опытов 6-7 суток. Изучение структуры образцов, морфологии фаз и химического состава проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ.

Результаты работы. При 800 °C в опытах происходило расслоение расплава на две жидкости – силикатную и солевую. Во всех проведенных экспериментах воспроизводились следующие фазы: L+LF+CrI+FP+Fl (700 °C); $\text{L+LF+Qz+CrI+Pln+FP+Fl}$ (500-600 °C), где L – алюмосиликатный расплав, LF – солевой расплав, Qz – кварц, CrI – криолит, Pln – полилитионит, FP – закалочные фторсодержащие фазы, Fl – водный флюид. При понижении температуры от 700 до 600-500 °C на контакте солевого расплава с алюмосиликатным образуется кайма LiF -слюды (полилитионита).

Редкоземельные элементы распределялись преимущественно в пользу солевой по валовому содержанию криолитоподобной фазы и образовали при понижении температуры от 700 до 500 °C свои собственные минеральные фазы. Возможно, реализуются соединения MeLnF_4 и Me_3LnF_6 , а также REE могут образовывать соединения REEF_3 . А также литий с тяжелыми REE может образовывать соединения с фтором LiLnF_4 , например, Gd, Ho, Tm и Lu (Бацанова, 1971). Состав остаточного солевого расплава (LF_{res}) при 600 °C содержит меньше алюминия, фтора и щелочей, по сравнению с более высокотемпературными экспериментами (Щекина и др., 2020; Русак и др., 2024, 2025), потому что большая часть концентрируется в новообразованных минеральных фазах – криолите, полилитионите и других минералах. Остаточный солевой расплав накапливает REE. В опытах, проведенных при 600 °C, содержания Ce ~ 8 мас. %, Eu ~ 18 мас. %, Ho ~ 11 мас. %, Sc ~ 24 мас. %, Gd ~ 6,5 мас. % (Таблица 1).

Таблица 1. Средние составы остаточного солевого расплава для опытов 869 и 874, поставленных при 600 °С и 1 кбар.

№ оп.	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Ce	Eu	Ho	Σ
869	LF _{res} по S	0,17	3,92	4,50	2,55	—	0,56	37,15	1,93	7,71	18,22	10,86	88,94
№ оп.	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sc	Gd		Σ
874	LF _{res} по S	0,43	0,83	5,76	6,07	1,13	0,26	44,98	4,98	23,67	6,51		94,62

Примечания. Содержания представлены в мас. % элемента.

Фториды редкоземельных элементов часто тяготеют к краевым зонам солевых глобулей (рис. 1 – фториды Nd и Tm белого цвета в BSE).

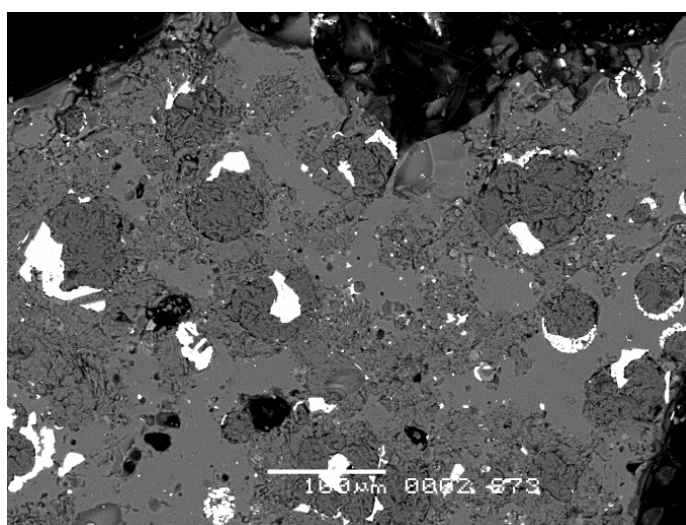


Рис. 1. Закаленные солевые глобули, погруженные в алюмосиликатное стекло. Фториды неодима и тулия белого цвета в BSE. Условия эксперимента: T = 600 °С, P = 1 кбар, C_{H₂O} = 15 мас. %.

Выводы. В модельной гранитной агпайтовой системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких температурах накопителем фтора (элемента-минерализатора) и редких элементов является литийсодержащий щелочно-алюмофторидный расплав, из которого при 700 °С и 1 кбар кристаллизуется криолит, в парагенезисе с фторидами REE. Из насыщенного фтором алюмосиликатного расплава образуются полилитионит, кварц и полевые шпаты, подобно тому, что наблюдается на редкометальных месторождениях, например, Катугинское (Русак и др., 2025), Зашихинское (Казакова, Щекина, 2026 (в печати)). Существенное расширение области ликвации в силикатно-солевой фторсодержащей модельной гранитной системе происходит при добавлении лития.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН и по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей, богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // *Геохимия*. № 7. 2011. С. 713-728.
2. Бацанова Л.Р. Фториды редкоземельных элементов // *Успехи химии*. 1971. Т. 40. №. 6. С. 945-979.
3. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. 188 с.
4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // *Геохимия*. 2005. № 1. С. 45-59.
5. Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // *Успехи современного естествознания*. 2011. №. 5. С. 45-49.
6. Казакова А.А., Щекина Т.И. Парагенезисы криолитсодержащих гранитов Зашихинского месторождения и их сопоставление с экспериментальными данными в модельной гранитной системе // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2026 (в печати).
7. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981, 126 с.
8. Компаниченко В.Н. Ликвационная гипотеза эволюции магматических серий. Препринт. Владивосток: Институт тектоники и геофизики ДВНЦ АН СССР. 1982. 44 с.
9. Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г. Образование криолита в гранитах Катугинского месторождения с позиции результатов экспериментов во фтор-литийсодержащей гранитной системе // *Петрология*. Т. 33. № 5. 2025. С. 40–57.
10. Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Луканин О.А. Криолит как реперный минерал редкометальной минерализации (экспериментальное исследование) // *Геохимия*. 2024. Т. 69. № 7. С. 579–595.
11. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В., Хвостиков В.А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 4. С. 343–361.
12. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. 2021. № 3. С. 76–88.
13. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. № 3/4. PP. 489–508.
14. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // *Contrib. Mineral. Petr.* 1981. V. 76. PP. 206-215.
15. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetckiy M., Dulskii P., Dingwell D.B. (2005) Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 69. № 11. PP. 2847–2860.

CRYOLITE AS AN INDICATOR OF RARE METAL MINERALIZATION FROM THE STANDPOINT OF EXPERIMENTAL DATA IN A GRANITE SYSTEM WITH FLUORINE

Kazakova A.A.¹, Shchekina T.I.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, ²Lomonosov Moscow State University (MSU), Faculty of Geology, Moscow rusak@geokhi.ru

Abstract. A study of a water-silicate-salt granite system at $T = 500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 1\text{ kbar}$ under fluorine-saturated conditions and involving rare elements was conducted. Experiments were conducted in a model granite system using a high-pressure gas facility at the IEM RAS. A silicate-salt mixture of the following reagents was used as starting compositions: dried SiO_2 gel, LiF , K_2SiF_6 , NaF , AlF_3 , Al_2SiO_5 , and Al_2O_3 . The ratios were selected such that the expected silicate melt composition in the experimental products was close to that of cryolite-containing granites. The experiments were carried out according to the following scheme: the silicate-salt mixture was heated to a temperature of $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 1 kbar with 10 wt. % H_2O , held for 3 days, then slowly cooled to a given temperature of 500, 600 or $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and held for 3 days. At $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, the melt was stratified into two liquids in the experiments: silicate and salt. The following phases were reproduced in all the experiments: $\text{L}+\text{LF}+\text{Crl}+\text{FP}+\text{Fl}$ ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$); $\text{L}+\text{LF}+\text{Qz}+\text{Crl}+\text{Pln}+\text{FP}+\text{Fl}$ ($500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$), where L is a silicate melt, LF is a salt melt, Qz is quartz, Crl is cryolite, Pln is polyolithionite, FP are quenching fluorine-containing phases, and Fl is an aqueous fluid. The entire REE series (Ln, Sc, Y) was added to all experiments. Fluorine plays a key role in the acid-base processes occurring in the system, acting as a strong oxidizer and forming stable complexes with alkaline elements (Li, Na, K) and Al, which form a salt melt, and with a decrease in temperature, cryolite (Na_3AlF_6) and cryolithionite ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$) crystallize. With a decrease in temperature from 700 to $600\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a rim of Li-F mica (polyolithionite) forms at the contact of the salt melt with the aluminosilicate. Rare earth elements were distributed predominantly in favor of the salt-like cryolite phase by bulk content and formed their own mineral phases in the form of LnF_3 complexes with a decrease in temperature from 700 to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thus, in our system, the accumulator of fluorine (a mineralizing element) is cryolite, and to a lesser extent mica. REE fluorides often crystallize in paragenesis with these elements, similar to what is observed at rare-metal deposits. Experimental results support the assertion, based on geological observations, that the presence of cryolite in granites should be considered an indicator of rare-metal-rare-earth mineralization.

Keywords: cryolite, silicate melt, salt melt, aqueous fluid, rare earth elements, immiscibility, fluoride phases, fluorine activity

УДК-550.89:546.83

РАСТВОРИМОСТЬ ГАФНОНА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 800°C, 1000°C И ДАВЛЕНИИ 400 МПА

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

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Черноголовка, Московская область
vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru*

Аннотация. Продолжены исследования растворимости минерала гафнона (HfSiO_4) в алюмосиликатном расплаве при температурах 1000°C и 800°C, давлении 400 МПа в присутствии воды. Длительность экспериментов составляла 5 суток для 1000°C и 12 суток для 800°C. В опытах использовали синтезированный нами в гидротермальных условиях гафнон и гранит (месторождение Орловка, скв. 42), который предварительно плавил при атмосферном давлении и $T = 980^\circ\text{C}$. Были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности ($K_{\text{agr}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$): от 0.80 до 2.5. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа. Проведен сравнительный анализ влияния агпаитности, температуры и давления на растворимость гафнона в алюмосиликатном расплаве.

Ключевые слова: алюмосиликатный расплав, гафнон, эксперимент, растворимость, цирконий, гафний

Получены экспериментальные данные по растворимости гафнона (HfSiO_4) в алюмосиликатном расплаве для температур 800° и 1000°C и давления 400 МПа. Опыты проводились на установке высокого газового давления (УВГД-10000) в присутствии воды. Продолжительность экспериментов составляла 12 суток для 800°C и 5 суток для 1000°C. Исходным материалом служил гранит (месторождение Орловка, скв. 42), а также гафнон, синтезированный гидротермальным методом при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа из шихты HfO_2 (марка осч) + SiO_2 (синт. кварц). Были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным $K_{\text{agr}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$: от 0.80 до 2.5. Состав образцов после опытов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа. Методика проведения экспериментов для выяснения влияния агпаитности на растворимость циркона и гафнона была описана нами ранее (Котельников и др., 2019).

Для изучения зависимости растворимости циркона (ZrSiO_4) и гафнона (HfSiO_4) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности от параметров P – T ранее нами были проведены эксперименты при 1000° - 800 °C и давлении 2 кбар в присутствии 10 мас.% H_2O (Kotelnikod et al., 2020). В литературе достаточно данных о растворимости минерала циркона в алюмосиликатных расплавах при данных температурах и различных давлениях. Что касается минерала гафнона (HfSiO_4), то здесь известны только работы (Linnen, 1998; Aseri et al., 2015), которые не позволяют сделать выводы о влиянии давления на растворимость гафнона в расплаве. С этой целью нами проведены эксперименты с гафноном для давления 400 МПа при температурах 1000° - 800 °C в присутствии воды в сосуде высокого давления с внутренним нагревом. В экспериментах использовали синтезированный нами в гидротермальных условиях гафнон и гранит (месторождение Орловка, скв. 42), из Орловского месторождения, Забайкалье (скважина 42), следующего состава (мас.%): SiO_2 — 72.10; TiO_2 — 0.01; Al_2O_3 — 16.14; Fe_2O_3 — 0.68; MnO — 0.09; CaO — 0.30; MgO — 0.01; Na_2O — 5.17; K_2O — 4.28; P_2O_5 — 0.02; F — 0.32; H_2O — 0.18, который предварительно плавил при атмосферном давлении и $T = 980^\circ\text{C}$. Смеси с различным агпаитовым индексом (1.10 – 2.5) были приготовлены из гранитного порошка

путем добавления соответствующих количеств K_2CO_3 и Na_2CO_3 , которые плавят в платиновых тиглях при $1250^\circ C$ в печи КО-14 в течение 12 ч и закалывали в стекла различной щелочности. Эксперименты проводили в Pt ампулах диаметром 4 мм для $T = 1000^\circ C$ и в Au ампулах ($d = 3$ мм) для $T = 800^\circ C$, в которые загружали смесь гранитного стекла + гафнон и воду. В табл. 1 и 2 представлены условия и результаты опытов по растворимости гафнона для температур 1000° и $800^\circ C$ при давлении 400 МПа.

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворимости гафнона в алюмосиликатном расплаве с разной агпаитностью для $T = 1000^\circ C$, $P = 400$ МПа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	HfO ₂ мас. %	Кагр до/оп	Кагр п/оп
Hfn-17	80.08 гранит+7.73Hfn	H ₂ O-69.69	0.31	1.10	1.02
Hfn-18	71.48 гранит+6.72Hfn	H ₂ O-69.17	0.95	1.25	1.08
Hfn-19	70.20 гранит+7.58Hfn	H ₂ O-68.49	3.38	1.50	1.29
Hfn-20	70.75 гранит+7.53Hfn	H ₂ O-70.73	4.12	2.00	1.55

Таблица 2. Экспериментальные данные по растворимости гафнона в алюмосиликатном расплаве с разной агпаитностью для $T = 800^\circ C$, $P = 400$ МПа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	HfO ₂ мас. %	Кагр до/оп	Кагр п/оп
Hfn-21	83.67 гранит+7.41Hfn	H ₂ O – 50.47	1.14	1.10	0.87
Hfn-22	82.91 гранит+7.92Hfn	H ₂ O – 50.38	1.76	1.50	1.17
Hfn-23	81.96 гранит+6.68Hfn	H ₂ O – 50.27	4.73	2.0	1.28
Hfn-24	81.98 гранит+7.70Hfn	H ₂ O – 48.83	3.69	2.50	1.44
Hfn-25	81.21 гранит+5.01Hfn	H ₂ O – 49.98	1.25	1.25	1.10
Hfn-26	81.41 гранит+8.51Hfn	H ₂ O – 49.60	6.29	2.30	1.62

Ранее нами были проведены исследования растворимости гафнона для температур 1000° и $800^\circ C$ и давления $P = 200$ МПа в присутствии воды (Kotelnikov et al., 2020). На Рис. 1 приведена зависимость растворимости гафнона от агпаитности для давлений 200 и 400 МПа. Установлено, что растворимость гафнона зависит от состава алюмосиликатного расплава, возрастая с увеличением его агпаитности $((Na + K)/Al)$. При этом коэффициент агпаитности в водосодержащей системе уменьшается по сравнению с исходным значением, что можно объяснить частичным перераспределением щелочей во флюидную фазу. Так, для Кагр д/о = 1.50 коэффициент агпаитности после опыта уменьшается до 1.29, а содержание HfO₂ в стекле составляет 3.38 мас.%. Для этой температуры при давлении 200 МПа содержание HfO₂ в стекле составляет 6.59 мас.%, а исходный Кагр д/о = 1.50 уменьшился до Кагр п/о = 1.40.

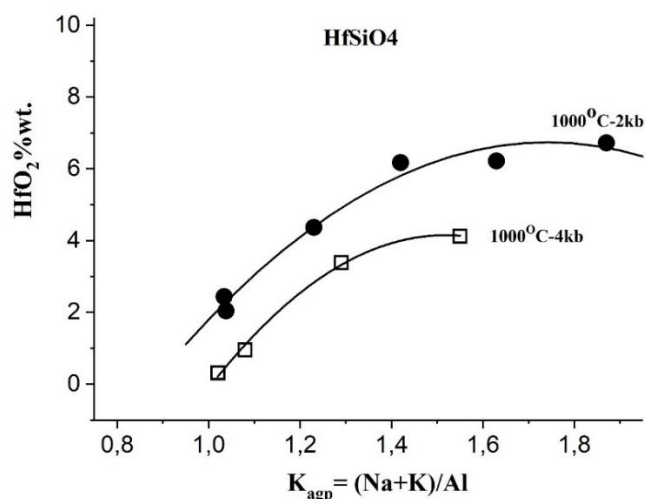


Рис. 1. Зависимость растворимости гафнона от агпаитности ($K_{agp} = (Na+K)/Al$) в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды ($T = 1000^{\circ}C$, 200 – 400 МПа).

Для температуры $800^{\circ}C$ и давления 400 МПа в табл. 2 приведены условия и результаты опытов, а на рис. 2/ представлены для сравнения содержания HfO_2 в силикатном стекле для 200 и 400 МПа.

Для $T = 800^{\circ}C$ влияние давления более ощутимо. Например, для исходной агпаитности $K_{agp} = 1.50$ коэффициента агпаитности уменьшился до $K_{agp} = 1.17$, при этом содержание HfO_2 – 1.76 мас. %. При 200 МПа для данной температуры исходная агпаитность уменьшилась до $K_{agp} = 1.38$, а содержание HfO_2 в стекле выше в 2.5 раза и составило 4.86 мас.%. В Табл. 3 и 4 представлены зондовые составы экспериментальных стекол, полученных при 1000° и $800^{\circ}C$, давлении 400 МПа.

На рис. 3 приведен для сравнения график зависимости растворимости гафнона в алюмосиликатном расплаве при температурах 800° и $1000^{\circ}C$ и давлении 400 МПа. Из графика видно, что с ростом температуры растворимость гафнона в стекле уменьшается, при этом коэффициент агпаитности в водосодержащей системе уменьшается более интенсивно для температуры $1000^{\circ}C$, что можно объяснить большим перераспределением щелочей во флюидную фазу. Для $800^{\circ}C$ разброс точек, вероятно, тоже зависит от неравномерного перераспределения щелочей во флюид.

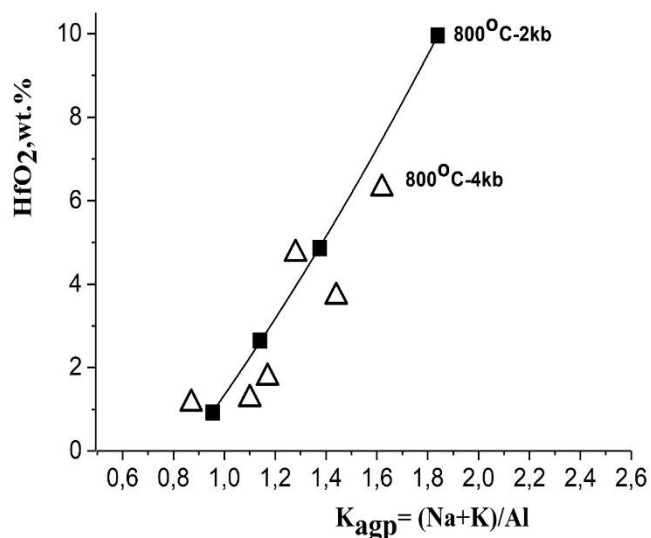


Рис. 2. Зависимость растворимости гафнона от агпаитности ($K_{agp} = (Na+K)/Al$) в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды ($T = 800^{\circ}C$, 200 – 400 МПа).

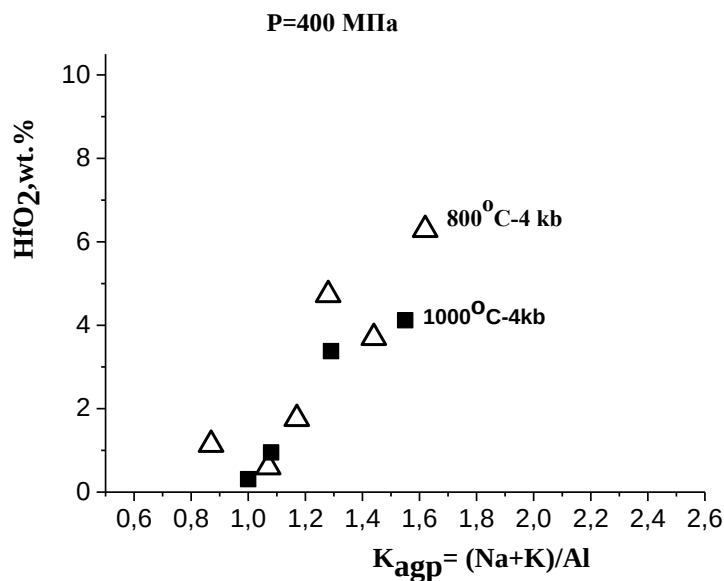


Рис. 3. Зависимость растворимости гафнона от агапайтности ($K_{agp} = (Na+K)/Al$) в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды для температур 800° и 1000°С и давлении 400 МПа.

Согласно литературным данным (Linnen, 1998; Van Lichtervelde et al. 2010; Aseri, A.A et al., 2015) и нашим экспериментам (Kotelnikov et al. 2020) установлено, что состав расплава и температура оказывают большее влияние на растворимость гафнона ($HfSiO_4$) по сравнению с давлением.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF – 2022-0004.

Таблица 3. Электронно-зондовый состав (в мас. %) стекол после опытов для гафнона ($HfSiO_4$) при 1000°С и давлении 400 МПа.

Элементы	Hfn-17 1000°С, 400 МПа	Hfn-18 1000°С, 400 МПа	Hfn-19 1000°С, 400 МПа	Hfn-20 1000°С, 400 МПа
Na ₂ O	4.71	3.90	4.50	5.87
Al ₂ O ₃	12.95	11.54	11.20	10.99
SiO ₂	61.64	67.47	63.38	55.14
K ₂ O	4.84	5.57	6.45	6.60
CaO	0.10	0.14	0.156	0.09
TiO ₂	0.09	0.06	0.07	0.04
MgO	0.04	0.08	0.05	0.06
MnO	0.10	0.06	0.06	0.07
FeO	0.09	0	0.102	0.03
ZrO ₂	0.16	0.10	0.10	0.14
HfO ₂	0.31	0.95	3.38	4.12
F	0.21	0.2	0.17	0.12
Сумма	85.03	89.81	89.62	83.29
K _{agp} д/о	1.10	1.25	1.50	2.0
K _{agp} п/о	1.02	1.08	1.29	1.55

Таблица 4. Электронно-зондовый состав (в мас. %) стекол после опытов для гафнона (HfSiO₄) при 800°C и давлении 400 МПа.

Элементы	Hfn-21 800°C, 400 МПа	Hfn-22 800°C, 400 МПа	Hfn-23 800°C, 400 МПа	Hfn-24 800°C, 400 МПа	Hfn-25 800°C, 400 МПа	Hfn-26 800°C, 400 МПа
Na ₂ O	4.87	3.99	4.27	5.72	3.58	5.92
Al ₂ O ₃	15.65	11.17	12.20	12.99	11.15	10.70
SiO ₂	64.82	62.39	57.60	52.75	65.60	56.53
K ₂ O	5.14	5.83	7.84	8.59	5.53	7.22
CaO	0.08	0.06	0.21	0.09	0.17	0.10
TiO ₂	0.02	0.07	0.04	0.03	0.12	0.16
MgO	0.15	0.06	0.08	0.12	0.07	0
MnO	0.13	0.03	0.03	0.02	0.06	0.15
FeO	0.45	0.03	0.06	0.08	0.11	0.21
ZrO ₂	0.02	0.02	0.11	0.04	0.12	0
HfO ₂	1.14	1.76	4.73	3.69	1.25	6.29
F	0.39	0	0.15	0.16	—	0.15
Сумма	92.66	85.41	87.32	84.24	87.39	87.30
Кагр д/о	1.10	1.50	2.00	2.50	1.25	2.3
Кагр п/о	0.87	1.17	1.28	1.44	1.10	1.62

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирюс А.А. Экспериментальные исследования растворимости циркона и лопарита в силикатных расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16-17 апреля 2019 года. ГЕОХИ РАН. Москва. 2019. С. 108-110.
2. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya W.S., Suk N.I., Van K.V. Experimental study of zircon and hafnon solubility in silicate melts // *ExperGeos*, 2020, vol. 26, № 1, p.p. 155-158.
3. Aseri A.A., Linnen R.L., Che X.D., Thibault Y., and Holtz F. Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts, *Ore Geol. Rev.*, 2015, vol. 64, pp. 736-746.
4. R.L. Linnen The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melt with Li and Li-F // *Economic Geology*. 1998, vol. 93, p.p. 1013–1025.
5. Marieke Van Lichtenvelde. Francois Holtz., John M. Hanchar. Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts // *Contrib Mineral Petrol.* 2010. 60:17–32. DOI 10.1007/s00410-009-0462-x

SOLUBILITY OF HAFNON IN ALUMINOSILICATE MELT AT TEMPERATURES OF 800 °C, 1000 °C AND PRESSURE OF 400 Mpa

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

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru*

Abstract. The study of the solubility of the hafnon (HfSiO₄) mineral in an aluminosilicate melt at temperatures of 1000 °C and 800 °C, a pressure of 400 MPa in the presence of water is continued. The duration of the experiments was 5 days for 1000 °C and 12 days for 800 °C. In the experiments, we used hafnon synthesized by us under hydrothermal conditions and granite (Orlovka deposit, well 42), which

was preliminarily melted at atmospheric pressure and $T = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$. Preliminary melted aluminosilicate glasses with different agpaitic coefficients ($K_{\text{agp}} = (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$): from 0.80 to 2.5 were prepared. The composition of the samples after the experiments was determined by the method of electron probe X-ray spectral analysis. A comparative analysis of the influence of agpaiticity, temperature and pressure on the solubility of hafnon in an aluminosilicate melt was carried out.

Keywords: aluminosilicate melt, hafnon, experiment, solubility, zirconium, hafnium, presence of water

УДК 550.89:550.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛЬБИТИЗАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

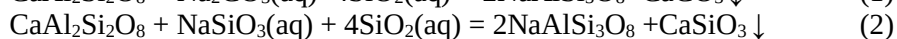
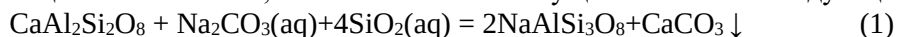
Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.², Криночкина О.К.³,
Дрожжина Н.А.¹, Ван К.В.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
г. Черноголовка Московской обл.

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

³Московский государственный строительный университет (МГСУ), Москва
kotelnik1950@yandex.ru; sukni@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментальное изучение альбитизации проводили в гидротермальных растворах при температуре 650-680 $^{\circ}\text{C}$, давлении 4 кбар. В качестве стартовых материалов использовали стекла базальтового состава и стекла плагиоклазов (An_{80} и An_{60}), а также порошок синтетического кварца. Применяли растворы солей $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl} + (\text{K}, \text{Na})_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ концентрации ~30 мас % с добавлением некоторого количества 5 % раствора щелочей (KOH, NaOH). Показано, что альбитизация как базальтов, так и плагиоклазов осуществляется по следующим реакциям:



В продуктах опытов встречены такие минералы как клинопироксены, карбонаты, кварц. При наличии сульфидов образовывались типичные рудные парагенезисы в альбититах: $\text{Ab} + \text{Qz} + \text{Cpx} + \text{Cb} + \text{MeS}$. Показано, что процессы альбитизации протекают под воздействием флюидов щелочной специфики при метаморфических процессах постмагматического характера.

Ключевые слова: альбитизация, гидротермальный раствор, рудные парагенезисы, эксперимент

ВВЕДЕНИЕ

Под термином альбитизация подразумевается метасоматический процесс, при котором под воздействием высокотемпературных гидротермальных растворов исходные минералы породы замещаются альбитом и, иногда калиевым полевым шпатом. В результате исходная порода обогащается натрием (калием), в некоторой степени обедняется двухвалентными основаниями и (Ca, Mg, Mn, Fe²⁺). Как правило, процессы альбитизации связаны с остаточными флюидами при кристаллизации гранитных массивов, поэтому наиболее часто они приурочены к апикальным частям батолитов. Таким образом, параметры данного процесса следующие: температура 650 $\rightarrow$ 150 $^{\circ}\text{C}$, давление 4 $\rightarrow$ 1 кбар. Флюиды при альбитизации имеют щелочной характер с участием углекислоты и могут быть представлены системой $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl} + (\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Обогащение флюидной системы карбонатами щелочных металлов (солями P-Q типа)

приводило к увеличению растворимости силикатных минералов и относительно высоким концентрациям $\text{SiO}_2(\text{aq})$ в альбитизирующем флюиде. Наличие подобного рода растворов Р-Q типа (Равич, 1977) позволяет предположить гетерогенность и фазовую неоднородность данных флюидов. Типичным парагенезисом альбитизированных пород является альбит + кварц $\pm$ амфибол $\pm$ хлорит (эпидот) + карбонат $\pm$ рудный минерал. Зоны альбитизации часто развиваются в апикальных частях массивов интрузивных пород. Такие интрузивные комплексы могут быть связаны с зонами столкновения континентальных литосферных плит, заключительными стадиями развития орогенных поясов, магматическими дугами активных окраин континентальных плит, зонами глубинных разломов и рифтовых систем. Однако встречаются и процессы площадной альбитизации, происходящей при диафторезе метаморфических и вулканогенно-осадочных пород. Накопление и перенос рудных минералов и их отложение при альбитизации может быть одним из критериев возможной рудоносности «материнских» пород (интрузивов). Поэтому было весьма желательно провести опыты по экспериментальному моделированию процесса альбитизации для изучения самих реакций альбитизации и их химических особенностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальное изучение альбитизации проводили в гидротермальных растворах при температуре 650 - 680°C, давлении 2-4 кбар. Ряд опытов проведен в термоградиентных условиях: температура в нижней части ампулы была на 30-40°C выше, чем в верхней. В качестве стартовых материалов использовали стекла базальтового состава из Восточно-Тихоокеанского поднятия; состав базальтового стекла (мас.%): SiO_2 – 47.65; TiO_2 – 2.05; Al_2O_3 – 13.04; FeO – 11.26; MnO – 0.10; CaO – 10.51; MgO – 6.02; Na_2O – 2.79; K_2O – 0.05; SO_3 – 0.52; сумма 93.98. Кроме того, использовали специально приготовленные стекла плагиоклазов (An_{80} и An_{60}). Их составы следующие (мас.%) – An_{60} : SiO_2 – 53.05, Al_2O_3 – 30.03, CaO – 12.39; Na_2O – 2.56, K_2O – 0.03, сумма 100.04; An_{80} : SiO_2 – 48.05, Al_2O_3 – 33.34, CaO – 16.31; Na_2O – 2.25, K_2O – 0.02, сумма 99.98. В стартовую смесь добавляли порошок синтетического кварца. Применяли растворы смеси солей $(\text{K},\text{Na})\text{Cl} + (\text{K},\text{Na})_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ концентрации до ~30-35 мас.%, иногда с добавлением некоторого количества 5 % раствора $(\text{K},\text{Na})\text{OH}$. Таким образом, исходный раствор был щелочным.

Все опыты проводили на установках высокого газового давления (УВГД) конструкции ИЭМ РАН. Также использовали и гидротермальные установки с внешним нагревом и холодным затвором. Точность контроля и регулирования температуры $\pm 2^\circ\text{C}$, давления ± 50 бар. Время ввода в режим составляло ~1 час, закалка опыта занимала 3-5 минут. Длительность опытов составляла 14 -15 суток. Контроль герметичности ампул проводили весовым методом. Опыты проводили в золотых (5x0.2x50 мм или 8x0.2x70 мм) и платиновых (7x0.2x70 мм) ампулах. В опыты загружали соли, исходную навеску и заливали необходимое количество раствора. Ампулу заваривали, взвешивали, помещали в реактор УВГД и выдерживали в режиме опытов 14-15 суток.

Составы минеральных продуктов опытов изучали методом микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенный энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд).

Рентгеновское изучение продуктов опытов проводили на дифрактометрах HZG-4 и “Bruker” в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ($a=5.4307 \text{ \AA}$). Использовали полигональный метод коррекции рентгеновских отражений (Kroll et al., 1995; Котельников, 1995). Полученные результаты позволили рассчитать параметры элементарных ячеек твердых растворов. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 45–103 отражениям

в интервале углов 6.5–44.5° (Θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI, MINCRYST (Burnham, 1991; Chichagov, 1994).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛЬБИТИЗАЦИИ (КАЛИШПАТИЗАЦИИ) БАЗАЛЬТОВ

Условия опытов показаны в таблице 1. Продолжительность опытов составляла 14-15 суток. Использовали платиновые ампулы $\varnothing 7 \times 0.2 \times 60$.

Таблица 1. Параметры опытов по изучению процессов альбитизации в гидротермальных условиях.

№ оп	Тниз, °С	Тверх, °С	Исходная навеска	Исходный раствор	Продукты опыта
7368 ¹⁾	680	650	200мг баз. VTP ²⁾ +sm3894 +100мг ZnS + Fsp ³⁾ + Qz	100мг NaCl+100мг Na ₂ CO ₃ +50мг NH ₄ Cl +460мг H ₂ O	Ab+Qz+Cpx+ Cc + Sph ⁴⁾
7369	680	650	—	200мг KCl+200мг K ₂ CO ₃ + 100мг NH ₄ Cl +720мг H ₂ O	Ksp+Qz +Sph +Gln+Cc (мало)
7651	650	650	200мг стекло An ₈₀ + 100мг Qz	40мг NaCl + 40мг Na ₂ CO ₃ +10мг NH ₄ Cl +180мг H ₂ O+ 10 мкл 1М NaOH	Ab+Lab+Wol + Cc + Qz
7653	650	650	200мг стекло An ₆₀ + 100мг Qz	40мг NaCl + 40мг Na ₂ CO ₃ +10мг NH ₄ Cl +180мг H ₂ O+ 10 мкл 1М NaOH	Ab+Olig+Wol+Qz

1) Давление в оп. 7368, 7369 было 4 кбар; в оп. 7651, 7653 – 2 кбар; 2) баз. VTP – базальт Восточно-Тихоокеанского поднятия, sm3894 – сульфиды смокера (Sph + Cpy); 3) Fsp – стекло (Na_{0.75}K_{0.25})AlSi₃O₈; 4) – Индексы минералов: Ab – альбит, An – анортит, Cc – кальцит, Cpx – клинопироксен, Cpy – халькопирит, Fsp – полевошпат, Gln – галенит, Ksp – калиевый полевой шпат, Lab – лабрадор, Olig – олигоклаз, Qz – кварц, Sph – сфалерит, Wol – волластонит.

Опыт 7368. В продуктах опытов определены альбит, клинопироксен, кварц и сфалерит. Изредка встречаются кристаллы карбонатов – кальцит, с небольшой примесью железа. Сфалерит содержит до 2.3 мас.% Fe (около 4 мол.%). В составе альбита небольшое количество калия (до 1 мол.%) и железа. Его кристаллохимическая формула (расчет на 8 атомов [O]): (Na_{0.95}K_{0.01})_{0.96}(Al_{0.99}Si_{3.02})_{4.01}O₈. Средний состав клинопироксенов из продуктов опыта (пересчет на 6 атомов [O]) соответствует следующей формуле: (Na_{0.30}Ca_{0.76}Mg_{0.48}Fe_{0.51}Al_{0.08})_{2.13}(Al_{0.05}Si_{1.95})_{2.00}O₆. Данный Cpx содержит 22 мол.% эгиринового минала, его магнезиальность $X_{Mg}^{Cpx} = Mg/(Mg+Fe^{2+}) = 0.62$. Мы рассчитали состав клинопироксена, отвечающий составу базальта при кристаллизации расплава этого базальта при 5 кбар при содержании воды в расплаве 0.2 мас.% по программе «Петролог-3» (Danyushevsky, Plechov, 2011). Формула этого Cpx (в пересчете 6 атомов [O]) следующая: (Na_{0.04}Ca_{0.81}Fe_{0.49}Mg_{0.69}Al_{0.10})_{2.13}(Al_{0.01}Si_{1.99})_{2.00}O₈, $X_{Mg}^{Cpx} = 0.58$. Расчетный состав плагиоклаза, полученного при моделировании кристаллизации базальта (кристаллохимическая формула на 8 атомов [O]): (Na_{0.68}Ca_{0.32})_{1.00}(Al_{1.32}Si_{2.68})_{4.00}O₈. Можно сделать вывод, что при альбитизации (в условиях избытка кремнезема) плагиоклаз состава An₃₂ стал чистым альбитом, а клинопироксен повысил магнезиальность (с 0.58 до 0.62) и увеличил содержание натрия – за счет образования эгиринового минала. Кальций, вынесенный из Pl и Cpx в условиях карбонатного флюида, образовал кристаллики кальцита.

Опыт 7369. В продуктах опыта обнаружен только калиевый полевой шпат, кварц, кальцит, сфалерит и галенит. По-видимому, это связано с более высокой химической

активностью калия. Сфалерит встречается в сростках с полевым шпатом (Рис. 1). Сфалерит содержит до 5.7 мас.% Fe, формула следующая: $(\text{Zn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})\text{S}$. Галенит содержит небольшие количества цинка – до 0.7 мас.%. Формула галенита: $(\text{Pb}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})\text{S}$. Калиевый полевой шпат практически чистый, формула: $(\text{K}_{1.02}\text{Na}_{0.02})_{1.04}(\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{3.01})_{3.98}\text{O}_8$. Таким образом в данном опыте такие элементы как Ca, Fe, Mg, Mn перешли в раствор, частично входя в карбонат кальция.

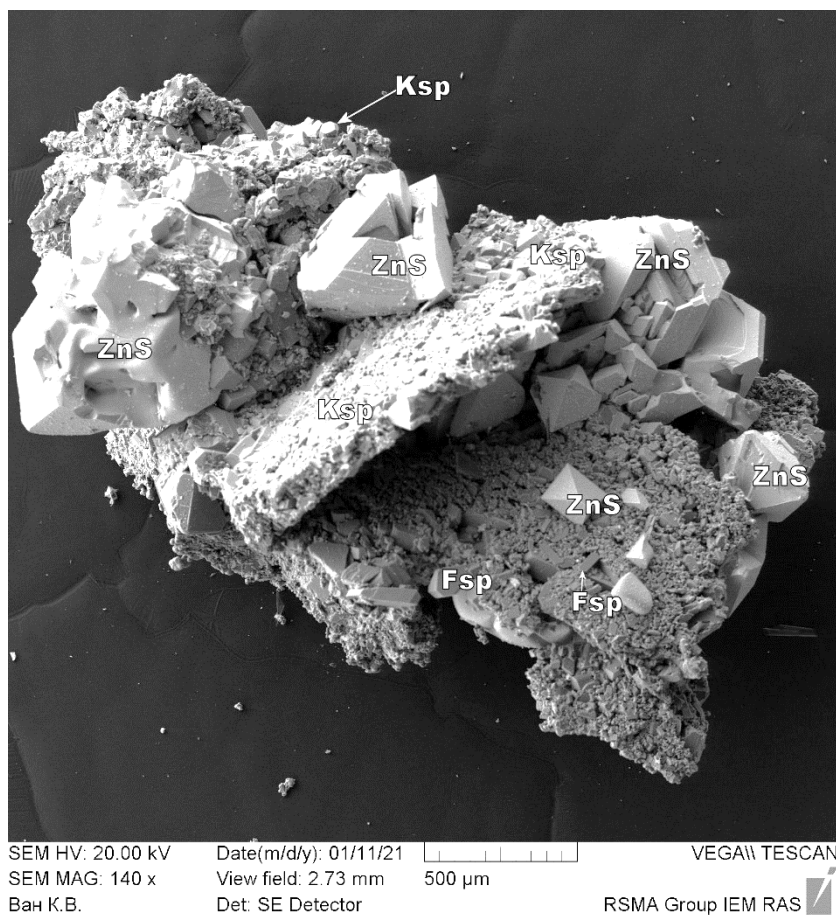
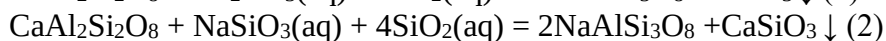
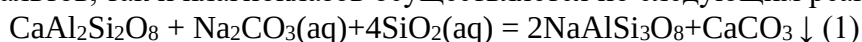


Рис. 1. Сростки калиевого полевого шпата (Ksp, Fsp) и сфалерита (ZnS). Опыт. 7369.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛЬБИТИЗАЦИИ СТЕКОЛ ПЛАГИОКЛАЗОВ

Условия проведения опытов представлены в табл. 1. Для опыта 7651 (исходный состав An_{80}) в продуктах опытов обнаружены полевой шпат – плагиоклаз, волластонит, кальцит и кварц. Большая часть зерен плагиоклазов представлена альбитом, его формула (расчет на 8 [O]) следующая: $(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.15})_{1.12}(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.86})_{3.88}\text{O}_8$; $X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}=0.13\pm0.05$. В данном образце присутствуют зерна плагиоклаза, по составу близкие к лабрадору, их формула (8 атомов [O]): $(\text{Na}_{0.56}\text{Ca}_{0.51}\text{K}_{0.02})_{1.09}(\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{2.44})_{3.99}\text{O}_8$; $X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}=0.47\pm0.15$. Волластонит, содержащий до 0.8 мас.% FeO и 0.3 мас.% Al_2O_3 с формулой $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_3$ также присутствует в продуктах опыта, наряду с кальцитом и кварцем. В опыте 7653 (с исходным An_{60}) также присутствует схожая минеральная ассоциация.

На основании проведенных опытов можно сделать вывод, что альбитизация как базальтов, так и плагиоклазов осуществляется по следующим реакциям:



В процессе альбитизации синтезируются (кроме альбита и кварца) такие минералы как волластонит и кальцит.

Были рассчитаны параметры элементарных ячеек фаз, синтезированных в ходе альбитизации минералов, они приведены в таблице 2. Плаггиоклазы, образовавшиеся в ходе опытов, структурно разупорядочены. Показано, что их составы варьируют от Ap_5 до $\sim Ap_{50}$, что свидетельствует о недостаточной продолжительности опытов для протекания реакций (1), (2) до конца.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек фаз из продуктов опытов.

№	Фаза	X_{Ca}^{Fsp}	n	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	α , [°]	β , [°]	γ , [°]	V, [Å ³]
7651	Ab	0.129	44	8.153	12.842	7.119	93.67	116.45	89.60	665.8
7651	Lab	0.466	40	8.166	12.863	7.105	93.44	116.08	90.49	668.5
7651	Wol	—	35	7.926	7.328	7.052	90.31	95.24	103.47	396.6
7653	Ab	0.077	47	8.152	12.848	7.116	93.76	116.42	89.63	665.8
7653	Olig	0.432	50	8.166	12.850	7.113	93.44	116.10	90.14	668.7
7653	Wol	—	37	7.933	7.330	7.050	90.19	95.25	103.51	396.8

ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное моделирование процессов альбитизации, в качестве исходных материалов использовали стекла плаггиоклазов основного состава и стекло базальта.

2. Показано, что альбитизация осуществляется щелочными растворами в присутствии растворенного SiO_2 .

3. В процессе альбитизации образуются такие минералы как альбит + кварц + пироксен + кальцит

4. Щелочные растворы, вызывающие альбитизацию, транспортируют и рудные компоненты. Поэтому альбитизация пород может служить поисковым признаком процессов рудогенерации.

Работа выполнена при поддержке программы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореферат дисс. докт. геол.-мин. наук, М., 1995. 36 с.
2. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука. 1974. 151 с.
3. Burnham C.W. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Harward University, Cambridge MA02138, 1991 (program description, 24 p.)
4. Chichagov A.V. Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MYNCRYST) // Materials Science Forum, vols 166-169, 1994. Trans. Tech. Publications. Switzerland. 1994. P.187-192.
5. Danyushevsky L.V., Plechov P. Petrolog 3: Integrated software for modeling crystallization processes // Geochem. Geophys. Geosyst., 2011, v. 12, Q07021, doi:10.1029/2011GC003516.
6. Kroll H., Kotelnikov A.R., Goettlicher J., Valyashko T.V. (K,Sr)- feldspar solid solutions: the volume behavior of heterovalent feldspars. Eur. J. Mineral., 1995. V.7. P. 489-499.

STUDY OF ALBITIZATION PROCESSES: EXPERIMENTAL DATA

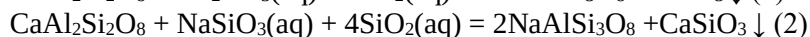
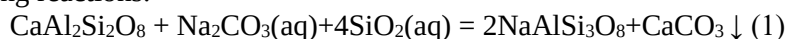
Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.², Krinochkina O.K.³,
Drozhzhina N.A.¹, Van K.V.¹

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS
(IGPMG RAS), Moscow

³Moscow State Construction University (MSCU), Moscow
kotelnik1950@yandex.ru; sukni@iem.ac.ru

Abstract. An experimental study of albitization was conducted in hydrothermal solutions at a temperature of 650-680 °C and a pressure of 4 kbar. Basaltic and plagioclase glasses (An₈₀ and An₆₀) as well as synthetic quartz powder were used as starting materials. Solutions of salts (K,Na)Cl+(K,Na)₂CO₃+NH₄Cl with a concentration of ~30 wt % were used, with the addition of a certain amount of 5 % alkali solution (KOH, NaOH). It was shown that albitization of both basalts and plagioclases occurs according to the following reactions:



The experimental products contained minerals such as clinopyroxenes, carbonates, and quartz. In the presence of sulfides, typical ore assemblages formed in albitites: Ab + Qz + Cpx + Cb + MeS. It was shown that albitization processes occur under the influence of alkaline fluids during postmagmatic metamorphic processes.

Keywords: albitization, hydrothermal solution, ore assemblages, experiment

УДК 123.456

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ МЕТАН-ВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Персиков Э.С.^{1*}, Бухтияров П.Г.^{1**}, Аранович Л.Я.^{1,2***}, Султанов Д.М.^{1****},
Шапошникова О.Ю.^{1*****}, Некрасов А.Н.^{1*****}

¹Институт экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

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

*persikov@iem.ac.ru, **pavel@iem.ac.ru, ***lyaranov@igem.ru,
****Dilshod.Soultanov@iem.ac.ru, *****zakrev@iem.ac.ru, *****alex@iem.ac.ru

Аннотация. Важные проблемы дифференциации магмы, образования самородных металлов и процессов образования руды в земной коре всё чаще связаны с активным участием восстановительного флюида ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$). В настоящей работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при высоких температурах (1100–1250 °С) и давлениях восстановительного флюида (10–100 МПа), которые проясняют возможную роль восстановительного флюида в процессах, происходящих в базальтовых расплавах в земной коре и во время вулканизма при сильно восстановительных условиях $f(\text{O}_2) = 10^{-14}$ МПа. В экспериментах по кристаллизации было установлено, что составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образованных в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта под давлением флюида ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), близко соответствуют составу кристаллов лавовых потоков северного прорыва вулкана Толбачик на Камчатке. Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия восстановительного флюида в вулканическом процессе.

Ключевые слова: базальт, расплав, водород + метан, давление, температура, самородный металл, ликвация, кристаллизация, восстановительные условия

В России масштабные проявления самородного железа обнаружены в Заполярье, на севере Красноярского края, в трапповых интрузивах Джалтульский, Хунгтукунский, Хининдинский и Маймечинский (Олейников и др., 1985; Рябов и др., 1985; Томшин и др. 2023; и др.). Самородное железо формирует желвакообразные сегрегации, в которых в подчиненном количестве присутствуют когенит, троилит и магнетит-вюстит. В металлическом железе активно концентрируются Ni, Co, Au и PGE. Установлено, что их содержание в металле увеличивается по сравнению с вмещающей силикатной породой в сотни и даже в тысячи раз (Томшин и др., 2023). По мнению якутских геологов, в основе образования самородного железа лежит флюидно-магматическое взаимодействие вещества магмы с восстановительными компонентами флюида, преимущественно метан-водородного состава (Олейников и др., 1985; Томшин и др., 2023; и др.). В настоящей работе приведены новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при высоких температурах (1100–1250 °С) и давлении восстановительного флюида (10–100 МПа), которые проясняют возможную роль водорода в процессах, происходящих в базальтовых расплавах в земной коре и во время вулканизма при сильно восстановительных условиях $f(\text{O}_2) = 10^{-14}$ МПа.

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

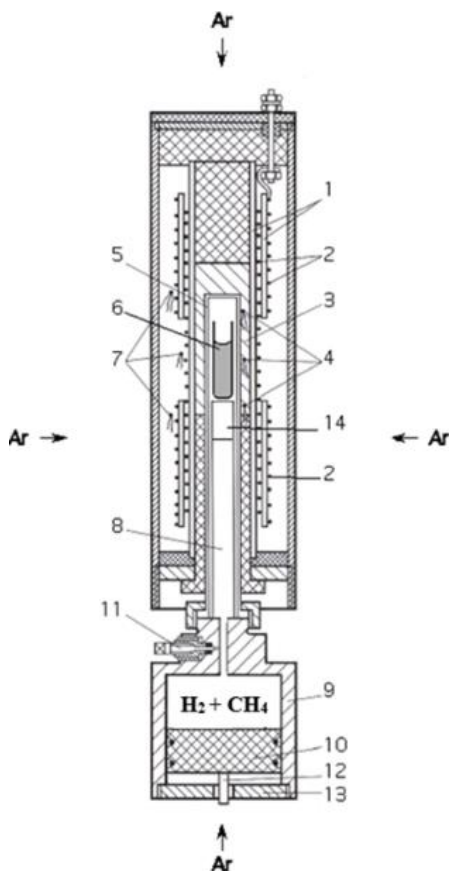


Рис. 1. Схема уникального внутреннего устройства с внутренним нагревателем сосуда высокого газового давления.

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

Устройство включает молибденовый реактор с помещенной в нем молибденовой ампулой с исходным образцом. Реактор герметично соединен с поршневым уравнивателем – разделителем. Внутренние объемы молибденового реактора и уравнивателя-разделителя под поршнем заполняли метан водородной смесью при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранным таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем, размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампула с образцом находилась в без-градиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня уравнивателя-разделителя, давление флюида во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. Погрешность измерения температуры опыта составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, а давления флюида $\pm 0.1\%$ отн. В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка), а также магнезиальный базальт, обогащенный оксидами никеля и кобальта (Табл. 1).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта и базальтового стекла (средний состав) после экспериментов под давлением метан - водородного флюида.

Компоненты	2128*	2126**	Состав исходного базальта***
SiO ₂	54.05	55.86	49.5
Al ₂ O ₃	14.79	16.75	13.18
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	3.18
FeO	4.32	6.79	6.85
MnO	0.16	0.15	0.15
MgO	9.26	3.41	9.98
CaO	12.36	9.68	12.34
Na ₂ O	2.65	3.34	2.18

Компоненты	2128*	2126**	Состав исходного базальта***
K ₂ O	1.0	1.96	0.93
TiO ₂	1.17	1.26	1.01
P ₂ O ₅	по	0.2	0.25
H ₂ O-	0.3	0.3	0.29
NiO	0.07	0.07	по
Co ₃ O ₄	0.1	0.1	по
Сумма	100.23	99.87	99.84
100NBO/T	74	44	83

Примечание: содержание воды определено методом Карл-Фишер титрования

* - Опыт с расплавом магнезиального базальта: P(фл.) = 100 МПа, T = 1250 °C, выдержка 1 час, затем снижение давления флюида до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, а затем изобарическая закалка.

** - Опыт с расплавом магнезиального базальта: P(фл.) = 100 МПа, T = 1250 °C, выдержка 1 час, затем снижение давления флюида до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, затем снижение температуры до 1100 °C, выдержка 2 часа (кристаллизация) и затем изобарическая закалка.

*** - Магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик, извержение 1975–1976, Камчатка (Федотов и др., 1984).

Химический состав образцов после кристаллизационных экспериментов в сравнении с исходным составом магнезиального базальта приведены в таблице 1. Для сравнения исходного состава расплавов с составами продуктов опытов использовалась не только разница в концентрациях главных порообразующих компонентов, но и валовая основность расплавов, которая численно определяется с помощью структурно-химического параметра 100NBO/T - степень деполимеризации или коэффициент основности, где T - сумма грамм-ионов, образующих сетку расплава (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, R⁴⁺, B³⁺), которые находятся в тетраэдрической координации с кислородом и входят в анионную часть структуры расплава; NBO - общее количество грамм-ионов немостикового кислорода в расплаве (non-bridging oxygen). Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает основность магматических расплавов и, соответственно, особенности валового химического состава и структуры магматических расплавов, что детально обосновано ранее (например, Persikov et al., 2020). Состав образовавшейся в опытах металлической фазы приведен в таблице 2.

Таблица 2. Химические составы (мас. %) металлических фаз в базальтовых расплавах (закаленных образцах) после экспериментов под давлением водород метанового флюида.

Компоненты	№ 2128	№ 2126
Fe	98.49	98.07
Mo	по	0.84
Ti	0.18	0.08
O	0.91	1.2
Si	0.1	0.16
Ca	0.08	0.23
P	1.03	0.52
Сумма	100.79	101.1

Примечание:

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

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

На основе экспериментального моделирования установлены следующие особенности процесса взаимодействия восстановительного флюида с базальтовыми расплавами. В обоих типов экспериментов было установлено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы метан водородный флюид – базальтовый расплав - $\lg f(\text{O}_2) = -14$, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов Fe в расплаве не заканчиваются. В результате первоначально гомогенный базальтовый расплав становится гетерогенным (Таблица 1): H_2O образуется во флюидной фазе (изначально безводный флюид); H_2O растворяется в базальтовых расплавах, а небольшие обособления металла ликвационной структуры образуется при температуре значительно меньшей (1250°C), чем температура плавления металлических фаз (Fe, 1560°C). Процесс формирования самородного Fe (сферы различных размеров, петли, губчатое железо), Рис. 2 (а), за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен и частично обсуждается в нашей публикации (Persikov et al., 2019). Структура, состав и размеры экспериментально полученных металлических фаз (Рис. 2. и Таблица 2) хорошо согласуются с природными данными о находках небольших количеств металлической фазы, в первую очередь железа, установленными в магматических породах различного состава и происхождения в условиях земной коры (Олейников и др., 1985; Рябов и др., 1985 и другие). Установлено также, что углерод, который образуется в опытах за счет пиролиза CH_4 , растворяется в металлической фазе. Тем самым экспериментально обоснован механизм, ответственный за присутствие углерода в самородном железе в природе (Томшин и др., 2023).

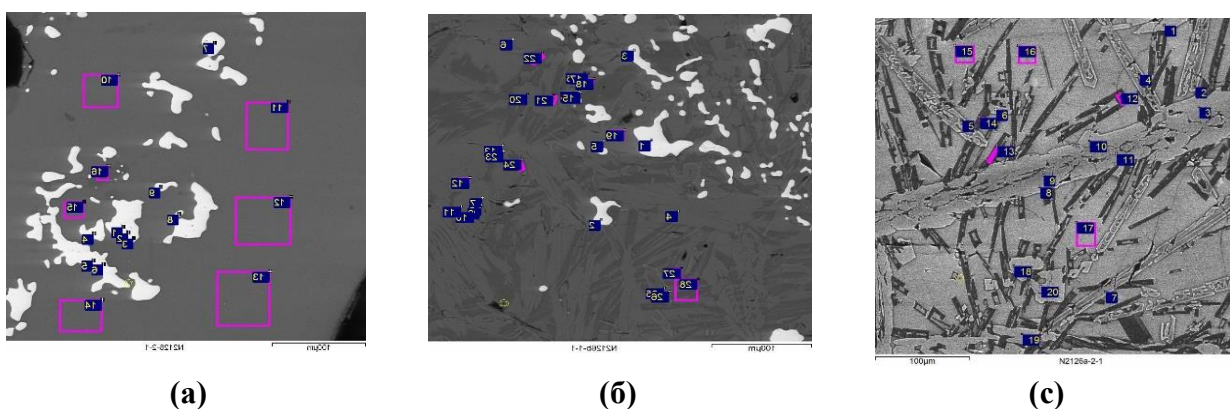


Рис. 2. Растровые микрофотографии в отраженных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию и кристаллизации базальтового расплава под давлением водорода.

(а) – опыт № 2128, эксперимент с расплавами исходного магнезиального базальта, $P(\text{фл.}) = 100 \text{ МПа}$, $T = 1250^\circ\text{C}$, продолжительность опыта 1 час, затем снижение давления флюида до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, а затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, состав - см. таблицу 2, черный цвет-базальтовое стекло, состав-см. таблицу 1).

(б) – опыт № 2126, эксперимент по кристаллизации магнезиального базальта, $P(\text{фл.}) = 100 \text{ МПа}$, $T = 1250^\circ\text{C}$, продолжительность опыта 1 час, затем снижение давления флюида до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, затем снижение температуры до 1100°C в изобарическом режиме, выдержка 2 часа (кристаллизация) и затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, состав - см. таблицу 2, светло-серый цвет-остаточное стекло, состав-см. таблицу 1, черно-серый цвет- кристаллы: оливин, клинопироксен, плагиоклаз.

(с) – опыт № 2126, результат кристаллизации магнезиального базальтового расплава (2,5,7-оливины; 3,10,11,18,19,20-клинопироксены; 12,13,14 – плагиоклазы; 15,16,17 – стекло).

В кристаллизационных экспериментах установлено, что составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков Северного прорыва вулкана Толбачик на Камчатке (Рис. 3). Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия флюида ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) в магматическом процессе, что также согласуется с составом вулканических газов, обнаруженных при извержении этого вулкана. Следует отметить, что металл-силикатная ликвация и образование металлической фазы различной текстуры, установленные в экспериментах, редки на этом вулкане (Федотов и др., 1984). Если учесть, что кристаллизация проводилась при давлении флюида 10 МПа, то вполне вероятно, что в природе металлическая фаза окислялась при подъеме магмы из магматической камеры под вулканом на поверхность.

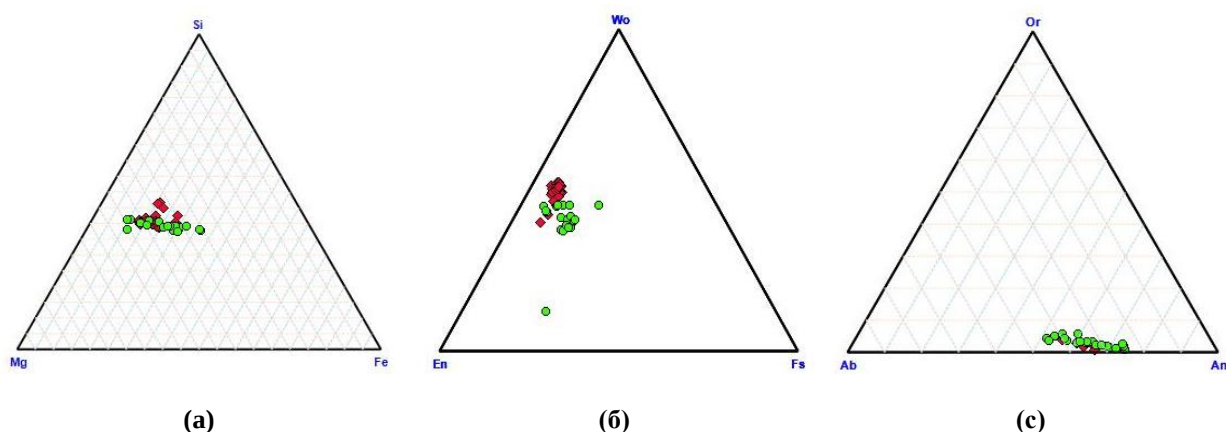


Рис. 3. Сравнение состава кристаллов, образовавшихся в эксперименте № 2126 (красные символы), с составами природных минералов из лавовых потоков магнезиального базальта северного прорыва большого Толбачикского извержения 1975–1976 гг., Камчатка (Федотов и др., 1984; зеленые символы).

(а) – оливины, экспериментальные: $\text{Fo (max)} = 86$, $\text{Fo (min)} = 65$; природные: $\text{Fo (max)} = 89$, $\text{Fo (min)} = 63$;

(б) – клинопироксены, экспериментальные: $\text{Wo} = 49.64$, $\text{En} = 42.31$, $\text{Fs} = 8.06$; природные: $\text{Wo} = 49.64$, $\text{En} = 42.31$, $\text{Fs} = 8.06$;

(с) – плагиоклазы – экспериментальные: $\text{An} = 62.24$, $\text{Ab} = 35.44$, $\text{Or} = 2.32$; природные: $\text{An} = 63.27$, $\text{Ab} = 33.77$, $\text{Or} = 2.97$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первоначально однородный базальтовый расплав становится гетерогенным при взаимодействии и кристаллизации под давлением флюида ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$). В результате в расплаве образуются следующие фазы: более полимеризованные и богатые кремнеземом расплавы с некоторым количеством растворенной H_2O ; небольшие выделения металла ликвационной текстуры; оливин, клинопироксен и плагиоклазы (в кристаллизационном эксперименте). Кроме того, H_2O образуется во флюидной фазе (первоначально безводный флюид). Установлено, что углерод, который образуется в опытах за счет пиролиза CH_4 , растворяется в металлической фазе. Тем самым экспериментально обоснован механизм, ответственный за присутствие углерода в самородном железе в природе. Составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта под давлением восстановительного флюида, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков Северного прорыва вулкана Толбачик на Камчатке.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках темы НИР No FMUF-2022-0004 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН и государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левашов В.К., Округин Б.В. (1984) Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве. Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО АН СССР, С. 54-62.
2. Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. Под ред. В.В. Ковальского. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
3. E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L. Ya. Aranovich, A.N. Nekrasov, O. Yu. Shaposhnikova (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. //Geochemistry International, Vol. 57, No. 10, P. 1035–1044.
4. Persikov E.S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L.Y., Shchekleina M.D. Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10-100 MPa and temperatures 1100–1250° C // Chem. Geol. 2020. V. 556. P. 116-119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119829>
5. Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
6. Самородные металлы в изверженных породах (1985) Всесоюзная конференция. Тезисы докладов, часть 1. Под ред. Б.В. Олейникова. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 188 с.
7. Томшин М.Д., Копылова А.Г., Васильева А.Е. Самородное железо в траппах Сибири. Петрология. 2023. т. 31. № 2. С. 202-216.
8. Федотов С.А. 1984. Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг., Камчатка. М.: Наука, 637 с.

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF BASALT MELT AT MODERATE METHANE-HYDROGEN FLUID PRESSURES (PRELIMINARY RESULTS)

Persikov E.S. 1*, Bukhtiyarov P.G. 1*, Aranovich L. Ya. 1,2*, Sultanov D.M. 1****, Shaposhnikova O. Yu. 1*****, Nekrasov A.N. 1*******

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*persikov@iem.ac.ru, **pavel@iem.ac.ru, ***lyaranov@igem.ru,

****Dilshod.Soultanov@iem.ac.ru *****zakrev@iem.ac.ru *****alex@iem.ac.ru

Abstract. Important problems of differentiation of magma, the formation of native metals and the processes of ore formation in the earth's crust are increasingly associated with the active participation of reducing fluid (CH₄ + H₂). In this work, new experimental data on the crystallization of basalt melts at high temperatures (1100–1250 °C) have been obtained) and reducing fluid pressures (10–100 MPa), which clarify the possible role of reducing fluid in the processes occurring in basalt melts in the earth's crust and during volcanism under highly reducing conditions $f(\text{O}_2) = 10^{-14}$ MPa. In crystallization experiments, it was found that the compositions of crystals (olivines, clinopyroxenes, and plagioclase) formed in the experiment on crystallization of the magnesian basalt melt under fluid pressure (CH₄ + H₂) closely correspond to the composition of crystals of lava flows of the northern eruption of the Tolbachik volcano in Kamchatka. This result can be considered as experimental confirmation of the participation of reducing fluid in the volcanic process.

Keywords: basalt, melt, hydrogen + methane, pressure, temperature, native metal, liquation, crystallization, reducing conditions

УДК 550.89:549.325.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МОЛИБДЕНИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Сук Н.И., Котельников А.Р., Некрасов А.Н., Неретина А.Н.

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru*

Аннотация. Экспериментально изучалась растворимость молибденита (MoS_2) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при $T=900^\circ\text{C}$ и $P=2$ и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Было обнаружено, что растворимость молибденита зависит от состава алюмосиликатного расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$. В водонасыщенных расплавах происходит частичное окисление сульфидной серы до сульфатной с образованием выделений щелочного (Na , K) сульфатного расплава с включениями щелочного молибдата. В сухих расплавах при агпаитности стекла ~ 2.6 и в водосодержащих расплавах при агпаитности стекла ~ 1.4 в стекле вокруг кристаллов молибденита наблюдается образование кристаллов полевых шпатов.

Ключевые слова: молибденит, алюмосиликатный расплав, эксперимент

Экспериментально изучалась растворимость молибденита (MoS_2) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при $T=900^\circ\text{C}$ и $P=2$ и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составляла 10 суток. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), а также природный молибденит. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Анализы проводились при использовании как энергодисперсионного (на пороодообразующие элементы), так и кристалл-дифракционного спектрометра (на Mo и S).

В результате экспериментов получены столбики стекла с кристаллами молибденита. Составы полученных экспериментальных стекол представлены в таблице 1. Для более корректного сравнения анализы стекол в сухих системах приведены к 100 мас.%, а в водонасыщенных системах – к 95 мас.%.

Таблица 1. Составы стекол в экспериментах по растворимости молибденита.

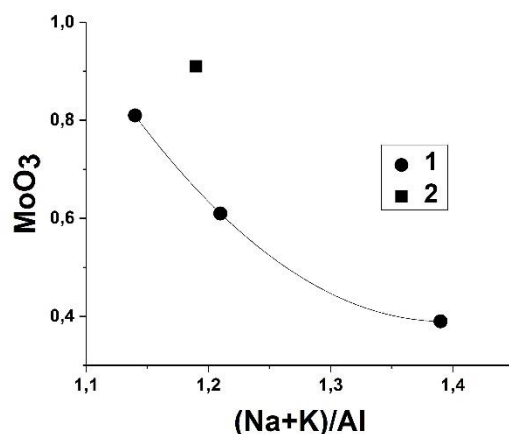
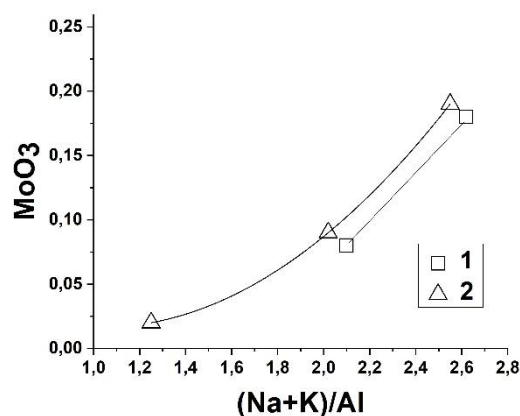
Оксиды, мас. %	Мо-5	Мо-6	Мо-7	Мо-8	Мо-9	Мо-1	Мо-2	Мо-3	Мо-4
	Сухая система		Водонасыщенная система			Сухая система			Водонасыщенная система
	T=900°C, P=4 кбар					T=900°C, P=2 кбар			
SiO ₂	65.54	59.10	69.49	66.58	65.48	73.82	65.08	59.39	68.87
Al ₂ O ₃	13.59	14.21	13.13	14.21	14.32	13.45	13.57	14.23	13.01
FeO	0.14	0.15	—	—	—	0.20	0.18	0.16	0.17
CaO	—	0.16	—	—	—	0.15	0.16	0.22	—
Na ₂ O	11.10	15.99	4.56	4.68	7.19	6.23	10.47	15.04	4.95

Оксиды, мас.%	Мо-5	Мо-6	Мо-7	Мо-8	Мо-9	Мо-1	Мо-2	Мо-3	Мо-4
	Сухая система		Водонасыщенная система			Сухая система			Водонасыщенная система
	T=900°C, P=4 кбар					T=900°C, P=2 кбар			
K ₂ O	9.52	10.07	6.91	8.83	7.47	6.09	9.43	10.65	6.84
MoO ₃	0.08	0.18	0.81	0.61	0.39	0.02	0.09	0.19	0.91
SO ₃	0.03	0.15	0.12	0.09	0.15	0.05	0.10	0.12	0.25
Сумма	100	100	95.00	95.00	95.00	100	100	100	95.00
K _{агр}	2.10	2.62	1.14	1.21	1.39	1.25	2.02	2.55	1.19

Было обнаружено, что растворимость молибденита зависит от состава алюмосиликатного расплава (Na+K)/Al (Рис. 1). В сухих расплавах наблюдается повышение растворимости молибденита с увеличением агаптитности ((Na+K)/Al) алюмосиликатного расплава (Рис. 1). При этом содержания MoO₃ в расплаве с K_{агр}>2 не превышают 0.2 мас.%. Отмечается незначительное увеличение содержания MoO₃ при понижении давления от 4 до 2 кбар.

В изученном интервале составов зависимость содержания MoO₃ в стекле при T=900°C и P=2 кбар может быть описана уравнением:

$$C_{\text{MoO}_3}, \text{ мас.}\% = 0.09626 - 0.15502X + 0.07521X^2, n=3, \text{ где } X=(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}.$$



а

б

Рис. 1. Зависимость растворимости молибденита от состава алюмосиликатного расплава (мас.%).

а – в сухих системах, б – в водонасыщенных системах;

1 – при T= 900°C и P= 4 кбар; 2 – при T= 900°C и P= 2 кбар.

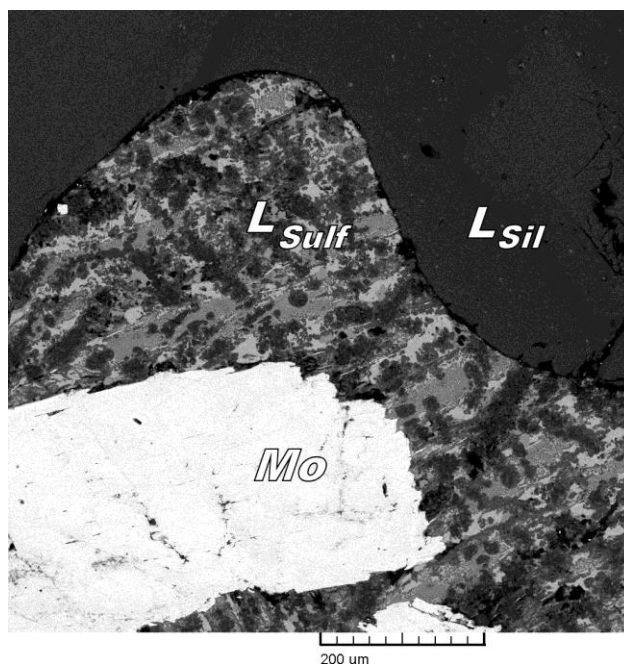


Рис. 2. Выделения щелочного сульфатного расплава в алюмосиликатной матрице с включениями щелочного молибдата при $T = 900^\circ\text{C}$ и $P = 4$ кбар в водосодержащей системе. (обр. Мо-9).

L_{Sil} – алюмосиликатный расплав, L_{Sulf} – сульфатный расплав, Mo – молибденит.

В водонасыщенных расплавах происходит частичное окисление сульфидной серы до сульфатной с образованием выделений щелочного сульфатного расплава с включениями щелочного молибдата (Рис. 2). Это свидетельствует о возникновении жидкостной несмешиваемости между силикатным и сульфатным расплавами. При этом отмечается резкое обогащение молибденом сульфатного расплава относительно силикатного. Сульфатный расплав подвергается закалочной кристаллизации с образованием закалочных фаз: щелочного сульфата натрия, сульфата натрия и калия в разных пропорциях и молибдата натрия (иногда с примесью калия). Валовый состав сульфатного расплава при $T = 900^\circ\text{C}$ и $P = 4$ кбар представлен в таблице 2. В результате в системе присутствуют три фазы: алюмосиликатный расплав, сульфатная жидкость и кристаллы молибденита. Как следствие, в водосодержащих расплавах наблюдается обратная зависимость растворимости молибденита, которая уменьшается с ростом агпаитности расплава. При $K_{agr} < 1.5$ содержания оксида молибдена составляют $\sim 0.4\text{--}0.8$ мас. % (рис. 16). В изученном интервале составов при $T = 900^\circ\text{C}$ и $P = 4$ кбар зависимость содержания MoO_3 в стекле может быть описана уравнением:

$$C_{\text{MoO}_3}, \text{ мас. \%} = 13.08798 - 18.2254X + 6.53968X^2, n=3, \text{ где } X = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}.$$

Таблица 2. Валовые составы сульфатного расплава при $T = 900^\circ\text{C}$ и $P = 4$ кбар.

Оксиды, мас. %	Мо-7	Мо-8	Мо-9
Na_2O	24.1	22.13	28.49
K_2O	12.60	15.52	12.55
CaO	0.33	0.80	0.39
MoO_3	29.27	28.73	25.44
SO_3	30.90	30.15	30.48
Сумма	97.20	97.31	97.33

Также отмечается некоторое увеличение содержания MoO_3 при понижении давления от 4 до 2 кбар (Рис. 1б).

В сухих расплавах при агпаитности стекла ~ 2.6 и в водосодержащих расплавах при агпаитности стекла ~ 1.4 в стекле преимущественно вокруг кристаллов молибденита наблюдается образование кристаллов полевых шпатов (Рис. 3).

Работа выполнена при поддержке программы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

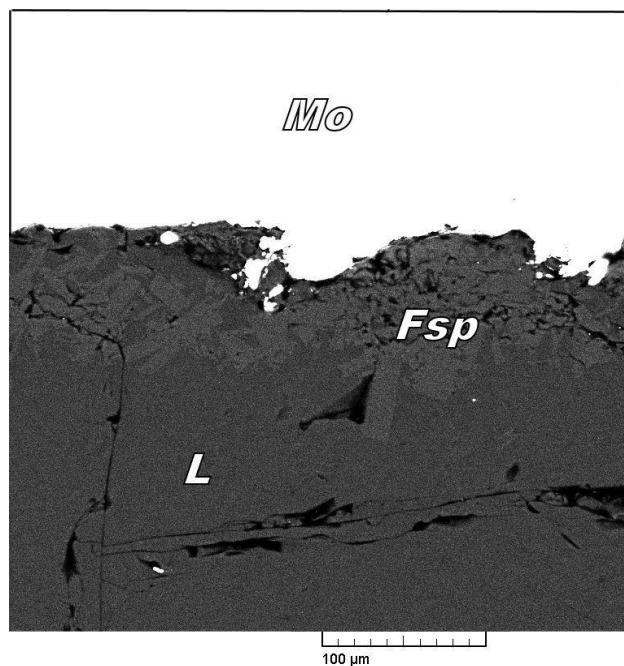


Рис. 3. Образование кристаллов полевых шпатов в стекле вокруг кристаллов молибденита. (обр. Мо-6). *L* – алюмосиликатный расплав, *Fsp* – полевой шпат, *Mo* – молибденит.

UDC 550.89:549.325.2

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLUBILITY OF MOLYBDENITE IN ALUMINOSILICATE MELTS

Suk N.I., Kotelnikov A.R., Nekrasov A.N., Neretina A.N.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru*

Abstract. The solubility of molybdenite (MoS_2) in aluminosilicate melts of varying alkalinity was experimentally studied at $T = 900^\circ\text{C}$ and $P = 2$ and 4 kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt.% H_2O . Molybdenite solubility was found to depend on the composition of the aluminosilicate melt $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$. In hydrous melts, sulfide sulfur is partially oxidized to sulfate sulfur, forming precipitates of alkaline (Na, K) sulfate melt with alkali molybdate inclusions. Feldspar crystals are observed in the glass around molybdenite crystals in dry melts with a glass agpaite ratio of ~ 2.6 and in hydrous melts with a glass agpaite ratio of ~ 1.4 .

Keywords: molybdenite, aluminosilicate melt, experiment

УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТСОДЕРЖАЩЕГО СЛАНЦА ПРИ 1.0-1.5 ГПА И 900°C

Ходоревская Л.И., Сафонов О.Г., Тушканова С.А., Некрасов А.Н., Спивак А.В.

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

khodorevskaya@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты экспериментов по частичному плавлению гранат-двуслюдяного сланца с графитом при 900°C и 1.0-1.5 ГПа. Целью работы явилось исследование влияния давления на возможность генерации CO₂ за счет графитсодержащих метапелитов в условиях нижней коры. Продукты экспериментов включают исходные кварц, гранат, апатит и ильменит и новообразованные продукты реакций перитектического плавления: высокоглиноземистый щелочно-известковый расплав, калиевый полевой шпат, рутил, силлиманит/кианит. КР-спектроскопия закаленных расплавов, полученных в экспериментах, показала только наличие графита и отсутствие таких углеродсодержащих компонентов, как CO₃²⁻, CO₂. Таким образом, эксперименты показали, что при 900°C, давлениях 1.0 – 1.5 ГПа роль графитсодержащих метапелитов в качестве внутренних источников CO₂ незначительна.

Ключевые слова: *двуслюдяной метапелит, графит, гранитоидные расплавы, флюиды, КР-спектроскопия, CO₂*

В работах (Сафонов и др., 2025) приведены результаты исследования процессов плавления гранат-двуслюдяного (+Qz, Ar, Ilm) сланца, содержащего различные количества графита при T=900°C, P=0.5 ГПа. В такой системе состав возможной флюидной фазы контролируется как H₂O, выделяющейся при разложении слюд, так и CO₂, образующимся при окислении графита кислородом, выделяющемся при восстановлении Fe³⁺ Fe²⁺ в Fe-содержащих минералах. Эксперименты демонстрируют, что в условиях высокотемпературного метаморфизма при 900°C, 0.5 ГПа графитсодержащие метапелиты могут служить эффективными внутренними источниками CO₂, сопровождающего гранитные расплавы при анатексисе.

В данной работе приведены результаты по изучению частичного плавления того же гранат-двуслюдяного сланца с графитом при 900°C и 1.0-1.5 ГПа. Целью работы явилось исследование влияния более высоких давлений на возможность генерации CO₂ за счет графитсодержащих метапелитов в условиях нижней коры.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходного материала для экспериментального исследования был использован образец К5 гранат-двуслюдяного сланца. Валовый состав породы и средние составы минералов в ней приведены в (Сафонов и др., 2025, Табл. 1). В порошок сланца добавлялись от 2 до 10 мас.% графита из рудника Маяк, Норильское рудное поле. Для опытов использовались золотые ампулы для избежания потерь Fe в стенки ампул. Продолжительность опытов - 5.5 суток. Опыты проводились на установке цилиндр–поршень (ЦП-40) в ИЭМ РАН. В опытах использовались ячейки из NaCl (+пирекс-стекло для опытов выше кривой плавления NaCl) диаметром ¾ и 1/2 дюйма со вставками из керамики MgO и графитовыми нагревателями. Летучесть кислорода в опытах специально не контролировалась, предполагая, что этот параметр буферировался фазовыми ассоциациями в продуктах опытов. Согласно (Patiño Douce, Harris, 1998), ячейки с графитовым нагревателем ограничивают f_{O2} (лог. ед.) в образце между буфером QFM и QFM-2. Подробное описание процедуры экспериментов, анализ продуктов опытов, изучение составов минеральных фаз и получение спектров закаленных расплавов представлены в (Сафонов и др., 2025).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

После опытов наблюдалось изменение состава исходных минералов сланца и появление новых фаз, включая закаленное стекло (Табл. 1). Во всех опытах при 1.0 ГПа отмечается исчезновение мусковита. Крупные кристаллы биотита Bt_1 дефрагментируются, представляя собой либо мелкие призмочки, либо мелкие червеобразные скопления новообразованного Bt_2 , состав которого отличается от Bt_1 . Количество ильменита уменьшается, он сохраняется в гранате, а среди расплава частично или полностью замещается рутилом. Гранаты зональные с сохранением светлой, более железистой, составляющей в центре и более магнезиальной по краям. Наряду с гранатом в расплаве присутствуют силикат Al (вероятно, силлиманит) и калиевый полевой шпат.

При 1.5 ГПа в продуктах опытов заметно увеличивается количество новообразованного Grt. Отмечаются кианит, калиевый полевой шпат, присутствует мусковит. Он местами обтекается расплавом, очевидно, частично плавится, но иногда сохраняется в виде крупных изоморфных кристаллов, практически не затронутых расплавом. Ilm отмечается только как включения в Grt, а в расплаве полностью замещается рутилом.

Графит, добавляемый в исходную навеску (Табл.1), после всех опытов образует бесформенные и округлые непрозрачные агрегаты с резко выраженным пиком углерода при анализе. В них могут содержаться скопления кристаллических фаз и мелких округлых частиц стекла (нельзя исключать, однако, что эти фазы попали в графит при полировке).

Таблица 1. Общее давление в экспериментах, содержание графита в исходных смесях и минеральные фазы после опытов при 900°C и давлениях 1.0-1.5 ГПа.

№ опыта	Давление, ГПа	Вес. % графита	Продукты экспериментов
SK-4	1.0	2	Gl+Kfs+Sil+Grt+Bt+Rt±Ilm
SK-5	1.0	5	Gl+Kfs+Sil+Grt+Rt+Bt
SK-6	1.0	10	Gl+Kfs+Sil+Grt+Rt+Bt +Ap
S4	1.5	0	Ms+Bt+Gl+Kfs+Grt+Ky+Rt
S1	1.5	3	Ms+Bt+Gl+Kfs+Grt+Ky
S2	1.5	5	Ms+Bt+Gl+Kfs+Grt+Ky+Rt
S3	1.5	10	Ms+Bt+Gl+Kfs+Grt+Sil+Rt

Гранат во всех опытах в центре зерен характеризуется одинаковым составом, близкому к исходному $Grs_{0.02}Alm_{0.91}Spr_{0.02}Prp_{0.05}$. Новообразованный гранат и краевые части исходного характеризуются содержанием TiO_2 до 0.7 мас. % (в отличие от изначального граната, содержащего <0.01 мас.% TiO_2), что обусловлено участием Ti-компонента биотита и ильменита в реакциях плавления. При 1.0 ГПа в краевых частях граната и в мелких новообразованных кристаллах содержание пиропового минала составляет $X(prp) = 0.25 - 0.30$, при 1.5 ГПа $X(prp) = 0.17 - 0.25$ при соответствующем содержании альмандинового минала, $X(alm) = 0.84 - 0.69$.

Калиевый полевой шпат в продуктах опытов содержит <1.0 мас. % Na_2O и < 0.2 мас. % CaO .

Биотит.

В биотите после опытов отмечается переменное содержание Ti. Крупные, близкие к исходным, биотиты Bt_1 характеризуются низким содержанием Ti. В мелких призмочках новообразованного Bt_2 содержание Ti высокое, увеличивающиеся с ростом концентрации графита от 0.3 до 0.43 ф.ед. при 1.0 ГПа. При 1.5 ГПа содержание Ti в биотите Bt_2

несколько меньше, варьирует от 0.25 до 0.35 ф.ед. Кроме того, существуют промежуточные по содержанию титана разности биотитов. Так, встречаются биотиты, по форме близкие к Bt_1 , но с содержанием Ti , приближающимся к Bt_2 . Железистость минерала $F=0.55-0.58$ не меняется ни с изменением давления, ни с изменением концентрации графита.

Мусковит, отмеченный в опытах при 1.5 ГПа, характеризуются низким содержанием Fe, Ti, Mg и почти не отличается от исходного (Сафонов и др. 2025).

В целом, минеральные фазы опытов, проведенных как при 1.0, так и 1.5 ГПа близки за исключением стабильного мусковита при 1.5 ГПа, в разной степени расплавленного Bt и частичного или полного замещения ильменита рутилом.

Содержание закаленного расплава (стекла) в продуктах опытов составляет 20-30 %, причем при 1.5 ГПа стекла несколько меньше, чем при 1.0 ГПа. Стекло неоднородное, местами в нем присутствуют скопления мелких иголок силлиманита/кианита. Расплавы являются кварц-нормативными, соотношение $SiO_2-(Na_2O + K_2O)$ в них соответствует риолитам. Согласно (Frost et al., 2001; Chappell et al., 2012) это высокоглиноземистые, щелочно-известковые и щелочные S-гранитные расплавы. Значения $A/CNK = 1.3-1.5$, $A/NK = 1.4-1.6$ одинаковы в интервале давлений 1.0-1.5 ГПа и практически не зависят от концентрации графита в исходной навеске. Содержание FeO в расплавах также не зависит от содержания графита и составляет 1.2 - 2 мас.% при $P = 1.0 - 1.5$ ГПа. Содержание TiO_2 в стекле с изменением концентрации графита в исходной навеске почти не меняется при 1.0 ГПа, в то время как при 1.5 ГПа снижается (Рис. 1а). Аналогичным образом отношение $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ несколько снижается с ростом содержания графита, причем при 1.5 ГПа снижение более значимое (Рис. 1б), что объясняется сохранностью мусковита и, соответственно, меньшим содержанием калия в расплаве.

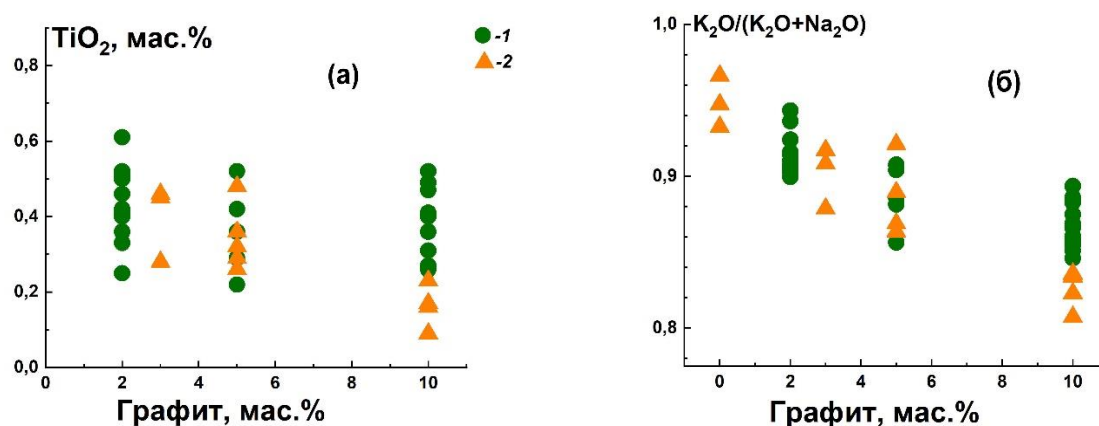


Рис. 1а-б. Зависимость содержания оксидов в расплаве от содержания графита: (а) - TiO_2 , (б) - отношение $K_2O/(K_2O+Na_2O)$: 1, 2 – 1.0 и 1.5 ГПа соответственно.

Для определения присутствия углеродсодержащих компонентов в закаленных расплавах были получены их КР-спектры. Для опытов SK-5 и S-2, полученных при одном и том же содержании графита, и давлениях 1.0-1.5 ГПа, КР-спектры представлены на рис. 2.

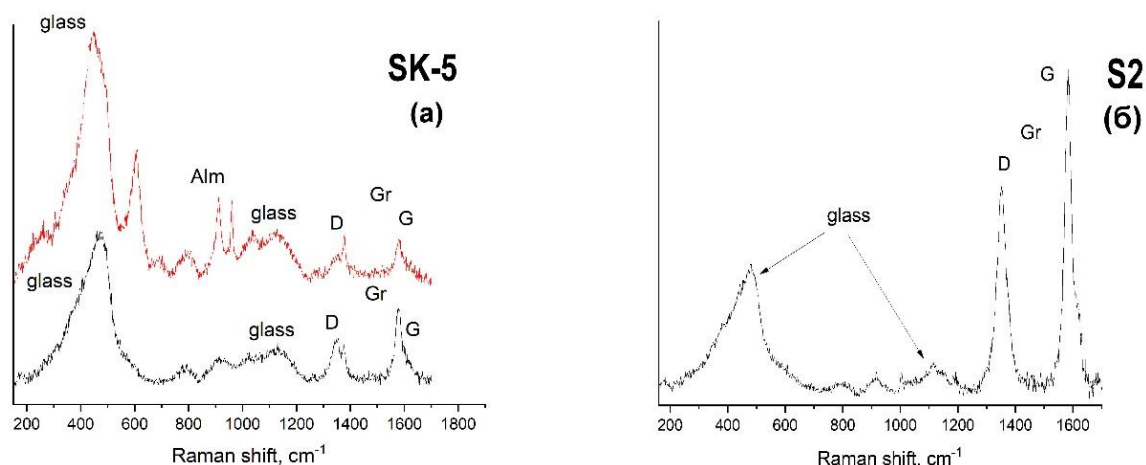


Рис. 2. КР-спектры стекол в продуктах опытов SK-5 (а) и S-2 (б). D, G - полосы, характеризующие степень неупорядоченности структуры графита Gr (Reich, Thomsen, 2004).

Наблюдаются широкие полосы алюмосиликатного стекла (glass) в интервалах 900 – 1100 cm^{-1} , представляющие группировки тетраэдров различной степени полимеризации (главным образом Q^2 и Q^3 ; McMillan et al., 1992), обычно присутствует полоса кварца на 464 cm^{-1} , OH-групп в интервале $\sim 3450\text{--}3650$ cm^{-1} (Frezzotti et al., 2012). В спектрах стекол из всех образцов присутствуют пики D (1444 cm^{-1}) и G (1580 cm^{-1}) неупорядоченного графита различной интенсивности (Reich, Thomsen, 2004), который мог быть захвачен из исходной навески. Однако, спектр стекла образца SK-5 несколько отличается от спектров стекол из остальных опытов. Как видно на рис. 2а, пик D графита из этого образца характеризуется расщеплением в области пиков 1300–1400 cm^{-1} . В этой же области располагаются наиболее интенсивные характеристические диады Ферми CO_2 (~ 1284 и ~ 1388 cm^{-1}). Поэтому не исключено, что в расплаве этого образца присутствуют микровключения CO_2 , хотя при исследовании образцов в проходящем свете изометричные включения, представляющие собой газовую фазу в закаленных расплавах, обнаружить не удалось. В целом КР-спектры для стекол, полученных как при разных давлениях и различном содержании графита, оказались полностью идентичными. За исключением графита, входящего в состав исходной навески, другие углеродсодержащие компоненты отсутствуют.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Фазовый состав фаз после экспериментов указывает на то, что полное равновесие в опытах при их продолжительности до 6 дней не достигалось, поскольку присутствуют зональные гранаты и не до конца расплавленные слюды исходной породы. Полное исчезновение указанных слюд могло проходить сколь угодно долго. Например, в работе (Pickering, Johnston, 1998) было показано, что при частичном плавлении двуслюдяного метапелита при $P = 1.0$ ГПа и $T = 975^\circ\text{C}$ в течение 5 суток оставалось 3–4 мас.% Bt. При средних давлениях плавление идет в две стадии: начинается при $T < 812^\circ\text{C}$ по реакции: $\text{Ms} + \text{Bt} + \text{Pl} + \text{Qz} \rightarrow \text{L} + \text{Kfs} + \text{Sil} + \text{Grt}$ (3) до полного истощения Ms. Затем образование расплава неуклонно возрастает с повышением температуры по реакции: $\text{Bt} + \text{Pl} + \text{Qz} + \text{Kfs} \pm \text{Sil} \rightarrow \text{L} + \text{Grt}$ (4), достигая ≈ 33 мас. % при 975°C , 1.0 ГПа. По данным (Breton, Thompson, 1988) эти две стадии, по-видимому, сохраняются по меньшей мере до 1.7 ГПа, в зависимости от состава биотита.

Согласно данным (Митяев и др., 2022), в опытах по плавлению изучаемого сланца были получены продукты перитектического плавления за счет следующих двух реакций. Первая реакция выражается в образовании более магнезиальных гранатов Grt_2 за счет разложения биотита: $Bt + Qz + Sil = Grt + Kfs + L$. Вторая реакция - разложение ильменита с образованием рутила: $3Ilm + Ky + 2Qz = Alm + 3Rt$, которая смещается вправо с ростом давления (Bohlen et al., 1983), поэтому в наших опытах при 1.5 ГПа проходило полное замещение Ilm рутилом, в то время как при 1.0 ГПа полного замещения не наблюдалось.

Механизм образования CO_2 в графитсодержащих метапелитах связан с наличием кислорода, образующегося за счет восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и / или H_2O , выделяющейся в ходе реакций разложения и / или частичного плавления слюд. При относительно небольших давлениях (0.5 ГПа) фугитивность f_{O_2} в системе контролируется изменением отношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в таких перитектических Fe-Mg минералах, как ильменит, шпинель, ортоамфибол. В экспериментах, проведенных при частичном плавлении тех же метапелитов при 900°C, 1.0-1.5 ГПа в образующихся перитектических фазах - Rt , Sil/Ky , Kfs нет Fe, в Grt и Ms содержание Fe^{3+} незначительно. Поэтому ожидать появления O_2 за счет восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в этих минералах нет оснований. Биотит – единственная фаза в продуктах экспериментов, в которой возможен переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Однако, в биотите отношение $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}) = 0$, что свидетельствует о низкой f_{O_2} во всех опытах, не способствующей образованию CO_2 .

ВЫВОДЫ

1. Плавление гранат-двуслюдяного метапелита при 900°C и 1.0-1.5 ГПа приводит к образованию высокоглиноземистых ($A/CNK > 1.1$) риолитовых расплавов, состав которых соответствует известково-щелочным гранитоидам типа S. Увеличение содержания графита в исходной системе до 10 мас.%. приводит к уменьшению отношения $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ в расплавах, причем при 1.5 ГПа то уменьшение более значимое. Снижение указанного отношения в расплавах связано со стабилизацией мусковита при более высоком давлении.

2. Перитектические фазы при частичном плавлении метапелита при указанных параметрах представлены новообразованным гранатом, рутилом, силлиманитом и калиевым полевым шпатом, в которых отсутствует Fe. В биотите, количество которого в продуктах опытов незначительно, отсутствует Fe^{3+} . Поэтому восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , появление O_2 и образование CO_2 за счет окисления графита исключено. Восстановительная обстановка в опытах подтверждается данными КР- спектроскопии, согласно которым при 900°C и 1.0-1.5 ГПа в расплавах фиксируются только графит и группа OH^- .

3. Несмотря на восстановительную обстановку в целом, возникающую при частичном плавлении метапелита при 900°C и 1.0-1.5 ГПа, f_{O_2} в системе отчасти контролируется наличием или отсутствием мусковита, что может быть более важным фактором контроля растворимости Ti в расплаве, чем давление само по себе.

4. Эксперименты показали, что при 900°C, давлениях 1.0 – 1.5 ГПа роль графитсодержащих метапелитов в качестве внутренних источников CO_2 незначительна. Эффективными аккумуляторами и транспортерами CO_2 могут быть лишь метапелиты при высоких ($\geq 900^\circ C$) температурах в условиях стабильности Fe-содержащих минералов.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митяев А.С., Сафонов А.Г., Варламов Д.А. и др. Частичное плавление бесплагноклазового гранат-двуслюдного метапелита как модель образования ультракалийевых кислых магм в условиях континентальной коры // Доклады РАН. 2022. Т. 507. № 2. С. 95–103.
2. Сафонов О.Г., Ходоревская Л.И., Спивак А.В., Косова С.А., Вирюс А.А., Япаскурт В.О., Воронин М.В. Графит как внутренний источник CO₂ при коровом анатексисе: экспериментальное исследование плавления графитсодержащего гранат двуслюдного сланца при 500 МПа и 900°C // Петрология. 2025. № 6. С. 118–148.
3. Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L. Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system FeO–TiO₂–Al₂O₃–SiO₂–H₂O // Amer. Mineral. 1983. V. 68. № 11–12. P. 1049–1058.
4. Breton N.L., Thompson A.B. Fluid-absent (dehydration) melting of biotite in metapelites in the early stages of crustal anatexis // Contrib. Mineral. Petrol. 1988. V. 99. №. 2. P. 226–237.
5. Chappell B.W., Bryant C.J., Wyborn D. Peraluminous I-type granites // Lithos. 2012. P. 142–153.
6. Frezzotti M.-L., Di Vincenzo G., Ghezzo C. et al. Evidence of magmatic CO₂-rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from Deep Freeze Range (northern Victoria Land, Antarctica) // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 117. P. 111–123.
7. Frost B.R., Frost C.D., Hulsebosch T.P. et al. Origin of the charnockites of the Louis lake Batholith, Wind River Range, Wyoming // J. Petrol. 2000. V. 41. P. 1759–1776.
8. McMillan P.F., Wolf G.H., Poe B.T. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses // Chem. Geol. 1992. V. 96. P. 351–366.
9. Patiño Douce A.E., Harris N. Experimental constraints on Himalayan anatexis // J. Petrol. 1998. V. 39. P. 689–710.
10. Pickering J.M., Johnston D.A. Fluid-absent melting behavior of a two-mica metapelite: experimental constraints on the origin of Black Hills granite // Journal of Petrology. 1998. V. 39. №. 10. – P. 1787–1804.
11. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite // Phil. Trans. Royal Soc. London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. V. 362. P. 2271–2288.

EXPERIMENTAL STUDY OF PARTIAL MELTING OF GRAPHITE-CONTAINING GARNET-TWO-MICA SCHIST AT 1.0-1.5 GPa AND 900 °C

Khodorevskaya L.I., Safonov O.G., Tushkanova S.A., Nekrasov A.N., Spivak A.V.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
khodorevskaya@mail.ru*

Abstract. The results of experiments on the partial melting of garnet-two-mica schist with graphite at 900 °C and 1.0-1.5 GPa are presented. The aim of the work was to investigate the influence of pressure on the possibility of CO₂ generation from graphite-bearing metapelites under lower crustal conditions. The experimental products include the initial quartz, garnet, apatite, and ilmenite, as well as newly formed products of peritectic melting reactions: high-alumina alkali-calcium melt, potassium feldspar, rutile, and sillimanite/kyanite. Raman spectroscopy of the quenched melts obtained in the experiments revealed only the presence of graphite and the absence of carbon-containing components such as CO₃²⁻ and CO₂. Thus, the experiments showed that at 900 °C and pressures of 1.0-1.5 GPa, the role of graphite-bearing metapelites as internal sources of CO₂ is insignificant.

Keywords: two-mica metapelite, graphite, granitoid melts, fluids, Raman spectroscopy, CO₂

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА МЕЖДУ БИОТИТОМ, АПАТИТОМ И РАСПЛАВОМ ВОДОНАСЫЩЕННОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО БИОТИТОВОГО ГРАНИТА

Чевычелов В.Ю.¹, Вирюс А.А.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область, ²ИГЕМ РАН, Москва
chev@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально исследована кристаллизация ликвидусного биотита и апатита из расплава редкометалльных гранитов в водонасыщенных условиях при давлении около 100 МПа и температуре 750°C в зависимости от содержания фтора и хлора в системе. В экспериментах использованы расплавы, полученные плавлением биотитовых гранитов Хангилайского массива (Восточное Забайкалье), и водные растворы кислот и солей: 1М HF + 1М HCl; 2М HF + 2М KF; 5М HF + 1М HCl. Исходное весовое соотношение раствор/гранитное стекло составляло 1/10. Первые сутки опыты выдерживались в надликвидусных условиях при $T = 830^\circ\text{C}$, а затем температура опускалась ниже ликвидуса до 750°C. Общая длительность экспериментов была от 10 до 14 суток.

В итоге проведенных экспериментов определены химические составы кристаллизующихся биотита, апатита и гранитного расплава, а также содержания фтора и хлора в них в зависимости от исходных содержаний фтора и хлора в системе. Рассчитаны фтор/хлор соотношения в сосуществующих фазах. Полученные результаты сопоставлены с составами и содержаниями фтора и хлора в биотитах и апатитах из природных гранитов Хангилайского массива.

Ключевые слова: распределение, фтор, хлор, биотит, апатит, кристаллизация гранитного расплава, эксперимент

Введение. Экспериментально исследована кристаллизация ликвидусного биотита и апатита из расплава редкометалльных гранитов в водонасыщенных условиях в зависимости от содержания фтора и хлора в системе при давлении около 100 МПа и температуре 750°C.

Методика исследований. В экспериментах использованы расплавы, полученные плавлением биотитового гранита Хангилайского массива (Восточное Забайкалье) (Табл. 1), и водные растворы смесей кислот и солей: 1М HF + 1М HCl; 2М HF + 2М KF; 5М HF + 1М HCl.

Исходное весовое соотношение раствор/гранитное стекло составляло 1/10. Эксперименты по кристаллизации гранитного стекла проводили на установке высокого газового давления с внутренним нагревом IHPV в платиновых ампулах. Первые сутки опыты выдерживались в надликвидусных условиях при $T = 830^\circ\text{C}$, а затем температура опускалась ниже ликвидуса до 750°C. Общая длительность экспериментов была от 10 до 14 суток. Водные растворы задавались в избытке относительно их максимальной растворимости в гранитном расплаве. После экспериментов в ампулах помимо твердого стекла присутствовала свободная флюидная фаза, которая не отбиралась для анализа, вследствие очень малого количества.

После опытов составы синтезированных фаз и гранитных стекол анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа РСМА с использованием энергодисперсионного (на основные компоненты) и волнового (на F и Cl) рентгеновских спектрометров.

Таблица 1. Химический состав исходного гранитного стекла, полученного плавлением гранита Хангилайского массива ($T = 1350^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, незаваренная ампула, длительность 1 сут.; в мас. %, нормировано к 100 %, по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра).

Номер опыта	n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	Total
VZ-1 /melt	20	75.7	0.2	13.7	1.3	0.1	0.4	0.8	3.7	4.0	0.10	0.00	100.0

Основные результаты. Полученные в результате экспериментов продукты состояли из гранитного стекла и очень небольшого количества кристаллических фаз-минералов (менее 1 об. %), представленных преимущественно слюдой (биотитом) и аксессуарными минералами (апатитом, цирконом, монацитом). Размеры кристаллов обычно не превышали 10-20 мкм. Плоские кристаллы биотита в поперечном срезе выглядели в виде удлиненных табличек толщиной до 4-5 мкм.

Химические составы биотитов, фторапатитов и сосуществующих с ними гранитных стекол, полученных в экспериментах, приведены в таблицах 2, 3 и 4. Установлено, что содержание фтора в биотите всегда выше, чем в сосуществующем гранитном расплаве. С ростом содержания фтора в расплаве (в системе в целом) увеличивается и содержание фтора в биотите (рис. 1). Содержание фтора во фторапатитах, синтезированных одновременно с биотитом, практически не зависит от содержания фтора в системе. Так, достигнув максимального содержания ~ 3.3 мас. % в апатите при низком содержании фтора в расплаве (0.10 мас. %), оно остается на таком же уровне при росте фтора в расплаве до ~ 0.46 мас. % (Рис. 1).

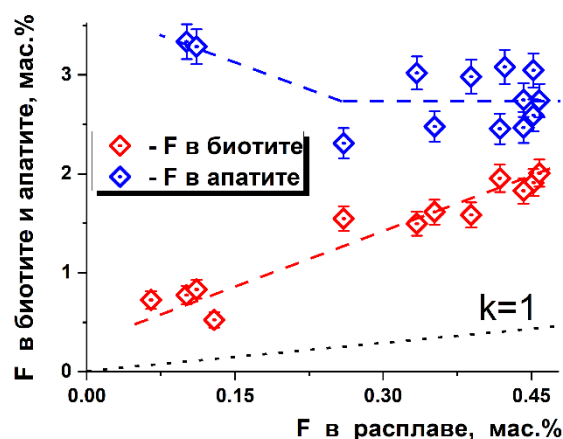


Рис. 1. Содержание фтора в синтезированных биотите и фторапатите в зависимости от содержания фтора в сосуществующих гранитных расплавах. Точечный пунктир ($k=1$) соответствует равенству содержаний фтора в минерале и расплаве.

Зависимости F/Cl отношений в биотите и апатите от F/Cl отношений в сосуществующем гранитном расплаве (Рис. 2) по форме аналогичны зависимостям содержаний F, что связано с практически одинаковым (0.20 – 0.21 мас. %) содержанием хлора в системе.

Таблица 2. Химический состав синтезированных биотитов.

Исходный раствор	Номер опыта	P , МПа/ T , °C	^{1}n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_{tot}	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	F	Cl	Total	F/Cl	Bt/ml D_F^2	Bt/ml D_{Cl}^2	$Mg_3^{\#}$
<u>1M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-2	118/ 750	10	45.5	2.4	18.1	11.9	0.1	11.7	1.2	8.3	0.71	0.15	100.1	4.7	7.0	0.73	63.5
<u>5M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-4	118/ 750	10	46.8	1.5	17.1	8.6	0.0	14.2	1.3	8.4	1.83	0.10	99.8	19	4.2	0.47	74.6
<u>5M HF + 5M HCl</u>	VZ-3 /sol-1	118/ 750	3	43.0	1.9	18.5	5.5	0.1	18.8	0.9	8.9	2.21?	0.13?	99.9	17?	2.0?	0.24?	85.6
<u>2M HF + 2M KF</u>	VZ-3 /sol-3	118/ 750	10	46.7	2.6	15.2	11.7	0.2	12.3	1.0	8.7	1.65	0.04	100.1	37	4.8	—	64.9

¹Количество анализов. ²Коэффициенты распределения фтора и хлора между биотитом и гранитным расплавом. ³Коэффициент магнезиальности биотита ($Mg^{\#}$), равный мольному отношению $100 \times Mg / (Mg + Mn + Fe)$.

Таблица 3. Химический состав синтезированных фторапатитов.

Исходный раствор	Номер опыта	P , МПа/ T , °C	^{1}n	CaO	FeO _{tot}	P_2O_5	F	Cl	Total	F/Cl	Ap/ml D_F^2	Ap/ml D_{Cl}^2
<u>1M HF + 1M HCl</u>	VZ-3/ sol-2	118/ 750	2	53.5	2.3	40.7	3.31	0.14	100.0	24	33	0.67
<u>5M HF + 1M HCl</u>	VZ-3/ sol-4	118/ 750	7	56.1	0.0	41.0	2.80	0.11	100.0	26	6.4	0.55
<u>2M HF + 2M KF</u>	VZ-3/ sol-3	118/ 750	2	55.1	0.0	42.2	2.57	0.00	99.9	—	7.6?	—

¹Количество анализов. ²Коэффициенты распределения фтора и хлора между апатитом и гранитным расплавом.

Таблица 4. Химический состав гранитных стекол, сосуществующих с синтезированными минералами

Исходный раствор	Номер опыта	P , МПа/ T , °C	^{1}n	SiO_2	Al_2O_3	FeO_{tot}	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	Cl	Total	F/Cl
<u>1M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-2	118/ 750	4	75.1	14.7	0.8	0.3	0.5	3.4	5.1	0.10	0.21	100.2	0.49
<u>5M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-4	118/ 750	6	74.3	15.0	0.4	0.3	0.9	3.8	4.7	0.44	0.20	100.0	2.15
<u>5M HF + 5M HCl</u>	VZ-3 /sol-1	118/ 750	4	74.7	14.7	0.3	0.5	0.7	3.1	4.4	1.09	0.54	100.0	2.0
<u>2M HF + 2M KF</u>	VZ-3 /sol-3	118/ 750	4	75.6	13.8	0.6	0	0.5	3.4	5.7	0.34	0.00	99.9	—

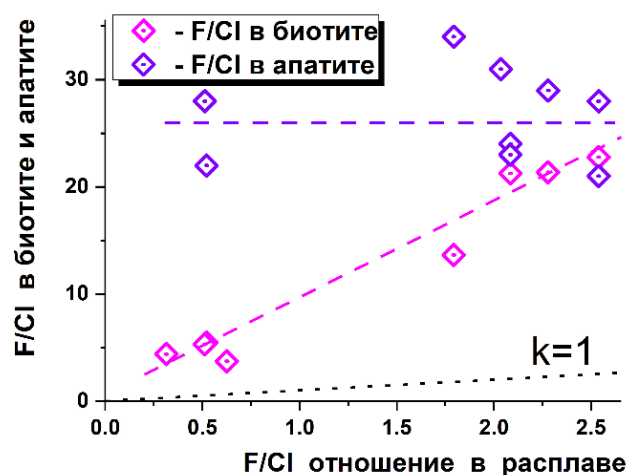


Рис. 2. F/Cl отношения в составе синтезированных биотита и фторапатита в зависимости от F/Cl отношения в сосуществующих гранитных расплавах. Точечный пунктир ($k=1$) соответствует равенству F/Cl отношений в минерале и расплаве.

Коэффициент распределения фтора между биотитом и расплавом $^{biotite/melt}D_F$ заметно увеличивается (от 4.5 до 7.5 – 11) с уменьшением содержания фтора в расплаве (Рис. 3). В этих условиях коэффициент распределения фтора между апатитом и расплавом $^{apatite/melt}D_F$ возрастает значительно сильнее (от 5.5 – 9 до 30 – 33).

Коэффициент магниальности ($Mg^\#$ = мольное отношение $100 \times Mg/(Mg+Mn+Fe)$) синтезированных биотитов изменяется в диапазоне от 63.3 до 85.6 и заметно выше коэффициента $Mg^\#$ природных биотитов Хангилайского массива (32.5 – 57.8). Высокая магниальность синтезированных биотитов, по-видимому, связана с частичной потерей железа из расплава в стенки платиновой ампулы в процессе опытов. Коэффициент распределения фтора между биотитом и расплавом $^{biotite/melt}D_F$ слабо увеличивается с уменьшением коэффициента магниальности биотита $Mg^\#$ в диапазоне 82 – 68 (Рис. 4), но с дальнейшим уменьшением магниальности от ~ 68 до ~ 63.5 коэффициент распределения фтора возрастает существенно (в 2-3 раза от 4.5 до 7.5 – 11).

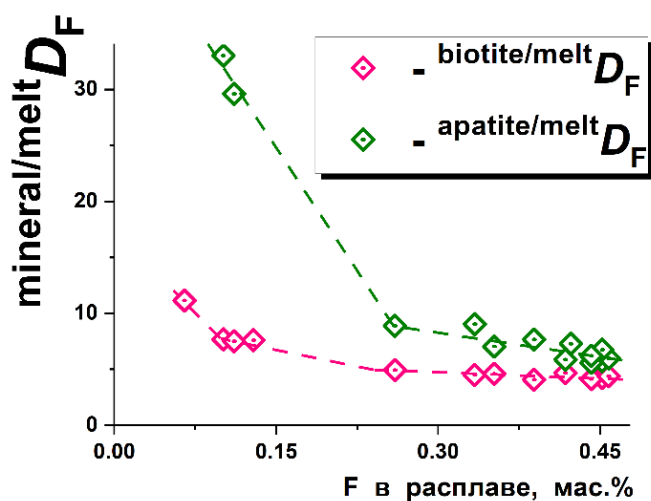


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения F между минералом (биотитом или фторапатитом) и сосуществующим гранитным расплавом от содержания F в этом расплаве.

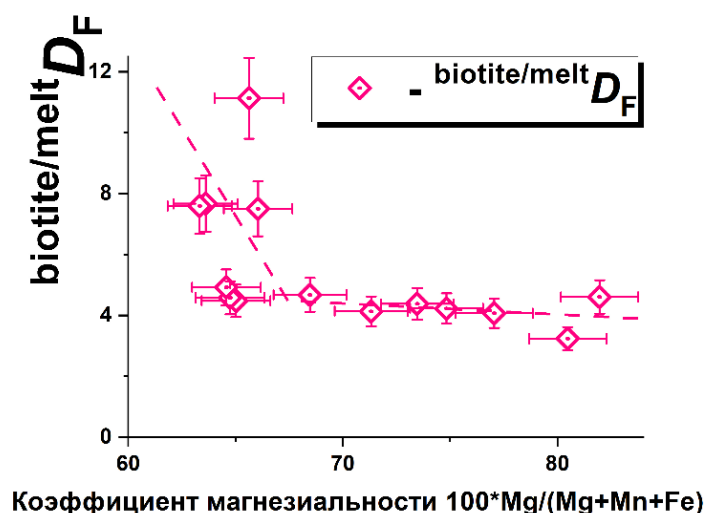


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения F между синтезированным биотитом и сосуществующим гранитным расплавом от коэффициента магнезиальности $Mg^{\#}$ этого биотита.

Сопоставление составов экспериментальных и природных минералов. Химические составы биотитов и фторапатитов, полученных в экспериментах, сопоставлены с составами природных биотитов и апатитов из гранитов Хангилайского массива (табл. 5 и 6). Вследствие очень низких (0.02-0.07 мас. %, близких к пределу обнаружения) содержаний хлора в природных биотитах и отсутствию хлора в природных фторапатитах, в докладе сравниваются данные по содержанию и коэффициентам распределения только для фтора.

Таблица 5. Химический состав природных биотитов из гранитов Хангилайского массива.

Компо- ненты	¹ n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	K ₂ O	F ²	Cl ²	Total	F/Cl ²	Bt/ml ³ D_F	Mg ^{#4}
Биотит 1	10	38.1	3.4	17.4	24.2	0.3	5.6	9.7	1.07-1.77 / 1.39	0.02-0.07 / 0.05	100.1	22-34/ 27	10.7-17.7 / 13.9	43

¹Количество анализов. ²Интервалы содержаний F, Cl, F/Cl отношения и их средние величины.

³Коэффициенты распределения фтора между биотитом и расплавом гранита. ⁴Mg[#] - коэффициент магнезиальности биотита, равный мольному отношению $100 \times Mg / (Mg + Mn + Fe)$.

Таблица 6. Химический состав природных фторапатитов из гранитов Хангилайского массива.

Компоненты	¹ n	CaO	P ₂ O ₅	F	Cl	Total	Ap/ml ² D_F
Фторапатит	11	54.6	42.2	3.21	0.00	100.0	32

¹Количество анализов. ²Коэффициент распределения фтора между апатитом и расплавом гранита.

Содержания фтора в природных биотитах приблизительно вдвое выше, чем в синтезированных (Рис. 5). В тоже время содержания фтора в природных фторапатитах практически совпадают с экспериментальными, что вероятно связано с тем, что и природные, и синтезированные фторапатиты по содержанию фтора близки к насыщению. Подобные зависимости получены и при сравнении коэффициентов распределения фтора $D_F^{\text{mineral/melt}}$ между минералами и сосуществующими гранитными расплавами (рис. 6).

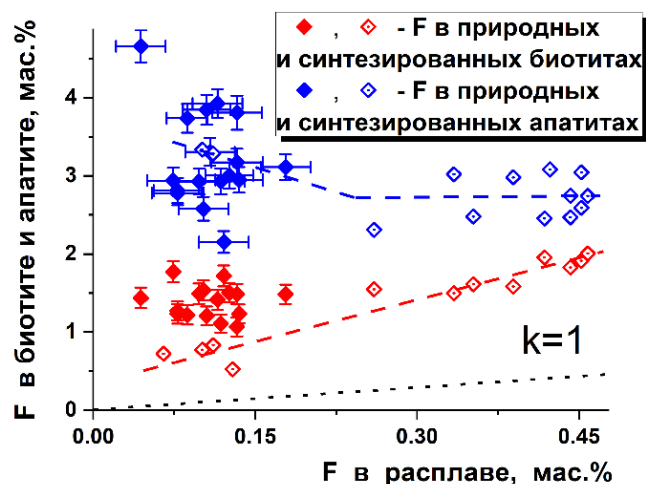


Рис. 5. Сравнение содержаний F в природных и синтезированных минералах (биотите и фторапатите) от содержания F в гранитном расплаве. Точечный пунктир ($k=1$) соответствует равенству содержаний фтора в минерале и расплаве.

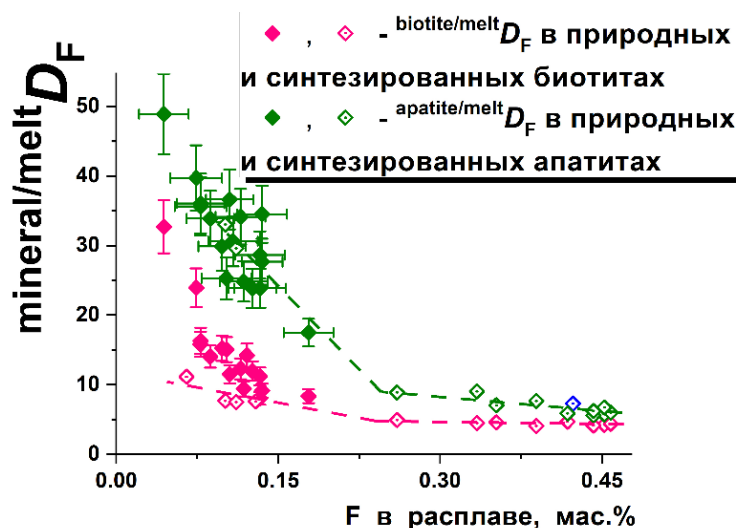


Рис. 6. Сравнение коэффициентов распределения F между природными и синтезированными минералами (биотитом или фторапатитом) и сосуществующими гранитными расплавами в зависимости от содержания F в этом расплаве.

Зависимости коэффициентов распределения фтора $^{biotite/melt}D_F$ от коэффициентов магнезиальности биотита показывают примерно в три раза более высокие коэффициенты распределения для природных биотитов с меньшими коэффициентами магнезиальности $Mg^\#$ (рис. 7, зависимость 1), однако на этой диаграмме можно выделить и зависимость 2?, выражающуюся в резком увеличении коэффициентов распределения фтора $^{biotite/melt}D_F$ от $\sim 8-11$ до ~ 33 при сравнительно небольшом уменьшении коэффициента $Mg^\#$ от ~ 63 до ~ 52 . Причина этой зависимости нам пока неясна, для ее подтверждения и выяснения причины требуются дополнительные исследования.

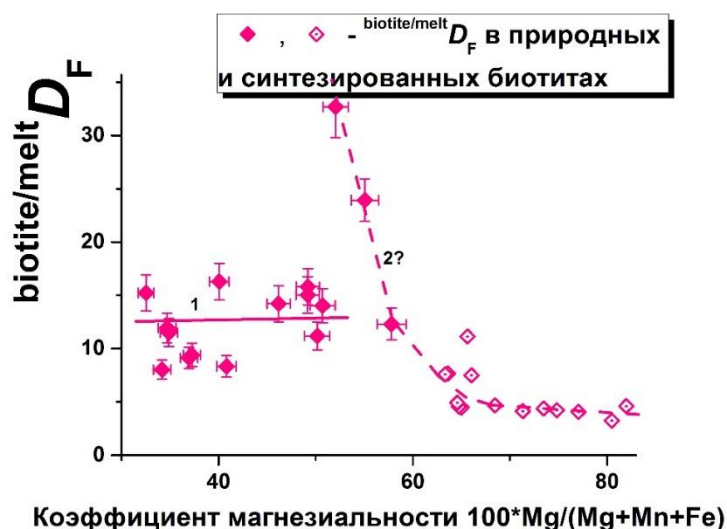


Рис. 7. Сравнение коэффициентов распределения F между природными и синтезированными биотитами и сосуществующими гранитными расплавами в зависимости от коэффициента магнезиальности ($\text{Mg}^\#$) этого биотита.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках проекта № 13.1902.24.44, соглашение № 075-15-2024-641.

PARTITION OF FLUORINE AND CHLORINE BETWEEN BIOTITE, APATITE AND MELT OF WATER-SATURATED RARE-METAL BIOTITE GRANITE

Chevychelov V. Yu.¹, Viryus A.A.²

¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²IGEM RAS, Moscow
chev@iem.ac.ru

Abstract. Crystallization of liquidus biotite and apatite from a melt of rare-metal granites at water-saturated conditions at pressure of approximately 100 MPa and temperature of 750 °C was experimentally studied, depending on the fluorine and chlorine contents in the system. The melts obtained by melting of biotite granites of the Khangilai massif (Eastern Transbaikalia) and an aqueous solutions of acids and salts (1M HF + 1M HCl; 2M HF + 2M KF; 5M HF + 1M HCl) were used in the experiments. The starting weight ratio of solution/granite glass was 1/10. During the first day the experiments were carried out at 830 °C (above liquidus temperature), and then the temperature was decreased below the liquidus to 750 °C. The total duration of the experiments ranged from 10 to 14 days.

After the experiments were determined the chemical compositions of crystallizing biotite, apatite, and coexisting granite melt, as well as their fluorine and chlorine contents, depending on the initial fluorine and chlorine contents of the system. Fluorine/chlorine ratios in the coexisting phases were calculated. The results were compared with the compositions of biotite and apatite from natural granites of the Khangilai massif.

Keywords: partition, fluorine, chlorine, biotite, apatite, crystallization of granite melt, experiment

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ БИОТИТА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ИЗ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА

Чевычелов В.Ю.¹, Вирюс А.А.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область, ²ИГЕМ РАН, Москва
chev@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально изучено влияние температуры в диапазоне от 750° до 620°С при давлении 110 – 120 МПа на состав и условия образования кристаллизующегося из гранитного расплава биотита в зависимости от содержания фтора и хлора в системе. В экспериментах использованы расплавы биотитовых гранитов Хангилайского массива (Восточное Забайкалье) и водные растворы кислот следующей концентрации: 5М HF + 5М HCl; 1М HF + 1М HCl; 5М HF + 1М HCl. Исходное весовое соотношение раствор/гранитное стекло составляло около 1/10. Первые сутки опыты выдерживались в надликвидусных условиях при $T = 830^{\circ}\text{C}$, а затем температура опускалась ниже ликвидуса, и опыты продолжались при одной из трех температур 750°, 720° и 620°С. Общая длительность экспериментов была от 10 до 14 суток.

Полученные результаты сопоставлены с составами и содержаниями фтора и хлора в биотитах из природных гранитов Хангилайского массива.

Ключевые слова: влияние температуры, биотит, кристаллизация гранитного расплава, распределение, фтор, хлор, эксперимент

Введение. Экспериментально изучено влияние изменения температуры в диапазоне от 750° до 620°С при давлении 110 – 120 МПа на состав биотита, кристаллизующегося из расплава редкометального гранита в водонасыщенных условиях в зависимости от содержания фтора и хлора в системе.

Методика исследований. В экспериментах использованы расплавы, полученные плавлением биотитового гранита Хангилайского массива (Восточное Забайкалье) (табл. 1), и водные растворы смесей кислот: 1М HF + 1М HCl; 5М HF + 1М HCl.

Таблица 1. Химический состав исходного гранитного стекла, полученного плавлением гранита Хангилайского массива ($T = 1350^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, незаваренная ампула, длительность 1 сут.; в мас. %, нормировано к 100 %, по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра).

Номер опыта	n ₁	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	Total
VZ-1 /melt	20	75.7	0.2	13.7	1.3	0.1	0.4	0.8	3.7	4.0	0.10	0.00	100.0

¹ Количество анализов.

Исходное весовое соотношение раствор/гранитное стекло составляло 1/10. Эксперименты по кристаллизации гранитного стекла проводили на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (ИНРВ) в платиновых ампулах. Первые сутки опыт выдерживался в надликвидусных условиях при $T = 830^{\circ}\text{C}$, а затем температура опускалась ниже ликвидуса, и опыт продолжался при одной из трех температур 750°, 720° и 620°С. Общая длительность экспериментов составляла от 10 до 14 суток. Водные растворы задавались в избытке относительно их максимальной растворимости в

Таблица 2. Средние химические составы синтезированных биотитов.

Исходный раствор	Номер опыта	P, МПа/ T, °C	¹ n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	Total	F/Cl	B/ml ² D _F	B/ml ² D _{Cl}	Mg ₃ [#]
<u>1M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-3 /sol-2	118/ 750	10	45.5	2.4	18.1	11.9	0.1	11.7	1.2	8.3	0.71	0.15	100.1	4.7	7.0	0.73	63.5
	VZ-5 /sol-2	110/ 720	7	48.1	2.1	15.5	8.8	0.1	14.2	1.0	7.5	2.47	0.14	99.9	17	9.8	0.63	73.9
	VZ-8 /sol-2	110/ 620	2	41.8	1.7	18.2	13.6	0.0	11.1	0.7	8.9	3.86?	0.27?	100.1	14?	16.8?	1.3?	59.3
<u>5M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-3 /sol-4	118/ 750	10	46.8	1.5	17.1	8.6	0.0	14.2	1.3	8.4	1.83	0.10	99.8	19	1.6	0.4	74.6
	VZ-5 /sol-4	110/ 720	9	47.0	1.3	14.4	7.5	0.1	15.8	1.0	7.9	4.92	0.13	100.1	37	5.0	0.57	78.7
	VZ-8 /sol-3	110/ 620	3(2)	43.9	1.5	12.3	10.6	0.1	17.5	0.5	8.1	5.29?	0.16?	100.0	34?	4.7?	0.73?	74.3

¹ Количество анализов. ² Коэффициенты распределения фтора и хлора между биотитом и гранитным расплавом. ³ Коэффициент магнетиальности биотита (Mg[#]), равный мольному отношению 100×Mg/(Mg+Mn+Fe).

гранитном расплаве. После экспериментов в ампулах помимо твердого стекла присутствовала свободная флюидная фаза, которая, вследствие очень малого количества, не отбиралась для анализа.

После опытов составы новообразованных фаз и гранитных стекол анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа РСМА с использованием энергодисперсионного (на основные компоненты) и волнового (на F и Cl) рентгеновских спектрометров.

Основные результаты. Полученные в результате экспериментов продукты содержали очень небольшое количество кристаллических фаз (менее 1 об. %), представленных преимущественно слюдой (биотитом) (Табл. 2). Размеры кристаллов обычно не превышали 10-20 мкм. Плоские кристаллы биотита в поперечном срезе выглядели в виде удлиненных табличек толщиной до 4-5 мкм (Рис. 1). Основная, вмещающая кристаллы, масса являлась гранитным стеклом. Составы, сосуществующих с кристаллами биотита, гранитных стекол, приведены в табл. 3.

Показано, что биотиты, кристаллизующиеся в экспериментах с менее богатым HF исходным раствором 1M HF + 1M HCl, обогащены FeO (8.8 - 13.6 мас. %), TiO₂ (1.7 - 2.4 мас. %) и обеднены MgO (11.1 - 14.2 мас. %), F (0.71 - 3.86? мас. %), по сравнению с экспериментами с более богатым HF раствором 5M HF + 1M HCl, соответственно FeO (7.5 - 10.6 мас. %), TiO₂ (1.3 - 1.5 мас. %), MgO (14.2 - 17.5 мас. %) и F (1.83 - 5.29? мас. %) (Табл. 2). Таким образом, в этих экспериментах в составе биотита наблюдается отрицательная корреляция между содержаниями Fe и Ti и содержаниями Mg и F.

Таблица 3. Средние химические составы гранитных стекол, рядом с синтезированными кристаллами биотита.

Исходный раствор	Номер опыта	P , МПа/ T , °C	n^1	SiO_2	Al_2O_3	FeO_{tot}	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	Cl	Total	F/Cl
<u>1M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-2	118/750	4	75.1	14.7	0.8	0.3	0.5	3.4	5.1	0.10	0.21	100.2	0.49
	VZ-5 /sol-2	110/720	11	76.6	13.8	0.6	0.2	0.9	3.2	4.3	0.25	0.23	100.1	1.1
	VZ-8 /sol-2	110/620	2	75.1	14.6	0.6	0.2	0.8	3.7	4.4	0.23?	0.20?	99.8	1.2?
<u>5M HF + 1M HCl</u>	VZ-3 /sol-4	118/750	6	73.6	14.9	0.4	0.3	0.9	3.8	4.7	1.18?	0.31?	100.1	3.8?
	VZ-5 /sol-4	110/720	10	76.2	13.7	0.6	0.2	0.8	3.1	4.2	0.99	0.23	100.0	4.3
	VZ-8 /sol-3	110/620	3	75.2	14.9	0.3	0.1	0.8	3.0	4.3	1.12?	0.21?	99.9	5.3?

¹ Количество анализов.

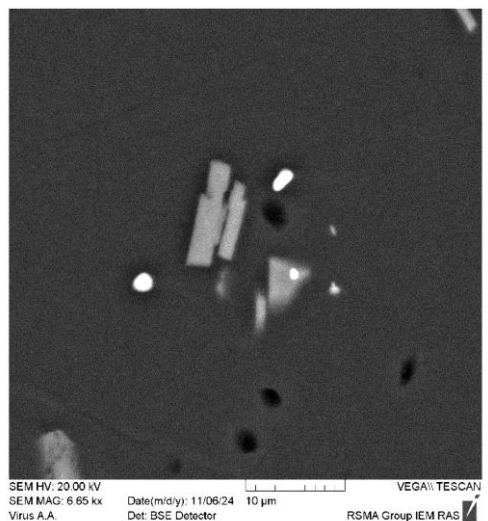


Рис. 1. Биотиты, кристаллизующиеся из гранитного расплава в экспериментах.

Экспериментально установлено, что при сравнительно небольшом уменьшении температуры от 750° до 720°С содержание фтора в биотите возрастает в несколько раз от 0.5 – 0.8 мас. % до 1.9 – 3.1 мас. % при исходном растворе 1M HF + 1M HCl и от 1.6 – 2.0 мас. % до 3.9 – 6.0 мас. % в случае исходного раствора 5M HF + 1M HCl (Рис. 2). При дальнейшем уменьшении температуры до 620°С содержание фтора в биотите похоже остается постоянным, хотя количество анализов при $T = 620^\circ\text{C}$ является явно недостаточным, и эти данные нуждаются в дальнейшем уточнении.

Зависимость содержания хлора в биотите от температуры показывает (Рис. 3), что с уменьшением температуры от 750° до 620°С содержание хлора слабо увеличивается от 0.08 – 0.17 мас. % до 0.09 – 0.32 мас. %.

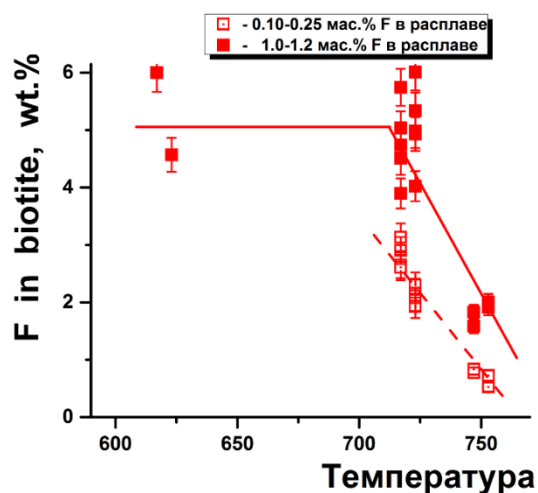


Рис. 2. Содержание фтора в синтезированном биотите в зависимости от изменения температуры и содержания фтора в расплаве.

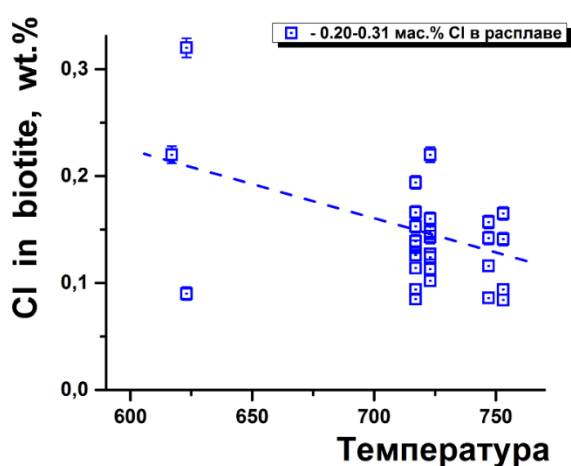


Рис. 3. Содержание хлора в синтезированном биотите в зависимости от изменения температуры.

Зависимости F/Cl соотношений в биотите от температуры (Рис. 4) по форме аналогичны зависимостям содержаний F в биотите на рис. 2, так при уменьшении температуры от 750° до 720°C F/Cl отношение в биотите увеличивается в 3 – 4 раза при исходном 1M HF + 1M HCl растворе (от 4.4 – 5.5 до 12.8 – 23.0) и примерно вдвое в случае исходного 5M HF + 1M HCl раствора (от 13.7 – 22.8 до 23.2 – 55.8). При дальнейшем уменьшении температуры до 620°C величина F/Cl отношения в биотите не изменяется.

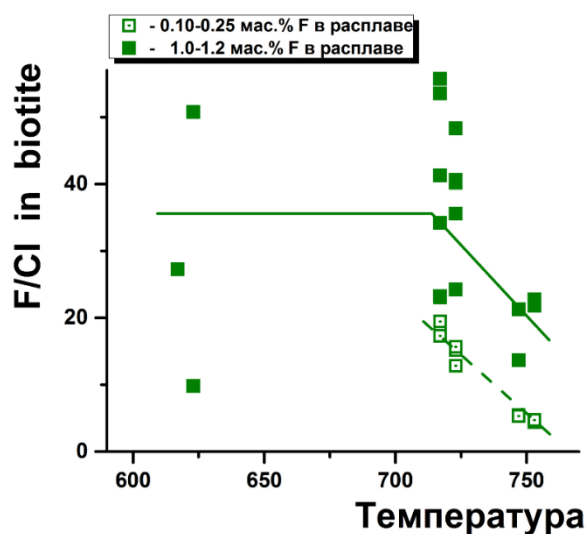


Рис. 4. F/Cl отношение в синтезированном биотите в зависимости от изменения температуры.

Коэффициент распределения фтора между биотитом и расплавом в случае исходного 5М HF + 1М HCl раствора с уменьшением температуры от 750° до 620°С практически не изменяется, варьируя в диапазоне 3.9 – 6.5, а при меньшем содержании HF (исходном 1М HF + 1М HCl растворе) заметно увеличивается от 7.5 - 11.1 до 11.5 – 16.5 в интервале температуры 750 - 720°С (Рис. 5).

Коэффициент распределения хлора между биотитом и расплавом с изменением температуры остается практически постоянным, варьируя в диапазоне 0.39 – 0.92 (Рис. 6).

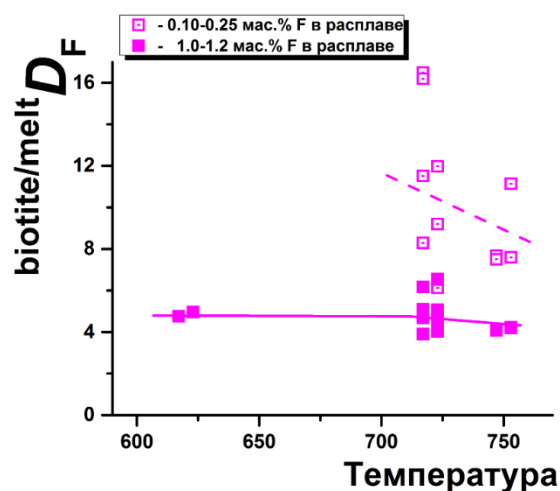


Рис. 5. Коэффициент распределения фтора между синтезированным биотитом и гранитным расплавом в зависимости от изменения температуры и содержания фтора в расплаве.

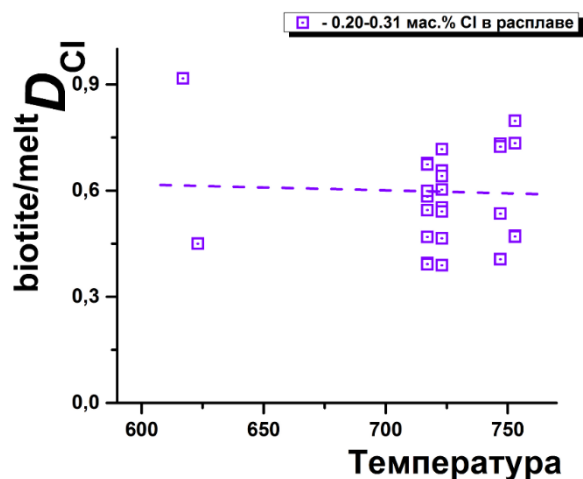


Рис. 6. Коэффициент распределения хлора между синтезированным биотитом и гранитным расплавом в зависимости от изменения температуры.

Сопоставление составов синтезированных и природных биотитов. Синтезированные биотиты показывают более низкие содержания FeO (7.5 – 13.6 мас. %) и TiO₂ (1.3 – 2.4 мас. %) по сравнению с природными (24.2 мас. % FeO и 3.4 мас. % TiO₂) слюдами (Табл. 2 и 4), что вероятно связано с взаимодействием этих металлов в экспериментах при высокой температуре с платиной стенок ампулы (железо может значительно растворяться в платине, а титан образует интерметаллические соединения с платиной).

Таблица 4. Средние химические составы природного биотита 1 из гранитов Хангилайского массива.

Компо- ненты	¹ n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	K ₂ O	F ²	Cl ²	Total	F/Cl ²	Bt/ml ³ D _F	Bt/ml ³ D _{Cl}	Mg ^{#4}
Биотит 1	10	38.1	3.4	17.4	24.2	0.3	5.6	9.7	1.07- 1.77 / 1.39	0.02- 0.07 / 0.05	100.1	22-34/ 27	10.7- 17.7 / 13.9	—	43

¹ Количество анализов. ² Интервалы содержаний F, Cl, F/Cl отношения и их средние величины.

³ Коэффициенты распределения фтора и хлора между биотитом и гранитным расплавом.

⁴ Mg[#] - коэффициент магнезиальности биотита (Mg[#]), равный мольному отношению 100×Mg/(Mg+Mn+Fe).

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках проекта № 13.1902.24.44, соглашение № 075-15-2024-641.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CONDITIONS OF FORMATION AND COMPOSITION OF BIOTITE CRYSTALLIZING FROM GRANITE MELT

Chevychelov V. Yu.¹, Viryus A.A.²

*1IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district, 2IGEM RAS, Moscow
chev@iem.ac.ru*

Abstract. The effect of temperatures ranging from 750 °C to 620 °C at a pressure of 110–120 MPa on the composition and formation conditions of biotite crystallizing from granite melt was experimentally studied, depending on the fluorine and chlorine content in the system. The melts of biotite granites of the Khangilai massif (Eastern Transbaikalia) and aqueous solutions of acids of the following concentrations (5M HF + 5M HCl; 1M HF + 1M HCl; 5M HF + 1M HCl) were used in the experiments. The starting weight ratio of solution/granite glass was approximately 1/10. During the first day the experiments were carried out at 830 °C (above liquidus temperature), and then the temperature was decreased below the liquidus and the experiments were continued at one from three temperatures: 750 °C, 720 °C, and 620 °C. The total duration of the experiments ranged from 10 to 14 days.

The obtained results were compared with the compositions of biotites and contents of fluorine and chlorine of biotites from natural granites of the Khangilai massif.

Ke words: influence of temperature, biotite, crystallization of granite melt, partition, fluorine, chlorine, experiment

УДК 550.89:550.84.092

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА
РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ (FE, NI, CU, ZN, PB) ВОДОЙ И ОБРАЗОВАНИЕ
ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ**

Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р., Сук Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
akhm@iem.ac.ru*

Аннотация. Проведено экспериментальное моделирование переноса Fe, Ni, Cu, Zn, Pb в воде и водных растворах NH_4Cl и KCl в термоградиентных условиях при температуре 70-20°C ($\Delta T=50^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь Qz + Fsp) с добавлением рудных минералов: пентландита $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, халькопирита CuFeS_2 , сфалерита ZnS , галенита PbS , пирротина FeS . Продолжительность опытов составляла 40-45 суток. После опытов проводили определение состава растворов. Показана возможность образования вторичных ореолов рассеяния рудных элементов и их дифференциальная подвижность при термоградиентном переносе в водных растворах.

Ключевые слова: ореолы рассеяния, рудные компоненты, термоградиентные условия, эксперимент

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические ореолы рассеяния рудных элементов — это зоны аномально повышенных содержаний химических элементов, связанные с процессами миграции вещества из рудных объектов. Они служат индикаторами присутствия рудных тел и играют ключевую роль в прогнозно-поисковых исследованиях. Целью нашей работы было моделирование миграции рудных элементов в водных растворах в условиях термоградиента и их осаждение в верхней части контейнера в зоне почвенного слоя.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Исходные материалы. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь Qz + Fsp), состава (на 100 мас.%): SiO_2 — 83.25, Al_2O_3 — 9.09, FeO — 0.10, MgO — 0.05, CaO — 0.04, Na_2O — 2.39, K_2O — 5.17 с добавлением рудных минералов: в первом варианте — пирротина FeS , сфалерита ZnS , галенита PbS ; во втором — пентландита $(\text{Fe}_{3.56}\text{Co}_{0.23}\text{Ni}_{5.12})_{8.91}\text{S}_{8.09}$. В опытах в качестве транспортной среды применяли дистиллированную воду, а также 0.1М растворы NH_4Cl и KCl . Модельный гранит и рудные минералы (фракция 0.5 — 1.0 мм) перемешивали, до получения однородной массы.

Аппаратура. Опыты проводили в стеклянных цилиндрах объемом 150 мл. В нижнюю часть цилиндра загружали гранитную смесь (масса ~10 г.) с добавлением рудных минералов (масса ~3 г). В средней части располагали сетчатый контейнер с кварцевым песком (8 г), в верхней части которого размещали почву (супесь) массой около 10 г. Почва и песок в контейнере разделены фильтром. Песок довольно чистый, кроме SiO_2 и Al_2O_3 , в нем присутствуют следующие элементы (мас.%): Fe_2O_3 — 0.18, MgO — 0.1; Na_2O — 0.26; K_2O — 6.21. Такие элементы как Ca, Ni, Zn, Cu, Pb, не обнаружены. В почве также отсутствуют эти элементы.

Проведение опытов. В стеклянный цилиндр длиной около 30 см и диаметром 30 мм заливали необходимое количество воды (раствора NH_4Cl или KCl), так, чтобы контейнер с почвой находился в полупогруженном состоянии. Нижнюю часть цилиндра разогревали на песчаной бане до 70°C . Ввод в режим опыта занимал около 2 часов. Термоградиент в опытах составлял около 50°C . Количество воды (раствора) в цилиндре уменьшалось за счет испарения. Поэтому периодически добавляли необходимое количество воды. Продолжительность опытов составляла 40 суток. Для контроля через 20 дней после начала опытов отбирали пробы на анализ состава раствора.

Методы анализа. После опытов определяли состав растворов. Твердые продукты опытов (почву) промывали ~100 мл дистиллированной воды и количественно анализировали состав фильтрата на содержание Na, K, Mg, Ca, Fe, Ni, Zn, Cu, Pb. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрографе КВАНТ-4М. Твердые продукты опытов анализировали микронзондовым и рентгеновским анализом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Условия проведения опытов и фазовый состав продуктов опытов приведен в таблице 1. Из табл. 1 видно, что фазовый состав продуктов опытов практически всегда совпадал с исходной загрузкой минералов. Анализы растворов, полученных отбором раствора в ходе опытов представлены в таблице 2.

Данные, представленные в таблице 2 позволяют оценить миграцию элементов в растворах. Для этого были рассчитаны мольные доли K, Fe, Zn, Ni и Cu в исходных «гранитных» смесях с добавлением рудных минералов: $X_K^{\text{Gr1,2}} = \text{K}/(\text{Na}+\text{K})$; $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr1,2}} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zn}+\text{Pb}+\text{Ni}+\text{Cu})$; также и для других элементов. По такой же методике были рассчитаны мольные доли компонентов в растворах после отбора. Далее были рассчитаны коэффициенты разделения элементов между жидкой фазой (fl) и твердой (Gr1,2): $K_p = X_i^{\text{fl}}/X_i^{\text{Gr1,2}}$. Значения этих величин приведены в таблице 3.

Таблица 1. Условия опытов для изучения переноса и осаждения рудных элементов.

№ оп	Загрузка, низ	Загрузка, середина	Загрузка, верх	Раствор	Продукты опыта
1	10 г. «гранит» + 1.2г Gln + 1г Shl + 1г Pyr*	8 г песок	10 г. почва	50 мл дист. H_2O	Fsp+Qz+Gln+Shl
2	—	—	—	50 мл 1М KCl	Fsp+Qz+Gln+Shl
3	10 г. «гранит» + 1.0г Gln + 1г Shl + 1г Pyr*	10 г. песок	10 г. почва	50 мл 1М NH_4Cl	Fsp+Qz+Gln+Shl + Pyr
4	10 г. «гранит» + 1г Pln + 2г Chp	8г песок	10 г. почва	50 мл дист. H_2O	Fsp+Qz+Pln+Chp
5	—	—	10г почва	50 мл 1М KCl	Fsp+Qz+Pln+Chp
6	10 г. «гранит» + 1г Pln + 2г Chp	8г песок	—	50 мл 1М NH_4Cl	Fsp+Qz+Pln+Chp

* - индексы минералов: Chp – халькопирит; Fsp – полевошпат; Gln – галенит; Pln – пентландит; Pyr – пирротин; Qz – кварц; Shl – сфалерит. «Гранит» с добавками пирротина, сфалерита и галенита – Gr1; с добавками пентландита и халькопирита – Gr2.

Таблица 2. Составы растворов (в мкг/мл) растворов из опытов (взяты в ходе пробоотбора).

№ оп	Исх. р-р	K	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu
1	H_2O	12.9	8.9	6.2	21.0	0.12	0.84	2.07	-	-
2	KCl	н.о.	39.5	154.2	234	64.8	0.85	9.81	-	-
3	NH_4Cl	9610	60.1	556.0	237.6	18.9	118.0	117.9	-	-
4	H_2O	13.4	18.4	19.9	18.8	0.6	-	-	1.34	0.31
5	KCl	н.о.	38.6	151.2	43.2	0.84	-	-	1.77	0.24
6	NH_4Cl	7362	52.8	695.6	38.4	0.56	-	-	1.56	0.25

Таблица 3. Коэффициенты разделения $K_p = X_i^{fl}/X_i^{Gr1,2}$ ряда элементов между «гранитом» и раствором.

№ опыта	Раствор	Kp-(K)	Kp-(Fe)	Kp-(Zn)	Kp-(Pb)	Kp-(Ni)	Kp-(Cu)
1+4 средний	H ₂ O	0.665	0.397	1.343	2.138	3.014	0.393
2+5 средний	KCl	0.000	1.432	0.028	0.207	3.125	0.239
3+6 средний	NH ₄ Cl	1.621	0.408	1.738	1.122	3.328	0.301

Из таблицы 3 видно, что состав растворов сильно влияет на экстракцию элементов из модельного «гранита». Калий активно переходил в раствор в присутствии NH₄Cl ($K_p = 1.62$), в то время как для воды $K_p = 0.66$, то есть K перераспределялся в твердую фазу («гранит»). Fe обогащает раствор KCl, в то время как в воде и в 0.1M NH₄Cl железо предпочитает твердую фазу. Zn перераспределяется в жидкую фазу в воде и в 0.1M NH₄Cl, Pb ведет себя аналогично. У Ni самые высокие K_p – от 3.014 (вода) до 3.328 (0.1M NH₄Cl), самые низкие K_p у Cu – 0.239÷0.393 (для воды).

В таблице 4 приведены концентрации рудных элементов в почве и в песке. Видно, что содержание таких элементов как Fe, Zn, Pb, Ni, Cu в почве несколько выше, чем в песке.

В значительной степени это зависит от состава транспортной среды. Например, в почве минимальные содержания Fe для раствора NH₄Cl, в то же время для песка – наоборот. Присутствие раствора KCl увеличивает концентрацию Fe. Для никеля наблюдается повышение содержания в твердых фазах в присутствии раствора NH₄Cl. А для Pb максимальные концентрации в почвах и песке характерны для воды как среды переноса.

Таблица 4. Концентрации рудных элементов (ppm) в модельной почве и песке (по результатам опытов).

Исх р-р	Почва					Песок				
	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu
H ₂ O	25.76	0.58	1.65	3.2	0.14	0.15	0.31	0.91	0.51	0.14
KCl	22.67	0.56	0.64	0.56	0.11	3.40	0.06	0.85	0.233	0.12
NH ₄ Cl	0.411	0.44	0.79	29.41	0.09	1.20	1.50	0.846	0.92	0.06

ВЫВОДЫ

1. Проведено моделирования транспорта и осаждения в почвенный слой различных рудных элементов (Fe, Zn, Pb, Ni, Cu). Показано, что в термоградиентных условиях $\Delta T^{\circ}C = 70 \rightarrow 30^{\circ}C$ осуществляется активный перенос и осаждение вещества.

2. Показано влияние состава раствора на транспорт вещества. В целом, экстракция элементов в жидкую фазу сильно зависит от состава раствора. Добавки солей (KCl, NH₄Cl) способствуют переходу металлов в раствор.

3. Содержания рудных металлов в почве увеличились за 40 суток до ((ppm (г/т)): 1.5 (Zn), 1.7 (Pb), 26 (Fe) и 29 (Ni). Cu ведет себя наиболее инертно.

Работа выполнена при поддержке программы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

EXPERIMENTAL MODELING OF THE TRANSPORT OF ORE COMPONENTS (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb) BY WATER AND THE FORMATION OF SCATTERING HALOS

Akhmedzhanova G.M., Kotelnikov A.R., Suk N.I.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region*

Abstract. Experimental modeling of the transport of Fe, Ni, Cu, Zn, and Pb in water and aqueous NH_4Cl and KCl solutions was carried out under thermal gradient conditions at temperatures of 70–20 °C ($\Delta T = 50$ °C) at atmospheric pressure. The starting material was imitation granite (Qz + Fsp mixture) with the addition of ore minerals: pentlandite $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, chalcopyrite CuFeS_2 , sphalerite ZnS , galena PbS , and pyrrhotite FeS . The experiment duration was 40–45 days. After the experiments, the composition of the solutions was determined. The possibility of the formation of secondary dispersion halos of ore elements and their differential mobility during thermal gradient transport in aqueous solutions was demonstrated.

Keywords: dispersion halos, ore components, thermal gradient conditions, experiment

УДК 550.89:549.761.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ВОЛЬФРАМА ВОДНО-СОЛЕВЫМИ ФЛЮИДАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ РТ-ПАРАМЕТРАХ

Котельников А.Р., Сук Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru*

Аннотация. Проведено экспериментальное моделирование переноса вольфрама постмагматическими гидротермальными растворами в термоградиентных условиях. Проведены две серии опытов для растворов Na- и K-специфики. 1) $P=4.5$ кбар, $T_{\text{низ}}=680^\circ\text{C}$, $T_{\text{верх}}=640^\circ\text{C}$. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь Qz + Fsp) с добавлением кристаллов $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В верхней части ампулы помещали смесь (Qz + FeO + MnO + Sid). В этих опытах моделировали синтез вольфрамита на геохимическом «барьере» – при взаимодействии вольфрамата натрия с железосодержащим субстратом. 2) $P=3.5$ кбар, $T_{\text{низ}}=680^\circ\text{C}$, $T_{\text{верх}}=620^\circ\text{C}$. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь Qz + Fsp) с добавлением кристаллов вольфрамита $(\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.84})\text{WO}_4$. В верхней части ампулы помещали смесь (Qz + Fsp). Перенос вещества в верхнюю часть ампулы наблюдался как в Na-растворах, так и в K-растворах. Можно заключить, что вольфрамит достаточно хорошо транспортируется (Na, K)–растворами щелочной спецификации. Проведенные экспериментальные исследования подтверждают возможность концентрирования и накопления вольфрама в постмагматическом процессе с образованием жильных и штокверковых грейзеновых руд.

Ключевые слова: вольфрамит, алюмосиликатный расплав, постмагматические гидротермальные растворы, эксперимент

Рудные месторождения W обязаны своим происхождением эволюции гранитных расплавов, чаще всего с участием сложных по составу флюидов. Г.П. Зарайский (2004) обосновал 2х ступенчатую схему концентрирования редких металлов, которую мы дополнили. Эта следующая схема: (1) этап – кристаллизация гранитных интрузивов (батолитов), в условиях сохранения присутствующих в гранитном расплаве флюидов –

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{соли} (\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NaF}, \text{KF}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{NH}_4\text{Cl} \text{ и др.})$ с образованием остаточных расплавов, обогащенных флюидно-солевой компонентой и несовместимыми элементами (рудными); (2) этап – концентрирование и накопление рудных элементов в постмагматическом процессе (за счет их экстракции водно-солевыми флюидами щелочной специфики) с образованием жильных и штокверковых грейзеновых руд.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению второй ступени концентрирования и накопления вольфрама в постмагматическом процессе за счет экстракции водно-солевыми флюидами щелочной специфики.

Ранее нами было проведено экспериментальное моделирование транспорта компонентов сульфидных руд в присутствии базальтового стекла и флюидной фазы, представленной водно-солевыми системами разного состава, содержащими NaCl , KCl , NH_4Cl , FeCl_2 , Na_2S , NaCNS , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , а также гидроксиды натрия и калия (Дамдинов и др., 2022, 2023) при $P=4-5$ кбар в термоградиентных условиях ($T=680-580^\circ\text{C}$). Это послужило основой для экспериментального исследования переноса вольфрама гидротермальными растворами с образованием рудных парагенезисов.

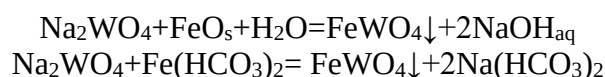
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия экспериментов проводилась для проверки образования вольфрамита при взаимодействии водных растворов Na_2WO_4 с силикатными породами, содержащими FeO , MnO . Опыты проводили в термоградиентных условиях при давлении 4.5 кбар; при этом температура в нижней части ампулы составляла $T_{\text{низ}} = 680^\circ\text{C}$, в верхней $T_{\text{верх}} = 640^\circ\text{C}$. Продолжительность опыта составляла 14 суток. Проводили опыты для двух типов растворов: Na- и K-специфики. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь $\text{Qz} + \text{Fsp}$) с добавлением кристаллов $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В верхней части ампулы помещали смесь ($\text{Qz} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Sid}$).

В продуктах опытов с Na-спецификой флюида в верхней части ампулы обнаружены следующие фазы: кварц, клинопироксен ($\text{Na}_{0.82}\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.02}\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{2.13}\text{O}_6$), альбит, вольфрамит, содержащий Fe и Mn, средняя формула $(\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.01})\text{WO}_4$, при этом $X_{\text{Fe}} = 0.32 \pm 0.1$ (Рис. 1а).

В опытах с K-спецификой встречены следующие фазы: кварц, калиевый полевой шпат, ферри-аннит: $\text{K}_{1.02}(\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}_{2.03}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.59})_{3.03}(\text{Al}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{1.06}\text{Si}_{2.83})_{3.95}\text{O}_{10}[\text{OH}]_{1.6}$, вольфрамит $(\text{Fe}_{0.53}\text{Mn}_{0.49}\text{Mg}_{0.01})_{1.03}\text{W}_{0.96}\text{O}_4$, мольная доля железа $X_{\text{Fe}} = 0.49 \div 0.52$. Зерна вольфрамита размером до 50 мкм. Остальные фазы (Qz , Fsp , Cpx , Bt) значительно крупнее, порядка 100-1000 мкм. Кроме того, в продуктах опыта найден шеелит. Наблюдаются также каплевидные выделения щелочного расплава с коэффициентом агпаитности ~ 6 (Рис. 1б). Состав стекла, следующий: $\text{SiO}_2 - 65.45$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.08$; $\text{FeO} - 9.90$; $\text{MnO} - 3.23$; $\text{Na}_2\text{O} - 1.46$; $\text{K}_2\text{O} - 9.67$.

Из результатов опытов следует, что в природных условиях вполне может работать механизм постмагматического гидротермального транспорта вольфрама в форме водных растворов Na_2WO_4 с последующим их взаимодействием с железом, марганцем и образованием вольфрамита по реакциям:



В зонах окисления двухвалентное железо окисляется и замещается на кальций с образованием шеелита (CaWO_4).

Вторая серия экспериментов проведена для изучения возможности перекристаллизации и транспорта вольфрамита в постмагматических условиях. Опыты также проводили в термоградиентных условиях при давлении 3.5 кбар; при этом температура в нижней части ампулы $T_{\text{низ}} = 680^\circ\text{C}$, в верхней $T_{\text{верх}} = 620^\circ\text{C}$. Продолжительность опыта составляла 14 суток.

Проводили опыты для двух типов растворов: Na- и K-специфики. В качестве исходного материала использовали имитацию гранита (смесь $Qz + Fsp$) с добавлением кристаллов вольфрамита $(Fe_{0.16}Mn_{0.84})WO_4$. В верхней части ампулы помещали смесь ($Qz + Fsp$). Перенос вещества в верхнюю часть ампулы наблюдался как в Na- растворах, так и в K- растворах. Более интенсивно – в растворах с калиевой спецификой. В продуктах опытов с Na-спецификой в верхней части ампулы встречены следующие фазы: ортопироксен, кристаллы от 20 мкм до 2 мм (Рис. 2а) формула: $(Ca_{0.03}Mg_{0.01}Fe_{0.20}Mn_{1.80})_{2.04}Si_{1.98}O_6$, $X_{Fe}^{Opx} = 0.098$; редкие кристаллики оливина – тефроита, размеры до 200 мкм, формула $(Ca_{0.04}Mg_{0.03}Fe_{0.16}Mn_{1.57})_{1.80}Si_{1.11}O_4$, $X_{Fe}^{Ol} = 0.09$; полевого шпата $(Na_{0.80}K_{0.14})_{0.94}Al_{0.97}Si_{3.06}O_8$, $X_K^{Fsp} = 0.15$; вольфрамит (кристаллы до 100 мкм), формула $(Fe_{0.12}Mn_{0.86}Mg_{0.02})WO_4$, $X_{Fe}^{Wo} = 0.12$. Часто минералы образуют сростки.

В продуктах опытов с K-спецификой набор фаз (в верхней части ампулы) следующий: ортопироксен $(Ca_{0.04}Mg_{0.02}Fe_{0.30}Mn_{1.82})_{2.18}Si_{1.91}O_6$, $X_{Fe}^{Opx} = 0.14$, размеры кристаллитов до 30 мкм; полевой шпат $(Na_{0.04}K_{1.03})_{1.07}Al_{0.96}Si_{3.01}O_8$, $X_K^{Fsp} = 0.96$, он образует кристаллы до 300 мкм; вольфрамит, формула $(Fe_{0.13}Mn_{0.85}Mg_{0.02})WO_4$, $X_{Fe}^{Wo} = 0.13$, размеры до 1.5 мм (Рис. 2 б). Состав перенесенного вольфрамита практически идентичен исходному. Кроме того в продуктах опыта найден шеелит $(Fe_{0.01}Mn_{0.01}Ca_{0.94}Al_{0.02})WO_4$.

Исходя из результатов опытов можно заключить, что вольфрамит достаточно хорошо транспортируется (Na, K)–растворами щелочной специфики. При кристаллизации из транспортирующих щелочных флюидов с участием $(Na,K)_2WO_4$ при взаимодействии с Fe, Mn-содержащими породами зон эндо- и экзо-контакта образуются парагенезисы типа: $Qz \pm Fsp + Wo$. Кроме того, нами показано, что вольфрамит может относительно легко транспортироваться в гидротермальных флюидах щелочной специфики, практически сохраняя свой состав (относительно соотношения Fe/Mn). Этот факт свидетельствует в пользу транспорта вольфрамит в виде комплекса, в котором комплексообразователем является сама молекула исходного $(Fe,Mn)WO_4$, а в качестве лигандов – анионы типа $(NH_4^+, Cl^-, CO_3^{2-}, OH^-)$. Подобный механизм рассмотрен в работе (Дамдинов и др., 2023). Результаты наших экспериментальных исследований свидетельствуют в пользу двухстадийной схемы образования рудных месторождений редких металлов, предложенной Г.П. Зарайским (Зарайский, 2004). Концентрирование W происходит в остаточных расплавах повышенной щелочности, с дальнейшей гидротермальной переработкой в процессе отделения гетерофазных флюидов и образования грейзеновых парагенезисов ($Qz \pm Fsp + Wo$) которые и являются источником вольфрамовых руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России № проекта 13.1902.24.44, № соглашения 075-15-2024-641.

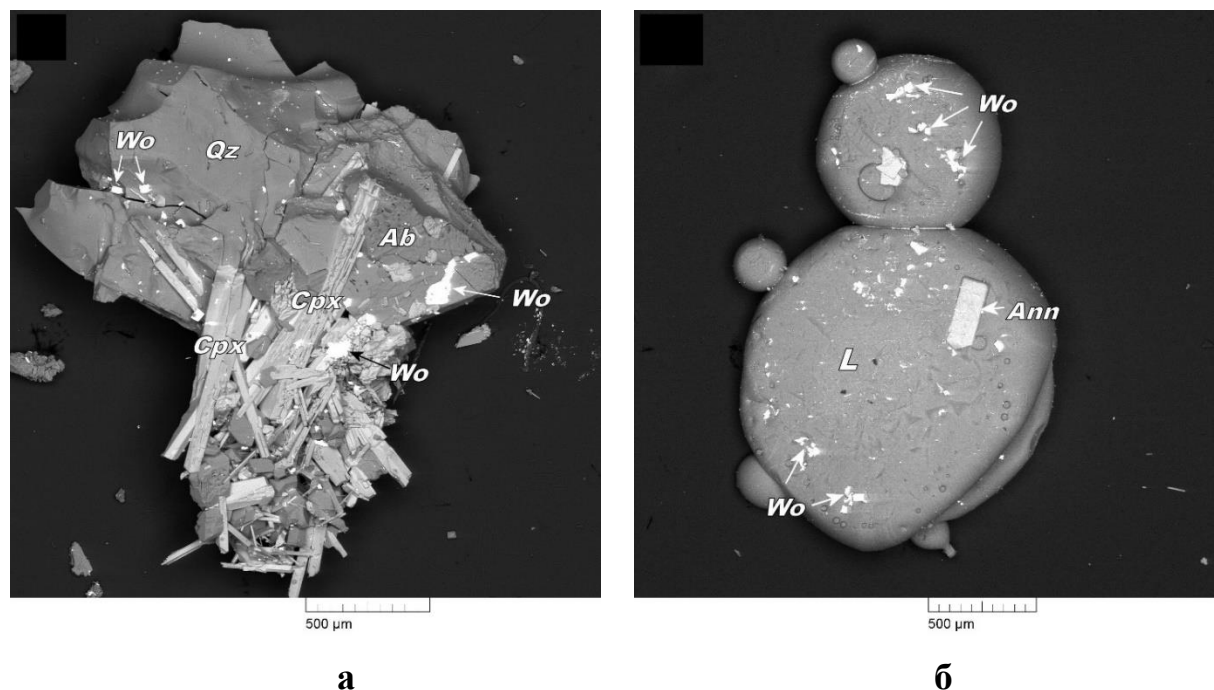


Рис. 1. Кристаллы синтезированного вольфрамита в ассоциации с $Ab+Cpx+Qz$. Флюид Na-специфики (оп. 7489) (а); б – синтезированный вольфрамит в стекле. Флюид К-специфики (оп. 7490). *Ab* – альбит, *Cpx* – клинопироксен, *Qz* – кварц, *Wo* – вольфрамит.

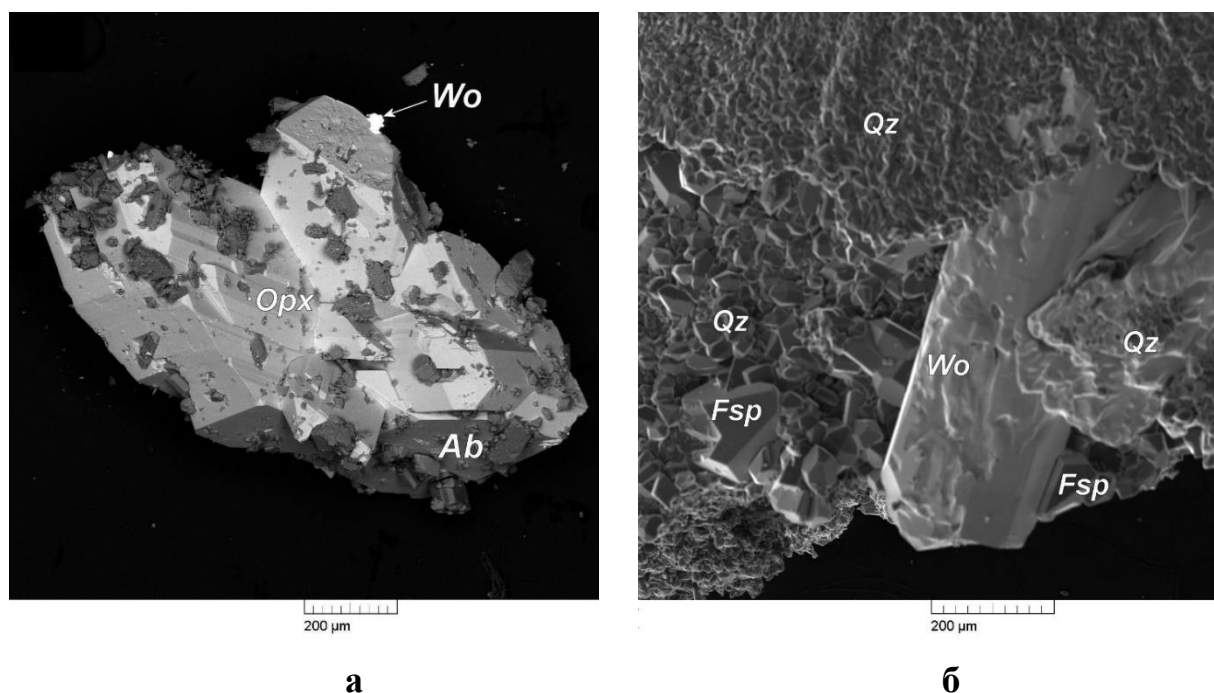


Рис. 2. Сrostки вольфрамита с полевым шпатом и ортопироксеном (а) – оп. 7646, раствор Na-специфики; б – кристаллы вольфрамита в сrostке с кварцем и калиевым полевым шпатом – оп. 7647, раствор К-специфики. *Ab* – альбит, *Qz* – кварц, *Fsp* – калиевый полевой шпат, *Orp* – ортопироксен, *Wo* – вольфрамит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальные исследования транспорта компонентов сульфидных руд в присутствии флюидной фазы при повышенных РТ-параметрах. Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 507. № 2. С. 209–216.
2. Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Ахмеджанова Г.М. Экспериментальное моделирование транспорта рудных компонентов водно-солевыми флюидами при повышенных РТ-параметрах // Геология и геофизика. 2023. Т. 64. № 8. С. 1187–1204.
3. Зарайский Г.П. Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // Смирновский сборник – 2004. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова, 2004. С. 105–192.

UDC 550.89:549.761.6

EXPERIMENTAL STUDY OF TUNGSTEN TRANSPORT BY WATER-SALT FLUIDS AT INCREASED PT-PARAMETERS

Kotelnikov A.R., Suk N.I.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
kotelnik1950@yandex.ru*

Abstract. Experimental modeling of tungsten transport by postmagmatic hydrothermal solutions under thermal gradient conditions was performed. Two series of experiments were carried out for Na- and K-specific solutions. 1) $P=4.5$ kbar, $T_{low}=680^{\circ}\text{C}$, $T_{up}=640^{\circ}\text{C}$. Granite imitation ($\text{Qz} + \text{Fsp}$ mixture) with the addition of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals was used as the starting material. A mixture of ($\text{Qz} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Sid}$) was placed in the upper part of the ampoule. In these experiments, the synthesis of wolframite on a geochemical "barrier" was modeled—during the interaction of sodium tungstate with an iron-containing substrate. 2) $P=3.5$ kbar, $T_{low}=680^{\circ}\text{C}$, $T_{up}=620^{\circ}\text{C}$. Imitation granite ($\text{Qz} + \text{Fsp}$ mixture) with added wolframite ($\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.84}\text{WO}_4$) crystals was used as the starting material. The ($\text{Qz} + \text{Fsp}$) mixture was placed in the upper part of the ampoule. Transfer of the substance to the upper part of the ampoule was observed in both Na- and K-solutions. It can be concluded that wolframite is transported quite well by alkaline (Na, K)- solutions. The experimental studies confirm the possibility of tungsten concentration and accumulation in the postmagmatic process with the formation of vein and stockwork greisen ores.

Keywords: wolframite, aluminosilicate melt, postmagmatic hydrothermal solutions, experiment

УДК 550.89:550.46

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ФЛЮИДЫ, ПЕРЕНОС И НАКОПЛЕНИЕ РУДНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.², Дамдинов Б.Б.³, Дамдинова Л.Б.⁴,
Ахмеджанова Г.М.¹**

*1Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.*

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

*3Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и
благородных металлов, (ЦНИГРИ). Москва*

*4Геологический институт СО РАН, (ГИН СО РАН) г. Улан-Удэ
kotelnik1950@yandex.ru; sukni@iem.ac.ru*

Аннотация. На основе литературных данных и оригинальных данных определены ТРХ-параметры рудообразующих флюидов в земной коре. Показано, что они характеризуются сложным составом, относительно высокой концентрацией (до 35 мас %) и относятся к водным растворам солей I и II-го типов. Данный факт подразумевает наличие гетерофазных состояний гидротермальных растворов. Проведены опыты в термоградиентных условиях при $T = 500\text{--}680^\circ\text{C}$ и $P = 3\text{--}5$ кбар с целью оценки влияния ТРХ-параметров флюидов на транспорт рудных компонентов. Экспериментально изучен перенос различных элементов (редких – Nb, Ta, W; рудных – Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) и образование различных рудных минералов в парагенезисах с силикатными минералами, моделирующих природные рудные ассоциации.

Ключевые слова: гидротермальный флюид, рудные и редкие элементы, эксперимент

Флюиды в земной коре имеют различное происхождение. Выделяют несколько основных источников поступления флюидов в земную кору: (1) миграция из верхней мантии за счет механизма подъема плюмов и их дегазации при снижении давления. Поступление мантийных флюидов происходит в наибольшей степени в структурах, где мантийные расплавы поднимаются к нижней границе коры, то есть в зонах тектономагматической активации; (2) связанная вода затягивается в верхнюю мантию за счет механизма тектоники плит в зоне субдукции, при этом с повышением температуры происходит дегидратация и отделение флюидной фазы от погружающейся в мантию океанической плиты – «субдукционный флюид»; (3) образование флюидов непосредственно в глубинных частях коры в результате метаморфической дегидратации минералов, сюда же можно отнести связанную воду в осадочных породах, которые погружаются в глубинные зоны коры и дегидратируются; (4) некоторую роль играют атмосферные осадки и морские воды (диффузия и инфильтрация вод в зоны минералогенеза). Для понимания процессов минералогенеза необходимо знать граничные ТРХ-параметры. Источниками данной информации служат различные минеральные геотермометры и изучение флюидных включений в минералах. Комплексное изучение минеральных парагенезисов позволяет получить достаточно точные данные о процессах: 1) температуры эндогенного минерало- и рудогенеза варьируют от 700 до $\sim 250^\circ\text{C}$; давление – от 5 до 0.5–1 кбар; 2) минерало- и рудообразующие растворы сложные по составу и содержат (помимо H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , N_2 , SO_2 , H_2S , NH_3) следующие катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Rb^+ ; анионы: Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO_3^- , F^- , Br^- , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} и др.; 3) концентрация солей в рудогенерирующих растворах достаточно высока и варьирует от ~ 5 до 70 мас % (Моисеенко, Сорокин, 1988;

Дамдинов и др, 2023); 4) флюиды, обогащенные солями, активно растворяют силикатное вещество (при высоких Т-Р параметрах), образуя растворы II-го (PQ) типа. Бинарные водно-солевые системы, в которых присутствуют кремнезем или силикаты относятся к 2-му (P-Q) типу, осложненному метастабильной областью расслаивания насыщенных растворов (Равич, 1974; Валяшко, 1990). Такие системы характеризуются аномальной растворимостью при повышенных РТ-параметрах, тогда как при низких параметрах с увеличением температуры растворимость металлов снижается до определенного момента. Исследования водно-солевых систем 2-го типа (Котельникова, Котельников, 2008 и др.) показали, что в верхней области гетерогенизации происходит разделение на концентрированный рассол и слабоконцентрированный водный флюид. Существование таких несмешиваемых флюидных фаз доказано исследованиями расплавных и флюидных включений в рудогенерирующих гранитоидах Оротского и Ермаковского бериллиевых месторождений (Рейф, 2008). В водно-силикатных системах при повышенных параметрах часто встречается гетерофазность флюидной фазы (расслоение по типам $L_1 + L_2$ или $V + L$) – как для систем I-го, так и для систем II-го типа. Для таких гетерофазных систем характерны процессы гидролиза с межфазовым разделением продуктов гидролитических реакций. Например, в системе $H_2O - NaCl$ в области жидкость+пар: $NaCl + H_2O = HCl\uparrow + NaOH\downarrow$. Кислоты обогащают пар, а щелочи обогащают жидкость. Вследствие этого жидкая, высокосолевая фаза будет щелочной, а менее плотная, паровая – кислотной. При движении в пористой среде будет происходить пространственное разделение этих фаз. Менее плотная, кислотная, будет при движении опережать щелочную фазу. По воздействию на минеральное вещество кислая и щелочная фаза резко отличны. Кислотная фаза производит «разрушающее» действие на главные породообразующие минералы, переводя их катионы в водный кислотный раствор, оставляя лишь пористый кремнезем. Этот процесс называется кислотным выщелачиванием. Сульфидные минералы кислотная фаза разлагает на соли и сероводород: $ZnS + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2S\uparrow$. И в дальнейшем они могут мигрировать отдельно друг от друга – сероводород может окислиться до кислородных соединений. Осаждение цинка может произойти на «геохимическом барьере», в другой среде, при взаимодействии с анионами CO_3^{2-} : $Zn^{2+} + CO_3^{2-} = ZnCO_3\downarrow$. Щелочной раствор взаимодействует с минералами иным способом, превращая кремнезем и глинозем в растворимые (в щелочной среде) соли типа $(Na,K)SiO_3$, $(Na,K)AlO_2$. С сульфидными минералами щелочные растворы образуют гидроксидные комплексы и транспортируют сульфидные минералы, осаждая их при снижении температуры или концентрации щелочей. Цель нашей работы была в экспериментальном изучении переноса вещества щелочными водно-солевыми растворами. Кроме того, необходимо было дать объяснение следующим проблемам:

1) так называемый парадокс Краускопфа – многие месторождения, связанные с гранитами, образовались в постмагматических (гидротермальных) условиях, однако растворимость рудных элементов в водно-солевых растворах невелика и требуются объемы растворов на 3 – 5 порядков большие по массе, чем масса руды. Тогда мы должны видеть признаки гидротермальной переработки вмещающих пород. Где же следы этих метасоматических процессов?

2) рудные минералы встречаются в кварцевых жилах, грейзенизированных породах (сульфиды полиметаллов Садона, Кавказ); знаменитые «апограниты» Забайкалья со скоплениями кристаллов тантало-ниобатов в измененных гранитах. По ряду признаков (исследование флюидных включений) и руды и вмещающие породы сингенетичны. Как они образовались синхронно? Какие нужны растворы и РТ-параметры чтобы они одновременно транспортировали и силикатное вещество, и рудные компоненты?

МЕТОДИКА ОПЫТОВ

Исходные материалы. Для опытов по переносу сульфидных минералов использовали базальтовое стекло Восточно-Тихоокеанского поднятия, 3894 – субмаринную сульфидную руду, сложенную преимущественно сфалеритом с незначительным количеством галенита (табл. 1). Состав базальтового стекла (мас.%): SiO_2 – 47.65; TiO_2 – 2.05; Al_2O_3 – 13.04; FeO – 11.26; MnO – 0.10; CaO – 10.51; MgO – 6.02; Na_2O – 2.79; K_2O – 0.05; SO_3 – 0.52; сумма 93.98. Состав растворов задавался различными солями: NaCl , KCl , NH_4Cl , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; также добавляли гидроксиды натрия и калия. Общая концентрация солей достигала 30-40 мас %. Для создания восстановительных условий в навеску добавляли небольшое количество графитового порошка (10-40 мг). В ряде опытов использовали буферную смесь (Fe-FeO-FeS-FeS_2).

Аппаратура. Опыты проводили на установках высокого газового давления конструкции ИЭМ РАН. Опыты проводили в градиентных условиях в ампулах достаточно большого размера $\varnothing 7 \times 0.2 \times 60$ мм. Точность регулировки и контроля температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, давления ± 50 бар. Градиент в опытах составлял 30-45 $^\circ\text{C}$.

Методика экспериментов. Опыты проводили в золотых ($5 \times 0.2 \times 50$ мм или $8 \times 0.2 \times 70$ мм) и платиновых ($7 \times 0.2 \times 70$ мм) ампулах. В ампулы загружали соли, исходную навеску и заливали необходимое количество раствора. Ампулу заваривали, взвешивали, помещали в реактор УВД и выдерживали в режиме опытов 14-15 суток.

Составы продуктов опытов были изучены методами микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенном энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В опытах по транспорту сульфидного вещества (Табл. 1) в ходе опытов показан интенсивный перенос вещества в верхнюю (более холодную) часть ампулы. Показано совместное образования ассоциаций сульфидный рудный минерал + силикат (Рис. 1а, б).

Также мы изучили транспорт танталита в гидротермальных условиях (Табл. 2). Показано, что в градиентных условиях при давлении 3.5 кбар танталит интенсивно рекристаллизуется и образует совместные ассоциации с полевым шпатом и кварцем (Рис. 2).

Таблица 1. Опыты по транспорту сульфидного вещества. $T_{\text{низ}} = 680^\circ\text{C}$; $T_{\text{верх}} = 650^\circ\text{C}$; $P = 4$ кбар; $\text{grad}T = 30^\circ\text{C}$; 14 суток.

№ оп	Исходный материал	Раствор	Продукты опытов
7368	200мг баз.VTP+ sm3894 +100мг ZnS + Fsp + Qz	50мг NH_4Cl +100мг NaCl +100мг Na_2CO_3 +460 мкл H_2O	Ab + Cpx + Qz + Sph
7369	–“–	100мг NH_4Cl +200мг KCl +200мг K_2CO_3 +720 мкл H_2O	Ksp + Qz + Sph + Gn

Примечание: Ab – альбит, Cpx – клинопироксен, Qz – кварц, Sph – сфалерит, Ksp – калиевый полевой шпат, Gn – галенит.

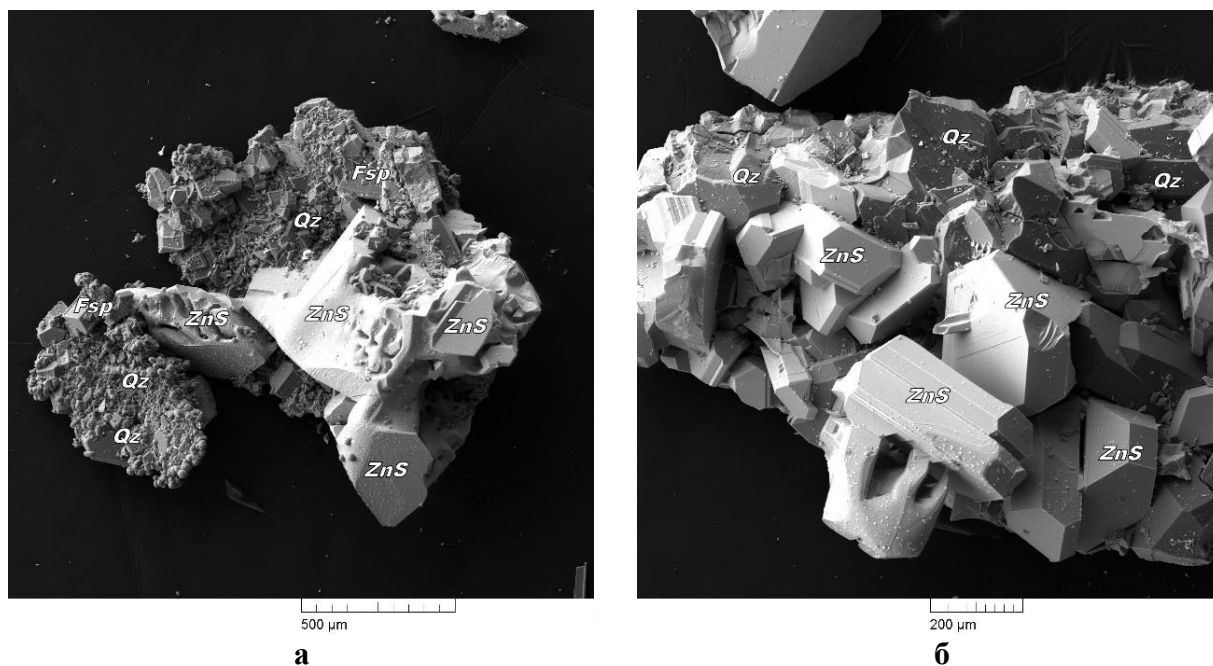


Рис. 1. Ассоциация сфалерита, полевого шпата и кварца, образованная в верхней части ампулы оп. 7368. Qz – кварц, ZnS – сфалерит, Fsp – полевой шпат.

Таблица 2. Опыты по транспорту танталита в градиентных условиях: $T_{\text{низ}}=700^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{верх}}=650^{\circ}\text{C}$; давление 3.5 кбар. Длительность опытов 14 суток.

№ оп	Навеска (низ)	Раствор	Конц., мас. %	Продукты опыта
7399	Tnt + Fsp + Qz	$\text{NaF}+\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$	25	Tnt+Fsp+Qz+gl
7400	Tnt + Fsp + Qz	$\text{KF}+\text{KCl}+\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$	30	Tnt +Mcl+Fsp+Rip+Qz+gl

Примечание: Qz – кварц, Ksp – калиевый полевой шпат, Tnt – танталит, Mcl – микролит, Rip – риппит, gl – стекло.

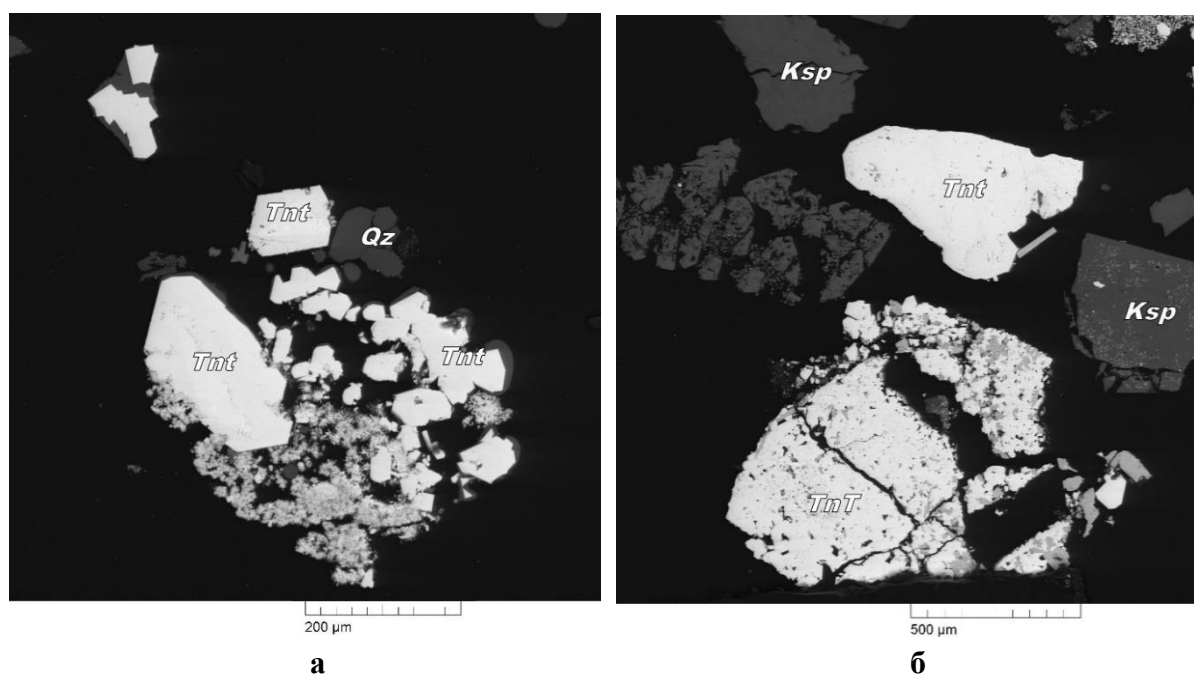


Рис. 2. Кристаллы синтезированного танталита вместе с полевым шпатом и кварцем. Tnt – танталит, Qz – кварц, Ksp – калиевый полевой шпат.

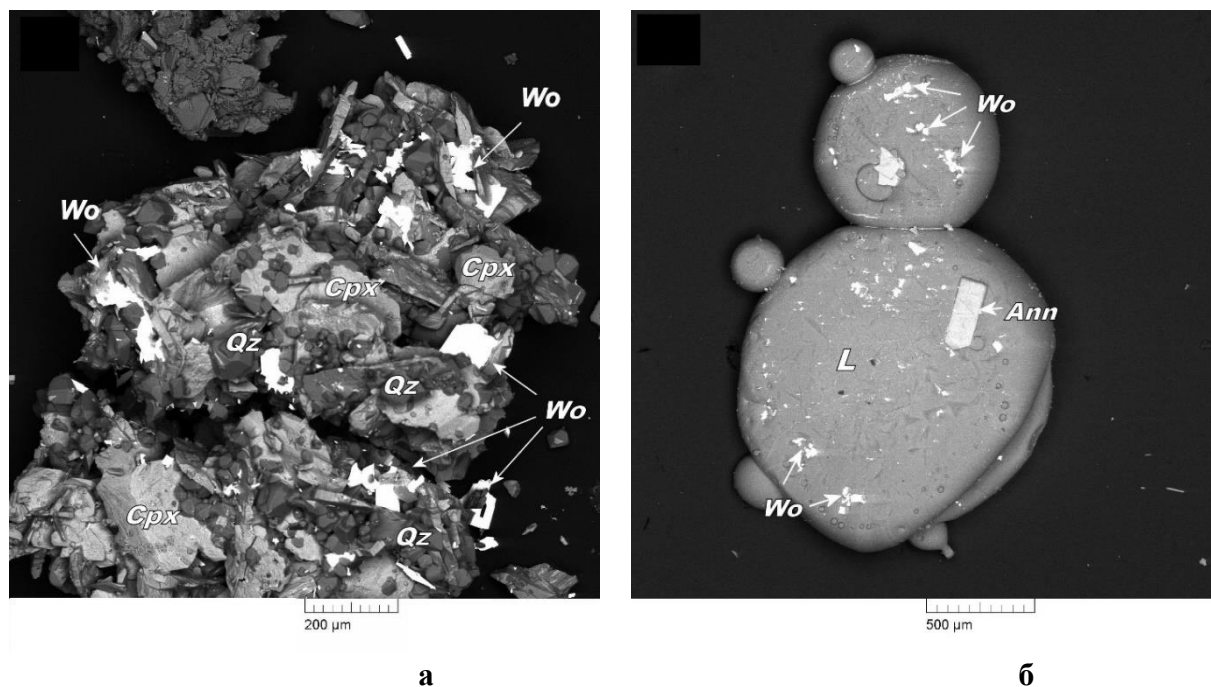


Рис. 3. Фотографии синтетических вольфрамит-содержащих парагенезисов.
Ab – альбит, Sprx – клинопироксен, Qz – кварц, Wo – вольфрамит, Ann – ферри-аннит,
L – расплав.

Используя термоградиентные опыты и надкритические флюиды с высоким содержанием солей, нам удалось смоделировать транспорт и образование рудных парагенезисов вольфрама в ассоциации с кварцем и полевым шпатом (Рис. 3).

Таким образом, опыты показали, что при высоких концентрациях рудообразующего флюида и давлении от ~3 кбар и температуре 600-700°C происходит интенсивный перенос рудных минералов (сульфидов полиметаллов, редкометальных минералов – танталита и вольфрамита) вместе с силикатным веществом. При этом формируются парагенезисы, схожие с природными.

ВЫВОДЫ

1. Показаны условия концентрирования и транспорта рудного вещества в гидротермальных условиях.
2. Рудообразующие растворы представлены солями, образующими растворы 2-го типа, для которых характерны явления жидкостной несмесимости.
3. Концентрации солей в рудогенных растворах варьирует от 10 до 70 мас.%
4. Экспериментально смоделирован транспорт рудного вещества и образование рудных парагенезисов.

Работа выполнена при поддержке программы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.
2. Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Ахмеджанова Г.М. Экспериментальное моделирование транспорта рудных компонентов водно-солевыми флюидами при повышенных *PT*-параметрах. Геология и геофизика. 2023. Т. 64. № 8. С. 1187–1204.

3. Котельникова З.А., Котельников А.Р. Метастабильные явления при криометрии сульфатсодержащих синтетических флюидных включений. ДАН. 2008. Т. 420. № 4. С. 524-526.
4. Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°C и P=2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце. Геохимия. 2008. № 1. С. 54-68.
5. Моисеенко В.Г., Сорокин А.П. Минералообразующие флюиды, магматизм и рудообразование зоны перехода от Тихого океана к континенту. В сб. Минералообразующие флюиды и рудогенез. Материалы VII Всесоюзного совещания по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов (Львов, 30 сентября – 2 октября 1985 г.). Киев: Наукова думка, 1988. С. 10-19.
6. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука. 1974. 151 с.

HYDROTHERMAL NATURAL FLUIDS, TRANSPORT AND ACCUMULATION OF ORE AND RARE ELEMENTS

Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.², Damdinov B.B.³, Damdinova L.B.⁴, Akhmedzhanova G.M.¹

¹*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS
(IGPMG RAS), Moscow*

³*Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals
(TsNIGRI), Moscow*

⁴*Geological Institute, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, (GI SB RAS),
Ulan-Ude*

kotelnik1950@yandex.ru; sukni@iem.ac.ru

Abstract. Based on literature and original data, the TPX parameters of ore-forming fluids in the Earth's crust were determined. They are shown to have a complex composition, a relatively high concentration (up to 35 wt %), and to be aqueous solutions of type I and II salts. This fact implies the presence of heterophase states of hydrothermal solutions. Experiments were conducted under thermal gradient conditions at T = 500-680 °C and P = 3-5 kbar to assess the influence of TPX parameters of fluids on the transport of ore components. The transport of various elements (rare elements – Nb, Ta, W; ore elements – Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) and the formation of various ore minerals in parageneses with silicate minerals, simulating natural ore associations, were experimentally studied.

Keywords: *hydrothermal fluid, ore and rare elements, experiment*

УДК-550.814

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ Nb_2O_5 , ПИРОХЛОРА И КОЛУМБИТА В РАСТВОРАХ HF И KF

Коржинская В.С., Котова Н.П.

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Черноголовка, Московская область
vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru*

Аннотация. Изучена концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 и природных минералов колумбита, пироклора в растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций 0.01-2 м при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100\text{МПа}$ и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). Проведенные эксперименты показали, что во всем изученном диапазоне концентраций HF и KF , пироклор растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз. Для колумбита наблюдается конгруэнтная растворимость в HF и инконгруэнтная – в KF растворах. Для оксида ниобия в области низких концентраций HF наблюдается конгруэнтная растворимость, а в 1м и 2м HF образуются оксифториды ниобия. Установлено, что в растворах HF и KF наблюдается положительная концентрационная зависимость содержания ниобия, как для природных минералов колумбита, пироклора, так и для Nb_2O_5 .

Ключевые слова: эксперимент, растворимость, пироклор, оксид ниобия, колумбит, фторидные растворы, ниобий, физико-химические условия

Для подтверждения возможного транспорта рудного вещества на постмагматическом этапе развития флюидно-магматических систем изучена растворимость природного минерала пироклора и оксида ниобия во фторидных растворах при различных T - P - $f\text{O}_2$ условиях. Ранее нами изучалась растворимость природного минерала колумбита и оксидов тантала и ниобия (Zaraisky et al., 2010), что позволило нам сравнить полученные для них результаты.

В данной работе представлены результаты изучения концентрационной зависимости растворимости природных минералов колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, пироклора $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ и Nb_2O_5 в растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций 0.01 - 2 м при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ МПа}$ и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). Продолжительность опытов составляла 15 суток. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики, позволяющей использовать кислородный буфер, изолированный от реагентов. Анализ растворов на ниобий и целый ряд элементов-примесей (Ta , Ti , Mn , Fe , Zr , Na , Ca и др.) проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES. Твердые продукты опытов изучали с помощью методов рентгеновской дифракции и анализа на электронном рентгеновском микроанализаторе (микронзонде) Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

В экспериментах использовали: Nb_2O_5 – (аналог природного минерала ниобоксид) в виде химического реактива (марка “осч”); монокристаллы пироклора $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ - из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по данным микронзондовских определений: Na_2O -7,61 %; CaO -14,28 %; Nb_2O_5 -71,61 %; F - 5,18 %; TiO_2 -0,83 %; $\text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 1\%$ вес.). Для опытов брались вырезанные фрагменты величиной 2-3 мм весом 0,1–0,2 грамма. Для экспериментов отобраны монокристаллы колумбита из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющие состав по данным микронзонда CamScan: Ta_2O_5 - 17,70 %; Nb_2O_5

- 58,99 %; MnO - 13,51 %; FeO - 4,42 %; TiO₂ - 2,59 %; SnO₂ – 1,54 %; WO₃ – 1,24 % вес. (среднее из семи анализов).

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по содержанию ниобия при растворении пирохлора (Pch), Nb₂O₅ и колумбита (Col) во фторидных растворах HF, KF разной концентрации при T = 550°C; P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

Таблица 1. Экспериментальные данные содержания ниобия при растворении пирохлора, Nb₂O₅ и колумбита во фторидных растворах HF, KF при T = 550°C и P = 100 МПа.

Исходный материал	T°C	P, МПа	Исходный раствор	mNb _{aq} , моль/кгH ₂ O	-lgm
Pch	550	100	2m HF	0.173	0.76
Pch	550	100	1.6m HF	3.02E-02	1.52
Pch	550	100	1m HF	2.85E-02	1.545
Pch	550	100	0.6m HF	9.96E-03	2.00
Pch	550	100	0.138 HF	2.92E-04	3.54
Pch	550	100	0.1m HF	2.08E-04	3.68
Pch	550	100	0.045m HF	3.55E-06	5.45
Pch	550	100	0.01m HF	1.51E-06	5.82
Pch	550	100	1m KF	3.65E-04	3.44
Pch	550	100	0.6m KF	4.29E-04	3.37
Pch	550	100	0.5m KF	6.36E-05	4.20
Pch	550	100	0.1m KF	1.40E-05	4.85
Pch	550	100	0.08m KF	7.00E-06	5.16
Pch	550	100	0.03m KF	4.84E-06	5.31
Pch	550	100	0.01m KF	1.18E-06	5.93
Nb ₂ O ₅	550	100	2m HF	1.99E-01	0.70
Nb ₂ O ₅	550	100	1m HF	6.64E-02	1.18
Nb ₂ O ₅	550	100	0.3m HF	1.09E-02	1.96
Nb ₂ O ₅	550	100	0.1m HF	62E-03	2.33
Nb ₂ O ₅	550	100	0.01m HF	2.28E-04	3.64
Nb ₂ O ₅	550	100	2m KF	1.74E-02	1.76
Nb ₂ O ₅	550	100	1m KF	8.73E-03	2.06
Nb ₂ O ₅	550	100	0.3m KF	2.72E-03	2.57
Nb ₂ O ₅	550	100	0.1m KF	1.43E-03	2.84
Nb ₂ O ₅	550	100	0.01m KF	3.90E-04	3.41
Col	550	100	2m HF	1.26E-02	1.90
Col	550	100	1.6m HF	9.33E-03	2.03
Col	550	100	1m HF	9.81E-04	3.01
Col	550	100	0.1m HF	2.82E-06	5.55
Col	550	100	0.1m HF	1.82E-06	5.74
Col	550	100	0.01m HF	1.95E-07	6.71
Col	550	100	2m KF	9.55E-04	3.02
Col	550	100	2m KF	1.32E-03	2.88
Col	550	100	1m KF	1.02E-05	4.99
Col	550	100	0.1m KF	1.58E-07	6.80
Col	550	100	0.01m KF	2.14E-08	7.67

Проведенные эксперименты показали, что во всем изученном диапазоне концентраций HF и KF, пирохлор растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз: $\text{NaNb}_4\text{O}_{11}$, где ниобий частично замещается на титан (до 1.45 % вес. Ti), а кислород – на фтор (до 4.24 % вес. F), и кристаллов Nb_2O_5 , содержащих титан (до 0.56 % вес.) и фтор (до 3.88 % вес.). Для колумбита наблюдается конгруэнтная растворимость в HF и инконгруэнтная – в KF растворах (Zaraisky et al., 2010). Для оксида ниобия в области низких концентраций HF наблюдается конгруэнтная растворимость, а в 1m и 2m растворах HF образуются оксифториды ниобия.

На Рис. 1 представлены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесных содержаний Nb при растворении пирохлора, колумбита и оксида ниобия в водных растворах HF при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ МПа}$ в присутствии кислородного буфера Co-CoO.

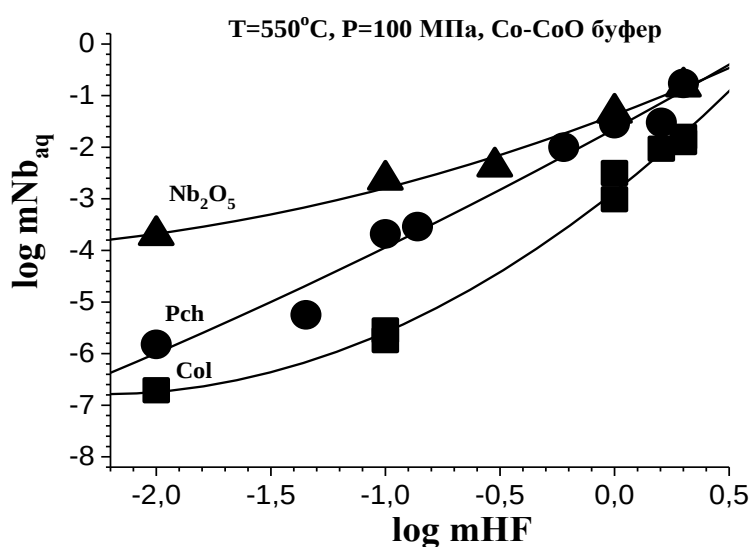


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия, пирохлора и колумбита в растворах HF при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ МПа}$ (буфер Co-CoO).

Установлено, что в области низких концентраций HF (0.01 m) содержание ниобия в растворе максимально для Nb_2O_5 и составляет $2.28 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O . Для пирохлора содержание ниобия в 0.01 m HF составляет $1.51 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O и увеличивается до $1.73 \cdot 10^{-1}$ моль/кг H_2O в 2 m HF, а для колумбита – $1.95 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O . В области высоких концентраций HF (1.0 m и выше) содержание ниобия при растворении колумбита достигает значений $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O , а для Nb_2O_5 и пирохлора (Рис. 1 и Табл.1) оно возрастает, достигая значений $n \cdot 10^{-0.5}$ моль/кг H_2O .

На Рис. 2 приведены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора, колумбита и Nb_2O_5 в гидротермальных флюидах KF.

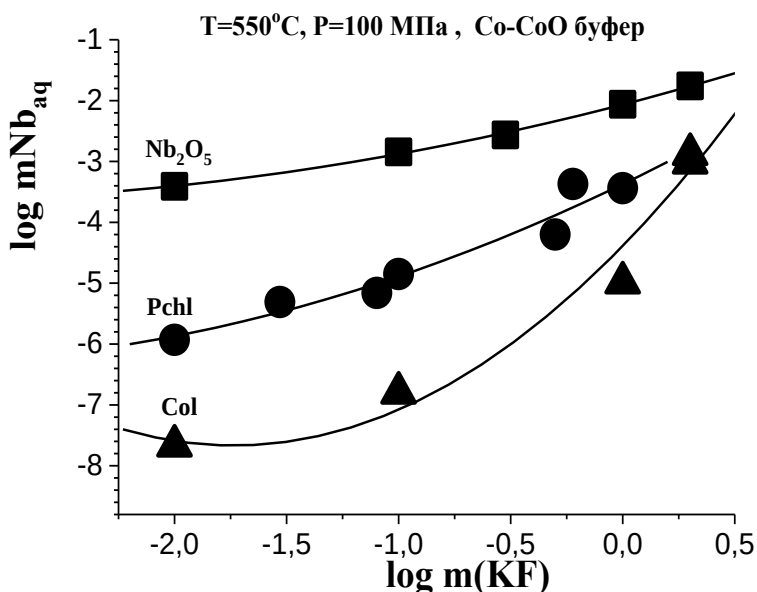


Рис. 2. Концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия, пирохлора и колумбита в растворах KF при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ МПа}$ (буфер Co-CoO).

Анализ полученных данных показывает, что в области низких концентраций KF (0,01 m) содержание ниобия в растворе максимально для Nb_2O_5 и составляет $n \cdot 10^{-3,5}$ m; для пирохлора оно равно $n \cdot 10^{-6}$ m, а для колумбита – $n \cdot 10^{-7,5}$ m. В области высоких концентраций KF (1,0 m и выше) содержание ниобия максимально для Nb_2O_5 ($n \cdot 10^{-2}$ m), а для пирохлора и колумбита оно имеет сходные величины и составляет $n \cdot 10^{-3,5}$ m. Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают тезис о том, что растворимость простых оксидов (Ta_2O_5 и Nb_2O_5) ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах.

ВЫВОДЫ

Были изучены растворимости природных минералов пирохлора, колумбита и оксида ниобия во фторидных растворах HF, KF в интервале концентраций 0,01 - 2,0 моль/кг H_2O . Следует отметить, что выбранный диапазон концентраций отвечает реальному диапазону концентраций фторидов в природных постмагматических флюидах на месторождениях, связанных с гранитами. По данным А.М. Аксюка, полученным на основе экспериментально разработанного слюдяного геофториметра (Аксюк, 2002), концентрация HF в отделяющихся от гранитного расплава водных флюидах достигает максимальных значений 1,0 – 2,0 моль/кг H_2O на редкометальных месторождениях Ta в литий-фтористых «апогранитах» типа Орловского и Этыкинского редкометальных массивов.

Установлено, что состав и концентрация раствора оказывает наибольшее влияние на величину растворимости Ta и Nb. Сравнительный анализ экспериментальных данных по растворимости природных минералов колумбита, пирохлора и оксидов тантала и ниобия во фторидных растворах HF, KF позволяет сделать вывод о том, что Nb растворяется заметно лучше, чем Ta как в растворах HF, так и в растворах KF.

Полученные нами экспериментальные результаты могут служить объективной основой для оценки возможности массопереноса тантала и ниобия гидротермальными растворами в природных условиях, так как на основании вида полученных концентрационных кривых можно судить о максимально возможной величине

концентрации Ta и Nb в водном флюиде на ранней постмагматической стадии после его отделения от кристаллизующего гранитного расплава. Полученные данные однозначно указывают, что растворимости и переносу Ta и Nb водными флюидами благоприятствует участие кислых фторидных растворов и высокая концентрация фтора. Отложение минералов Nb из растворов с образованием их месторождений может происходить в результате: нейтрализации кислых фторидных растворов; уменьшения концентрации фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России проекта № 13.1902.24.44, соглашения № 075-15-2024-641.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550 °C and 50 to 100 MPa // J. Mineral Petrol. 2010. V. 99. № 3/4. P. 287–300.
2. Аксюк А.М. Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. Т. 10. № 6. С. 628–642.

STUDY OF CONCENTRATION DEPENDENCE OF Nb₂O₅, PYROCHLORE, AND COLUMBITE SOLUBILITY IN HF AND KF SOLUTIONS

Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru*

Abstract. The concentration dependence of the solubility of Nb₂O₅ and the natural minerals columbite and pyrochlore in HF and KF solutions was studied over a wide concentration range of 0.01–2 m at T = 550 °C, P = 100 MPa, and low oxygen fugacity (Co–CoO buffer). The experiments showed that pyrochlore dissolves incongruently over the entire studied range of HF and KF concentrations, forming new phases. Columbite exhibits congruent solubility in HF and incongruent solubility in KF solutions. Niobium oxide exhibits congruent solubility at low HF concentrations, while niobium oxyfluorides are formed in 1 m and 2 m HF. It was established that in HF and KF solutions a positive concentration dependence of the niobium content is observed, both for natural minerals columbite, pyrochlore, and for Nb₂O₅.

Keywords: experiment, solubility, pyrochlore, niobium oxide, columbite, fluoride solutions, niobium, physicochemical conditions

УДК 550.814

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ Nb_2O_5
В РАСТВОРАХ HCl ПРИ 550°C , 50 – 500 МПа.****Котова Н.П.**

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Черноголовка, Московская область
kotova@iem.ac.ru*

Аннотация. Получены экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия в растворах HCl с концентрацией 0,1 и 1м при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 50, 100, 200$ и 500 МПа. Установлено, что, при повышении давления от 50 до 100 МПа содержание Nb в растворах 0,1м HCl практически не изменяется, оставаясь на уровне 10^{-5} моль/кг H_2O . При дальнейшем повышении давления от 100 до 500 МПа содержание ниобия уменьшается и составляет 10^{-6} моль/кг H_2O . В растворах 1 м HCl при изменении давления от 50 до 100 МПа содержание Nb увеличивается с 10^{-5} моль/кг H_2O до 10^{-4} моль/кг H_2O и остается на этом уровне при дальнейшем росте давления до 500 МПа. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах HCl показало, что при $T = 550^\circ\text{C}$ тренды зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации Cl^- иона и давления флюида идентичны.

Ключевые слова: эксперимент, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, давление, хлоридные растворы

Имеющиеся в литературе данные по поведению минералов тантала и ниобия в гидротермальных растворах различного состава в широком диапазоне изменения концентрации, температуры, давления и фугитивности кислорода недостаточны для понимания роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе редкометальных месторождений в гранитах и оценки степени достоверности той или иной генетической гипотезы. Поэтому, оценка предельных концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах в широкой области T - P - X параметров, необходимых для построения количественной модели процесса рудообразования, является актуальной проблемой рудогенеза. С этой целью нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Ta и Nb (Коржинская, Зарайский, 2003; Зарайский и др., 2008; Котова, Зарайский, 2009; Kotova, 2014, 2015). Выбор простых оксидов Ta и Nb связан с тем, что их растворимость ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах, поскольку более сложный состав природных минералов, имеющих меньшую растворимость, затрудняет термодинамическую интерпретацию результатов.

Получены новые данные по изучению растворимости оксида ниобия (Nb_2O_5) - аналога редко встречающегося в природе минерала ниобоксида, в модельных водно-солевых флюидах HCl с концентрацией 0,1 и 1м при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 50, 100, 200$ и 500 МПа и фугитивности кислорода, соответствующей восстановительному буферу Co-CoO . В экспериментах в качестве исходного материала использовали Nb_2O_5 в виде предварительно очищенного методом перекристаллизации химического реактива (марка "осч"). Длительность опытов составляла 10 - 21 сутки. Опыты при 550°C и 50, 100 МПа проводились на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках с применением двойной ампульной методики, позволяющей использовать твердо-фазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов.

Эксперименты при 550 °С и 200, 500 МПа были проведены на установке высокого газового давления УВГД-10000 с внутренним нагревом (газовая бомба). Она позволяет достигать давления до 1000 МПа и температуры до 1400°С. Точность регулировки температуры составляет ± 5 °С, давления ± 5 МПа.

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

Анализ закалочных растворов на определение концентрации Nb и элементов примесей проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Анализ полученных данных показал, что при повышении давления от 50 до 100 МПа равновесное содержание Nb в растворах 0,1m HCl практически не изменяется, оставаясь на уровне $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг. При дальнейшем повышении давления от 100 до 500 МПа содержание ниобия уменьшается и составляет $n \cdot 10^{-6}$ моль/кг H₂O.

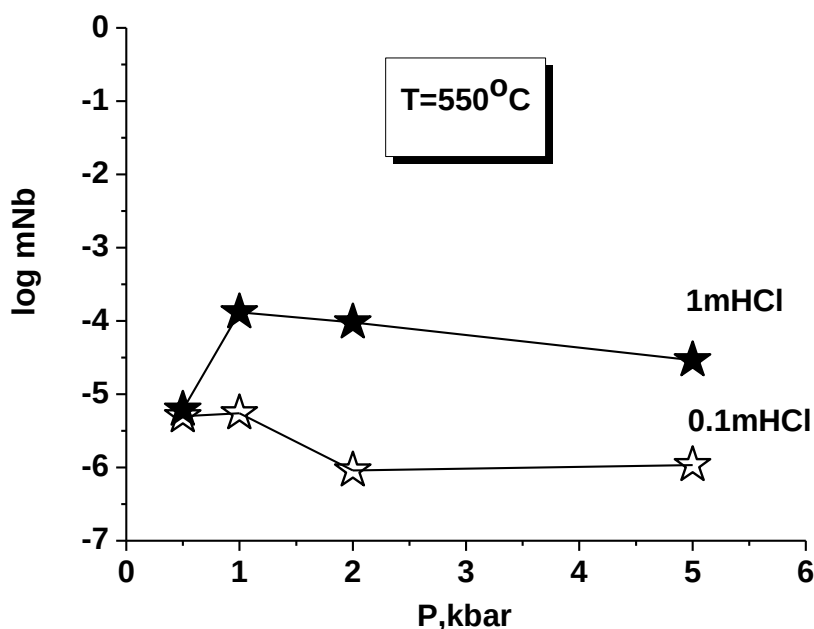


Рис. 1. Влияние концентрации HCl и давления флюида на растворимость Nb₂O₅ при T=550°С, буфер Co - CoO (звездочки – 1 m HCl, заштрихованные звездочки – 1 m HCl).

В растворах 1 m HCl при изменении давления от 50 до 100 МПа содержание Nb увеличивается с $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг H₂O до $n \cdot 10^{-4}$ моль/кг H₂O и практически остается на этом уровне при дальнейшем росте давления до 500 МПа. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах HCl показало, что при T = 550°С тренды зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации Cl⁻ иона и давления флюида идентичны.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в 0.1 m HCl растворе при T = 550° С и P = 100 МПа оксид ниобия растворяется конгруэнтно без изменения состав. В 1 m HCl растворе при T = 550° С и P = 100 МПа оксид ниобия замещается на модификацию β-Nb₂O₅ моноклинной сингонии c2/c.

Проведенные экспериментальные исследования концентрационной и барической зависимости растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) в водных растворах 0,1m и 1m HCl при

$T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{--}500$ МПа и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO) показали, что во всем диапазоне изученных условий оксид ниобия имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации хлоридов, а барическая зависимость практически отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФНИ государственных Академий Наук FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинская В.С., Зарайский Г.П. Растворимость природного танталита-колумбита во фторидных растворах при $T = 300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ и $P = 1000$ бар // Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН" № 1(21)'2003. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-8.pdf
2. Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П., Редькин А.Ф., Бородулин Г.П. Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами // В кн.: Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В.А. Жарикова. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2008. С. 86-109.
3. Котова Н.П., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости Ta_2O_5 в щелочных растворах при $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P=1000$ бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO) // Вестник ОНЗ РАН, № 1(27)'2009 ISSN 1819-6586 URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-21.pdf
4. Kotova N.P. Experimental study of Nb_2O_5 solubility in fluoride solutions at 550°C and 500 bar // Experiments in Geosciences. 2014. V.20. N1, P. 38 – 39.
5. Kotova N.P. Experimental study of Nb_2O_5 solubility in chloride solutions at $300\text{--}550^{\circ}\text{C}$ and 100 MPa // Experiment in Geosciences. 2015. V. 21. N. 1. P. 41.

EXPERIMENTAL STUDIES OF SOLUBILITY OF Nb_2O_5 IN HCl SOLUTIONS AT 550°C AND 50 TO 500 MPa

Kotova N.P.

*D S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS
Chernogolovka, Moscow district
kotova@iem.ac.ru*

Abstract. Experimental data on the solubility of niobium oxide in HCl solutions with a concentration of 0.1 and 1m at $T = 550^{\circ}\text{C}$ and $P = 50, 100, 200$ and 500 MPa were obtained. It was found that, with an increase in pressure from 50 to 100 MPa, the Nb content in 0.1m HCl solutions remains virtually unchanged, remaining at the level of 10^{-5} mol/kg H_2O . With a further increase in pressure from 100 to 500 MPa, the niobium content decreases and is 10^{-6} mol/kg H_2O . In 1 m HCl solutions, with a change in pressure from 50 to 100 MPa, the Nb content increases from 10^{-5} mol/kg H_2O to 10^{-4} mol/kg H_2O and remains at this level with a further increase in pressure to 500 MPa. A comparison of experimental results on the solubility of niobium oxide in HCl solutions showed that at $T = 550^{\circ}\text{C}$, the trends in the dependence of niobium oxide solubility on Cl⁻ ion concentration and fluid pressure are identical.

Keywords: *experiment, niobium oxide, hydrothermal solubility, pressure, chloride solutions*

УДК 549.6+552.13+553.2+54.057

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Ковальский Г.А.¹, Ковальская Т.Н.¹, Ермолаева В.Н.^{1,2}, Чуканов Н.В.³, Ермолаев Д.Н.¹, Варламов Д.А.¹, Чайчук К.Д.¹, Бехелев Д.Б.¹, Пеков И.В.⁴

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²ГЕОХИ РАН, Москва, ³ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка,

⁴МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

tatiana76@iem.ac.ru

Аннотация. Проведен ряд опытов по синтезу цирконосиликатов при температурах 550 – 600 °С и давлении 2 кбар в течение 10 – 14 суток в условиях различной щелочности минералообразующего флюида (в средах растворов 1 М NaCl + 6 % NaOH, 1 М NaCl + 11.5 % NaOH, 1 М NaCl + 23 % NaOH, 46 % NaOH, 1 М NaF + 5 % NaOH, 10 %, 20 % и 30 % NaOH). Синтез проводился из стехиометрических смесей, отвечающих по валовому химическому составу эвдиалиту, ловениту и цирсиалиту. В ряде опытов в качестве затравки использовали природный раслакит – кальций-дефицитный минерал группы эвдиалита (МГЭ) в количестве 0.5-1.5 мас. % от всей шихты. По результатам исследований состава и структуры продуктов опытов (данные электронно-зондового микроанализа, порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии), а также данным о продуктах проведенных ранее синтезов сделаны выводы об условиях кристаллизации цирконосиликатов различных структурных типов. Проведен сравнительный анализ результатов экспериментов с данными геолого-минералогических наблюдений, касающихся циркониевой минерализации в высокощелочных горных породах.

Ключевые слова: синтез минералов, цирконосиликаты, минералы группы эвдиалита, минералы группы ловозерита, фазы ловенитового типа, власовит, паракелдышит

Щелочные, в первую очередь натриевые ($\pm$ Ca) цирконосиликаты (минералы групп эвдиалита и ловозерита, ловенит, власовит, паракелдышит), являются характерными компонентами агпаитовых горных пород, в которых выступают в качестве главных концентраторов циркония. Содержание минералов группы эвдиалита в щелочных массивах достигает иногда десятков процентов от общего объема породы. В литратурных источниках отмечается, что ярким визуальным признаком ультраагпаитовой стадии ($K_{alk} > 40\%$) являются каймы замещения цирсиалита и других минералов группы ловозерита (МГЛ) вокруг зерен эвдиалита (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995). Однако экспериментальным путем выяснено, что наиболее высокощелочные минералы группы эвдиалита (МГЭ) могут кристаллизоваться совместно с МГЛ (Ковальская и др., 2023, Kovalskaya et al., 2024). Предварительные эксперименты по гидротермальному синтезу эвдиалита и ряда других цирконосиликатов показали (Kovalskaya et al., 2023; Ковальская и др., 2023; Ковальская и др., 2025), что фазовый состав продуктов этих реакций и химический состав входящих в них фаз критическим образом зависят в первую очередь от общего химического состава реакционной смеси, даже незначительные изменения которого могут приводить к весьма существенным изменениям фазового и химического состава продуктов.

В данной работе охарактеризованы результаты экспериментов по синтезу цирконосиликатов в реакционных системах многоэлементного состава. В качестве шихты использованы приготовленные по гелевой методике золь-гели эвдиалитовой, цирсиалитовой и ловенитовой стехиометрии. В качестве исходных растворов использовались 1М NaCl, 1М NaF, 1М NaCl + 46 % NaOH, 1М NaCl + 23 % NaOH, 46 %

NaOH, 1M NaCl + 6 % NaOH, 1M NaCl + 11.5 % NaOH, 10, 20 и 30 % NaOH, 1M NaF + 10 % Na₂CO₃ и 1M NaF + 5 % NaOH. В некоторых опытах в качестве затравки использовался природный МГЭ – раслакит в количестве 0.5–1.5 мас. % от массы шихты. Опыты проводились в платиновых ампулах на газовой установке высокого давления (конструкции ИЭМ РАН) при температурах 550–600°C и давлении 2 кбар. Шихта, затравка (где это было необходимо) и раствор загружались в ампулы, которые затем заваривались и проверялись на герметичность. Длительность опытов составляла 10 – 14 суток. Исследование химического состава твердых продуктов опытов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа. Типичные химические составы полученных в ходе опытов цирконосиликатов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав некоторых цирконосиликатов, полученных в ходе опытов.

Компо- нент	МГЭ	Цирси- налит	Паракел- дышит	МГЛ	Эльпи-дит	Власо- вит	ФЛТ
Содержание, масс. %							
Na ₂ O	19.11	24.20	17.28	8.40	8.41	13.51	10.69
K ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.29	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CaO	13.09	7.76	0.56	3.29	2.14	н.п.о.	10.56
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	10.99
FeO	0.94	1.04	1.18	2.79	н.п.о.	0.39	3.42
ZrO ₂	10.61	15.03	41.91	18.68	22.70	28.86	31.84
TiO ₂	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16	н.п.о.
SiO ₂	54.27	51.71	39.68	58.21	58.66	56.34	29.22
Nb ₂ O ₅	0.99	н.п.о.	н.п.о.	1.49	н.п.о.	1.45	н.п.о.
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16	н.п.о.	2.44
–O=F ₂	0	0	0	0	0.07	0	1.03
Cl	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.12
–O=Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0.03
Сумма	99.03	99.74	100.61	94.15	92.01	100.71	98.22
Формульные коэффициенты							
Na	17.60	5.44	1.69	1.68	1.67	1.85	1.42
K	0	0	0	0.17	0	0	0
Ca	6.67	0.96	0.03	0.36	0.24	0	0.77
Mn	0	0	0	0	0	0	0.64
Fe	0.37	0.10	0.05	0.22	0	0.02	0.20
Zr	2.46	0.85	1.03	0.94	1.13	1.00	1.06
Ti	0	0	0	0	0	0.01	0
Si	25.78	6	2	6	6.00	4	2.00
Nb	0.22	0	0	0.07	0	0.05	0
F	0	0	0	0	0.06	0	0.53
Cl	0	0	0	0	0	0	0.02
Базис расчета	Si + Nb = 26	Si = 6	Si = 2	Si = 6	Si = 6	Si = 4	Si = 2

По данным электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии в результате синтеза с использованием смеси 1М NaCl и 11.5 % NaOH образовались эвдиалит и власовит (Рис. 1). При использовании смеси 1М NaF с 10 % Na_2CO_3 образовались ловенит, его Ca,Fe-аналог, йохансенит, Mn-содержащий гематит и кальцит (Рис. 2,3). При добавлении смеси 1М раствора NaF с 5 % раствором NaOH образовались ловенит, намансилит, эгирин, Mn-содержащий гематит (Рис. 4). При использовании 10 % раствора NaOH образовались власовит, цирсиналит и пектолит (Рис. 5), при использовании 20 % раствора NaOH - власовит и силикат состава $\text{Na}_{1.42-1.44}\text{Ca}_{0.77-0.84}\text{Zr}_{0.38-0.47}\text{Si}_{3.00}\text{O}_x$ (Рис. 6), а при использовании 30 % раствора NaOH - власовит, паракелдышит, пектолит и силикат состава $\text{Na}_{1.32-1.55}\text{Ca}_{0.81-0.89}\text{Zr}_{0.38-0.44}\text{Si}_{3.00}\text{O}_x$ (Рис. 7). Таким образом, из результатов опытов видно, что в менее щелочных условиях (при использовании 5 % раствора NaOH или 10 % раствора Na_2CO_3) образуются фазы ловенитового типа (ФЛТ), а в более щелочных условиях образуются эвдиалит, цирсиналит и власовит.

Результаты проведенных опытов и сравнение с природными парагенезисами постмагматических образований в щелочных массивах свидетельствуют о влиянии флюидного режима на состав кристаллизующихся фаз при одинаковых условиях по температуре и давлению. При использовании исходных растворов с 1М NaF и 5 % NaOH (или 10 % Na_2CO_3) возникают ловенит и его Ca,Fe-аналог, тогда как в более щелочном растворе (1М NaCl и 11.5 % NaOH) образуются эвдиалит и власовит. При использовании 10 % раствора NaOH образуются власовит, цирсиналит и пектолит, при использовании 20 % раствора NaOH – власовит и силикат состава $\text{Na}_{1.42-1.44}\text{Ca}_{0.77-0.84}\text{Zr}_{0.38-0.47}\text{Si}_{3.00}\text{O}_x$, а при использовании 30 % раствора NaOH – власовит, паракелдышит, пектолит и силикат состава $\text{Na}_{1.32-1.55}\text{Ca}_{0.81-0.89}\text{Zr}_{0.38-0.44}\text{Si}_{3.00}\text{O}_x$, то есть при увеличении щелочности раствора цирсиналит не образуется, но наблюдается кристаллизация паракелдышита, который при данных условиях опытов выступил индикатором повышенной щелочности минералообразующей среды.

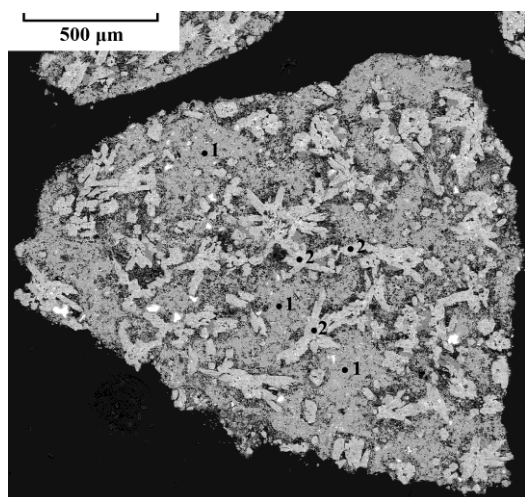


Рис. 1. Продукты опыта 62. 1 – эвдиалит, 2 – власовит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

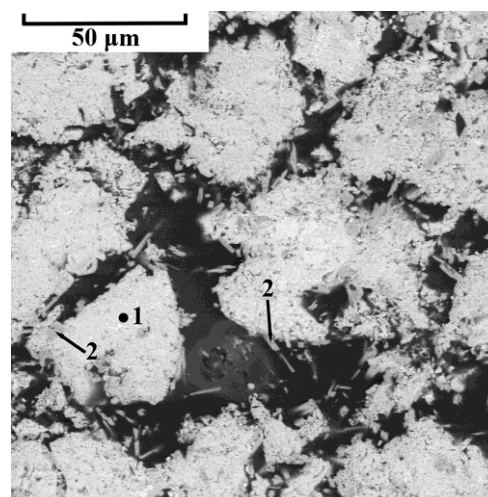


Рис. 2. Продукты опыта 96. 1 – ловенит, 2 – фаза $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

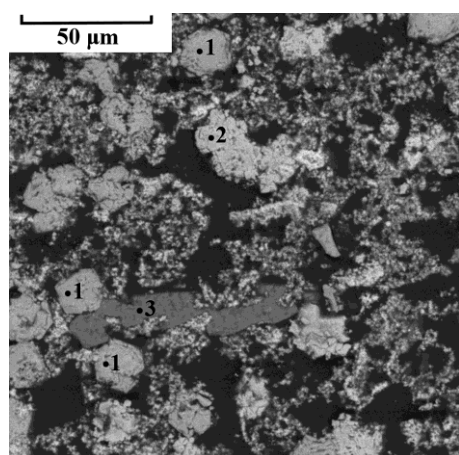


Рис. 3. Продукты опыта 98. 1 – Ca, Fe-аналог ловенита, 2 – Mn-содержащий гематит, 3 – кальцит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

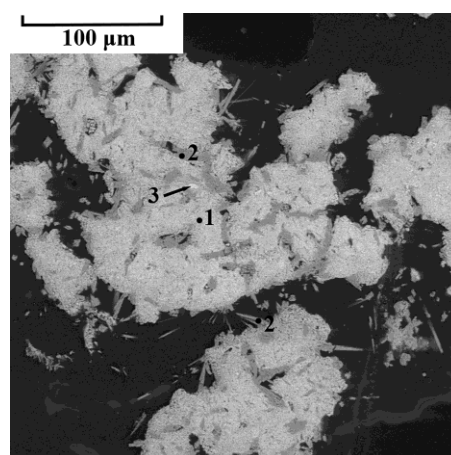


Рис. 4. Продукты опыта 97. 1 – ловенит, 2 – намансилит, 3 – Mn-содержащий гематит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

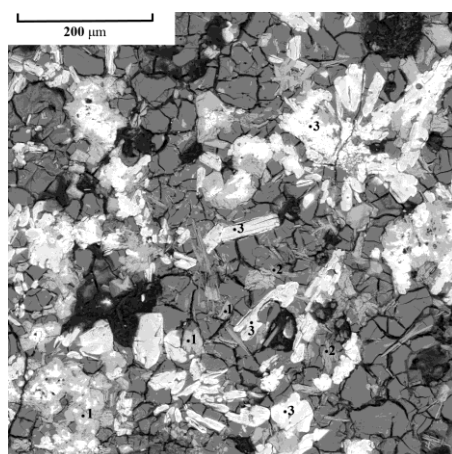


Рис. 5. Продукты опыта 87. 1 – цирсианит, 2 – пектолит, 3 – власовит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

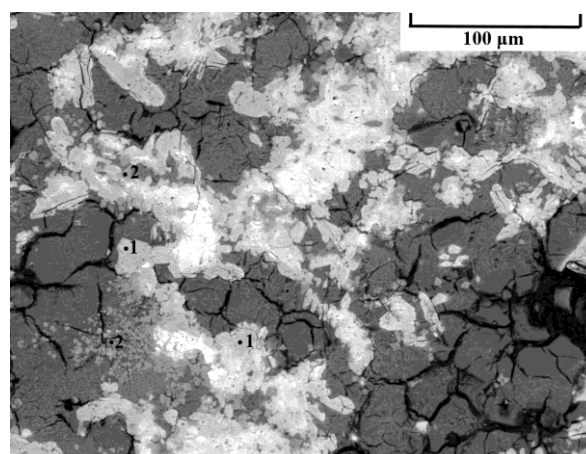


Рис. 6. Продукты опыта 88. 1 – власовит, 2 – пектолит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

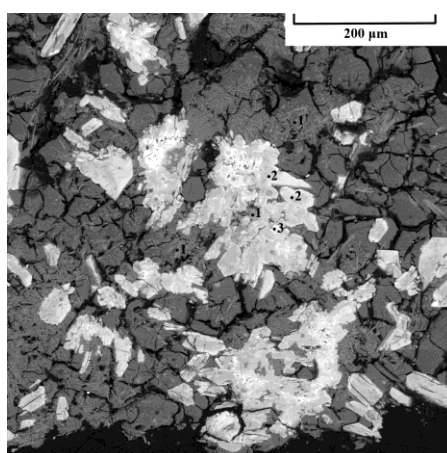


Рис. 7. Продукты опыта 89. 1 – пектолит, 2 – власовит, 3 – паракелдышит. Изображение аншлифа под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

Интересно отметить, что в опытах без кальция МГЭ не образуются, хотя в природе в ультраагпаитовых пегматитах встречаются почти бескальциевые МГЭ, однако при низких содержаниях хлора в системе образуются низкокальциевые МГЭ. Эвдиалит в продуктах опытов ассоциирует либо с эльпидитом и / или власовитом, либо с высокощелочными цирконосиликатами (цирсиналитом и / или паракелдышитом) и эти ассоциации не пересекаются. Из шихты ловенитового состава МГЭ не образуется, что также хорошо согласуется с данными о природных ассоциациях, где ловенит также редко встречается в тесной ассоциации с МГЭ. Паракелдышит образуется в широком диапазоне составов реакционной смеси, но только при высокой щелочности. Судя по всему, паракелдышит имеет очень широкую область стабильности, определенно перекрывающуюся с областями стабильности МГЭ и МГЛ.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИЭМ РАН FMUF-2022-0002 и за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). ИК-спектроскопическое исследование, а также (частично) интерпретация аналитических данных выполнены в соответствии с темой Государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3), а минералогические исследования – в рамках Государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (тема № 121061600049-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чайчук К.Д. Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности // ЗРМО. 2023. Ч. 152. № 4. С. 123–134. DOI: 10.31857/S0869605523040068.
2. Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., **Варламов Д.А.**, Ковальский Г.А., Чайчук К.Д., Ермолаев Д.Н. Цирконо- и титаносиликаты – индикаторы щелочности в щелочных пегматитах (по экспериментальным данным) // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2025). Москва, 15-16 апреля 2025 г. С. 49.
3. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. 1990. 196 с.
4. Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Zakharchenko E.S., Kalinin G.M., Chaichuk K.D. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products. *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87. First View. P. 233–240. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1>. DOI: 10.1180/mgm.2023.1.
5. Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Kovalskiy G.A., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Chaichuk K.D. Synthesis of zirconosilicates under high alkalinity conditions. *Experiment in Geosciences*. 2024. Vol. 30. № 1. P. 83–86.
6. Khomyakov A.P. *Mineralogy of Hyperagpaite Alkaline Rocks*. Oxford: Clarendon Press, 1995. 223 pp.

INFLUENCE OF MINERAL-FORMING COMPOSITION ON STABILITY OF
ZIRCONOSILICATES UNDER DIFFERENT ALKALINITY CONDITIONS
(ACCORDING TO EXPERIMENTAL DATA)

Kovalsky G.A.¹, Kovalskaya T.N.¹, Ermolaeva V.N.^{1,2}, Chukanov N.V.³, Ermolaev D.N.¹,
Varlamov D.A.¹, Chaychuk K.D.¹, Behelev D.B.¹, Pekov I.V.⁴

¹IEM RAS, Chernogolovka ²GEOKHI RAS, Moscow, ³FRC PCP MC RAS, Chernogolovka,

⁴Lomonosov MSU, Moscow

tatiana76@iem.ac.ru

Abstract. A series of experiments on the synthesis of zirconsilicates were carried out at temperatures of 550–600 °C and a pressure of 2 kbar for 10–14 days under conditions of varying alkalinity of the mineral-forming fluid (in solutions of 1 M NaCl + 6 % NaOH, 1 M NaCl + 11.5 % NaOH, 1 M NaCl + 23 % NaOH, 46 % NaOH, 1 M NaF + 5 % NaOH, 10 %, 20 %, and 30 % NaOH). The synthesis was carried out from stoichiometric mixtures corresponding, in bulk chemical composition, to eudialyte, lăvenite, and zirsinalite. In a number of experiments, natural raslakite, a calcium-deficient eudialyte-group mineral (EGM), was used as a seed in an amount of 0.5–1.5 wt.% of the total charge. Based on the results of studies of the composition and structure of the experimental products (data of electron probe microanalysis, powder X-ray diffraction, and IR spectroscopy), conclusions were drawn about the crystallization conditions of zirconsilicates of various structural types. A comparative analysis of the experimental results with geological and mineralogical observations on zirconium mineralization in highly alkaline rocks was conducted.

Keywords: mineral synthesis, zirconsilicates, eudialyte group minerals, lovozerite group minerals, lovenite-type phases, vlasovite, parakeldyshite

УДК 550.4.02+550.84+552.11

СОСТАВ, СВОЙСТВА И ЭВОЛЮЦИЯ ОКСИ-ФТОРИДОВ НАТРИЯ И НИОБИЯ ПРИ ВЫСОКИХ Т И Р

Редькин А.Ф., Некрасов А.Н., Неретина А.Н., Дрожжина Н.А.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка
redkin@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментальные исследования взаимодействия Nb_2O_5 с 1 *m* NaF растворами при $T = 680 - 800^\circ\text{C}$, $p = 1 - 2$ кбар, показали, что в ходе химической реакции образуются окси-фториды натрия и ниобия, а сам раствор значительно подкисляется. Продукты опытов представлены кристаллами, размером от 2 до 100 мкм, которые, согласно XRD и RS исследованиям, соответствуют пироксеноподобным и перовскитоподобным фазам. Рассмотрено влияние температуры, давления и кинетики взаимодействия на форму и структуру кристаллов

Ключевые слова: эксперимент, пироксены, перовскиты, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, рамановская спектроскопия

При взаимодействии прекурсоров Nb_2O_5 и раствора NaF при $T = 680 - 800^\circ\text{C}$, $p = 1 - 2$ кбар установлено образование окси-фторидов натрия и ниобия. Отношение Na/Nb в прекурсор было ~ 2.7 . При 680°C , 1 кбар продукты опытов были представлены кристаллами, имеющими форму октаэдров (Рис. 1) и других кристаллических форм не обнаружено. Порошковая рентгенограмма продуктов опытов (Рис. 2) соответствует пироксеноподобной фазе (дефектный пироксен= Pcl-L) со структурой $Fd3m$ и ПЭА $a=10.513$ Å. Согласно анализам на сканирующем электронном микроскопе, новообразованная Pcl-L фаза имела средний состав $\text{Na}_{1.93}\text{Nb}_2\text{O}_{5.10}\text{F}_{1.73}$.

Продукты опытов при 700 и 720°C , 1 кбар (Рис. 2) были представлены, как Pcl-L фазами (C) состава ($\text{Na}_{1.91}\text{Nb}_2\text{O}_{5.18}\text{F}_{1.54}$), так и дефектными перовскитами (O) $\text{Na}_{0.92}\text{NbO}_{2.93}\text{F}_{0.06}$. Причем, с повышением температуры опытов с 700 до 720 и далее до 800°C , количество Pcl-L фазы заметно уменьшается (Рис. 2, 3).

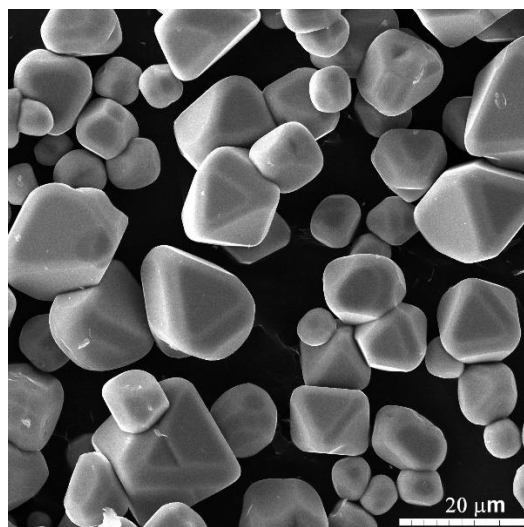


Рис. 1. СЭМ иллюстрация продуктов опыта при 680°C , 1 кбар.

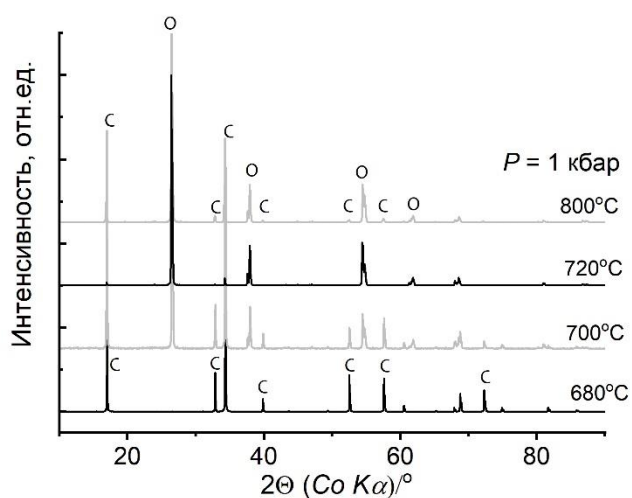


Рис. 2. XRD продуктов опытов по взаимодействию Nb_2O_5 с растворами 1.0 *m* NaF. Символы: c-cubic; o-orthorhombic.

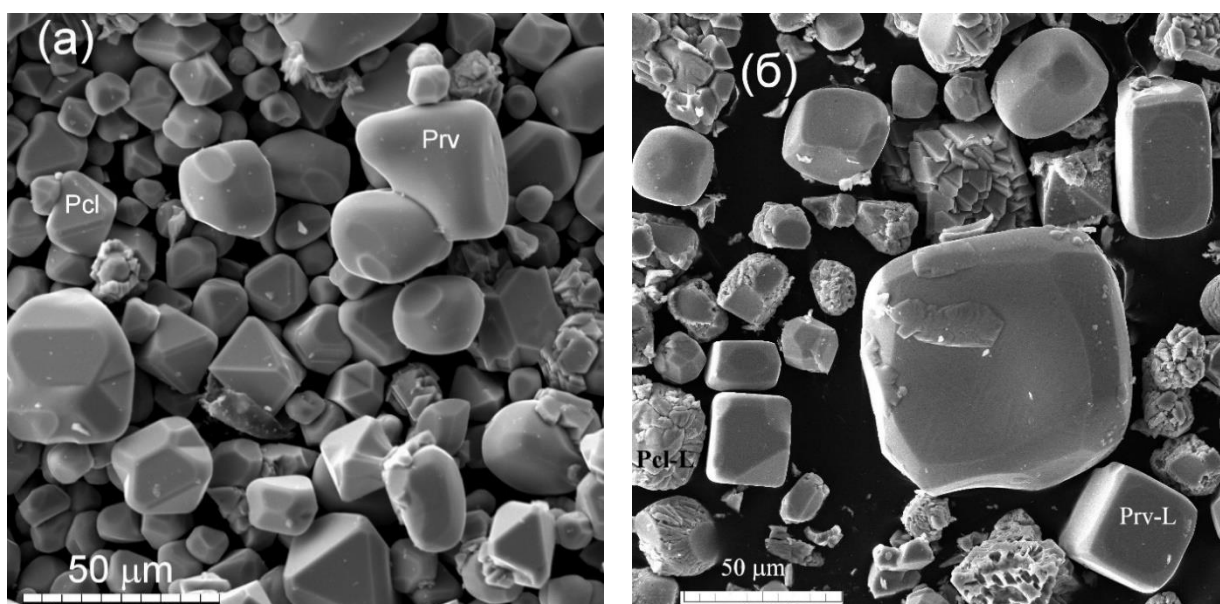


Рис. 3. СЭМ иллюстрации продуктов опыта при 700°C (а) и 800°C (б), 1 кбар.

В опытах, проведенных при 800°C и давлении 2 кб, в газовом сосуде высокого давления в продуктах опытов присутствовала только одна фаза – Prv-L. Порошковая рентгенограмма этой фазы соответствует орторомбической сингонии (анализ спектра с помощью программы Full Prof Suit (Rodríguez-Carvajal, 2001)).

На рис. 4 представлены результаты исследований составов Pcl и Prv фаз на поверхности кристаллов, наклеенных на токопроводящую резину (ТПР) и в шлифах в эпоксидной смоле (ЭПС) в опытах, проведенных на УВД при 800°C с участием Co-CoO буферов. Установлено, что в полированных образцах состав Prv соответствует формуле $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-y}\text{F}_{2y}$. Содержание фтора в перовските – незначительное и находится в пределах 3-кратной ошибки анализа, тем не менее, присутствие фтора оказывает влияние на габитус кристаллов. Процесс роста кристаллов Prv происходит за счет растворения кристаллов Pcl с выносом Nb^{5+} кислыми фторидными растворами. Это приводит к разрушению Pcl, образованию метастабильных фаз, содержащих избыток Na и F над Nb.

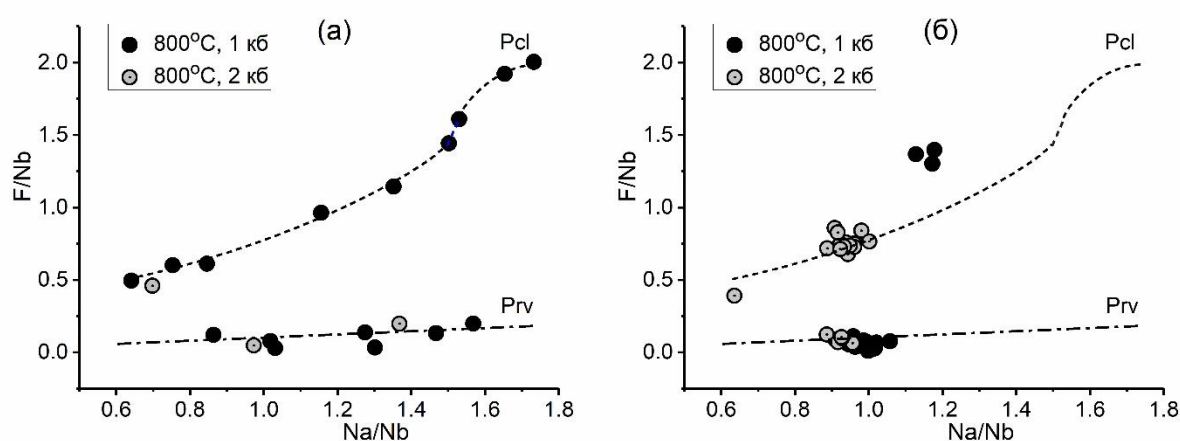


Рис. 4. Составы Pcl и Prv фаз на поверхности кристаллов, наклеенных на ТПР (а) и отполированных кристаллах в ЭПС (б).

Новообразованные при 680–800°C Pcl и Prv кристаллические фазы были исследованы методом комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) при комнатной температуре на спектрометре Renishaw (RM1000) при длине волны лазерного излучения 532 нм, мощностью 2 мВт в диапазоне волновых чисел от 100 до 4300 см⁻¹ с шагом 1.2 см⁻¹. КР спектры Pcl-L и Prv-L фаз существенно отличались между собой (Рис. 5 и 6) особенно в области волновых чисел 130–500 см⁻¹. Спектр Pcl-L имеет хорошее соответствие с природным пирохлором (Pорова et al., 2022), тогда как для Prv-L фазы волновые числа соответствуют NaNbO₃ из работы (Ji et al., 2013)

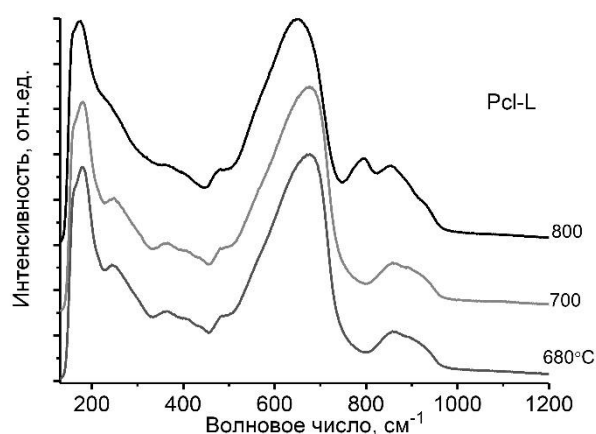


Рис. 5. КР спектры Pcl-L фаз.

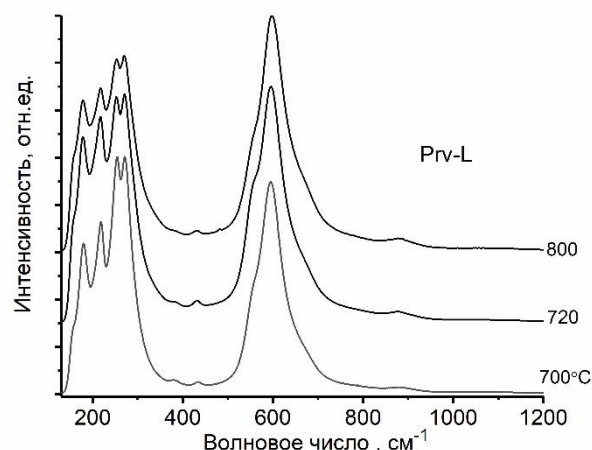


Рис. 6. КР спектры Prv-L фаз.

Согласно полученным данным, перовскит образуется при 700°C. Скорость образования как перовскита, так и пирохлора из Nb₂O₅ в 1*m* NaF растворе весьма значительная, о чем свидетельствует отсутствие Nb₂O₅ в продуктах опытов длительностью 7 суток. Очевидно, что течение 2–3 часов, необходимых для нагрева реактора до 690±°C, значительная часть пентоксида ниобия превращается в пирохлор, а сам раствор подкисляется в отличие от (Boivin et al., 2022), ввиду прохождения реакции

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 + (1.5+x) \text{NaF} + p\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{Na}_{1.5+x}\text{Nb}_2(\text{O}_{5+x}\text{F}_{1-y})\text{F}_{0.1+x+y} \cdot p\text{H}_2\text{O} + 0.4\text{HF},$$

где $n = 0.0$ при $y = 0$ и $n = 0.2$ при $y = 0.2$.

При дальнейшем нагреве до 700–800°C и выдержке опытов в течение 7 суток, происходит растворение неустойчивой Pcl фазы и рост стабильной Prv фазы.

В опыте, проведенном на УВД при 800°C и давлении 2 кб, где для вывода контейнера с ампулой на указанные *T*-*P* параметры требовалось всего 15–20 мин, количество новообразованного пирохлора было незначительное и он в ходе опыта, практически полностью превращался в перовскит.

Проведенные исследования показали, что реакция Nb₂O₅ с 1 *m* растворами NaF приводит к образованию оксифторидов Na-Nb и значительному подкислению растворов. Состав и свойства новообразованных фаз зависит от *T*, *p* и *f*O₂. При 680°C образуются пирохлороподобные кристаллы октаэдрической формы. При 700–800°C растут кристаллы перовскитоподобной фазы, по оценкам, -орторомбической сингонии с примитивной решеткой Бравэ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФНИ государственных Академий Наук в рамках тем FMUF-2022-0002 и FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boivin E., Pourpoint F., Saitzek S., Simon P., Roussel P., and Kabbour H. An unusual O²⁻/F⁻ distribution in the new pyrochlore oxyfluorides: Na₂B₂O₅F₂ (B = Nb, Ta) // Chemical Communications, 2022, 58(14), P. 2391–2394. <https://doi.org/10.1039/d1cc06760e>
2. Ji S., Liu H., Sang Y., Liu W., Yu G., and Leng Y. Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures // CrystEngComm, 2014, 16, P. 7598–7604. <https://doi.org/10.1039/C4CE01116C>
3. Popova V.I., Popov V.A., Blinov I.A., Kotlyarov V.A. and Lebedeva S.M. A sequence of formation of «uranpyrochlore» and fluorocalciopyrochlore in alkali pegmatites from the Vishnevye Mountains, South Urals // Mineralogy, 2022, 8(2), P. 15–22.
4. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001, 26, P. 12–19.

COMPOSITION, PROPERTIES, AND EVOLUTION OF SODIUM AND NIOBIUM OXY-FLUORIDES AT HIGH T AND P

Redkin A.F., Nekrasov A.N., Neretina A.N., Drozhzhina N.A.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
redkin@iem.ac.ru; nekrasov@chgn.net.ru; neretina-anna@yandex.ru; nadron@mail.ru*

Abstract. Experimental studies of the interaction of Nb₂O₅ with 1 m NaF solutions at T = 680 – 800 °C, P = 1 – 2 kbar, showed that during the chemical reaction sodium and niobium oxy-fluorides are formed, and the solution itself is significantly acidified. The products of the experiments are represented by crystals ranging in size from 2 to 100 microns, which, according to XRD and RS studies, correspond to pyrochlore-like and perovskite-like phases. The influence of temperature, pressure and interaction kinetics on the shape and structure of crystals is considered.

Keywords: *experiment, pyrochlores, perovskites, XRD analysis, electron microscopy, Raman spectroscopy*

УДК 550.4.02

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛЮДЫ $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$

Спивак А.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Кузюра А.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Горнова Е.С.^{1,2},
Бенделиани А.А.², Бобров А.В.^{1,2}, Вайтиева Ю.А.³, Аксенов С.М.³

¹Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук, г. Черноголовка,

²Геологический факультет Московского государственного университета
им.М.В. Ломоносова, г. Москва,

³Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФРЦ Кольского научного
центра Российской академии наук, Апатиты
spivak@iem.ac.ru

Аннотация. Синтетическая высококремниевая слюда с химической формулой $K_2Mg_{5.019}Al_{0.031}Si_{7.949}O_{20}(OH)_4$ была получена в виде спонтанных кристаллов размером до 1 мм методом гидротермального синтеза при 600-650 °С и 150 МПа в установке высокого газового давления (ИЭМ РАН). По химическому составу синтезированная слюда соответствует Mg-аналогу монтдорита и (ОН)-аналогу янжумингита. Параметры элементарной ячейки синтетической слюды: $a = 5,2599(1) \text{ \AA}$, $b = 9,1056(1) \text{ \AA}$, $c = 10,1917(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,969(1)^\circ$, пространственная группа $C2/m$. Структура характеризуется триоктаэдрическим расположением, где магний распределен по октаэдрическим позициям M1 и M2. Тетраэдрические слои преимущественно заняты кремнием, а алюминий выступает лишь в качестве незначительной примеси, что позволяет отнести синтезированную фазу к высококремниевым слюдам.

Ключевые слова: слюда, высококремниевая слюда, синтез, кристаллическая структура

ВВЕДЕНИЕ

Слюды — это большая группа слоистых силикатов с общей формулой $A_2M_{4-6}T_8O_{20}X_4$, где A — K, Na или Ca, реже Ba, Rb или Cs; M — Al, Mg или Fe, реже Mn, Cr, Ti, Li и т. д.; T — в основном Si или Al, но также может включать Fe^{3+} или Ti; X — OH, F (Rieder et al., 1999; Feininger, 2003). Слоистый силикат с составом $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ был впервые синтезирован Зайфертом Ф. и Шрайером В. в 1965 году (Seifert and Schreyer, 1965). Кроме того, из расплава был синтезирован F-аналог этой фазы — $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ при охлаждении от 1400 °С до 1100 °С (Toraya et al., 1976). Позднее в природе были обнаружены минералы, соответствующие этим синтетическим аналогам. Один из них был назван «монтдорит» в честь стратовулкана Мон-Дор (Франция), в породах которого он был обнаружен (Robert and Maury, 1979). Ещё один представитель группы слюд — янжумингит с идеальной формулой $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$. Благодаря триоктаэдрической структуре, преобладанию фтора и межслоевому присутствию калия янжумингит является Mg-аналогом монтдорита.

Объектом данного исследования была синтетическая триоктаэдрическая слюда, Mg-аналог монтдорита или (ОН)-аналог янжумингита. Цель исследования — синтез кристаллов синтетической триоктаэдрической слюды с характеристиками, необходимыми для структурных исследований и уточнение её структуры с помощью метода рентгеновской дифракции монокристаллов.

МЕТОДИКА

Синтез проводился в условиях гидротермического градиента при температуре 600/650 °С и давлении 150 МПа в ячейках высокого газового давления с внутренним нагревом в ИЭМ РАН. Преимущества использования установки заключаются в большом внутреннем объеме газовой камеры и широкой зоне регулирования как градиентной, так и градиент-свободной зон. Температура определялась с точностью ± 5 °С по калибровочной кривой с использованием термопар Pt30Rh/Pt6Rh с толщиной электрода 0,3 мм, спай которых помещался в две точки градиентной зоны с более высокой температурой 650 °С и более низкой 600 °С. Давление в системе создавалось газообразным аргоном. Использовалась золотая ампула объемом 2 мл. Стартовая смесь (0,5 г) включала оксиды: MgO (99,96 %), Al₂O₃ (99,96 %) и SiO₂ (99,96 %) в стехиометрическом соотношении, близком к флогопиту (KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂), при этом оксиды магния и алюминия были в виде порошков, а диоксид кремния – в виде стержня из кристалла кварца. Ампула заполнялась 5 % раствором KOH на основе деионизированной воды в количестве, соответствующем коэффициенту заполнения (Wagner and Pruss, 2002), рассчитанному для давления 150 МПа. Соотношение раствора и твердой фазы составляло 1:2. Продолжительность экспериментов – 14 суток. Морфология полученных кристаллов изучалась методами оптической (MBS-9, ADF STD16 и Nikon Eclipse LV100pol) и сканирующей электронной (Tescan Vega II XMU) микроскопии.

Химический состав экспериментальных образцов определяли методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (EDS), оснащенный полупроводниковым детектором Si(Li) INCA x-sight и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 (WDS) (Oxford Instruments) в ИЭМ РАН. Полированные образцы предварительно покрывали углеродной пленкой толщиной около 15 мкм. Измерения на микрозондовом анализаторе проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе сфокусированного пучка около 10 нА и времени счета 70 с. Использовались следующие стандарты: Si – SiO₂, Mg – MgO, Al – Al₂O₃, Fe – железо металлическое и K – ортоклаз.

Для уточнения структуры данные собирали при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (в режиме ω -сканирования) с источником излучения MoK α ($\lambda = 0,71073$ Å) с графитовым монохроматором и детектором Hybrid Pixel Array. Были определены и уточнены параметры элементарной ячейки с применением полуэмпирической поправки на поглощение на основе интенсивностей эквивалентных отражений, а также корректировки данных на эффекты Лоренца, поляризации и фона с помощью программного обеспечения CrysAlis (Anon, 2021). Уточнение структур проводили с использованием пакета программ Jana2006 (Petricek et al., 2014).

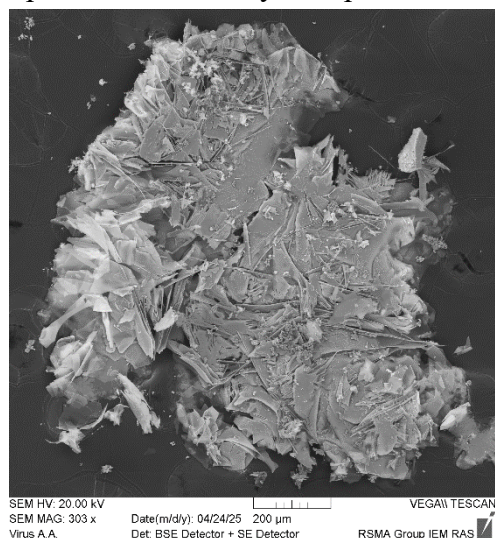


Рис. 1. СЭМ-изображение кристаллов синтетической слюды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы бесцветные прозрачные кристаллы слюды размером до 1 мм (Рис. 1). Образование этих кристаллов в основном происходило в контактной зоне с кварцевым стержнем, который служил источником кремния, необходимого для слюды. Морфология и химический состав кристаллов слюды не зависели от их расположения в верхней или нижней зоне роста. Полученные кристаллы слюды характеризуются однородным составом. По вариациям содержания Al и Si в слюде, состав синтезированной слюды соответствует составу конечных членов ряда монддорит/янчжумингит: 58.69 SiO₂, 0.37 Al₂O₃, 24.94 MgO, 11.16 вес.% K₂O.

Кристаллическая структура была определена в моноклинной сингонии (*C2/m*) с параметрами решетки: $a = 5,2599(1) \text{ \AA}$, $b = 9,1056(1) \text{ \AA}$, $c = 10,1917(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,969(1)^\circ$. Кристаллохимическая формула, полученная на основе структурных данных ($Z=2$): ${}^A\text{K}[\text{M}^1(\text{Mg}_{0.818}\square_{0.182})\text{M}^2(\text{Mg}_{0.846}\square_{0.154})_2\text{X}(\text{OH}_{0.986}\square_{0.014})_2][\text{T}^{1,2}(\text{Si}_{0.994}\text{Al}_{0.004}\square_{0.002})_2\text{O}_5]_2$, где $\square$ - вакансия, а квадратные скобки указывают состав О- и Т-слоев.

В слюдах с пространственной группой *C2/m* позиция M1 соответствует позиции Wyckoff с мультипликативностью 2 и симметрией позиции 2/m (Sokolova et al., 2018). Кристаллическая структура синтетической слюды K₂Mg₅(Si₄O₁₀)₂(OH)₄ аналогична структуре других 1М поли типов триоктаэдрических слюд и основана на трехслойных TOT-модулях (рис. 2) (Backhaus and Durovic, 1984; Ferraris and Ivaldi, 2002; Nespolo and Durovic, 2002; Chukanov et al., 2019). Эти модули включают центральный О-слой из октаэдров Mφ₆, имеющих общие вершины (где φ обозначает анионный лиганд, представленный O²⁻, OH⁻) и два тетраэдрических Т-слоя.

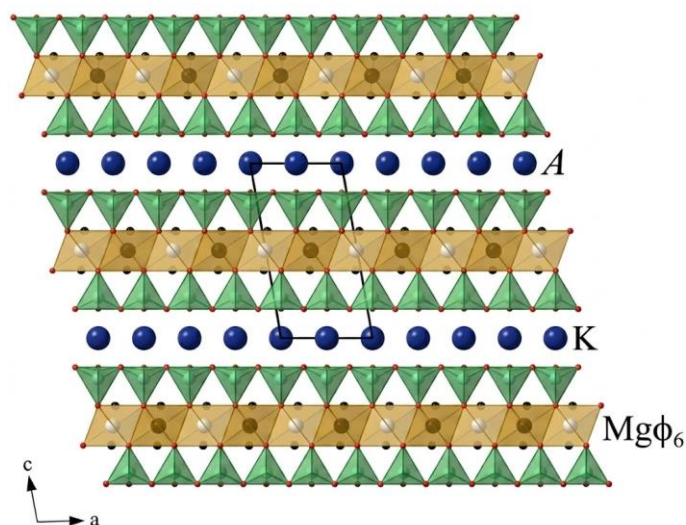


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры синтетической слюды с общей формулой K₂Mg₅(Si₄O₁₀)₂(OH)₄, спроецированной на плоскость *ac*.

О-слой в структуре новой синтетической слюды образован двумя типами октаэдров Mφ₆ со схожим химическим составом. Октаэдр M1φ₆ ($\langle M-\phi \rangle = 2,062\text{--}2,093 \text{ \AA}$) занят магнием (0,818 арфу) и содержит вакансию (0,182 арфу). Октаэдр M2φ₆ ($\langle M-\phi \rangle = 2,068\text{--}2,089 \text{ \AA}$) также занят магнием (0,846 арфу) и имеет вакансию (0,154 арфу). Сходные расстояния $\langle M-\phi \rangle$ и доли вакансий указывают на отсутствие дальнего порядка между двумя октаэдрическими позициями.

Тетраэдрические Т-слои образованы тетраэдрами TO₄ ($\langle T-O \rangle = 1,596\text{--}1,638 \text{ \AA}$), занятыми кремнием, в то время как алюминий присутствует в виде незначительной

примесной фазы. Тройные модули *TOT* связаны межслоевой *A*-позицией ($\langle A-f \rangle = 3,094 \text{ \AA}$), расположенной в центре большого 12-вершинного полиэдра, преимущественно занятого калием. *X*-позиция занята гидроксильной группой OH^- , связанной с атомом кислорода октаэдра Mf_6 слабой водородной связью (с расстояниями $D \cdots A$ около $3,05 \text{ \AA}$).

Известно, что полиморфизм слюд контролируется их переменным химическим составом, а также специфическим заполнением *O*-слоя. Кроме того, давление и температура оказывают значительное влияние на искажение координационных полиэдров (Ferraris и Ivaldi, 2002; Zanazzi и Pavese, 2002). Таким образом, широкое разнообразие слюд обусловлено как изменениями в химии минералообразующих сред, так и изменениями интенсивных параметров. Совокупная информация о химическом составе и кристаллохимии слюд позволяет рассматривать этот минерал как индикатор геологических режимов и особенностей минералообразующих систем.

ВЫВОДЫ

В данной работе успешно осуществлен гидротермальный синтез крупных (до 1 мм), высококачественных прозрачных кристаллов слюды с использованием сосудов высокого газового давления при температуре $600/650 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 150 МПа в ИЭМ РАН. Экспериментальные условия и применение кварцевого стержня в качестве источника кремния способствовали росту гомогенных кристаллов, химический состав которых соответствовал магниевому конечному члену монтдорита и (ОН)-аналога янчжунингита.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла подтвердил, что синтетическая слюда с уточненной формулой $\text{K}_2\text{Mg}_{5.019}\text{Al}_{0.031}\text{Si}_{17.949}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.2599 (1) \text{ \AA}$, $b = 9.1056 (1) \text{ \AA}$, $c = 10.1917 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.969 (1)^\circ$. Структура характеризуется триоктаэдрическим расположением, где вакансии магния распределены как по октаэдрическим позициям $M1$, так и $M2$. Отсутствие дальнего порядка между этими позициями, подтвержденное схожими длинами связей и долями вакансий, указывает на стабильную, но гибкую решетку. Тетраэдрические слои преимущественно заняты кремнием, а алюминий выступает лишь как незначительная примесь, что подчеркивает высококремниевую природу синтезированной фазы.

Таким образом, сочетание гидротермального синтеза и структурного уточнения позволило охарактеризовать чистую синтетическую слюду. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию стабильности триоктаэдрических слюд и их кристаллохимии, предоставляя надежную модель для исследования роли октаэдрических вакансий и триоктаэдрического замещения в филлосиликатах.

Источники финансирования: Работа выполнена в рамках тем НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0001 и № FMUF-2022-0002, КНЦ РАН № 122011300125-2, а также гранта РНФ № 24-77-00031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Backhaus K.-O., Durovic S. Polytypism of micas. I. MDO polytyper and their derivation // *Clays Clay Miner.* – 1984. – Vol. 32. – P. 453–463. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320603>
2. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A., Rastsvetaeva R. 3 T polytype of an iron - rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer , infrared , Raman spectroscopy, and crystal structure // *Phys. Chem. Miner.* – 2019. – Vol.46. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01049-7>
3. Feininger T. Rock-Forming Minerals. 3A. Sheet Silicates: Micas. – 2nd edition. – The Geological Society. – London. – 2003. <https://doi.org/doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.837-a>

4. Ferraris G., Ivaldi G., Structural Features of Micas // *Rev. Mineral. Geochemistry*. – 2002. – Vol. 46. – P. 117–153. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.03>
5. Nespolo M., Durovic S. Crystallographic basis of Polytypism and Twinning in Micas // *Rev. Mineral. Geochemistry*. – 2002. – Vol. 46. – P. 155–279. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.04>
6. Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist.* – 2014. – Vol. 229. – P. 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
7. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Gottardi G., Koval' P.V., Muller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of the micas // *Mineral. Mag.* – 1999. – Vol. 63. – P. 267–279. <https://doi.org/10.1180/002646199548385>
8. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software system, version 1.171.41.97a, 2021.
9. Robert J.L., Maury R.C. Natural Occurrence of a (Fe, Mn, Mg) Tetrasilicic Potassium Mica // *Contrib. to Mineral. Petrol.* – 1979. – Vol. 68. – P. 117–123.
10. Seifert F., Schreyer W. SYNTHESIS OF A NEW MICA, $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{D}(\text{OH})_2$ // *Am. Mineral.* – 1965. – Vol. 50. – P. 1114–1118.
11. Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Pautov L.A., Karpenko V.Y.. The crystal structure of orlovite, $\text{KLi}_2\text{Ti}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OF})$: the first example of the short-range order of Ti in true trioctahedral micas // *Eur. J. Mineral.* – 2018. – Vol. 30. – P. 399–402. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2724>
12. Toraya H., Iwai S., Marumo F., Daimon M., Kondo R. The crystal structure of tetrasilicic potassium fluor mica, $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ // *Zeitschrift für Krist.* – 1976. – Vol. 144. – P. 42–52.
13. Wagner W., Pruss A. Revised Release on the {IAPWS} Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2002. – Vol. 31. – P. 387–535.
14. Zanzazzi P.F., Pavese A. Behavior of Micas at High-Pressure and High-Temperature // *Rev. Mineral. Geochemistry*. – 2002. – Vol. 46. – P. 99–116. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.02>

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF MICA $\text{K}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$

Spivak A.V.¹, Setkova T.V.¹, Kuzyura A.V.¹, Zakharchenko E.S.¹, Bendeliani A.A.²,
Gornova E.S.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2}, Vaitieva Y.A.³, Aksenov S.M.³

*1D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka,*

2Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow,

*3Laboratory of Arctic Mineralogy and Materials Sciences, FRC Kola Science Centre
of Russian Academy of Sciences, Apatity
spivak@iem.ac.ru*

Abstract. Synthetic high-silica mica with the chemical formula $\text{K}_2\text{Mg}_{5.019}\text{Al}_{0.031}\text{Si}_{7.949}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ was obtained as spontaneous crystals up to 1 mm in size by hydrothermal synthesis at 600–650 °C and 150 MPa in a high gas pressure vessel (IEM RAS). By the chemical composition the synthesized mica corresponds to Mg-analogue of montdorite and (OH)-analogue of yangzhumingite. Unit cell parameters: $a = 5.2599(1) \text{ \AA}$, $b = 9.1056(1) \text{ \AA}$, $c = 10.1917(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.969(1)^\circ$, space group $C2/m$. The structure is characterized by a trioctahedral arrangement, with magnesium distributed across the octahedral M1 and M2 positions. The tetrahedral layers are predominantly occupied by silicon, with aluminum appearing only as a minor impurity, allowing the synthesized phase to be classified as a high-silica micas.

Keywords: mica, tetrasilicic mica, synthesis, single crystal XRD

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 549.2

**САМОРОДНЫЙ АЛЮМИНИЙ И МАГНИЙ: ПРИРОДНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ
ИЛИ ИСКУССТВЕННОЕ?****Воронин М.В., Осадчий Е.Г.**

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка
voronin@iem.ac.ru*

Аннотация. Представлены рассуждения о происхождении самородного алюминия и образца «самородного магния», хранящегося в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН.

Ключевые слова: самородные элементы, алюминий, магний, гидрид

Самородный алюминий в различной геологической обстановке описан во многих работах (Олейников и др., 1978; Новгородова, 1979; Купенко, Осадчий, 1981; и мн. др.). Его природное образование доказывалось возможностью существования локальных ультравосстановительных условий. Альтернативная гипотеза основана на процессе высокотемпературной диссоциации газообразного $AlCl_3$, термодинамическое образование которого в природном процессе приведено в (Osadchii et al., 1986). Однако его нахождение на Никитовском ртутном месторождении в отсутствии явной связи с высокотемпературным магматическим процессом объяснить невозможно. В пользу его искусственного происхождения говорит использование в процессе добычи патронированного пламегасящего ВВ, в состав которого входит $NaCl$ и алюминиевая пудра.

Самородный магний (Новгородова, 1996) наиболее редкий самородный металл, имеющий более высокое сродство к кислороду, чем Al . Авторы предполагают его нахождение в форме гидрида (MgH_2). Первая находка природного гидрида (VH_2) – минерала кишонита (Bindi et al. 2020) подтверждает обоснованность этого предположения. Альтернатива состоит в том, что MgH_2 широко применяется в ракетном топливе и устойчив при температуре ниже 500 К. Гидрид магния слабо взаимодействует с водой, имеет сильную ионную связь $Mg-H$ и высокую энтальпию образования, порядка $-75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Автором работы (Новгородова, 1996) отмечалось, что свежий излом образца магния, хранящийся в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН, имеет металлический блеск. Прессованный порошок (5-10 мкм) реактива гидрида магния под нагрузкой 2.5 тонны в пресс-форме диаметром 6 мм представляет собой плотный диск похожий на полированный образец серебра с весьма характерным металлическим блеском. На диаграмме (Рис. 1) показаны фазовые реакции с участием гидридов, оксидов и гидроксидов магния при 298 и 500 К в координатах $\lg p_{H_2}$ - $\lg p_{O_2}$ и поля их устойчивости. Надо признать, что в настоящее время нет термодинамически обоснованных моделей образования и устойчивости самородного магния и гидрида магния.

Самыми первыми твердыми и самыми высокотемпературными образованиями ранней Солнечной системы в настоящее время считаются кальций-алюминиевые (CAIs), так называемые белые включения (Mason, Taylor, 1982). Главными породообразующими элементами в ранней солнечной небуле являются кремний, алюминий, кальций и магний, а газообразными, безусловно, водород и кислород (Barrett et al., 2025). Равновесия металл – оксид показаны на Рис. 2. Образование простых оксидов при снижении температуры или повышении летучести кислорода происходит в последовательности CaO , MgO , Al_2O_3 ,

SiO₂, но CAIs содержат магния и кремния меньше, чем обыкновенные хондриты. А энстатитовые хондриты сложены, в основном кремнеземом и оксидом магния.

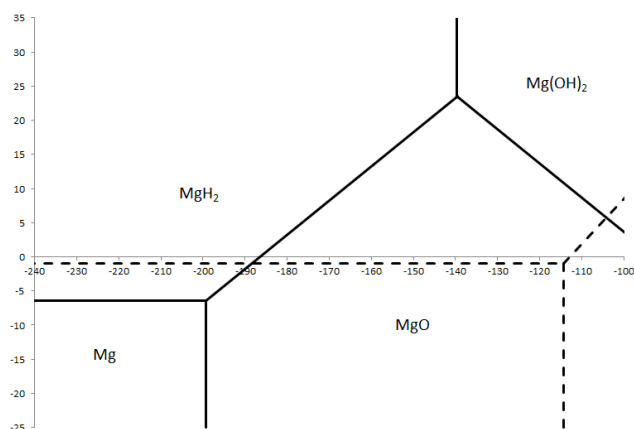


Рис. 1. Фазовые реакции в системе Mg-H-O при 298 К (сплошная линия) и 500 К (пунктирная линия).

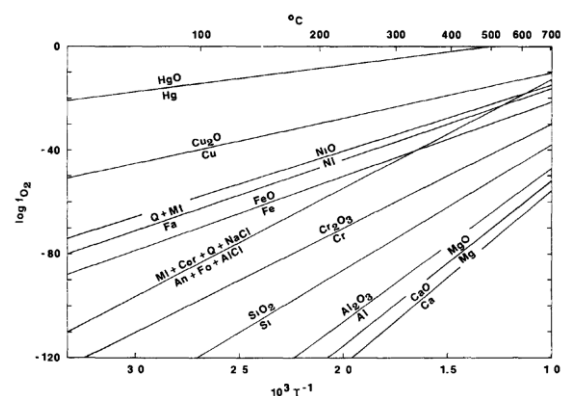


Рис. 2. Равновесия для главных породообразующих элементов как функция $\lg pO_2$ от обратной температуры (Osadchii et al., 1986).

Если подобные рассуждения провести в отношении гидридов породообразующих элементов, для водорода, то можно обнаружить интересную закономерность. Наиболее стабильным в твердом состоянии является гидрид магния, а гидрид кремния (силан) SiH₄ газообразное вещество, которое реагирует с кислородом с образованием кремнезема и воды (водяного пара). Реакция горения силана при стандартных условиях весьма экзотермична ($\Delta_r H^\circ = -1517$ кДж/моль). Высокой теплота горения будет и при низком общем давлении в первичном газопылевом облаке в процессе образования планетезималей.

Работа выполнена в рамках госзадания ИЭМ РАН (FMUF-2022-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купенко В.И., Осадчий Е.Г. Самородный алюминий в рудах Никитовского ртутного месторождения // В: Самородное минералообразование в магматическом процессе. Якутск, 1981, С. 87-90.
2. Новгородова М.И. Находка самородного алюминия в кварцевых жилах // Доклады АН СССР, 1979, Т. 248, № 4, С. 965-968.
3. Новгородова М.И. Самородный магний и проблема его генезиса // Геохимия, 1996, № 1, С. 41-50.
4. Олейников Б.В., Округин А.В., Лескова Н.В. Петрологическое значение находок самородного алюминия в базитах // Доклады АН СССР, 1978, Т. 243, № 1, С. 191-194.
5. Barrett T.J., Bryson J.F., Geraki K. The source of hydrogen in earth's building blocks // Icarus, 2025, 436, 116588.
6. Bindi L., Cámara F., Gain S.E., Griffin W.L., Huang J.X., Saunders M., Toledo V. (2020). Kishonite, VH₂, and oreillyite, Cr₂N, two new minerals from the corundum xenocrysts of Mt Carmel, northern Israel // Minerals, 10(12), 1118.
7. Mason B., Taylor S.R. Inclusions in the Allende Meteorite // Smithsonian Contributions to the Earth Sciences, 1982, 25, 1-30.
8. Osadchii E., Alekhin Y., Kупенко V. (1986). On the model for process of forming native aluminium // Chemie der Erde, 45, 231-237.

NATIVE ALUMINUM AND MAGNESIUM: NATURAL OR ARTIFICIAL?

Voronin M.V., Osadchii E.G.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
voronin@iem.ac.ru

Abstract. The article presents discussions on the origin of native aluminum and a sample of "native magnesium" stored in the A.E. Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences RAS.

Keywords: native elements, aluminum, magnesium, hydrides

УДК 544.33:546.284

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАНКИНИТА

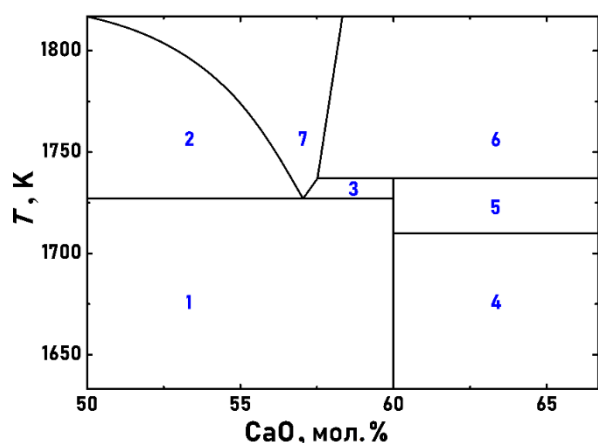
Шорников С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. На основании данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена об испарении силикатов кальция (волластонита CaSiO_3 и ларнита Ca_2SiO_4), рассчитаны величины энтальпии и энтропии смешения в ранкините $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в интервале температур 1600–1737 К, равные соответственно -42.63 ± 0.63 кДж/моль и 2.39 ± 0.35 Дж/(моль $\times$ К). Полученные значения близки к таковым, определенным методом калориметрии растворения в расплавах солей и рассчитанным по термохимическим данным.

Ключевые слова: термодинамические свойства, ранкинит

Трехкальциевый дисиликат $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – ранкинит, обнаружен в природе и описан Тилли (Tilley, 1942). Назван в честь физико-химика Джорджа Э. Рэнкина, впервые обнаружившего это соединение при исследовании диаграмм состояния систем CaO-SiO_2 и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Rankin, Wright 1915). Используется в промышленности как промежуточный продукт в производстве портландцементного клинкера, а также как компонент доменных шлаков. Низкотемпературная модификация – $\beta\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (килхоанит) переходит в ранкинит при температуре 1297 К (Flint et al., 1938). При температуре 1737 К ранкинит $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ разлагается на $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и жидкость. Диаграмма



состояния системы CaO-SiO_2 в области ранкинита приведена на рис. 1 (DeNoirfontaine et al., 2012).

Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO-SiO_2 в области ранкинита (DeNoirfontaine et al., 2012): $\alpha\text{-CaSiO}_3 + \alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (1), $\alpha\text{-CaSiO}_3 + \text{жидкость}$ (2), $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{жидкость}$ (3), $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (4), $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (5), $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{жидкость}$ (6), жидкость (7).

Энтальпия образования ранкинита определялась методом калориметрии растворения (*KP*) в кислоте и смесях кислот (Weeks, 1956; Brunauer et al., 1956), а также в расплавах солей (Ayed et al., 1994; Moundounga, 2022). Энтропия образования определена Кинг (King, 1957) методом адиабатической калориметрии (*AK*). Результаты определения высокотемпературных термодинамических свойств (выше 1000 К) методом электродвижущих сил (э. д. с.) и масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (*МСЭК*) противоречивы (Табл. 1). Значения энергии смешения в ранкините, рассчитанные из термохимических данных (*ТХР*) в работах (Barin, 1995; Bale et al., 2016) различаются приблизительно на 4 кДж/моль (Рис. 2).

Таблица 1. Энтальпия и энтропия смешения ранкинита.

Метод исследования	<i>T</i> , К	ΔH^m , кДж/моль	ΔS^m , Дж/(моль×К)	Ссылка, год
HF <i>KP</i>	298	−45.83±0.42	–	Weeks, 1956
HCl / HNO ₃ <i>KP</i>	298	−49.01±0.62	–	Brunauer et al., 1956
<i>AK</i>	298	–	2.65±0.25	King, 1957
Э. д. с.	970–1370	−35.10±1.43	13.43±1.09	Rog & Kozłowska-Rog, 1983
Э. д. с.	1960	−52.00±2.50	–	Судавцова и др., 1988
<i>МСЭК</i>	1450–1723	−54.30±0.53	−3.72±0.33	Zaitsev et al., 1992
Pb ₂ B ₂ O ₅ <i>KP</i>	1173	−41.20±0.40	–	Ayed et al., 1994
<i>ТХР</i>	1500–1737	−45.96±0.17	2.89±0.11	Barin, 1995
<i>ТХР</i>	1500–1800	−43.29±0.14	1.89±0.09	Bale et al., 2016
CMAS <i>KP</i>	1723	−40.04±5.14	–	Moundounga, 2022
<i>МСЭК</i>	1600–1737	−42.63±0.63	2.39±0.35	Настоящая работа

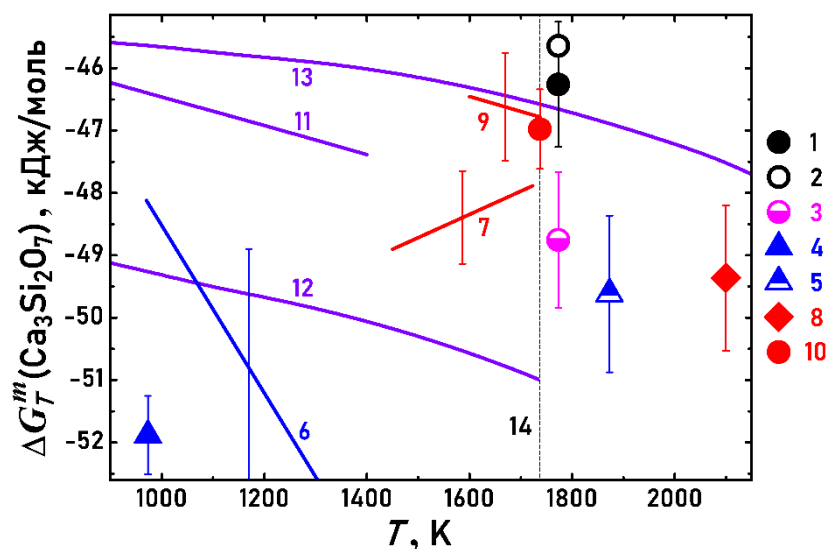


Рис. 2. Энергия смешения в ранкините $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, определенная: при изучении равновесий в шлаках (Carter, Macfarlane, 1957) (1), (Tanahashi et al., 1999) (2); при исследованиях сульфидной емкости в шлаках (Sharma, Richardson, 1962) (3); методом э. д. с. (Benz, Wagner, 1961) (4), (Sanbongi, Omori, 1961) (5), (Rog, Kozłowska-Rog, 1983) (6); масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Zaitsev et al., 1992) (7), (Shornikov, Archakov, 2000) (8) и в настоящей работе (9, 10), по соотношениям (1) и (2), соответственно); а также рассчитанная по термохимическим данным (Weeks, 1956) (11), (Barin, 1995) (12), (Bale et al., 2016) (13); вертикальной пунктирной линией (14) обозначена точка разложения ранкинита.

Исходя из диаграммы фазовых равновесий в системе CaO–SiO₂ (Рис. 1) и на основании полученных термодинамических данных об активностях оксидов кальция и кремния в волластоните в области температур 1751–1818 К (Рис. 3А) (Shornikov, 2024) можно оценить значение энергии смешения в ранкините α-Ca₃Si₂O₇ (3CaO · 2SiO₂) до температуры его разложения (DeNoirfontaine et al., 2012) по следующему соотношению:

$$\Delta G_T^m = RT(3 \ln a_{\text{CaO}}^{\text{wo}} + 2 \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{wo}}) / 5 \quad (1)$$

где индексом «wo» обозначена принадлежность активностей оксидов к фазе волластонита.

С другой стороны, подобным же образом можно рассчитать энергию смешения в ранкините при температуре, близкой к температуре его разложения, используя данные работы (Shornikov, 2026) для активностей оксидов кальция и кремния в ортосиликате кальция в области температур 1762–2269 К (Рис. 3В):

$$\Delta G_T^m = RT(3 \ln a_{\text{CaO}}^{\text{ortho}} + 2 \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{ortho}}) / 5, \quad (2)$$

где индексом «ortho» обозначена принадлежность активностей оксидов к фазе ортосиликата кальция.

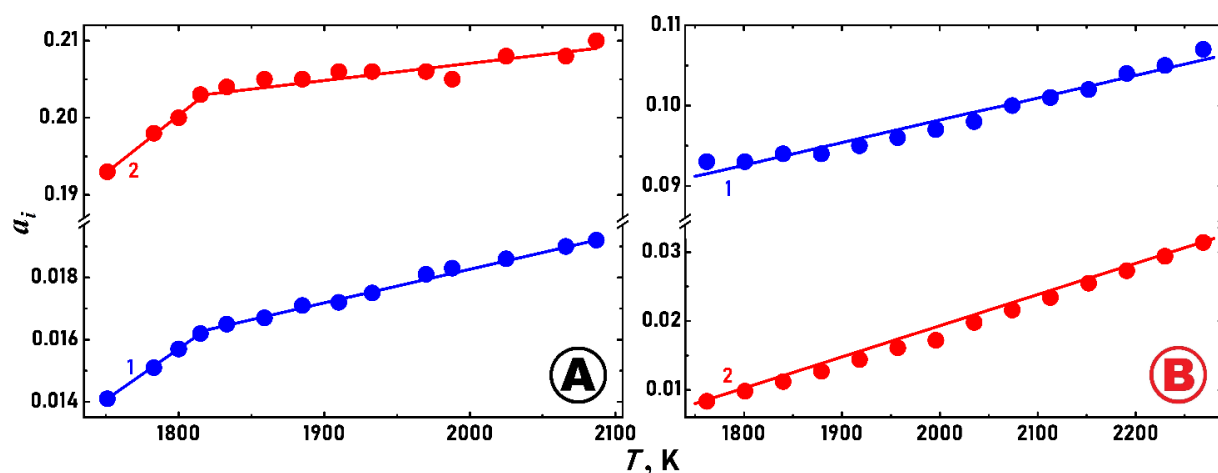


Рис. 3. Активности CaO (1) и SiO₂ (2) в волластоните (А) и ортосиликате кальция (В), полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Shornikov, 2024, 2026).

Как следует из рис. 2, полученные оценки энергии смешения в ранкините по соотношениям (1) и (2) удовлетворительно соответствуют друг другу, а также в пределах 2 кДж/моль близки к экспериментальным данным, полученным при изучении искусственных гетерогенных равновесий в шлаках с участием ранкинита (Carter, Macfarlane, 1957; Sharma, Richardson, 1962; Tanahashi et al., 1999) и масс-спектрометрическим эффузионным методом (Zaitsev et al., 1992; Shornikov, Archakov, 2000), а также результатам термохимических расчетов, выполненных в работе (Weeks, 1956; Bale et al., 2016).

Оценки величин энтальпии и энтропии смешения в ранкините в интервале температур 1600–1737 К равны -42.63 ± 0.63 кДж/моль и 2.39 ± 0.35 Дж/(моль×К), соответственно. Полученные значения близки к таковым, определенным методом калориметрии растворения в солях (Ayed et al., 1994; Moundounga, 2022) и рассчитанным по термохимическим данным (Barin, 1995; Bale et al., 2016).

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Судацова В.С., Кирьяков В.М., Подгаецкий В.В. Термодинамические свойства расплавов системы CaO-SiO_2 // Автоматическая сварка. 1988. № 7. С. 35–37.
2. Ayed F., Sorrentino F., Castanet R. Determination par calorimetrie de dissolution des enthalpies de formation de quelques silicates, aluminates et aluminos-silicates de calcium // J. Thermal Anal. 1994. V. 41. № 4. P. 755–766.
3. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M.-A. FactSage thermochemical software and databases – recent developments 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. № 1. P. 35–53.
4. Barin I. Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
5. Benz R., Wagner C. Thermodynamics of the solid system CaO-SiO_2 from electromotive force data // J. Phys. Chem. 1961. 65. № 8. P. 1308–1311.
6. Brunauer S., Kantro D.L., Weise C.H. The heat of decomposition of tricalcium silicate into β -dicalcium silicate and calcium oxide // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 6. P. 771–774.
7. Carter P.J., Macfarlane T.G. The thermodynamic properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and CaO-SiO_2 // J. Iron Steel Inst. 1957. V. 185. № 1. P. 54–66.
8. DeNoirfontaine M.N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V. CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 3. P. 1471–1479.
9. Flint E.P., McMurdie H.F., Wells L.S. Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures // J. Res. NBS. 1938. V. 21. № 1. P. 617–638.
10. King E.G. Low temperature heat capacities and entropies at 298.15 K. of some crystalline silicates containing calcium // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 20. P. 5437–5438.
11. Moundounga C.M. Contribution to the high temperature thermodynamics of OPC clinker phases / Univ Grenoble Alpes, 2022. 169 p.
12. Rankin G.A., Wright F.E. The ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Amer. J. Sci. 1915. V. 39. № 229. P. 1–78.
13. Rog G., Kozłowska-Rog A. Determination of the standard Gibbs free energies of formation of the calcium silicates by e. m. f. measurements // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. № 2. P. 107–110.
14. Sanbongi K., Omori Y. Research on the activity of components in the fundamental system in iron blast furnace slag. IV. The activity of lime in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Sci. Rep. Tohoku Univ. A. 1961. V. 13. № 1. P. 238–246.
15. Shornikov S.I., Archakov I.Y. Mass spectrometric study of phase relations and vaporization processes in the CaO-SiO_2 system // Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol. 2000. V. 73C2. P. 51–57.
16. Shornikov S.I. Mass spectrometric investigation of thermodynamic properties of CaSiO_3 wollastonite // TMS Ann. Meet. & Exhibition. Cham, Springer Nature Switzerland, 2024. P. 568–576.
17. Shornikov S.I. High-temperature study of the thermodynamic properties of calcium orthosilicate // Ceram. Int. 2026. V. 52. № 3. P. 3694–3701.
18. Tanahashi M., Mouri N., Fujisawa T., Yamauchi C. Thermodynamics of the Si-Ca-O system at 1773 K // Mater. Trans. 1999. V. 40. № 7. P. 594–599.
19. Tilley C.E. Tricalcium disilicate (rankinite), a new mineral from Scawt Hill // Miner. Mag. 1942. V. 26. № 176. P. 190–196.
20. Weeks W.F. Heats of formation of metamorphic minerals in the system and their petrological significance // J. Geol. 1956. V. 64. № 5. P. 456–472.
21. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Mogutnov B.M. Thermodynamic properties of the intermediate phases of $\{x\text{CaF}_2 + y\text{SiO}_2 + (1-x-y)\text{CaO}\}$ // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. № 7. P. 737–750.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF RANKINITE

Shornikov S.I.

Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry of RAS, Moscow
 sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. Based on the data obtained by the Knudsen effusion mass spectrometric method on the calcium silicates (wollastonite and larnite) evaporation, the mixing enthalpy and mixing entropy of rankinite were calculated in the temperature range 1600–1737 K. They are equal to -42.63 ± 0.63 kJ/mol and 2.39 ± 0.35 J/(mol×K), respectively. The obtained values are close to those determined by the method of solution calorimetry in the melt salts and calculated on thermochemical data.

Key words: thermodynamic properties, rankinite

УДК 544.33:546.284

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$

Шорников С.И.¹, Голяпа Е.С.²

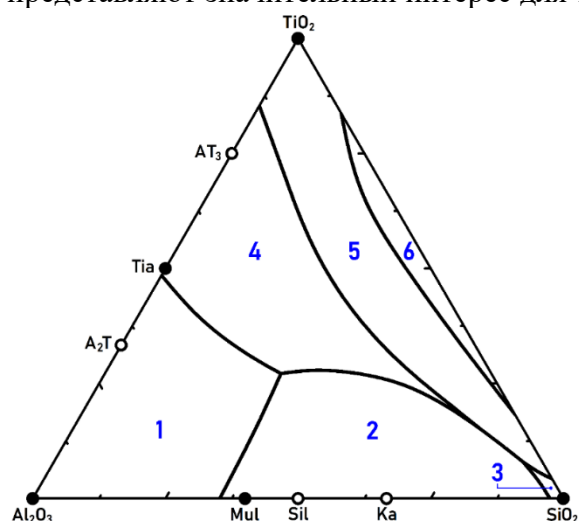
¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²ВОРКМИ, Санкт-Петербург
 sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. Проведены расчеты термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ в области температур 1800–2400 К. Рассчитанные линии изоактивностей оксидов свидетельствуют о поведении расплавов близкому к идеальному, как и в случае расплавов двойных систем. Минимальное значение энергии смешения в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ находится в области тройной эвтектики ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Al}_2\text{TiO}_5$). Полученные данные сопоставлены с имеющейся термодинамической информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$

Физико-химические свойства алюмотитаносиликатной системы и ее расплавов представляют значительный интерес для технологии шамотных и динасовых огнеупоров,



а также для петрологии. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ отсутствуют тройные соединения (Рис. 1). Наиболее легкоплавкая тройная эвтектика (1773 К) образована оксидами кремния и титана и тиалитом (Галахов, 1958; Platovskaia et al., 2020). Муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ и тиалит Al_2TiO_5 обладают небольшими величинами энтальпий смешения, в системе $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ двойные соединения не образуются (Рис. 2А–С).

Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ (Галахов, 1958; Platovskaia et al., 2020; Platovskaia, Fabrichnaya, 2022): Al_2O_3 (1), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (2), SiO_2 (3), Al_2TiO_5 (4), TiO_2 (5), две жидкости (6).

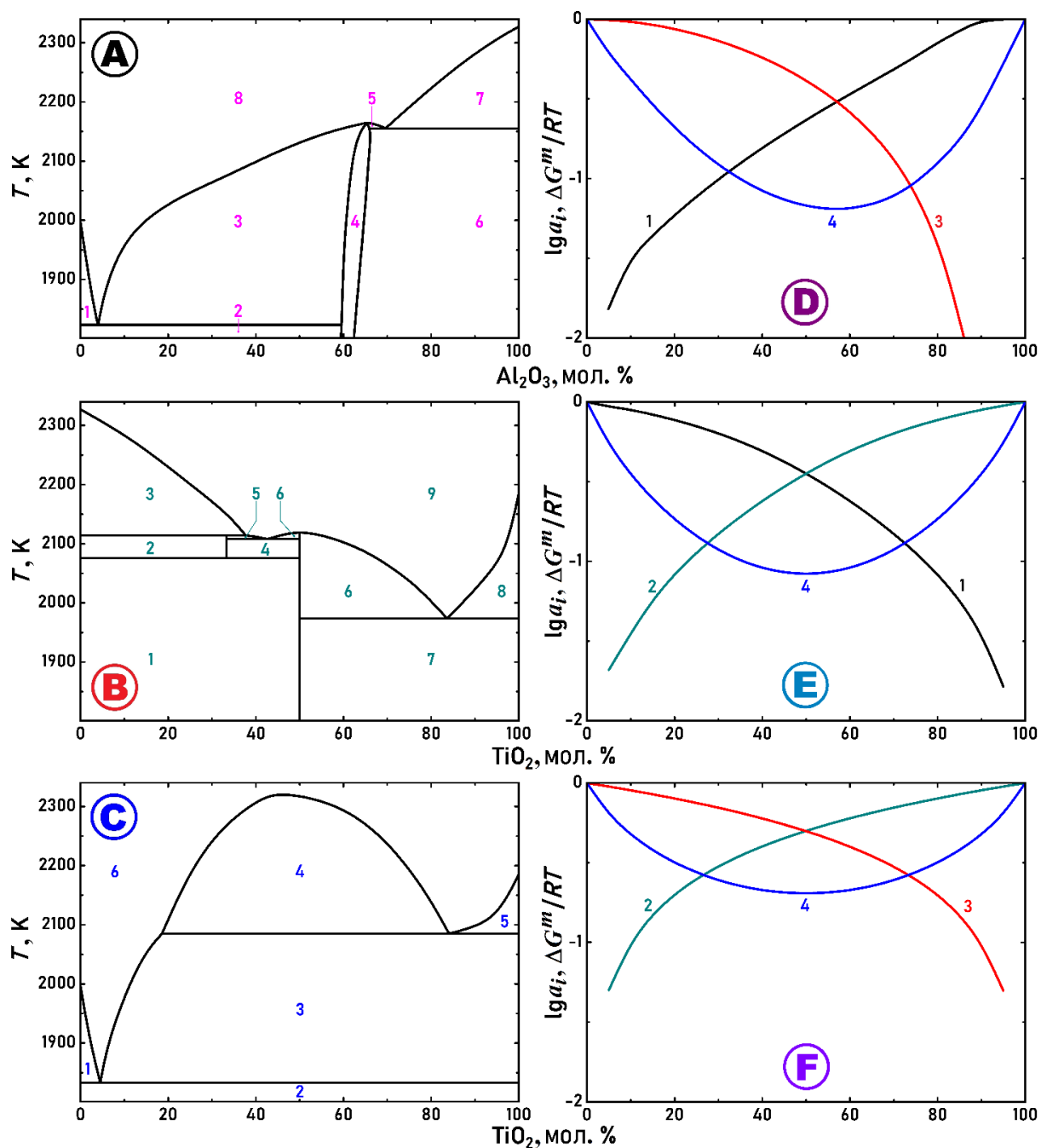


Рис. 2. Диаграммы состояния (A–C) и активности оксидов и энергия смешения (D–F) в двойных системах Al_2O_3 – SiO_2 (A, D), Al_2O_3 – TiO_2 (B, E) и TiO_2 – SiO_2 (C, F) при температуре 2300 К (Shornikov, 2004; Шорников, Шорникова, 2018; Шорников, 2020). Обозначения: (A) SiO_2 + жидкость (1), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + SiO_2 (2), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + жидкость (3), область твердых растворов $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (4), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + Al_2O_3 (5), Al_2O_3 + жидкость (6), жидкость (7); (B) Al_2O_3 + Al_4TiO_8 (1), Al_2O_3 + Al_2TiO_5 (2), Al_2O_3 + жидкость (3), Al_4TiO_8 + Al_2TiO_5 (4), Al_4TiO_8 + жидкость (5), Al_2TiO_5 + жидкость (6), Al_2TiO_5 + TiO_2 (7), TiO_2 + жидкость (8), жидкость (9); (C) SiO_2 + жидкость (1); SiO_2 + TiO_2 (2); TiO_2 + жидкость (3); две жидкости (4); TiO_2 + жидкость (5); жидкость (6); (D–F) активности Al_2O_3 (1), TiO_2 (2), SiO_2 (3) и энергия смешения (4) в расплавах.

Как следует из рис. 2D–F, термодинамические свойства расплавов систем Al_2O_3 – SiO_2 , Al_2O_3 – TiO_2 и TiO_2 – SiO_2 близки к идеальным. В рассматриваемых системах максимальные

отрицательные отклонения от идеальности характерны для расплавов системы Al_2O_3 – SiO_2 , практически идеальное поведение демонстрируют расплавы системы TiO_2 – SiO_2 .

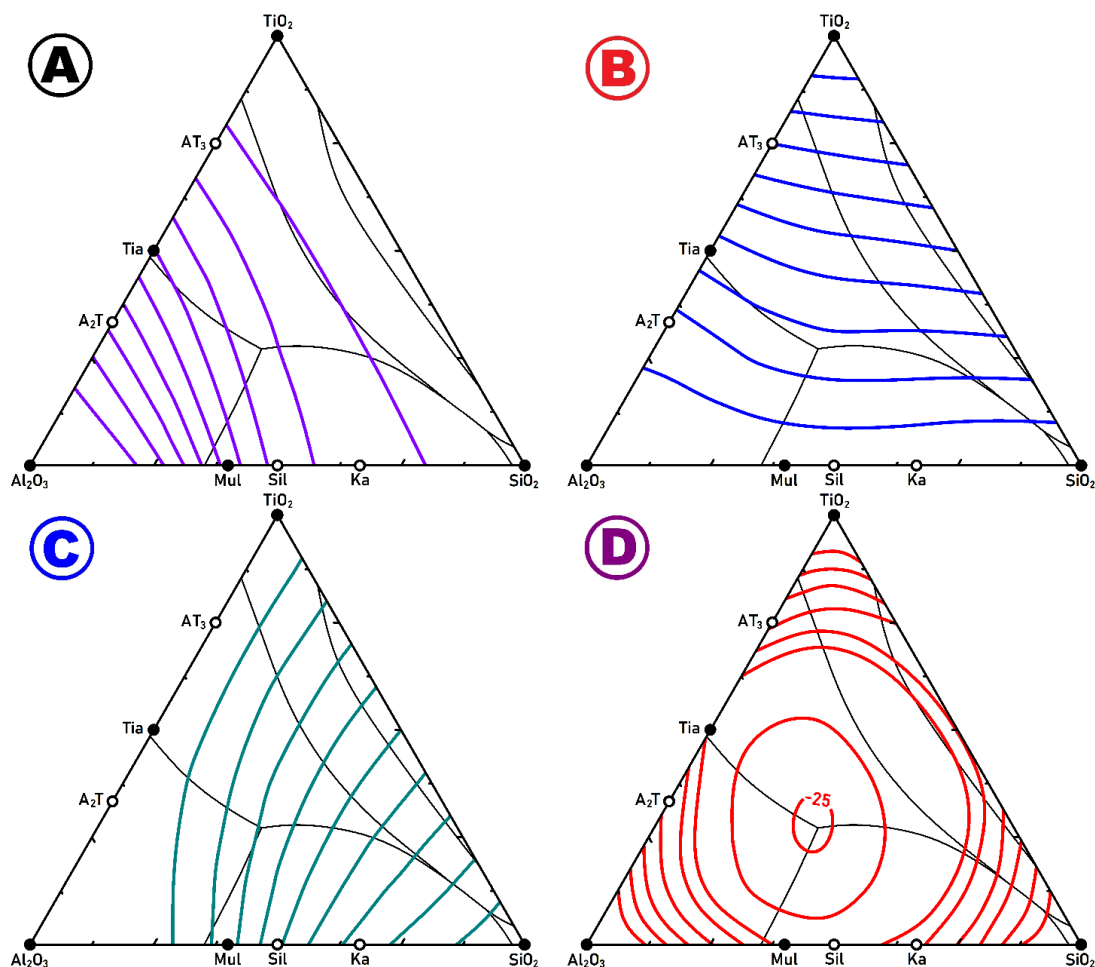


Рис. 3. Рассчитанные в настоящей работе изолинии активностей Al_2O_3 (A), TiO_2 (B), SiO_2 (C) и энергии смешения (D) в расплавах системы Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 при температуре 2273 К (изолинии активностей оксидов построены через 0.1, энергии смешения – через 2.5 кДж/моль).

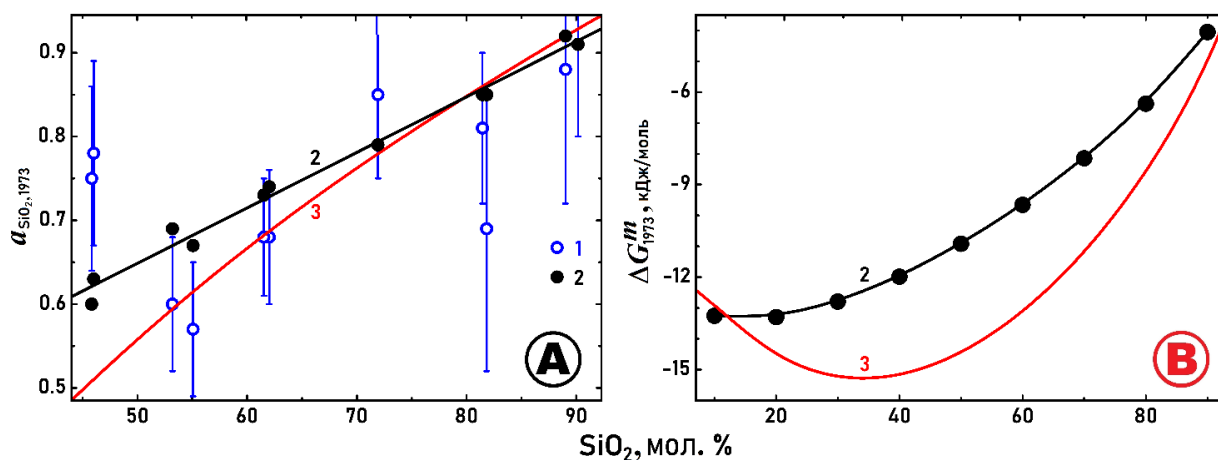


Рис. 4. Активности SiO_2 в расплавах системы Al_4TiO_8 – SiO_2 (A) и энергия смешения в расплавах системы Al_2TiO_5 – SiO_2 (B) при температуре 1973 К, определенные экспериментально (Stolyarova et al., 2022) (1), а также рассчитанные в работе (Stolyarova et al., 2022) (2) и в настоящей работе (3).

В настоящей работе были выполнены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ в области температур 1800–2400 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов и оксидных соединений (Shornikov, 2004; Шорников, Шорникова, 2018; Шорников, 2020). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Рассчитанные изоактивности (Рис. 3А–С) свидетельствуют о поведении расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ близкому к идеальному, как и в случае расплавов двойных систем. Минимальное значение энергии смешения в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ (Рис. 3D) при температуре 2273 К находится в области тройной эвтектики ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Al}_2\text{TiO}_5$) и равно -25 кДж/моль.

Сопоставление выполненных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксида кремния (Рис. 4А) и энергии смешения (Рис. 4В) в расплавах системы $\text{Al}_4\text{TiO}_8\text{--SiO}_2$ с таковыми, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температуре 1983 ± 15 К (Stolyarova et al., 2022), а также с рассчитанными по модели обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (Stolyarova et al., 2022), показывает удовлетворительное совпадение, учитывая значительные погрешности эксперимента.

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны высокотемпературные термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$. Полученные значения активностей оксидов и энергий смешения в расплавах соответствуют имеющейся экспериментальной и теоретической информации.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галахов Ф.Я. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщение 3. Система $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 5. С. 529–534.
2. Шорников С.И., Шорникова М.С. Термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ // XIX междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 349–352.
3. Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов в системе $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ // XXI междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН, 2020. С. 281–284.
4. Ilatovskaia M., Bartel F., Fabrichnaya O. Phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ system // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 18. P. 29402–29412.
5. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Liquid immiscibility and thermodynamic assessment of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ system // *J. Phase Equil.* 2022. V. 43. № 1. P. 15–31.
6. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ melts // *Experiment in Geosciences*. 2004. V. 12. № 1. P. 15–16.
7. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // *Geochem. Int.* 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
8. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shemchuk D.V., Shilov A.L., Lopatin S.I., Almjashhev V.I., Shuvaeva E.B., Kirillova S.A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system and modeling // *Rapid Comm. Mass Spectr.* 2022. V. 36. № 19. P. e9359.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 MELTSShornikov S.I.¹, Golyapa E.S.²¹Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry of RAS, Moscow²WORKME Ltd, Saint-Petersburg

sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. The thermodynamic properties of the Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 melts have been calculated in the temperature range of 1800–2400 K. The calculated lines of oxide isoactivities indicate the melt behavior close to ideal, as in the case of the binary system melts. The mixing energy minimum of the Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 melts is in the triple eutectic region (Al_2O_3 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – Al_2TiO_5). The results obtained are compared with the available thermodynamic information.

Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 system

УДК 544.33:546.284

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
В СИСТЕМЕ MgO – Al_2O_3 – TiO_2 Шорников С.И.¹, Сапега В.Ф.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе проведены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе MgO – Al_2O_3 – TiO_2 в области температур 1700–2400 К. Рассчитанные значения активностей оксидов и энергии смешения в расплавах системы сопоставлены с таковыми других тройных расплавов систем (CaO – MgO – TiO_2 , CaO – Al_2O_3 – TiO_2 , CaO – FeO – TiO_2 , CaO – TiO_2 – SiO_2 , MgO – FeO – TiO_2 , MgO – TiO_2 – SiO_2 , FeO – Al_2O_3 – TiO_2 , FeO – SiO_2 – TiO_2 – SiO_2 и Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2).

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система MgO – Al_2O_3 – TiO_2

Физико-химические свойства соединений и расплавов системы MgO – Al_2O_3 – TiO_2

представляют интерес для создания перспективных керамических материалов химической промышленности, эксплуатируемых в экстремально агрессивных средах. В системе MgO – Al_2O_3 – TiO_2 отсутствуют тройные соединения (Рис. 1), краевые двойные соединения (шпинель, тиалит и карроит) обладают значительной величиной энтальпий смешения (Рис. 2).

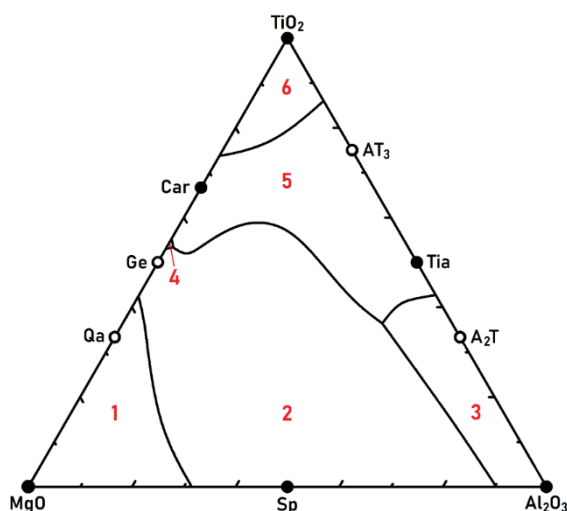


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO – Al_2O_3 – TiO_2 (Ilatovskaia, Fabrichnaya, 2019): MgO (1), MgAl_2O_4 (2), Al_2O_3 (3), MgTiO_3 (4), область псевдобрукитовых твердых растворов (5), TiO_2 (6).

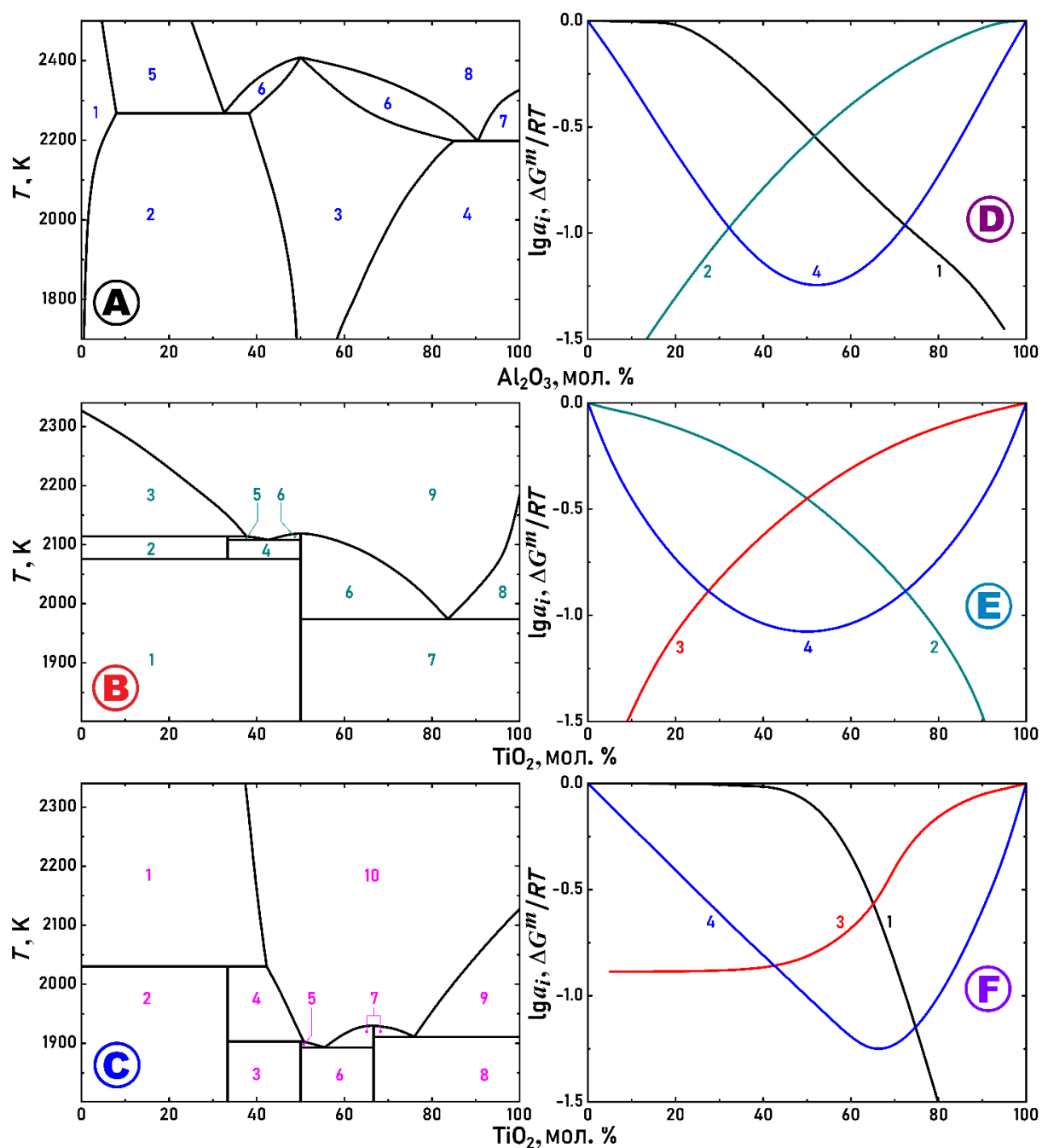


Рис. 2. Диаграммы состояния (А–С) и активности оксидов и энергия смешения (D–F) в двойных системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (А, D), $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (В, Е) и $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ (С, F) при температуре 2273 К (Шорников, Шорникова, 2018; Shornikov, 2018, 2019). Обозначения: (А) MgO (твердый раствор) (1), MgO (твердый раствор) + MgAl_2O_4 (твердый раствор) (2), MgAl_2O_4 (твердый раствор) (3), MgAl_2O_4 (твердый раствор) + Al_2O_3 (4), MgO + жидкость (5), MgAl_2O_4 + жидкость (6), Al_2O_3 + жидкость (7), жидкость (8); (В) Al_2O_3 + Al_4TiO_8 (1), Al_2O_3 + Al_2TiO_5 (2), Al_2O_3 + жидкость (3), Al_4TiO_8 + Al_2TiO_5 (4), Al_4TiO_8 + жидкость (5), Al_2TiO_5 + жидкость (6), Al_2TiO_5 + TiO_2 (7), TiO_2 + жидкость (8), жидкость (9); (С) MgO + жидкость (1), MgO + Mg_2TiO_4 (2), Mg_2TiO_4 + MgTiO_3 (3), Mg_2TiO_4 + жидкость (4), MgTiO_3 + жидкость (5), MgTiO_3 + MgTi_2O_5 (6), MgTi_2O_5 + жидкость (7), MgTi_2O_5 + TiO_2 (8), TiO_2 + жидкость (9), жидкость (10); (D–F) активности MgO (1), Al_2O_3 (2), TiO_2 (3) и энергия смешения (4) в расплавах.

Как следует из рис. 2D–F, расплавы рассматриваемых двойных систем имеют сильные отрицательные отклонения от идеальности, минимумы энергии смешения соответствуют конгруэнтноплавящимся двойным соединениям (Шорников, Шорникова, 2018; Shornikov, 2018, 2019).

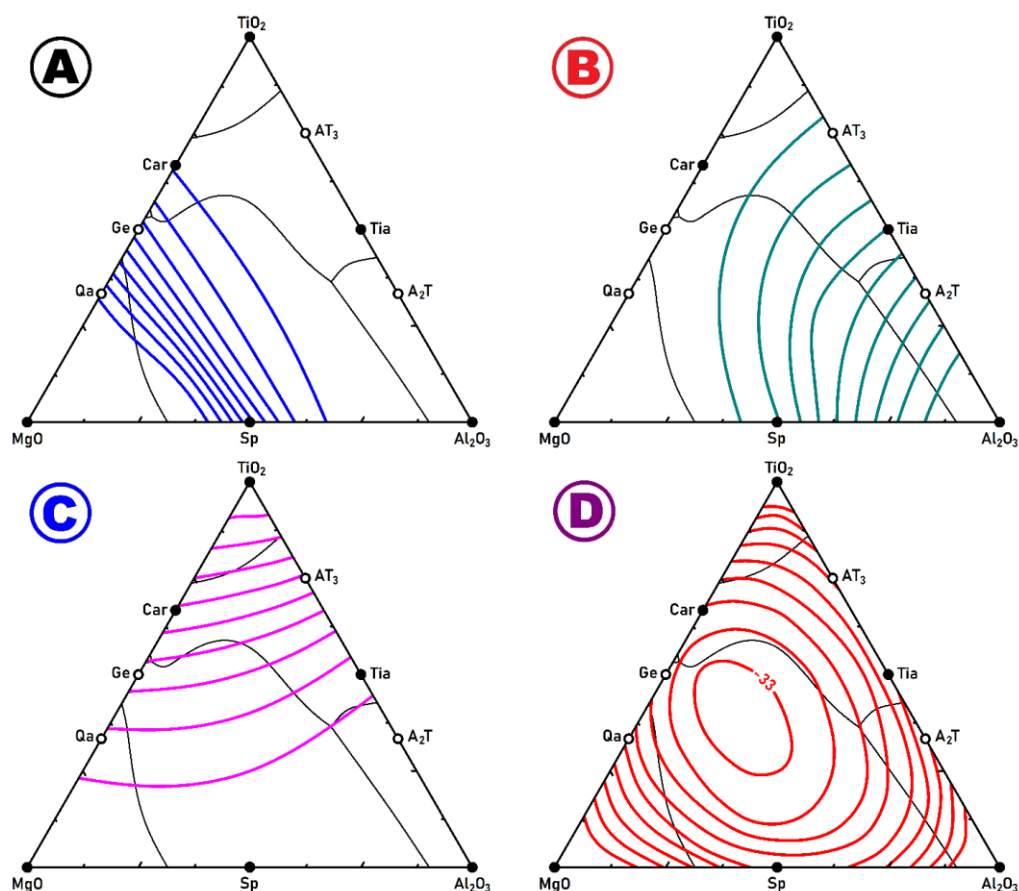


Рис. 3. Рассчитанные в настоящей работе изолинии активностей MgO (A), Al_2O_3 (B), TiO_2 (C) и энергии смешения (D) в расплавах системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ при температуре 2273 К (изолинии активностей оксидов построены через 0.1, энергии смешения – через 3 кДж/моль).

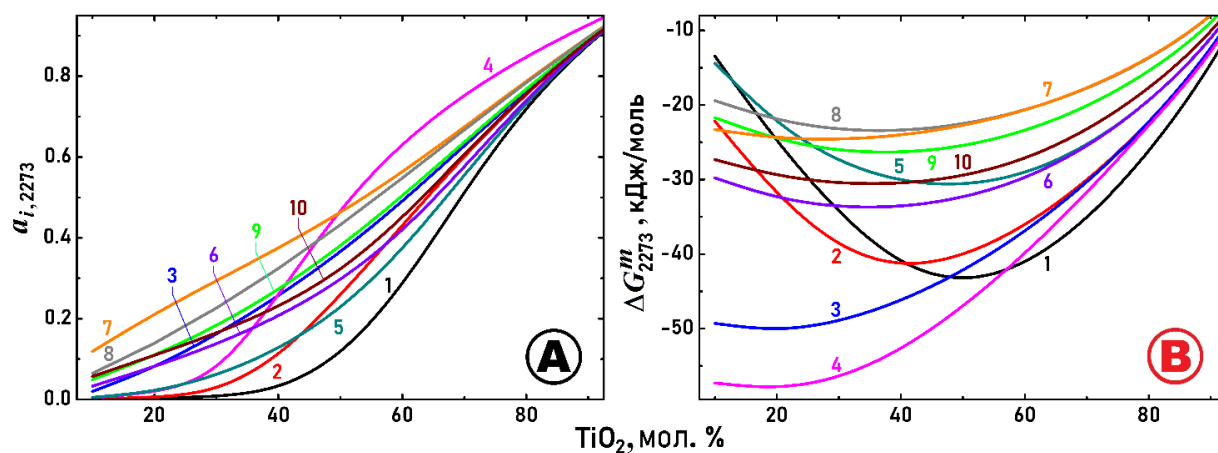


Рис. 4. Активности TiO_2 (A) и энергия смешения (B) в расплавах систем $\text{CaMgO}_2-\text{TiO}_2$ (1), $\text{CaFeO}_2-\text{TiO}_2$ (2), $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ (3), $\text{CaSiO}_3-\text{TiO}_2$ (4), $\text{MgFeO}_2-\text{TiO}_2$ (5), $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ (6), $\text{MgSiO}_3-\text{TiO}_2$ (7), $\text{FeAl}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ (8), $\text{FeSiO}_3-\text{TiO}_2$ (9) и $\text{Al}_2\text{SiO}_5-\text{TiO}_2$ (10) и при температуре 2273 К, рассчитанные в настоящей работе.

В настоящей работе были выполнены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ в области температур 1700–2400 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019a). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования оксидов и оксидных соединений (Шорников, Шорникова, 2018; Shornikov, 2018, 2019). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Как следует из рис. 3А, рассчитанные линии изоактивностей MgO при температуре 2273 К выявляют значительную область чистого MgO , что соответствует диаграмме состояния системы (Рис. 1) и равномерно, но довольно быстро убывают с уменьшением содержания MgO . Рассчитанные линии изоактивностей Al_2O_3 и TiO_2 при температуре 2273 К располагаются равномерно (Рис. 3В, С). Можно заметить, что на понижение активности Al_2O_3 большее влияние оказывает содержание MgO в расплаве, а на понижение активности TiO_2 – содержание Al_2O_3 . Минимальное значение энергии смешения в расплавах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ находится в области между карроитом MgTi_2O_5 и магнезиальной шинелью MgAl_2O_4 и составляет приблизительно –33 кДж/моль (Рис. 3D).

Сопоставление активностей TiO_2 в тройных системах, входящих в оксидную систему $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ при равном соотношении других оксидов ($\text{CaMgO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{CaFeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{CaSiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MgFeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{MgSiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{FeSiO}_3\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{-TiO}_2$) при температуре 2273 К показывает близкое к идеальности поведение TiO_2 в расплавах систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{FeO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Значительные отрицательные отклонения характерны для расплавов систем CaO-MgO-TiO_2 , CaO-FeO-TiO_2 , $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, MgO-FeO-TiO_2 (рис. 4А). Минимальной величине энергии смешения в рассматриваемых расплавах соответствует система $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, по-видимому, обусловлено наличием единственного тройного соединения – титанита CaTiSiO_5 (Рис. 4В).

Таким образом, в настоящей работе проведены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ в области температур 1700–2400 К. Рассчитанные значения активностей оксидов и энергии смешения в расплавах системы сопоставлены с таковыми других тройных расплавов систем (CaO-MgO-TiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, CaO-FeO-TiO_2 , $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, MgO-FeO-TiO_2 , $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{FeO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$).

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорников С.И., Шорникова М.С. Термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // XIX междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 349–352.
2. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ system // J. Alloys & Comp. 2019. V. 790. P. 1137–1148.
3. Shornikov S.I. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of spinel solid solutions // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1447–1456.
4. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the MgO-TiO_2 melts // Experiment in Geosciences. 2019. V. 25. № 1. P. 85–89.
5. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019a. V. 57. № 8. P. 865–872.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MELTS

Shornikov S.I.¹, Sapega V.F.²

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry of RAS, Moscow*

²*Institute of Precambrian Geology & Geochronology of RAS, Saint-Petersburg
sergey.shornikov@gmail.com*

Abstract. The thermodynamic properties of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ melts are calculated in the temperature range of 1700–2400 K. The calculated oxide activities and the mixing energy in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ melts are compared with those of the CaO-MgO-TiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, CaO-FeO-TiO_2 , $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, MgO-FeO-TiO_2 , $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{FeO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ternary melts.

Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВА ГЕОЛОГО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЕНЕРЫ

Базилевский А.Т.¹, Хэд Дж.У.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, Россия, ²Университет Брауна, Провиденс, США
atbas@geokhi.ru, James_Head@Brown.edu

Аннотация. Материал поверхности в местах посадки Венеры-8, 9, 10, 13, 14 и Веги-1 и 2 может представлять собой выбросы из ударных кратеров, находящихся в других местах Венеры, осажженные из атмосферы в виде радиотёмных парабол. Это вызывает вопрос: происходит ли наблюдаемый в этих местах литифицированный материал поверхности из геолого-морфологических подразделений этих мест, или он частично или полностью представляет собой отложения выбросов из удаленных кратеров. В любом случае, было бы разумно в будущих миссиях, имеющих целью измерение состава местных коренных пород, избегать возможного влияния наблюдаемых и модельных радиотёмных парабол, выбирая места посадки за их пределами, и, для верности опробования коренных пород, бурить на глубину нескольких метров.

Ключевые слова: Венера, место посадки, состав пород, радиотёмная парабола

Венера – планета земного типа критически важная для сравнений с Землей и Венеро-подобными экзопланетами (Ostberg et al., 2023), на которую в следующем десятилетии планируется послать несколько исследовательских миссий России, Индии, ЕКА, Китая и США. Среди них наверняка будут миссии с задачами изучать состав геолого-морфологических подразделений поверхности этой планеты. В 1970-е – 80-е годы советские автоматические аппараты Венера-8, 9, 10, 13 и 14 и Вега-1 и 2 измеряли состав материала в местах посадки и результаты измерений соотносились с геолого-морфологическими подразделениями, выделяемыми по изображениям, полученным радаром бокового обзора КА Магеллан (напр., Basilevsky et al., 2007; Ivanov and Head, 2011). Но в работе Basilevsky et al. (2004) на основании анализа ТВ панорам поверхности в местах посадки КА Венера-9, 10, 13 и 14 (Рис. 1) и данных по прочности материала поверхности (Кемурджан и др., 1983) было показано, что наблюдаемые на изображениях тонкослоистые (сантиметры) породы, по-видимому, представляют собой литифицированные тонкозернистые отложения выбросов из ударных кратеров диаметром более 11 км, образующие радиотёмные параболы (Рис. 2).

На панорамах, представленных на рисунке 1, в центральной части видна местность вблизи космического аппарата, а слева и справа – удаленные участки вплоть до местного горизонта. Вблизи видны обнажения и обломки тонкослоистых пород, а между ними тонкозернистый более тёмный грунт. Поперечник обломков от первых сантиметров до десятков сантиметров. По величине перегрузки в момент удара аппарата о поверхность прочность материала была оценена равной 4–5 кг/см², что предполагает пористость порядка 50–60 % (Авдеевский и др., 1983). Измерения пенетрометра в месте посадки Венеры-13 показали значения 2.6–10 кг/см² (Кемурджан и др., 1983). На рисунке 1 видно, что пенетрометр Венеры-14 ударил по чехлу иллюминатора и прочность материала поверхности измерить не удалось. Данные о прочности материала поверхности были также получены по телеметрическим данным при бурении для забора образцов для рентгено-флюоресцентного анализа на Венере-13 и 14. Сопротивление было аналогично таковому при бурении выветрелого пористого базальта или туфа (Бармин и Шевченко, 1983). В работе Basilevsky et al. (2004) был сделан вывод, что наблюдаемые на панорамах

тонкослоистые малопрочные породы являются литифицированными отложениями тонкозернистой части выбросов из находящихся в других местах ударных кратеров, осажженные из атмосферы и наблюдаемые в виде радиотёмных парабол (Рис. 2).

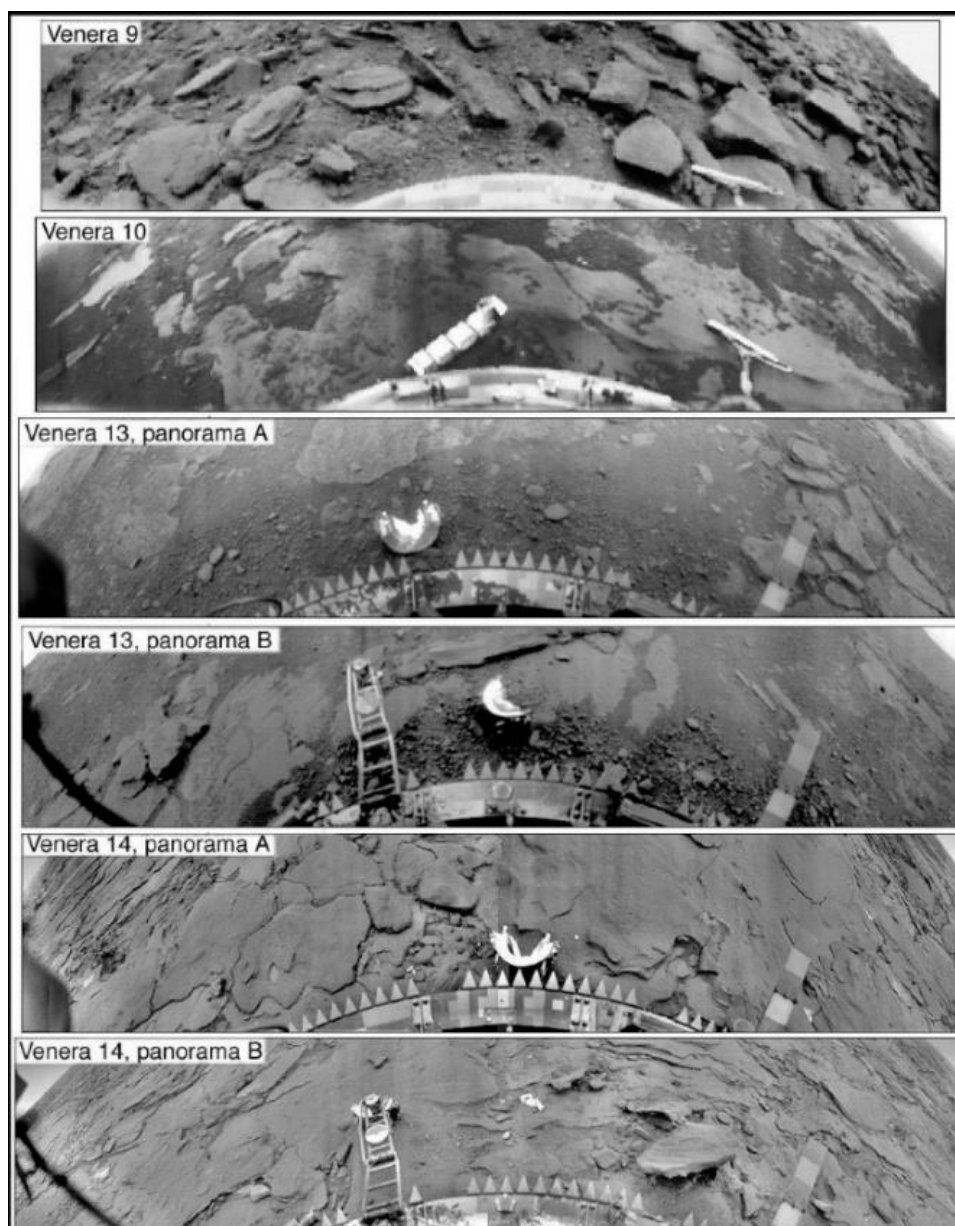


Рис. 1. ТВ панорамы в местах посадки КА Венера-9, 10, 13 и 14. ТВ камера находится на высоте 1 м над поверхностью и наклонена вперёд. Т-образная деталь справа на панорамах Венеры-9 и 10 - это гамма-плотномер. Длина его поперечной части 40 см. Светлая сегментированная деталь в центре панорамы Венеры-10 – это крышка от иллюминатора ТВ камеры размером 10 x 40 см. Дугообразные детали диаметром 20 см в центральной части панорам Венеры-13 и 14 это крышки от иллюминаторов телекамер. Справа на панорамах Венеры-13 и 14 видны фотометрические стандарты длиной 40 см. А в центральной части панорам Венера-13В и Венера-14В видна решетчатая конструкция пенетromетра для определения прочности материала поверхности длиной 60 см. На посадочных опорах аппаратов Венеры-13 и 14 видны зубцы. Расстояния между их концами 5 см. Знание этих расстояний позволяет определять размеры деталей поверхности: толщину слоёв, размеры обломков пород и так далее.

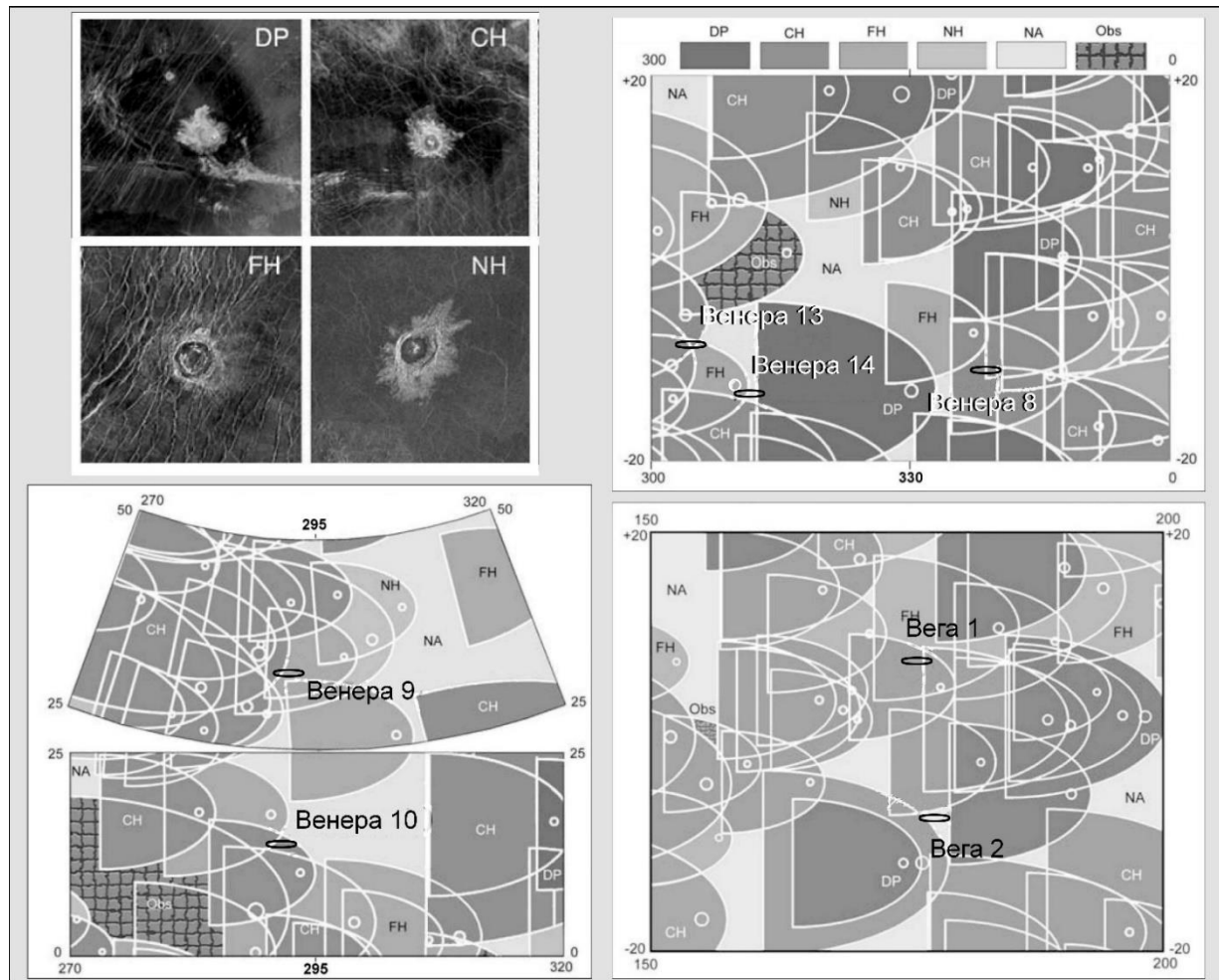


Рис. 2. Слева сверху примеры радиотёмной параболы (DP) и этапов её деградации в чёткое гало (CH), слабо выраженное гало (FH) и отсутствие гало (NH). Вверху справа и внизу слева и справа карты наблюдаемых (DP) и модельных (CH, FH, NH) парабол, ассоциирующих с кратерами. Obs означает, что окрестности данного кратера покрыты другими отложениями, что не дает возможности классифицировать модельную параболу данного кратера. Чёрные эллипсы на картах около названий космических аппаратов – это эллипсы посадки 350 x 50 км (Basilevsky and Head, 2026).

На рисунке 2 видно, что эллипсы посадки покрываются одной-двумя-тремя параболлами и, соответственно, материал поверхности там, скорее всего, не местный, а привнесённый из кратера – источника параболы. А поскольку материал параболы – это тонкая фракция облака выбросов из кратера, сдвигая к западу характерными для Венеры долготными ветрами, это материал, в какой-то степени, представлен для разреза коры планеты, вскрываемого данным кратером, но не для геолого-морфологического подразделения, где находится место посадки. Для того чтобы понимать, где есть высокая вероятность встретить на поверхности материал находящегося там геолого-морфологического подразделения, мы на геологическую карту Венеры (Ivanov, Head, 2011) наложили карту наблюдаемых и модельных парабол (Рис. 3). Последняя взята из публикации Ganey и др. (2023).

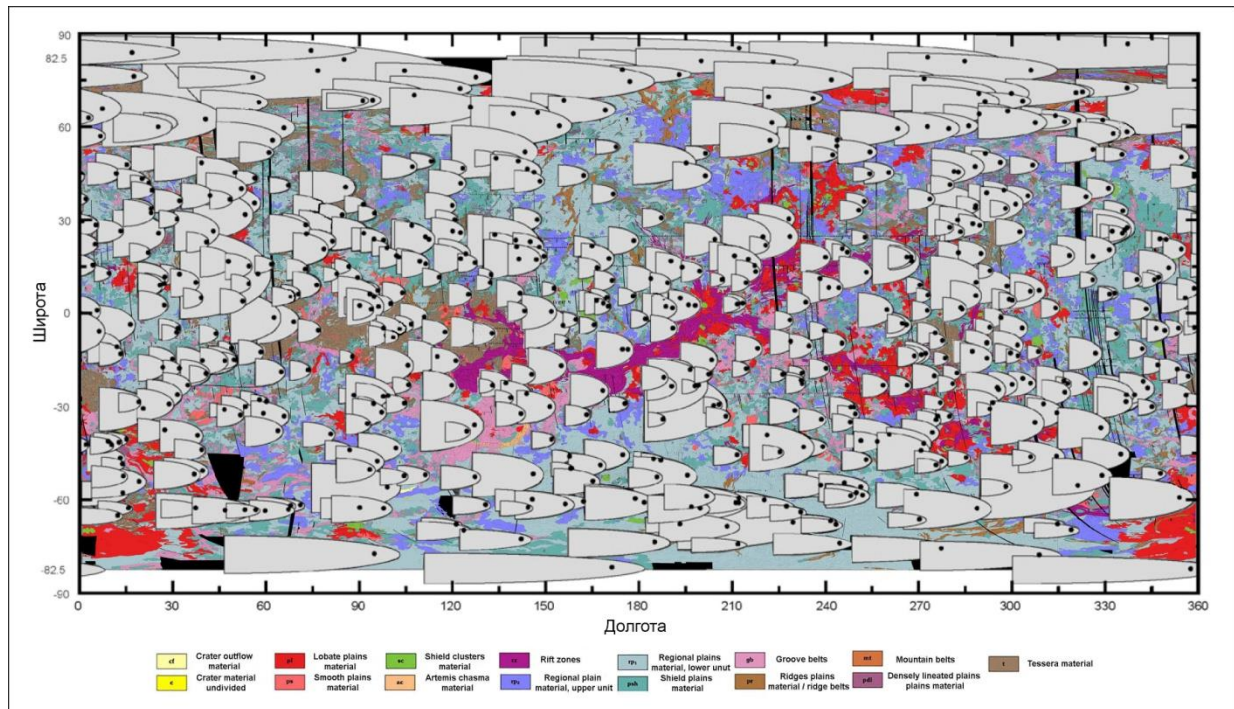


Рис. 3. Геологическая карта Венеры (Ivanov and Head, 2011) с наложенными на неё параболами (Ganey et al., 2023).

На этом рисунке видно, что поверхность Венеры покрыта многочисленными наблюдаемыми и модельными параболами. Но это не сплошное покрытие и во многих местах есть обширные области, вероятно, не содержащие на поверхности материал парабол. Конечно, это модели и материал парабол местами может выходить за границы закартированных парабол. Тем не менее, мы полагаем, что карта, представленная на рис. 3, может использоваться для выбора мест посадки в полетах, в которых планируется определение состава вещества тех или иных геолого-морфологических подразделений. А для уменьшения риска измерить состав не интересующего нас подразделения, например, тессеры, а какого-то наложенного сверху, следует при этом использовать бурение глубиной до нескольких метров.

Источник финансирования. Работа выполнена А.Т. Базилевским в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Благодарности. Авторы благодарны создателям радара бокового обзора, установленного на КА Магеллан, ТВ камер, установленных на посадочных аппаратах Венеры 9, 10, 13 и 14 и тем, кто измерял прочность материала поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдудевский и др., Оценка физико-механических характеристик грунта Венеры по данным перегрузки при посадке автоматических межпланетных станций Венера 13 и Венера 14. Космические исследования, 1983, Том.21, 331-339.
2. Бармин И.В., Шевченко А.А. Грунтозаборный механизм для межпланетных автоматических аппаратов Венеры 13 и Венера 14. Космические исследования, 1983, Том 21, 171-175.

3. Кемурджиан А.Л. и др., Предварительные результаты определения физико-механических свойств грунта Венеры советскими автоматическими станциями Венера 13 и Венера 14. Космические исследования, 1983, Том 21, 323-330.
4. Basilevsky A.T. and Head J.W. On the problem of composition of material of geologic-morphologic units of Venus. Solar System Research. 2026 (in press).
5. Basilevsky A.T., Ivanov M.A., Head J.W., Aittola M. and Raitala J., Landing on Venus: Past and future. Planetary and Space Science, 2007, 55(14), 2097–2112.
6. Basilevsky A.T., Head J.W., Abdrakhimov A.M. Impact crater air fall deposits on the surface of Venus: Areal distribution, estimated thickness, recognition in surface panoramas, and implications for provenance of sampled surface materials. JGR, 2004, 109, E12003, 18 p.
7. Ganey T.M., Gilmore M.S., Brossier J. Reassessment of the volumes of sediment sources and sinks on Venus. The Planet. Sci. J., 2023, V. 4, No 9, 20 p.
8. Ivanov M.A. and Head J.W. Global geologic map of Venus. Planetary and Space Science. 2011, 59(13), 1559–1600.
9. Ostberg C., Kane S.R., Li Z., Schwieterman F.W., Hill M.L., Bott K., Dalba P.A., Fetherolf T., Head J.W. and Unterborn C.T. The demographics of terrestrial planet in the Venus zone. The Astronomical Journal. 2023. 165 (4), p. 168.

ON THE PROBLEM OF DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF MATERIAL COMPRISING VENUS SURFACE GEOLOGIC-MORPHOLOGIC UNITS

Basilevsky A.T.¹, Head J.W.²

¹*GEOKHI RAS, Moscow, Russia*, ²*Brown university, Providence, USA*
atbas@geokhi.ru, James_Head@Brown.edu

Abstract. Surface materials in the landing sites of Venera-8, 9, 10, 13, 14 and Vega-1 and 2 could be composed of ejecta from impact craters, located in other parts of Venus, and deposited from the atmosphere as radar-dark parabolas generated by the impacts. This raises the question if whether the lithified surface material observed in these places represents in-situ geologic-morphologic units in these localities or instead partly or completely represents ejecta from distant craters. In either case, in future missions aiming to measure the composition of local bedrock, it would be reasonable to avoid the possible influence of observed and modeled radar-dark parabolas, and to increase the certainty of sampling local bedrock, to drill down to the depth of a few meters.

Keywords: *Venus, landing site, rock composition, radar-dark parabola*

УДК: 551.71/.72

ОБЪЯСНЕНИЕ КЛЮЧЕВЫХ СОБЫТИЙ ПРОТЕРОЗОЯ ГАЛАКТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ

Баренбаум А.А.*ИПНГ РАН, Москва*
azary@mail.ru

Аннотация. Объяснены причины важнейших событий протерозоя, связанных с образованием на Земле кислородной атмосферы, появлением франсвилльской биоты и эдиакарской фауны, возникновением Гуронской и Африканской ледниковых эр, а также длительным снижением геологической активности Земли между этими явлениями. На основе галактической модели установлено, что указанные явления на границах протерозоя вызваны попаданием Солнца в галактический рукав Scut-Scutum, где Земля подвергалась более мощным и длительным бомбардировкам галактическими кометами, чем в трех других рукавах Галактики. Кометы тогда бомбардировали южную полусферу Земли, формируя здесь суперконтиненты, на которых возникали мощные покровные ледники. С кометами на Землю также поступали большие количества воды и питательных веществ, способствовавшие развитию биоты.

Ключевые слова: важнейшие геологические события протерозоя, галактическая модель

ВВЕДЕНИЕ

На основе галактической модели (Баренбаум, 2022, Barenbaum, 2022) предложено объяснение ряду важных событий протерозоя, получивших собственные названия. К этим событиям в начале протерозоя мы отнесли: «кислородную революцию», состоящую в появлении на Земле кислородной атмосферы, «событие Ломагунди-Ятули», заключающееся в возникновении франсвилльской биоты, и первое на Земле оледенение – «Гуронской гляциоэры». В конце протерозоя такими событиями были аналогичная Гуронской «Африканская гляциоэра», сопровождавшаяся планетарным оледенением по гипотезе «Snowball Earth», и возникновение в венде эдиакарской фауны. В среднем протерозое геологическая активность Земли была много ниже, и он получил названия «скучного миллиарда» и «великой ледниковой паузы». Эти факты, их обсуждение и объяснение приводятся ниже.

ФАКТЫ

На рис. 1 показано изменение парциального давления кислорода в атмосфере (Lyons et al., 2014). В архее (до 2.5 млрд лет назад) содержание O_2 в атмосфере составляло $\sim 10^{-6}$ от современного. На границе с археем ~ 2.3 млрд лет назад P_{O_2} скачком достигло современных значений, но ~ 2.1 млрд лет назад оно столь же резко снизилось. Этому событию дали разные смысловые названия, назвав его «кислородной революцией», «великим кислородным событием», а также «кислородным кризисом» и «кислородной катастрофой». Но общее заключение было в том, что кислород на Земле произвели цианобактерии.

В конце протерозоя на границе с фанерозоем, в венде, содержание O_2 в атмосфере скачком растет и случается другое неординарное событие, получившее название «венд-кембрийского взрыва жизни». В венде возникает мягкотелая «эдиакарская фауна», которая вымирает в его конце, и в кембрии ее сменяют современные виды живых существ, а затем и растений, чем объясняют рост O_2 в атмосфере.

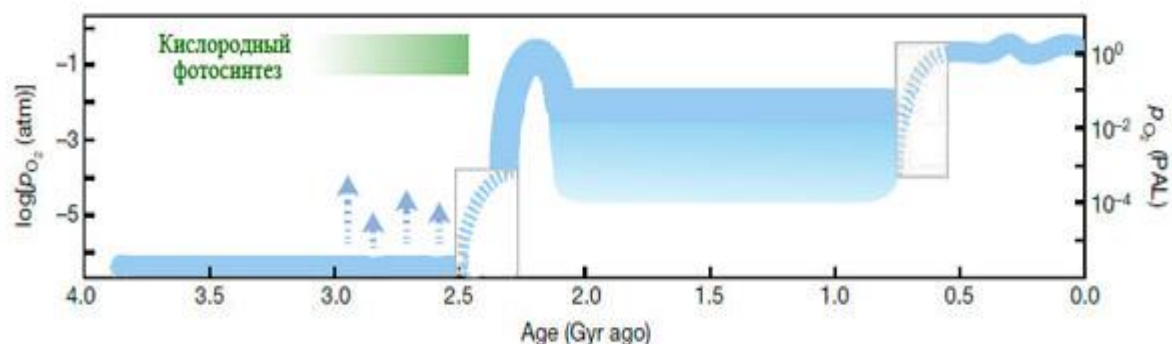


Рис. 1. Парциальное давление кислорода в атмосфере P_{O_2} на Земле по (Lyons et al., 2014). Правая ось относительно современного уровня, левая ось – десятичный логарифм. Стрелки указывают на возможные «выбросы» O_2 в конце архея. Прямоугольники – изменения P_{O_2} при переходе от позднего архея к раннему протерозою и от позднего протерозоя к раннему фанерозою.

На рис. 2 приведены данные изотопных исследований (Lyons et al., 2014). Из них следует, что в максимуме P_{O_2} ~2.3 млрд лет назад на Земле в большом количестве отлагался углерод, обогащенный изотопом $\delta^{13}C$. В то время как ~2.1 млрд лет назад, когда содержание O_2 резко снизилось, отлагались черные сланцы, обладавшие глубокой отрицательной экскурсией углерода $\delta^{13}C$.

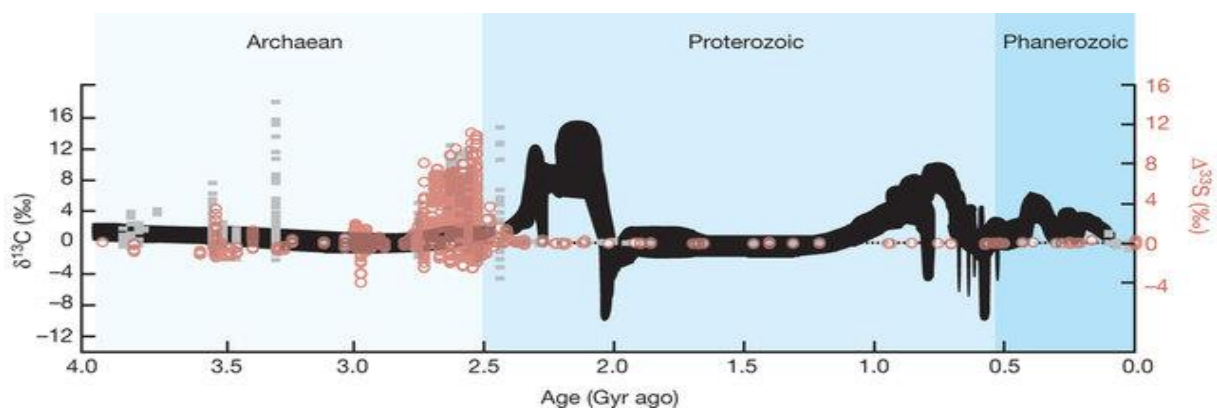


Рис. 2. Сводка данных по изотопам углерода (черный цвет) и серы (красный и серый) в истории Земли. Данные представлены в виде $\delta^{13}C$ (левая ось) и $\Delta^{33}S = \delta^{33}S - 0,515\delta^{34}S$ (правая ось).

Оба процесса получили название «события Ломагунди-Ятули» (по району, где они впервые были обнаружены). Само же событие носило планетарный характер, и такие же изотопные аномалии $\delta^{13}C$ были установлены во многих осадочных отложениях того возраста в разных местах земного шара.

Во время события Ломагунди-Ятули на Земле появляется «франсвильская биота». Биота была представлена многоклеточными организмами сантиметровых размеров, которые жили в насыщенной кислородом водной среде и обладали аэробным дыханием (El Albani, 2014). После окончания события эти организмы сразу исчезают. Отметим, что во многих отношениях франсвильская биота аналогична эдиакарской фауне, возникшей в венде и вымершей в конце протерозоя на границе с фанерозоем.

Для полноты картины добавим, что скачки кислорода P_{O_2} в начале и конце протерозоя (Рис. 1), и сопровождавшие их изотопные аномалии $\delta^{13}C$ (Рис. 2) совпадают с развитием на Земле планетарных оледенений – Гуронской и Африканской гляциоэры (Рис. 3). На рис. 4 приведены детальные вариации $\delta^{13}C$ в карбонатах (Hebert et al., 2010) во время Африканской гляциоэры (720–570 млн лет назад).

В интервале между обеими гляциоэрами оледенений не установлено, что дало основание назвать этот период «великой ледниковой паузой». В этот период уровень кислорода (Рис. 1), хотя и менялся, но в среднем был низким, существенно не менялся также климат, а эволюция живых организмов на нашей планете была не высока. Поэтому средний протерозой получил у биологов названия «скудный миллиард», «пустынный миллиард», «бесплодный миллиард».

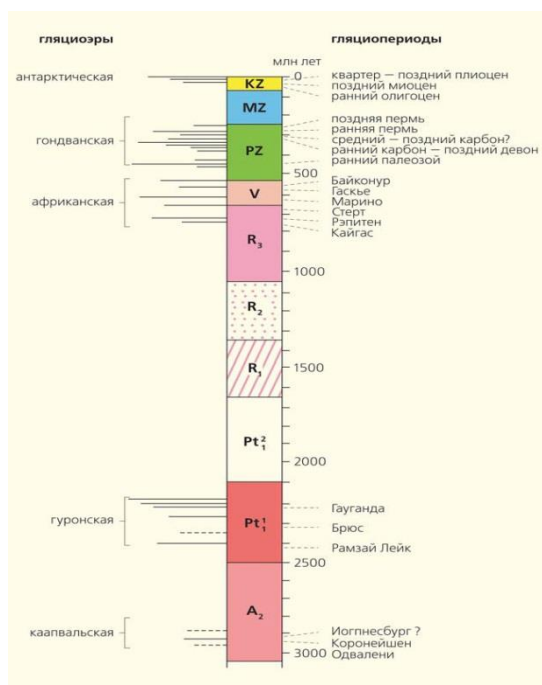


Рис. 3. Гляциоэры и гляциопериоды на Земле по Н.М. Чумакову (2015).

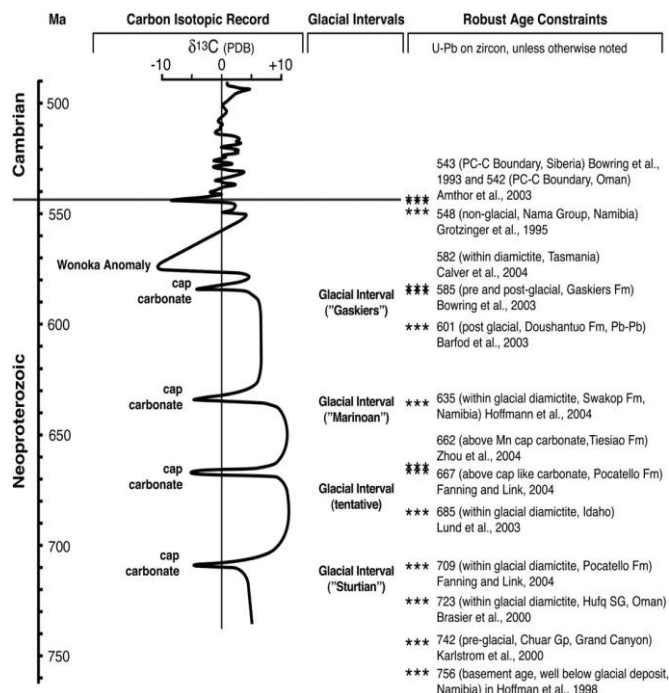


Рис. 4. Упрощенная сводка измерений содержания $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах (Hebert C.L. et al, 2010).

В период Африканской гляциоэры (Рис. 4) континенты циклически покрываются мощными ледниками, при таянии которых отлагаются карбонаты CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, характеризующиеся длительными положительными $\delta^{13}\text{C}$ аномалиями и глубокими отрицательными экскурсами $\delta^{13}\text{C}$. Факты свидетельствуют, что ледники в этот период, в соответствии с гипотезой «Snowball Earth», могли покрывать все континенты нашей планеты.

ОБСУЖДЕНИЕ

Указанных факты автором объяснены в работах (см. список литературы) на основе галактической модели, позволяющей с позиций Галактоцентрической парадигмы решать вопросы образования и эволюции Солнечной системы и ее планет в условиях бомбардировок кометами Галактики. Поэтому кратко ознакомимся с представлениями Галактоцентрической парадигмы и галактической моделью.

Галактоцентрическая парадигма предполагает:

❖ Солнце и планеты возникли 6.567 млрд лет назад, а время 4.567 млрд лет назад – это начало второго главного этапа их формирования, вызванного разрушением планеты Фазтон и образованием на его месте современного пояса астероидов. На начальной наиболее активной стадии фрагментации Фазтона его крупные обломки бомбардируют все ближние к поясу планеты, включая Землю.

❖ На момент гибели Фэтона наша планета вполне сформировалась. Она имеет анортозитовую кору, железно-никелевое ядро и мантийные оболочки, аналогичные современным, но с более высоким содержанием железа в силикатах. В результате падений обломков Фэтона на Землю она лишилась ≈ 245 км слоя пород поверхности, который на 1/3 состоял из первичной анортозитовой коры и на 2/3 пород мантии. Часть этих пород образовала Луну, часть утерялась, а часть выпала обратно на Землю, смешалась с ее веществом, расплавилась и превратилась в «магматический океан» глубиной ~ 100 км.

❖ Возникший «океан» остывал быстро. Первые кратоны, ставшие ядрами будущих континентов, образуются 4.4–4.3 млрд лет назад. Тогда же на Земле появляется твердая поверхность, на которой накапливается вода, которую циклически приносят галактические кометы. В результате в архее (4.0–2.5 млрд лет назад) на Земле уже имеются обширные водные бассейны и бескислородная атмосфера. Но фон температур на поверхности еще очень высок, и Земля мало пригодна для жизни.

Галактическая модель является уникальным инструментом Галактоцентрической парадигмы, уже доказавшим свою высокую эффективность при решении ряда проблемных вопросов астрономии и геологии. В этой работе мы используем следствия этой модели, состоящие в следующем:

❖ Солнце возникло 6.567 млрд лет назад в галактическом рукаве Crux-Scutum. С этого момента оно движется в плоскости Галактики по эллиптической орбите в резонансе с вращением 4-х рукавов и ядерного диска Галактики, из которого истекают 2 струйных потока. За 1 оборот линии апсид своей орбиты ($T = 2.0$ млрд лет) Солнце делает 8 оборотов по орбите и 9 оборотов вокруг центра Галактики.

❖ При орбитальном движении Солнце пересекает спиральные рукава и струйные потоки, и в эти времена Земля подвергается бомбардировкам галактическими кометами, которые являются главной причиной планетарных тектоно-магматических, климатических и биотических процессов на Земле. С кометами на Землю циклически поступает вода и другой космический материал, которые вступают в происходящий на планете круговорот и участвуют в образовании многих полезных ископаемых.

❖ Модель доказала: 1) Рукав Crux-Scutum «шире», и кометные бомбардировки в нем намного мощнее, чем в трех других рукавах Галактики. 2) Ключевые события в геологической истории Земли, связанные с ее образованием, возникновением у нашей планеты спутника – Луны, а также во времена стратиграфических границ высшего ранга – эонов: архей/протерозой/фанерозой, происходили в этом рукаве и строго следовали с периодом 2 млрд лет. 3) Установлено, что с этим периодом прецессирует также плоскость эклиптики Солнечной системы, в которой движутся вокруг Солнца планеты, и он же определяет биполярную цикличность формирования и распада на Земле суперконтинентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• События протерозоя, связанные с развитием на Земле жизни, объясняются двумя причинами: 1) Высокими температурами на поверхности Земли, вследствие возникшего после образования Луны магматического океана, и их снижения при его остывании. 2) Двумя кометными бомбардировками в рукаве Crux-Scutum, одна в начале, а другая в конце протерозоя, которые приводили к значительному снижению температур. Оба раза кометы падали в южное полушарие Земли. С падениями комет на нашу планету поступало огромное количество воды, которая снижала поверхностные температуры и участвовала в образовании ледников на континентах южного полушария. В начале протерозоя в этом полушарии находился суперконтинент Кенорленд, а в конце протерозоя суперконтинент

Паннотия. В период между бомбардировками температурный фон восстанавливался и оледенения не возникали.

- Кислородную атмосферу создавали выпадения галактических комет, а не живые организмы. Жизнь – явление космическое, и ее низшие прокариотные формы существуют в космосе всегда. При наличии воды на земной поверхности и снижении фона температур живые существа в водной среде быстро эволюционируют и становятся эвкариотами. Так, в период кометной бомбардировки в рукаве Scutulum в начале протерозоя живые существа образуют франсвильскую биоту, а при такой же бомбардировке в конце протерозоя создают эдиакарскую фауну. В фанерозое, когда условия на Земле нормализуются, эволюционирующие живые существа заселяют не только океан, но и сушу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. – М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
2. Баренбаум А.А. Причина «биотической революции» в венде-кембрии с позиций кометно-галактической гипотезы // Доклады АН. 2004. Т.398. № 4. С. 513-515.
3. Баренбаум А.А. Подтверждение гипотезы «Snowball Earth» галактической моделью // Геология морей и океанов. Т.1. – М.: ИО РАН, 2021. С. 21-25.
4. Баренбаум А.А. Анализ причин оледенений и $\delta^{13}\text{C}$ аномалий карбонатов на основе галактической модели // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы конференции. – М.: ИГЕМ РАН. 2021а. С. 22-26.
5. Баренбаум А.А. Суперконтинентальная цикличность как следствие бомбардировок Земли галактическими кометами в спиральных рукавах Галактики // Труды ВЕСЭМПГ-2022) / Отв. ред. О.А. Луканин М.: ГЕОХИ РАН, 2022. С. 258-264.
6. Баренбаум А.А. Объяснение механизма суперконтинентальной цикличности на основе галактической модели // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы XXIII международной конф. – М.: ИГЕМ РАН. 2022а. С. 20-25
7. Баренбаум А.А., Гладенков Ю.Б., Ясаманов Н.А. Геохронологические шкалы и астрономическое время // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2002. Т.10. № 2. С. 3-14.
8. Баренбаум А.А., Литвинова Т.В., Хаин В.Е. Геологические свидетельства влияния космоса на эволюцию жизни. Вендско-кембрийское биотическое событие // Уральский геологический журнал. 2009. № 6 (72). С. 15-39.
9. Баренбаум А.А., Ясаманов Н.А. О возможной причине покровных оледенений // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геологии. 2004. Т.79. Вып.6. С. 13-21.
10. Чумаков Н.М. Оледенения Земли: История, стратиграфическое значение и роль в биосфере. – М.: ГЕОС, 2015. 160 с.
11. Barenbaum AA. Solution of problem questions of astronomy and geology using the optimized galactic model // Book: Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes – 2022. DOI: 10.1007/978-3-031-25962-3
12. Barenbaum AA. 2025. Cosmogony of Open Solar System (I): Formation of giant planets and origin of the Moon // Processes in GeoMedia—Volume IX. Springer Nature Link. P. 31-64. DOI: 10.1007/978-981-96-9302-3_3
13. Barenbaum AA. 2025a. Cosmogony of Open Solar System (II): Model of secondary planet formation, secondary accretion disk of the Sun, formation of satellites of giant planets, Molchanov's resonance, Titius-Bode rule // Processes in GeoMedia—Volume IX. Springer Nature Link. P. 65-107.
14. El Albani A. et al. 2014. The 2.1 Ga Old Francevillian Biota: Biogenicity, Taphonomy and Biodiversity. PLoS ONE 9(6): e99438. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0099438>
15. Lyons TW, Reinhard CT, Planavsky NJ The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. Nature, 2014, Vol. 506, Is.7488, 307-315.
16. Hebert C.L. et al. Radiometric and stratigraphic constraints on terminal Ediacaran (post-Gaskiers) glaciation and metazoan evolution // Precambrian Research. 2010. V.182. P.402–412.

EXPLANATION OF KEY EVENTS OF THE PROTEROZOIC BY GALACTIC MODEL

Barenbaum A.A.

OGRI RAS, Moscow
azary@mail.ru

Abstract. The causes of the most important events of the Proterozoic era are explained. These events include the formation of an oxygen atmosphere on Earth, the emergence of the Franceville biota and Ediacaran fauna, the onset of the Huronian and African ice ages, and the prolonged decline in Earth's geological activity between these events. Using a galactic model, it is established that these events at Proterozoic era boundaries were caused by Sun's entry into the Crux-Scutum galactic arm, where Earth was subjected to more powerful and prolonged bombardments by galactic comets than in the other three galactic arms. At that time, comets bombarded the Earth's southern hemisphere, forming supercontinents on which powerful ice sheets developed. Comets also delivered large quantities of water and nutrients to Earth, facilitating the development of biota.

Keywords: *the most important events of the Proterozoic era, galactic model*

УДК: 678.027.94

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИМИТАТОРА ЛУННОГО ГРУНТА И ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИЭФИРИМИДА

**Булкатов Д.П.¹, Целуйкин М.В.¹, Пхон Т.Ч.¹, Сторожук И.П.¹, Уварова А.В.²,
Слюта Е.Н.²**

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, ²ГЕОХИ РАН, г. Москва,
storozhukip@bmstu.ru

Аннотация. Разработка строительных композитных материалов на основе имитаторов лунного грунта в настоящее время стала актуальной в связи с началом нового этапа в изучении и освоении Луны. В связи с этим, проведена работа по созданию и исследованию композитов на основе имитатора реголита рецептуры ГЕОХИ РАН и термопластичного устойчивого в условиях Луны полиэфимида «Баумид-250», разработанного в МГТУ им. Н.Э. Баумана. С целью разработки широкого ассортимента материалов, способных перерабатываться в строительные элементы как методом 3D-печати, так и горячим прессованием содержание реголита в дисперсных композитных материалах составляло от 50 до 92,5 %масс. Установлено, что композиты состава 50:50 %масс. и 60:40 %масс. могут перерабатываться методами литья под давлением и 3D-печати при температуре 340°C. Композиты состава 70:30, 80:20, 85:15, 90:10 и 92,5:7,5 %масс. перерабатываются только методом горячего прессования. Для возможного практического применения при 3D-печати предложен состав 60:40 %масс., сочетающий высокую прочность при сжатии (193 МПа) с показателем текучести расплава 7,8 г/10 мин при 370 °С. Состав с небольшим содержанием завозного связующего 90:10 %масс. является наиболее оптимальным для горячего прессования кирпичей или плит, его прочность при сжатии составляет 30 МПа, что соответствует показателю пескобетона класса В30.

Ключевые слова: *материалы для лунного строительства, полимерные композиты, имитатор лунного грунта, полиэфимид «Баумид-250», прочность на сжатие, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения (КЛТР)*

В настоящий период активной подготовки к лунным экспедициям, целью которых является начало строительных работ по созданию первых защитных сооружений для будущих стационарных станций, ключевым требованием становится минимизация массы доставляемых с Земли грузов. Основная концепция такого строительства предполагает использование реголита в качестве наполнителя для строительных композитов. Однако, высокая абразивность, сложность спекания крупных конструкций и хрупкость традиционных минеральных вяжущих в условиях вакуума, цикличность температурных перепадов, солнечная и космическая радиация ограничивают применение классических подходов. Перспективным направлением является использование высокотемпературных термопластичных связующих, таких как полиэфиримид (ПЭИ), способных формировать прочную полимерную матрицу, армированную частицами реголита.

Целью данной работы является разработка и исследование технологических режимов получения композитных материалов на основе имитатора лунного грунта состава «VI-75», рецептуры ГЕОХИ РАН, и термопластичного полиэфиримида «Баумид-250», разработанного в МГТУ им. Н.Э. Баумана, а также исследование физико-механических характеристик полученных образцов для оценки их применимости в качестве строительного материала для защитных сооружений будущих лунных баз.

В качестве исходных компонентов для получения термопластичных композитов применяли мелкий отсев имитатора лунного грунта «VI-75» фракции 30-100 мкм и полиэфиримид «Баумид-250» фракции до 50-100 мкм с температурой стеклования 250°C. Для снижения вязкости расплава полиэфиримидного связующего к нему добавляли в соотношении 85:15 % масс. реологической добавки марки ПЭС-30ХБ, разработанной в МГТУ им. Н.Э. Баумана. Композиты с содержанием связующего 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 %масс. получали методом горячего прессования при температуре 300 °С и давлении 2–5 МПа. Полученные образцы в виде дисков диаметром 70 мм и толщиной 4 мм исследовали методами динамического механического анализа (ДМА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были также определены прочность при сжатии, твердость, плотность и теплопроводность композитов.

Установлено, что композиты состава 50:50 %масс. и 60:40 %масс. могут перерабатываться методами литья под давлением и 3D-печати при температуре 340°C. Композиты состава 70:30, 80:20, 85:15, 90:10 и 92,5:7,5 %масс. перерабатываются методом горячего прессования. Время выдержки в пресс-форме составляет 30 минут при ступенчатом наборе давления от 1 до 5МПа. Установлено, что для горячего прессования наиболее перспективен состав 90:10 %масс. (реголит: ПЭИ), обладающий прочностью на сжатие 30 МПа (что соответствует бетону класса В30), теплопроводностью 0,69 Вт/(м·К) и коэффициентом линейного теплового расширения $12 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Для 3D-печати предложен состав 60:40, сочетающий высокую прочность (193 МПа) с показателем текучести расплава 7,8 г/10 мин при 370 °С, достаточным для стабильной экструзии. С помощью компьютерной томографии показано, что пористость композитов при содержании ПЭИ 10–20 % масс. составляет 5-8 %. Плотность образцов составила от 1,5 до 1,7 г/см³, твердость по Шору от 85Д до 90Д, теплопроводность от 0,600 до 0,730 Дж/м*К.

Методом динамического механического анализа подтверждено, что температура стеклования композитов составляет 230–240 °С, а снижение модуля упругости начинается лишь при 150–200 °С, что гарантирует работоспособность материалов в условиях лунных температур (от –170 до +120 °С). Математическое моделирование в «COMSOL Multiphysics» позволило определить рациональные режимы формования кирпича из композита 90 %:10 % масс.: нагрев до 320 °С в центре занимает 2800 секунд, охлаждение до 250 °С – 1050 секунд. На основе полученных данных предложена концептуальная схема роботизированной ротационной линии, включающей смеситель, горячий пресс и робота-каменщика с использованием плёночного клея-расплава на основе того же ПЭИ.

Таким образом, разработанные композитные материалы на основе имитатора лунного грунта и термопластичного полиэфиримида способны к переработке через расплав, обладают высокой радиационной и термической стабильностью. Полученные характеристики подтверждают перспективность использования таких материалов для аддитивного производства (3D-печати) или горячего формования кирпичей или плит для защитных оболочек и конструкций лунной инфраструктуры непосредственно на месте проведения строительных работ. Полученные материалы и предложенные технологические решения с их применением открывают возможность автономного производства строительных элементов на Луне с минимальным завозом расходных материалов (10 %масс. для кирпичей и 40 %масс. для 3D-печати) и могут рассматриваться как один из вариантов технологии лунного строительства с предпочтительным применением местного сырья.

Работа выполнена в рамках проекта МГТУ им. Н.Э. Баумана 025-0022.

DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON A LUNAR SOIL SIMULATOR AND THERMOPLASTIC POLYESTERIMIDE

Bulkatov D.P.¹, Tseluikin M.V.Ошибка! Закладка не определена.¹, **Phon T. Ch.¹, Storozhuk I.P.¹, Uvarova A.V.², Slyuta E.N.²**

1 Bauman Moscow State Technical University, 2- GEOHI RAS, Moscow, storozhukip@bmstu.ru

Abstract. The development of building composite materials based on lunar soil simulators has now become relevant due to the beginning of a new stage in the exploration and development of the Moon. In this regard, work has been carried out on the creation and research of composites based on a regolith simulator of the GEOHI RAS formulation and a thermoplastic polyesterimide "Baumid-250", stable under lunar conditions, developed at the Bauman Moscow State Technical University. In order to develop a wide range of materials capable of being processed into building elements by both 3D printing and hot pressing, the regolith content in dispersed composite materials ranged from 50 to 92.5 % by weight. It has been established that composites of 50:50 % by weight and 60:40 % by weight can be processed by injection molding and 3D printing at a temperature of 340 °C. Composition composites 70:30, 80:20, 85:15, 90:10 and 92.5:7.5 % by weight. processed only by hot pressing. For possible practical use in 3D printing, a composition of 60:40 % by weight is proposed, combining high compressive strength (193 MPa) with a melt yield index of 7.8 g/10 min at 370 °C. Composition with a low content of imported binder 90:10 % by weight. It is the most optimal for hot pressing of bricks or slabs, its compressive strength is 30 MPa, which corresponds to the index of sand concrete of class B30.

Keywords: *materials for lunar construction, polymer composites, lunar soil simulator, polyesterimide "Baumid-250", compressive strength, thermal conductivity, coefficient of linear thermal expansion.*

УДК 523.42

РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КОРОН ВЕНЕРЫ**Гусева Е.Н., Иванов М.А.***ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, Россия,**guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru*

Аннотация. Мы проанализировали морфометрические и топографические особенности корон Венеры и выявили, что: (1) большинство корон (~ 83 %) – это топографически зрелые до-рифтовые структуры и лишь малая часть (~ 17 %) – молодые рифтовые; (2) зрелые до-рифтовые короны менее вулканически активны по сравнению с молодыми рифтовыми коронами сводового класса; (3) рифтовые короны характеризуются примерно вдвое большей средней амплитудой вертикального рельефа по сравнению с до-рифтовыми; (4) на завершающих стадиях эволюции корон, когда они выражены в рельефе простыми депрессиями (топографический класс U), рифтовые короны отличаются от до-рифтовых вдвое большими значениями амплитуды вертикального рельефа и среднего диаметра. Вероятно, все эти отличия связаны с тем, что до-рифтовые короны формировались в условиях более тонкой литосферы. В период формирования рифтовых корон литосфера Венеры стала толще за счет вертикальной аккреции в течение позднего атлийского периода геологической эволюции планеты.

Ключевые слова: Венера, короны, морфометрия, топография, вулканизм, рифтогенез, стадии эволюции корон

Короны – крупные кольцевые структуры, диаметром от 75 до 2500 км, впервые обнаруженные на поверхности Венеры по данным экспедиций Венера-15, -16 (Барсуков и др., 1984; Crumpler, Aubele, 2000). Они широко развиты (сотни) на поверхности планеты и определяются по характерному кольцевому обрамлению – топографическому валу, состоящему из сближенных борозд/гряд (Barsukov и др., 1986; Pronin, Stofan, 1990). Во внутренней части корон преобладают вулканические образования (Stofan и др., 1992).

Вероятно, формирование корон – результат поверхностного проявления мантийных диапиров (Nikishin, 1990; Pronin, Stofan, 1990; Stofan и др., 1992; Koch, Manga, 1996; Smrekar, Stofan, 1997). Размер корон определяется параметрами коронообразующих диапиров (Kreslavsky и Vdovichenko, 1996). Характерные топографические профили корон последовательно сменяются в соответствии с разными фазами эволюции диапиров (Smrekar, Stofan, 1997). Профили корон варьируют от куполообразного поднятия (класс D) на прогрессивной стадии эволюции диапира до топографически сложной (класс W) и затем простой (класс U) депрессий на регрессивной стадии (Гусева, Иванов, 2022). На прогрессивной стадии, диапир, предположительно, останавливается у подошвы литосферы и выгибает ее вверх за счет положительной плавучести. На регрессивной стадии, диапир, по-видимому, приобретает отрицательную плавучесть из-за потери тепла и погружается (Гусева, Иванов, 2024).

Короны формировались преимущественно в древний гиневрийский и частично в более молодой атлийский периоды геологической истории Венеры (Basilevsky, Head, 1995; 2000; Ivanov, Head, 2011). Их вулканическая активность угасла преимущественно в до-атлийский период (Basilevsky, Head, 1995; 2000; Ivanov, Head, 2011). Лишь малая доля корон (~ 17 %) проявляет вулканизм в виде потоков лопастных равнин в течение атлийского периода (Гусева, Иванов, 2023). Наиболее частыми источниками вулканизма корон являются структуры растяжения на валу корон и / или пучки радиальных грабенов, расходящихся из центров (не всегда соответствующих центру короны). Реже, источник излияния находится внутри короны, но его морфологические особенности скрыты.

Типичные пространственные ассоциации корон с региональными зонами растяжения – поясами борозд и рифтами указывают на их вероятную генетическую связь (Stofan и др., 1997).

Целью работы было определить, как меняются морфометрические характеристики корон в зависимости от стадии эволюции и возраста обрамления и с какими факторами могут быть связаны эти изменения.

Морфологические и топографические характеристики корон

Короны Венеры характеризуются двумя основными морфологическими типами обрамления, состоящими из древних поясов борозд (до-рифтовые) или из молодых рифтовых зон (рифтовые) (Гусева, Иванов, 2019).

До-рифтовые короны характеризуются повсеместным распространением на поверхности Венеры. В отличие от них, рифтовые короны тесно связаны с рифтовыми зонами, имеющими ограниченную протяженность (Рис. 1).

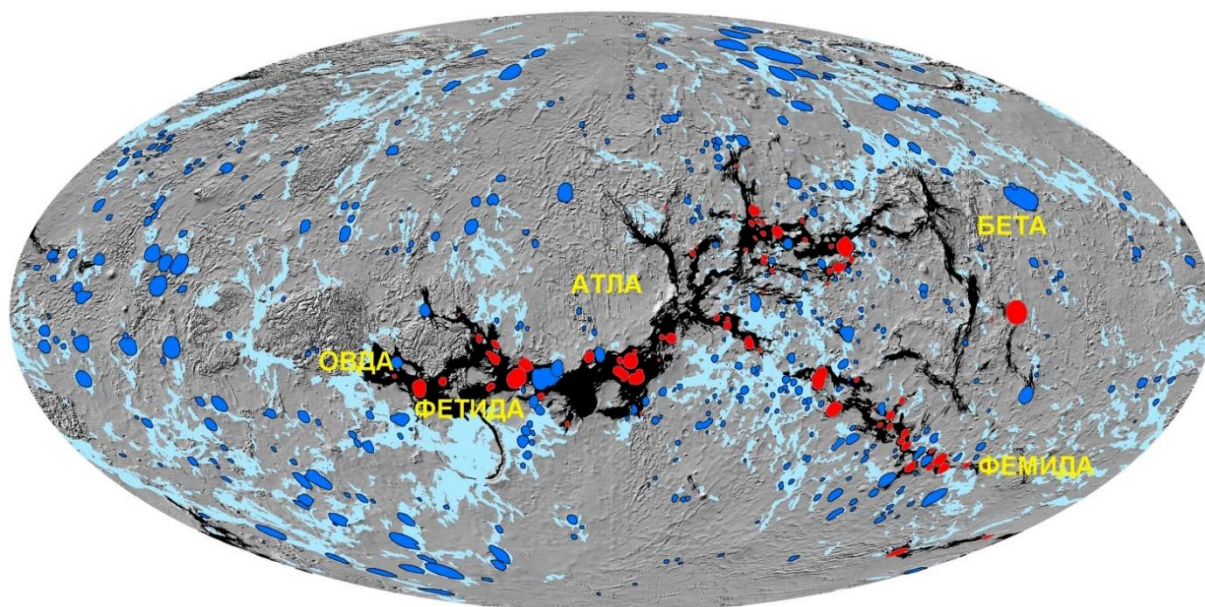


Рис. 1. Распространение корон на поверхности Венеры и их ассоциации с региональными зонами растяжения: до-рифтовые (синие) и рифтовые (красные). Пояса борозд (gb) показаны голубым цветом, рифтовые зоны (rz) – черным. Геологические границы по Ivanov, Head (2011). Изображения в равноплощадной проекции Моллвейде, центральный меридиан 180°.

До-рифтовые короны составляют большую часть изучаемой популяции ~ 83 % (330 из 397 корон). В основном, это короны с обрамлением из поясов борозд (253 из 330 корон, gb, рис. 2а). Реже, это короны без морфологически выраженного обрамления, либо частично или полностью подтопленные региональными и / или лопастными равнинами (50 из 330 корон). В самых редких случаях это короны с обрамлением из древних поясов борозд, деформированным молодыми рифтовыми трещинами (27 из 330 корон).

Среди до-рифтовых корон доминируют структуры топографических классов U и W (148 и 139 из 330 корон). Топографический класс D характеризует малую часть этих корон (43 сводовые короны, рис. 3, табл. 1). Лишь небольшая часть до-рифтовых корон (~ 15 %, 51 корона) представляют собой источники вулканизма.

Рифтовые короны (Рис. 2б) составляют около 17 % изучаемой популяции (67 корон). В топографии они представлены в основном сводовыми коронами класса D (30 из 67

корон), реже структурами W и U классов (20 и 17 корон, рис. 3, табл. 1). Около половины рифтовых корон являются источниками вулканизма (~ 46 %, 31 корона).

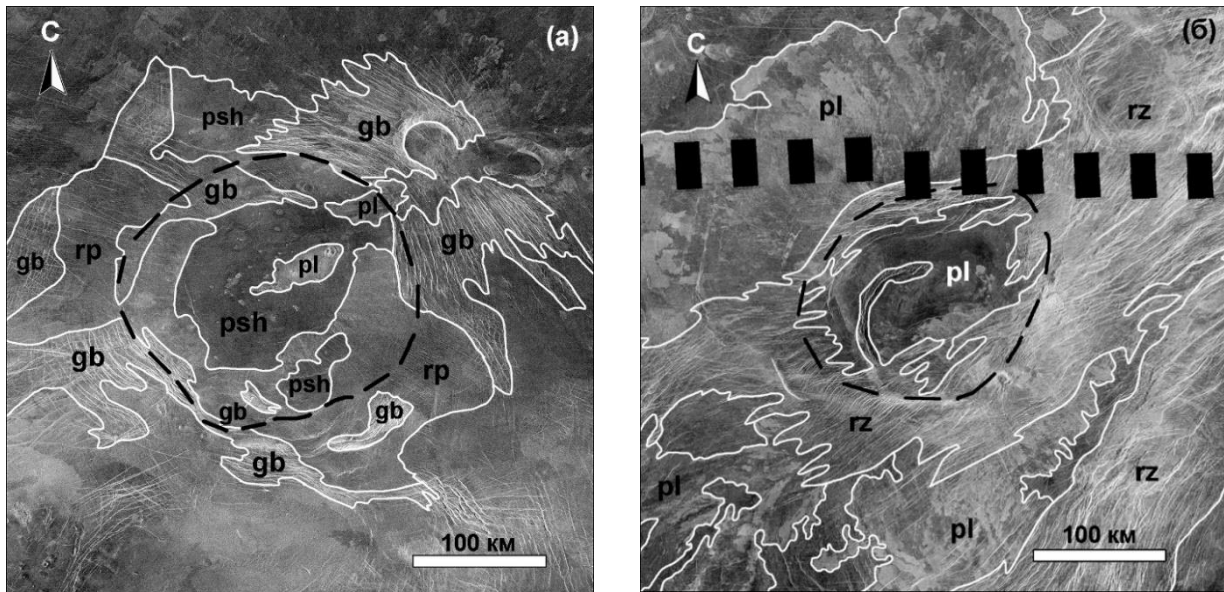


Рис. 2. (а) До-рифтовая корона, Durga Corona, топографический класс U; (б) рифтовая корона, Nahas-tsan Mons, топографический класс D. Белой линией показаны границы поясов борозд (gb), рифтов (rz), щитовых равнин (psh), региональных равнин (rp), лопастных равнин (pl); обрамление корон показано черной пунктирной линией.

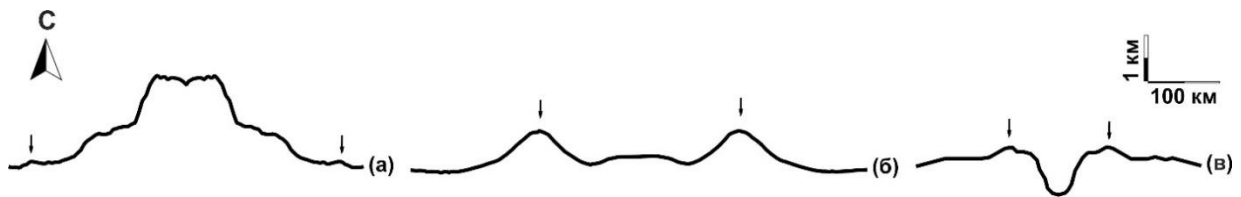


Рис. 3. Примеры топографических профилей корон: (а) D класс, сводовое (куполообразное) поднятие, прогрессивная стадия эволюции родительских диапиров; (б) W класс, сложная депрессия, регрессивная стадия эволюции; (в) U класс, простая депрессия, завершающая стадия эволюции. Обрамление корон показано стрелками.

Морфометрические особенности корон в зависимости от стадий их эволюции

До-рифтовые короны – это, главным образом, топографически зрелые структуры регрессивной стадии эволюции родительских диапиров. Лишь в редких случаях, короны характеризуются как структуры (например, сводовые), которые могут соответствовать прогрессивной стадии эволюции. Короны, представленные в топографии сложными и простыми депрессиями топографических классов W и U, составляют около 87 % популяции (287 из 330 корон, табл. 1). До-рифтовые короны – сводовые поднятия топографического класса D составляют около 13 % популяции (43 из 330 корон). Сводовые короны могут проявлять вулканическую активность (18 из 43 корон, 42 % популяции до-рифтовых корон D класса). В целом, только 15 % (51 из 330 корон) всех до-рифтовых корон характеризуются наличием вулканической активности. Средний диаметр до-рифтовых корон варьируется в пределах величин от 168 ± 50 км до 242 ± 73 км, амплитуда вертикального рельефа – в пределах от 0.7 ± 0.2 км до 1.2 ± 0.2 км.

Рифтовые короны представляют собой как топографически зрелые, так и незрелые структуры, отражающие регрессивные и прогрессивные стадии эволюции родительских диапиров. Короны, представленные топографически сложными и простыми депрессиями классов W и U, составляют около 55 % всей популяции (37 из 67 корон, табл. 1). Сводовые короны класса D составляют примерно 45 % популяции (30 из 67 корон). Рифтовые короны характеризуются следующими средними диаметром и амплитудой вертикального рельефа: $\sim 226 \pm 66$ км и 1.8 ± 0.4 км, соответственно. Таким образом, рифтовые короны сопоставимы с до-рифтовыми коронами по среднему диаметру, но их амплитуда вертикального рельефа примерно в два раза больше.

Таблица 1. Морфометрические и топографические характеристики корон Венеры.

Морфологический тип корон	Всего корон, ед., %	Топо-класс, всего корон	Из них, источники вулканизма, ед., %	Диаметр, средний, км	Амплитуда верт. рельефа, средняя, км
До-рифтовые короны	330 (83)	D (43)	18 (42)	242 ± 73	1.2 ± 0.2
		W (139)	17 (12)	218 ± 65	0.8 ± 0.2
		U (148)	16 (11)	168 ± 50	0.7 ± 0.2
Рифтовые короны	67 (17)	D (30)	21 (70)	205 ± 61	2.2 ± 0.4
		W (20)	5 (25)	204 ± 61	1.5 ± 0.4
		U (17)	5 (29)	287 ± 80	1.5 ± 0.4

Мы проанализировали, как изменяются морфометрические характеристики корон в пределах каждого топографического класса.

Сводовые короны класса D. До-рифтовые короны: всего 43 структуры, из них 18 вулканически активны, их средний диаметр составляет $\sim 242 \pm 73$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа оценивается величиной $\sim 1.2 \pm 0.2$ км (табл. 1). Рифтовые короны: всего 30 корон, из них 21 вулканически активна, их средний диаметр оценивается величиной $\sim 205 \pm 61$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа составляет $\sim 2.2 \pm 0.4$ км. Таким образом, сводовые короны с обрамлением разного морфологического типа сопоставимы в диаметре, но существенно различаются по амплитуде вертикального рельефа. Рифтовые короны сводового класса чаще характеризуются вулканической активностью (21 из 30 корон, ~ 70 %) в отличие от до-рифтовых (18 из 43 корон, ~ 42 %).

Сложные депрессии класса W. До-рифтовые: всего 139 корон, из них 17 с признаками вулканизма, их средний диаметр оценивается $\sim 218 \pm 65$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа составляет $\sim 0.8 \pm 0.2$ км. Рифтовые: всего 20 корон, из них всего 5 корон с признаками вулканизма, их средний диаметр составляет $\sim 204 \pm 61$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа $\sim 1.5 \pm 0.4$ км. Короны-депрессии класса W с обрамлением разного морфологического типа также сопоставимы в диаметре, но примерно вдвое различаются по амплитуде вертикального рельефа. Короны класса W редко проявляют вулканическую активность: рифтовые – 5 из 20 (~ 25 %) корон и до-рифтовые – 17 из 139 (~ 12 %).

Простые депрессии класса U. До-рифтовые: всего 148 корон, около 16 проявляют вулканическую активность, их средний диаметр составляет $\sim 168 \pm 50$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа оценивается величиной $\sim 0.7 \pm 0.2$ км. Рифтовые: всего 17 корон, из них 5 вулканически активных корон. Средний диаметр этих корон составляет $\sim 287 \pm 80$ км, средняя амплитуда вертикального рельефа $\sim 1.5 \pm 0.4$ км. Короны U класса с обрамлением разного морфологического типа различаются примерно вдвое по диаметру и

амплитуде вертикального рельефа. Они редко проявляют вулканическую активность: рифтовые – 5 из 17 (~ 29 %) корон и до-рифтовые – 16 из 148 (~ 11 %).

Выводы. (1) Большинство корон Венеры (~ 83 %) представляют собой топографически зрелые до-рифтовые структуры, и лишь небольшая их часть (~ 17 %) – топографически незрелые структуры, характеризующиеся сводовыми возвышенностями. (2) Зрелые до-рифтовые короны менее вулканически активны по сравнению с молодыми коронами, связанными с рифтогенезом. (3) Для всех топографических классов амплитуда рельефа корон, связанных с рифтогенезом, примерно в два раза больше амплитуды рельефа до-рифтовых корон, но средние диаметры до-рифтовых и рифтовых корон примерно одинаковы. Все эти различия в морфометрии корон могут отражать изменения структуры литосферы во времени. Вероятно, до-рифтовые короны сформировались в условиях более тонкой, тогда как короны, связанные с рифтогенезом, развивались в условиях более толстой литосферы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барсуков В.Л., Базилевский А.Т., Кузьмин Р.О. и др. Геология Венеры по результатам радиолокационных изображений, полученных АМС «Венера-15» и «Венера-16» (предварительные данные). Геохимия. 1984. 12. 1811–1820.
2. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Короны Венеры: геологические, топографические и морфометрические характеристики. Астр. вестн. 2022. Т.56. 2. 84-91.
3. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Короны-источники молодого вулканизма на Венере: топографические особенности и оценки продуктивности. Астр. вестн. 2024. Т. 58. 1. С. 82-92.
4. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Пространственно-временные соотношения поясов борозд, структур корон и рифтовых зон Венеры. Астр. вестн. 2019. Т. 53. 6. С. 403-414.
5. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Пространственные и генетические соотношения корон, лопастных равнин и рифтовых зон Венеры. Астр. вестн. 2023. Т. 57. 2. С. 113-123.
6. Barsukov V.L., Basilevsky A.T., Burba G.A., Bobinna N.N., Kryuchkov V.P., Kuzmin R.O., Nikolaeva O.V., Pronin A.A., Ronca L.B., Chernaya I.M., and 20 co-authors. The geology and geomorphology of the Venus surface as revealed by radar images obtained by Venera 15 and 16. JGR. 1986. V.91. B4. D378-D398.
7. Basilevsky A.T., Head J.W. Global stratigraphy of Venus: Analysis of a random sample of thirty-six test areas. EMP. 1995. V.66. 285-336.
8. Basilevsky A.T., Head J.W. Geologic units on Venus: Evidence for their global correlation. PSS. 2000. V.48. 75-111.
9. Crumpler L.S., Aubele J. Volcanism on Venus, in Encyclopedia of Volcanoes, Houghton B., Rymer H., Stix J., McNutt S., Sigurdson H. Eds. San Diego: Acad. Press. 2000. 727-770.
10. Ivanov M.A., Head J.W. Global geological map of Venus. PSS. 2011. V.59. 1559–1600.
11. Koch D.M., Manga M. Neutrally buoyant diapirs: A model for Venus coronae. GRL. 1996. V. 23. 3. 225-228.
12. Kreslavsky M.A., Vdovichenko R. Topography of Small Coronae on Venus: Preliminary Overview. Lar and Planet. Sci. XXVII. 1996. 699-700.
13. Nikishin A.M. Tectonics of Venus: A review. EMP. 1990. V.50/51. 101-125.
14. Pronin A.A., Stofan E. Coronae on Venus: Morphology and distribution. ICR.1990. V.87. 452-474.
15. Smrekar S.E., Stofan E.R. Corona formation and heat loss on Venus by coupled upwelling and delamination. SCI. 1997. V.277. 1289–1294.
16. Stofan E.R., Hamilton V.E., Janes D.M., Smrekar S.E. Coronae on Venus: morphology and origin. Venus II Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment. Eds: Bougher S.W., Hunten D.M., Phillips R.J. Tucson: Univ. Arizona Press, 1997. 931-965.

17. Stofan E.R., Sharpton V.L., Schubert G., Baer G., Bindshadler D.L., Janes D.M., Squyres S.W. Global distribution and characteristics of coronae and related features on Venus: Implications for origin and relation to mantle processes. JGR. 1992. V.97. E8. 13.347-13.378.

RESULTS OF MORPHOMETRIC ANALYSIS OF THE VENUS CORONAE

Guseva E.N., Ivanov M.A.,

Vernadsky institute of RAS, 119991, Moscow, Russia,
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru

Abstract. We analyzed the morphometric and topographic features of the Venus coronae and found that: (1) the majority of the coronae (~ 83 %) are topographically mature pre-rift structures and only a small part of coronae (~ 17 %) are young rift-related features; (2) the mature pre-rift coronae are less volcanically active compared with the younger, dome-shaped, coronae; (3) the topographic amplitude of the rift-related coronae is about two times larger compared with the older coronae; (4) at the final stages of evolution of coronae, when they gain the shape of simple depressions (the topographical class U), the both the amplitude of vertical relief and average diameter of the rift-related coronae are about two times larger than those parameters of the older coronae. All these differences probably arise because the older coronae likely formed in the conditions of thinner lithosphere. When the rift coronae formed, the lithosphere became thicker due to vertical accretion during the late Atlian period.

Keywords: Venus, coronae, morphometry, topography, volcanism, rifting, stages of coronae evolution.

УДК 551.14:554.015.4

МАТЕРИКОВЫЕ ПОРОДЫ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ СЕРИИ В ОБРАЗЦЕ РЕГОЛИТА «ЛУНЫ-16»

Демидова С.И.¹, Аносова М.О.¹, Лахманова Л.А.^{1,2}

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
demidova@geokhi.ru

Аннотация. В образце реголита «Луны-16», в котором преобладают морские базальты и их производные, были обнаружены несколько фрагментов материковых пород, представленных шпинелевыми троктолитами, троктолитовым анортозитом, анортозитовым норитом и дунитом. Их минеральный состав свидетельствует о связи с первичными материковыми породами магнезиальной серии. Изученные фрагменты претерпели ударно-шоковое воздействие, тем не менее сохранив реликты магматической структуры. В работе будут рассмотрены геохимические характеристики данного типа магматизма в районе отбора пробы «Луны-16» и возможный источник такого материала.

Ключевые слова: реголит, лунные образцы, лунные материковые породы, породы магнезиальной серии

Лунный магматизм магнезиальной серии считается глобальным процессом, связанным с поздними этапами кристаллизации лунного океана магмы и мантийным переворотом, повлекшим за собой взаимодействие мантийных кумулатов, первичного корового

материала и *urKREEP* - промежуточного слоя, богатого К, р.з.э., Р и другими несовместимыми элементами. Находка в лунных метеоритах и лунных образцах редких пород, связанных с первичными материковыми породами магнезиальной серии, но с низким содержанием KREEP, ставит вопрос о роли KREEP в образовании магм этого типа. До сих пор неясно, локализованы ли породы, богатые KREEP, на видимой стороне Луны в районе Океана Бурь, о чем свидетельствуют орбитальные данные, или встречаются и в других районах. Образцы, доставленные АЛС «Луна», являются уникальным источником информации о магматизме в восточной части видимой стороны Луны, в области, расположенной вдали от обогащенного KREEP Океана Бурь. В образце реголита «Луны-16», в котором преобладают фрагменты морских базальтов и их производных, были обнаружены и детально изучены несколько фрагментов материковых пород, которые по минеральному и химическому составу относятся к первичным материковым породам магнезиальной серии.

Образцы и методы исследования

Методами стандартной оптической и электронной микроскопии изучены аншлифы, содержащие фрагменты базальтов «Луны-16». В ходе работы было исследовано 5 фрагментов материковых пород из фракций 0.2-0.45 и 0.45-0.9 мм. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 FEG (ГЕОХИ РАН), оборудованном энергодисперсионным анализатором при напряжении 20 кВ и диаметре пучка 1 мкм, в случае стекол 3-5 мкм. Для уточнения фазового состава пород проводилось картирование поверхности в рентгеновских лучах ряда элементов при напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм. Содержание редких и ряда главных элементов в оливинах, пироксенах и плагиоклазах фрагмента «Луны-16» определялось методом лазерной абляции (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Element-XR (Thermo Finnigan) с лазерной системой TELEDYNE Photon Machines LSX-213 G2+ (ГЕОХИ РАН). Все анализы выполнены *in situ* в шлифе, размер лазерного пучка составил 40 мкм, частота 6 Гц. В качестве внешних стандартов использовались синтетические и природные стекла NIST 610, ML3B и GOR-128 (Jochum et al., 2011), в качестве внутренних стандартов Si для мафических фаз и Са для плагиоклаза. Кроме того, были использованы ранее опубликованные результаты анализов (Демидова и др., 2019).

Результаты

Изученные фрагменты реголита «Луны-16» относятся к группе материковых пород. Это преимущественно неравномернозернистые породы, представленные шпинелевыми троктолитами, троктолитовым анортозитом, анортозитовым норитом и дунитом, большинство из которых вероятно сохранило первичную магматическую структуру. Главными породообразующими минералами являются плагиоклаз, оливин и /или низкокальциевый пироксен, второстепенными шпинель, высококальциевый пироксен, троилит, металл, К-Si-стекло, фосфаты, бадделеит и др. (Табл. 1) Содержание редких элементов было изучено в главных минералах двух фрагментов: анортозитового норита и троктолитового анортозита. Содержание р.з.э. в плагиоклазе, составляет ~1-10хСІ (положительная Ес аномалия), тогда как в оливинах составляет ~0.1-1хСІ (Ес аномалия отсутствует). Содержание р.з.э. в низкокальциевом пироксене ~1-20хСІ (отрицательная Ес аномалия).

Таблица 1. Минералого-петрографическая характеристика пород магнезиальной серии в образце реголита «Луна-16».

Обр.	Порода	Описание	OI	Px	Pl	Аксессуар.
#5008	троктолитовый анортозит	Обломок неполнокристаллической породы с порфириновой интерсертальной структурой, содержащей крупные реликты Р-содержащего оливина (50х80 мкм)	Fo ₆₉₋₇₆ реликты Fo ₈₄₋₈₆ осн. масса	—	An ₉₅₋₉₇	me, Tr, si
#421	шпинелевый троктолит	Фрагмент мелкозернистой породы с субофитовой структурой	Fo ₈₆₋₈₇	En ₅₆ Wo ₃₅	An ₉₅₋₉₈	Spl, px
#422	шпинелевый троктолит	Фрагмент неполнокристаллической среднезернистой породы с субофитовой структурой	Fo ₆₉₋₉₄	—	An ₉₅₋₉₈	Spl, K-Si-стекло
#439	анортозитовый норит	Обломок неполнокристаллической неравномернозернистой катаклазированной породы с реликтами магматической структуры	Fo ₆₉₋₇₀	En ₆₄₋₆₉ Wo ₅₋₁₃ En ₆₄₋₆₉ Wo ₅₋₁₃	An ₆₆₋₉₅	me, Tr, Mer, Ap, Ilm, Bd, K-Si-стекло
#494	дунит	Обломок породы с катаклазированной структурой	Fo ₉₂		An ₉₅	me, Chr

OI – оливин; Px – пироксен; Pl – плагиоклаз; me – Fe-Ni-металл; Ilm – ильменит; Tr – троилит; Mer – мерриллит; Spl – шпинель; si – фаза кремнезема; Ap – апатит; Bd – бадделлит; Chr – хромит.

Дискуссия

Химический состав минералов изученных пород значительно отличается от преобладающих в образце «Луны-16» базальтов. В отличие от последних эти фрагменты обладают более узкими вариациями и более магнезиальным составом мафических фаз (MG# = 68-94). Высокая магнезиальность, а также присутствие р.з.э.-содержащих фосфатов, обогащенного К стекла и Р-содержащего оливина свидетельствуют об их связи с первичными материковыми породами магнезиальной серии, которые обогащены KREEP материалом. На графике зависимости магнезиальности мафических фаз от содержания анортитового минала в плагиоклазе все фрагменты попадают в область пород магнезиальной серии, описанных в образцах «Аполлон» и вдалеке от тренда, характерного для пород магнезиальной серии, обедненных KREEP, описанных в ряде лунных материковых метеоритов (Рис. 1). Однако содержание р.з.э., изученное в главных минералах двух фрагментов, в целом заметно ниже, чем в породах магнезиальной серии, доставленных миссиями «Аполлон» (Shearer et al., 2015). Вследствие медленной диффузии содержание р.з.э. в плагиоклазе не подвергается существенному влиянию термального или ударного метаморфизма (Cherniak, 2003) и, таким образом, может быть использовано для определения содержания р.з.э. в родительском расплаве (Dygert et al., 2020). На графике распределения р.з.э., нормированному к CI хондритам (Рис. 2), показано содержание р.з.э. в родительских расплавах основных типов первичных материковых пород. Родительский расплав анортозитового норита «Луны-16» значительно обеднен р.з.э. по сравнению с породами магнезиальной серии, доставленных миссиями «Аполло», попадая в область родительских расплавов, обедненных KREEP пород магнезиальной серии,

представленных метеоритами Arguin 002 и NWA 10401. Последние тем не менее не представляют собой первичные породы лунной коры, и предсказанные содержания р.з.э. в родительском расплаве первичных пород магнезиальной серии, не содержащих KREEP, должны бы быть еще ниже (Рис. 2) (Elardo, Astudillo Manosalva, 2023). Таким образом, несмотря на сходство макроэлементного состава минералов с породами магнезиальной серии «Аполло», обогащенных KREEP, их микроэлементный состав указывает на обедненность их источника несовместимыми элементами.

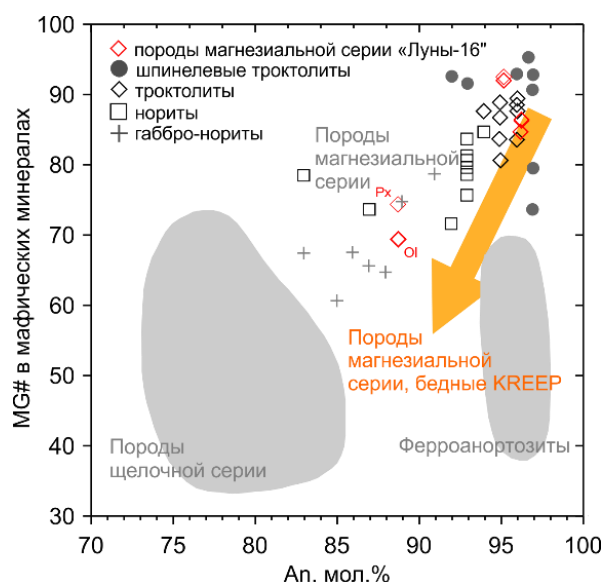


Рис. 1. Зависимость магнезиальности мафических фаз от содержания анортитового минерала в плагиоклазе для лунных материковых пород и фрагментов магнезиальной серии «Луны-16».

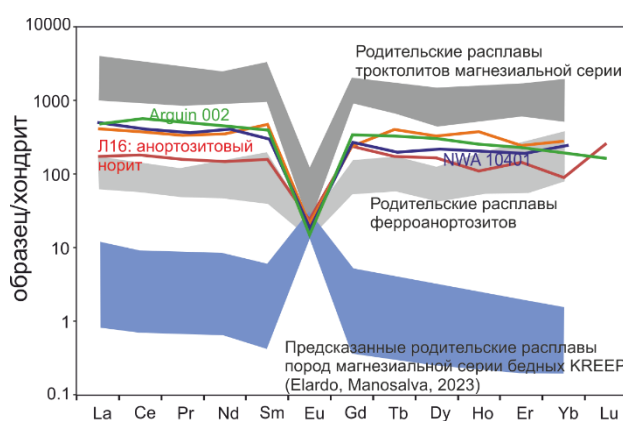


Рис. 2. Распределение р.з.э. в родительских расплавах основных типов первичных лунных материковых пород и анортозитового норита «Луны-16», рассчитанных по плагиоклазу согласно (Dygert et al., 2020).

силлами или плутонами материковых пород магнезиальной серии (Sori et al., 2016). В качестве альтернативы можно рассматривать материковую область, расположенную на

Изученные фрагменты не характерны для района посадки «Луны-16», содержащего продукты дробления базальтов. Такой материал вероятно был доставлен в район отбора пробы в качестве выброса материала из отдаленного кратера. Источником материкового материала мог быть кратер Лангрен и возможно кратер Тихо, лучи выбросов которого наблюдаются вблизи района посадки (Ivanov et al., 2023; Yue et al., 2025). Максимальное пиковое давление во время ударного события, сформировавшего кратер Лангрен, оценивается в ~92 ГПа (Yue et al., 2025), что предполагает, что выброшенный материал испытал значительное шокное воздействие. Очевидно, что в таких условиях первичная магматическая структура не может сохраниться, что делает кратер Лангрен маловероятным источником изученных фрагментов.

Ближайший кратер с выходами материкового материала находится в 30 км к юго-западу от места посадки «Луны-16». Это свежий кратер диаметром ~1.5 км, который характеризуется низким содержанием FeO. Глубина экскавации составляет менее ~150 м (Ivanov et al., 2023). Теоретически этот кратер мог служить источником фрагментов магнезиальной серии, если предположить, что выходы пород магнезиальной серии были перекрыты базальтовыми потоками. Как было показано ранее на основе гравитационных данных, некоторые из криптовулканических комплексов могут быть представлены интрузивными

расстоянии 100-120 км к северу от района посадки. Тем не менее однозначного вывода об источнике изученных фрагментов в образце «Луны-16» сделать по-прежнему нельзя.

Заключение

Минеральный и химический состав изученных фрагментов указывает на их связь с первичными материковыми породами магнезиальной серии. Однако более низкое содержание р.з.э. указывает на то, что их родительские расплавы обеднены несовместимыми элементами в отличие от пород магнезиальной серии, доставленных миссиями «Аполлон», что в свою очередь роднит их с породами магнезиальной серии бедными KREEP компонентом. Наиболее вероятным источником материковых пород является ближайший кратер с выходами материкового материала, который находится в 30 км к юго-западу от места посадки АЛС «Луна-16».

Источники финансирования: Госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидова С.И., Аносова М.О., Кононкова Н.Н., и др. Фосфор-содержащие оливины лунных пород: источники и их локализация в лунной коре // Геохимия. 2019. Т. 64. № 8. С. 803-825.
2. Cherniak D.J. REE Diffusion in Feldspar. Chemical Geology. 2003. V. 193. P. 25-36.
3. Dygert N., Draper D.S., Rapp J.F., et al. Experimental determinations of trace element partitioning between plagioclase, pigeonite, olivine, and lunar basaltic melts and an fO₂ dependent model for plagioclase-melt Eu partitioning. Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 279. P. 258–280.
4. Elardo S.M., Astudillo Manosalva D.F. 2023. Complexity and Ambiguity in the Relationships between Major Lunar Crustal Lithologies and Meteoritic Clasts Inferred from Major and Trace Element Modeling, Geochim. Cosmochim. Acta. V. 354. P. 13-26.
5. Ivanov M.A., Head J.W., Hiesinger H., New insights into the regional and local geological context of the Luna 16 landing site. Icarus. 2023. V. 400. 115579.
6. Shearer C.K., Elardo S.M., Petro N.E., et al. Origin of the lunar highlands Mg-suite: An integrated petrology, geochemistry, chronology, and remote sensing perspective. Am. Mineralogist. 2015. V. 100. P. 294–325.
7. Sori M.M., Zuber M.T., Head J.W., Kiefer W.S. Gravitational search for cryptovolcanism on the Moon: Evidence for large volumes of early igneous activity. Icarus. 2016. V. 273. P. 284–295.
8. Yue Z., Sun S., Du J., et al. New insights into the geological evolution history of Mare Fecunditatis. Icarus. 2025. V. 425. 116348

MAGNESIUM SUITE HIGHLAND ROCKS FROM LUNA-16 REGOLITH SAMPLE.

Demidova S.I.¹, Anosova M.O.¹, Lakhmanova L.A.^{1,2}

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

²*Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow*

demidova.si@yandex.ru

Abstract. Several fragments of highland rocks were found in the Luna-16 regolith sample dominated by mare basalts and their impact-induced derivatives. The fragments are represented by spinel troctolites, troctolitic anorthosite, anorthositic norite and dunite. Their mineral chemistry indicates a relation to the primary highland Mg-suite rocks. The studied fragments were subjected to shock resulted in cataclastic texture and other shock features nevertheless preserving the relics of the magmatic texture. Here we discuss geochemical characteristics of this type of magmatism in the Luna-16 region and a possible source of the Mg-suite highland material.

Keywords: regolith, lunar samples, lunar highland rocks, Mg-suite rocks.

УДК 523.64

ВЛИЯНИЕ ИНСОЛЯЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ КОМЕТНЫХ ЯДЕР В ПОСТПЕРИГЕЛЬНЫЙ ПЕРИОД

Дудченко В.А., Дорофеева В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
dudchenko.va@phystech.edu

Аннотация. На основании данных, полученных при спектроскопических наблюдениях второй межзвездной кометы 3I/ATLAS, рассмотрены особенности газовыделения в постперигельный период кометных ядер, длительное время пребывавших под воздействием галактических космических лучей (ГКЛ). Подобному воздействию подвергались не только межзвездные кометы, но с большой вероятностью и долгопериодические кометы Облака Оорта, пребывающие ~4.5 млрд лет на периферии Солнечной системы. Учитывая сложности их наблюдения, полученные результаты по 3I/ATLAS, могут дать ценные сведения не только об экзопланетных системах, но и об условиях в ранней Солнечной системе.

Ключевые слова: 3I/ATLAS, долгопериодические кометы, воздействие ГКЛ, образование и разрушение внешнего слоя ядра комет, изменение состава комы в постперигельный период.

Известно, что наблюдение за долгопериодическими кометами, измерения состава их ком чрезвычайно затруднены, во-первых, из-за невозможности заранее предвидеть орбиты этих комет – их траектории не привязаны к плоскости Солнечной системы, а во-вторых, из-за того, что большая часть изменений проводится с наземных телескопов. В этом случае атмосфера мешает получение всей информации, в частности, содержание такого важного компонента кометных ядер и их ком, как CO_2 поскольку этот газ в значительных количествах присутствует в земной атмосфере. В тоже время наблюдение межзвездных комет в настоящее время вызывает огромный интерес астрономов, располагающих не только наземными, но и космическими телескопами и потому получаемые результаты являются чрезвычайно важными как для изучения условий в межзвездных облаках и в протопланетных дисках, так и в ранней Солнечной системе.

Примером такого наблюдения могут быть данные по составу комы, полученные для второй межзвездной кометы 3I/ATLAS. Она была обнаружена 1 июля 2025 года, когда комета находилась на гелиоцентрическом расстоянии $r_H \approx 3.5$ а.е., т.е. вблизи границы зоны возможности сублимации $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$ (~3 а.е.). Наблюдения велись с помощью 15-ти наземных и космических телескопов, включая ALMA, TGO, JUICE, SPHEREx, HST, JWST, поэтому состав комы 3I/ATLAS был изучен достаточно подробно. В результате обнаружилось две его особенности. Первая. На доперигельных участках траектории с $r_H > 3$ а.е. выявлено экстремально низкое соотношение окиси углерода и углекислого газа: $\text{CO}/\text{CO}_2 < 0.1$, хотя летучесть CO существенно выше летучести CO_2 , к тому же содержание в межзвездных молекулярных облаках, из фрагмента одного из которых образовалась наша Солнечная система, превышает содержание CO_2 . В то же время для комет Солнечной системы обычно это соотношение в среднем составляет ~1.0, а в ряде случаев превышает даже 10. Вторая особенность состоит в том, что на доперигельных участках траектории с $r_H < 3$ а.е., т.е. когда температура поверхности кометы в результате ее инсоляции превышает температуру сублимации льда воды (~140 K), кома 3I/ATLAS продолжает сохранять углекислый состав с экстремально высоким соотношением $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} \sim 8$ (Cordiner et al., 2025). Таким образом, состав комы второй межзвездной кометы 3I/ATLAS в доперигельный период по содержанию CO_2 в корне отличается от состава комы всех

комет Солнечной системы, а также от состава комы первой межзвездной кометы 2I/BORISOV, подробно описанной нами ранее (Дорофеева и др., 2023).

После прохождения перигелия 30 октября 2025 года на 1.36 а.е. состав комы 3I/ATLAS резко изменился - он приблизился к составу ком типичных солнечных комет, в которых преобладающим летучим компонентом является $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$, а вторым по обилию – наиболее летучий и обильный по содержанию компонент межзвездных молекулярных облаков $\text{CO}_{\text{газ}}$.

В литературе приводится несколько гипотез, объясняющих эти особенности, из них наиболее вероятной нам кажется разрушение после прохождения перигелия плотной корки из тугоплавкого органического вещества, которая была образована под воздействием ГКЛ за время нескольких млрд лет пребывания кометы в межзвёздном пространстве. Как показали термодинамические расчёты (Gronoff et al., 2020) и моделирующие лабораторные эксперименты длительного воздействия ГКЛ на аналоги кометных льдов (Dartois et al., 2015), облучение галактическими космическими лучами эффективно преобразует $\text{CO}_{\text{лед}}$ в $\text{CO}_{2\text{лед}}$, одновременно синтезируя богатые органическими веществами корки, что позволяет предположить, что внешние слои 3I/ATLAS состоят из обогащенного тугоплавкими органическими соединения (условная формула $\text{C}_{100}\text{H}_{70}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$).

Образование на поверхности ядра кометы, подвергнувшегося длительному воздействию ГКЛ, плотной коры из тугоплавкого органического вещества затрудняет газовыделение из ядра. Толщина этой коры оценивается в ~15–20 м.

В постперигельный период кора может частично разрушаться под воздействием прямых солнечных лучей и внутреннего давления газов, тогда режим газовой выделению существенно меняется, состав комы приобретает соотношение, характерное для солнечных комет, т. е. $Q(\text{H}_2\text{O}) > Q(\text{CO}) > Q(\text{CO}_2)$. Из наших общезначимых оценок прочности высокопористых материалов (линейные и разветвлённые цепочки нанозёрен, покрытых слоем органики) следует, что потери (эрозия) слоя поверхности могут быть ~1 мм за один оборот при температуре поверхности $T_{\text{max}} > T_{\text{th}}$ (обезвоживание слоя, растрескивание при критической пороговой температуре, снос частичек потоком газа наружу).

Чтобы опробовать двуслойную схему строения кометного ядра (два слоя с частичным разрушением внешнего слоя в постперигельный период) нами были рассчитаны распределения температур в ядре на различных гелиоцентрических расстояниях кометы до и после прохождения перигелия. В расчётах были выбраны следующие значения параметров модели с учётом высокой пористости кометного вещества: коэффициент теплопроводности k , удельная плотность вещества верхних слоев ядра $\rho = 500 \text{ кг/м}^3$; удельная теплоемкость $C = 800 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$. Наиболее сложен выбор численного значения коэффициента теплопроводности, поскольку он зависит не только от состава тела и от пористости кометного вещества, но и от структуры пор, нам неизвестной. Было принято $k = 0.17 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, например, согласно (Wickramasinghe, et al., 2009).

Тепловая модель межзвёздного объекта 3I/ATLAS

Для оценки температуры $T(t, z)$ на глубине z поверхности кометы 3I/ATLAS в произвольный момент времени t решается одномерное (на полупрямой) модельное уравнение теплопроводности

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\rho C} \frac{d^2T}{dz^2}, \quad z \geq 0,$$

где k – коэффициент теплопроводности, C – удельная теплоёмкость, ρ – удельная плотность вещества верхних слоёв (которые предполагаются не зависящими от глубины z и температуры T), с учётом нелинейных граничных условий (тепловой баланс поверхности):

$$f(1 - A_B) \frac{F_{\odot}}{r(t)^2} + k \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} - \epsilon_{\text{пов}} \cdot \sigma (T_{z=0}^4 - T_{\text{окр}}^4) = 0,$$

где A_B – бондовское альбедо, $F_{\odot}$ – солнечная постоянная (1367 Вт/м² на расстоянии 1 а.е.), $r(t)$ – расстояние от кометы до Солнца в а.е., $f = \frac{1}{\pi}$ – усредняющий соляризацию фактор, возникающий вследствие хаотичного и быстрого вращения тела кометы вокруг себя. Выбраны следующие значения тепловых параметров с учётом высокой пористости кометного вещества: $k=0.17$ (Wickramasinghe, et al., 2009); $\rho=500$; $C=800$.

Использовано следующее упрощение граничных условий: для определения температуры самой поверхности $T_{z=0}$ пренебрегается малым потоком $k \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0}$ (тепловым потоком с поверхности вглубь вещества) и малой температурой окружения $T_{\text{окр}} \sim 4$ К. Тогда разогрев температуры поверхности за счёт солнечного тепла определяется из прямой зависимости от расстояния согласно соотношению:

$$T_{z=0}^4 = \frac{f(1-A_B) F_{\odot}}{\epsilon_{\text{пов}} \sigma r(t)^2},$$

что даёт обычные краевые условия Дирихле для уравнения теплопроводности. В упрощённой постановке задачи возможно аналитически решить уравнение методом функции Грина.

Кроме того предполагается, что в абсолютном отдалении от тепла звезды объекты с низким альбедо имеют температуру $T_{z \gg 10 \text{ м}} \sim 15$ К, однако эта цифра не играет существенной роли для определения температур в перигелии (и до глубины ~ 10 м).

Полученные в результате расчетов температуры различных слоёв ядра на различных гелиоцентрических расстояниях кометы до и после прохождения перигелия (положение соответствует нулю на шкале абсцисс), представлены на рис. 1 в диапазоне от 200 до перигелия и до 400 дней после перигелия. Пунктирной линией обозначена температура поверхности ядра. Штрихпунктирными линиями обозначены температуры сублимации при сверхнизких давлениях льдов H₂O (лин. 1), CO₂ (лин. 2) и CO (лин. 3).

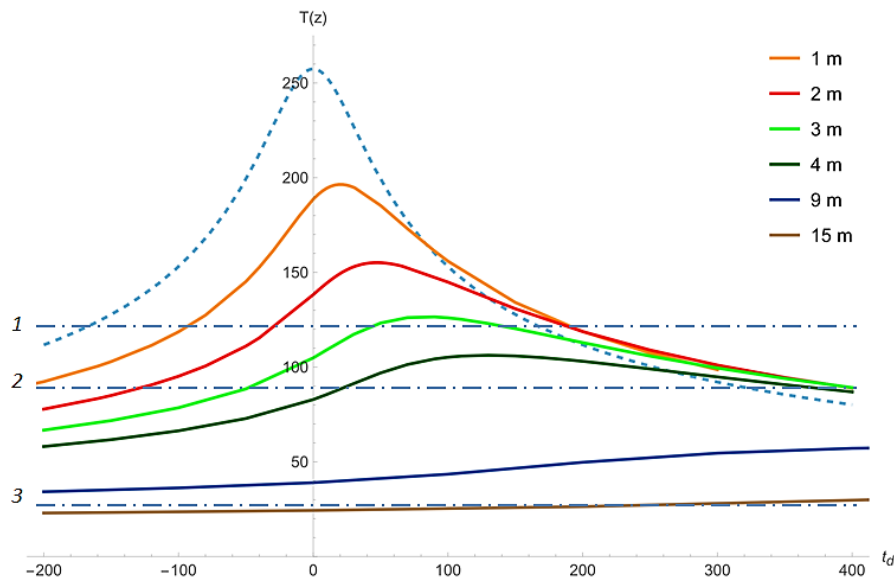


Рис. 1. Температуры различных слоёв кометного ядра за 200 и через 400 дней после прохождения перигелия кометы 3I/ATLAS. Модель с коэффициентом теплопроводности верхнего слоя ядра кометы $k = 0.17$ Вт/м·К; лин. 1 – $T_{\text{субл. H}_2\text{O (лед)}} \approx 140$ К, лин. 2 – $T_{\text{субл. CO}_2 \text{ (лед)}} \approx 80$ К, лин. 3 – $T_{\text{субл. CO (лед)}} \approx 25$ К.

Из рис. 1 видно, что для принятых значений параметров глубина прогрева ядра кометы такова, что сублимация льда воды происходит с глубины не превышающей 3 м, а через 200 дней после прохождения перигелия прекращается вообще. Сублимация CO_2 начинается с 3-х метровой глубины после перигелия продолжается уже с 5-ти метровой. Температуры, достаточные для сублимации CO могли быть на глубине до 15-ти метров.

Для сравнения были рассчитаны распределение температуры в каменно-ледяном теле с плотностью 500 кг/м^3 , но не имеющего внешней теплоизолирующей защитной коры. Коэффициент теплопроводности был принят $k = 1.7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ – параметры типичные для солнечных комет. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что за 80 дней до перигелия и 100 дней после лед воды сублимировал с глубины 2-х метров и 100 дней в послеперигельный период с глубины до 5-ти метров. Лед CO_2 мог сублимировать с 5-ти метровой глубины за 180 дней до и весь послеперигельный период с глубины до 10-ти м. Сублимация льда CO была возможна с глубины вплоть до 50 м весь рассмотренный период 200 дней до и 400 дней после перигелия.

Таким образом, с помощью разработанной тепловой модели малого космического тела, нагреваемого инсоляцией, показано, что преимущественно углекислый состав комы второй межзвездной кометы 3I/ATLAS согласуется с гипотезой образования на поверхности ядра кометы плотной корки из тугоплавкого органического вещества толщиной до 20 м с высокими теплоизолирующими свойствами.

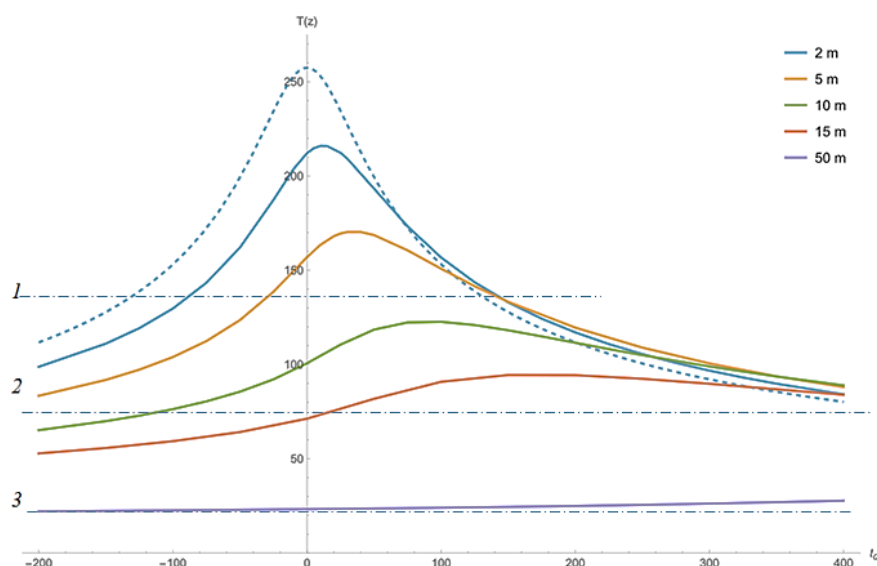


Рис. 2. Температуры различных слоёв за 200 и через 400 дней после прохождения по орбите кометы 3I/ATLAS, кометного ядра каменно-ледяного состава, не имеющего внешней теплоизолирующей корки, коэффициент теплопроводности $k = 1.7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; лин. 1 – $T_{\text{субл. H}_2\text{O (лед)}} \approx 140 \text{ К}$, лин. 2 – $T_{\text{субл. CO}_2 \text{ (лед)}} \approx 80 \text{ К}$, лин. 3 – $T_{\text{субл. CO (лед)}} \approx 25 \text{ К}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорофеева В.А. и др. Комета 2i/borisov в сравнении с кометами Солнечной системы // *Астроном. Вестник*, 2023. Т. 57. № 1. с. 71-80.
2. Cordiner M.A. et al. JWST Detection of a Carbon-dioxide-dominated Gas Coma Surrounding Interstellar Object 3I/ATLAS // 2025. *The Astrophysical Journal Letters*, 991:L43 (10pp).
3. Dartois et al. Heavy ion irradiation of crystalline water ice // 2015, *A&A*, 576.
4. Gronoff et al. The Effect of Cosmic Rays on Cometary Nuclei: I Dose deposition // 2020, *The Astrophysical Journal*, 890, 89.
5. Wickramasinghe J.T., Wickramasinghe N.C., Wallis M.K. Liquid water and organics in Comets: implications for exobiology // 2009. *International Journal of Astrobiology*. 8(4):281-290.

INFLUENCE OF INSOLATION ON THE BEHAVIOR OF COMETARY NUCLEI IN THE POST-PERHELION PERIOD

Dudchenko V.A., Dorofeeva V.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS
dudchenko.va@phystech.edu

Abstract. Based on data obtained from spectroscopic observations of the second interstellar comet, 3I/ATLAS, we examine the outgassing characteristics of cometary nuclei during the post-perihelion period, after they were exposed to galactic cosmic rays (GCRs) for extended periods. Such exposures have affected not only interstellar comets but also, with high probability, long-period Oort Cloud comets, which have been at the periphery of the Solar System for approximately 4.5 billion years. Given the difficulties of observing them, the results obtained from 3I/ATLAS may provide valuable information not only about exoplanetary systems but also about conditions in the early Solar System.

Keywords. 3I/ATLAS, long-period comets, GCR impact, formation and destruction of the outer layer of the comet nucleus, changes in the composition of the coma in the post-perihelion period

УДК 551.14:554.015.4

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЙ ОЛИВИН В МЕТЕОРИТЕ VACA MUERTA: ПЕРВАЯ НАХОДКА В МЕЗОСИДЕРИТАХ

Камашева С.К., Рязанцев К.М., Лоренц К.А.

ГЕОХИ РАН
skk2001@mail.ru

Аннотация. В ходе изучения крупного силикатного ксенолита в мезосидерите Vaca Muerta, представляющего собой ультраосновную брекчию, состоящую из обломков дунитовых и пироксенитовых пород с пироксен-троилитовым цементом, были обнаружены зерна фосфористого оливина. В краевых частях дунита на контакте с пироксен-троилитовым цементом брекчии часто выделяется зона с повышенными содержаниями фосфора (до 0.65 мас. % P_2O_5). Наиболее высокие концентрации фосфора были обнаружены в оливиновых ксеноморфных зернах (размером до 200 мкм), находящихся непосредственно в цементе брекчии (до 1.13 мас. % P_2O_5). Иногда в этих зернах наблюдается осцилляторная и секториальная зональность разной степени выраженности.

Упоминаний о наличии фосфористых оливинов в мезосидеритах ранее встречено не было. Такие оливины известны в лунных и марсианских породах, в обыкновенных и углистых хондритах, а также в палласитах. В земных породах они наблюдаются в коматиитах, базальтах, андезитах и дацитах. Осцилляторная и секториальная зональность по фосфору обычно указывает на быструю скорость кристаллизации. Обнаруженный фосфорсодержащий оливин может дать новую информацию об истории ультраосновных пород мезосидеритов.

Ключевые слова: фосфористый оливин, мезосидерит, Vaca Muerta, оливин, ультраосновная брекчия

Введение. Фосфор важный второстепенный элемент для различных как земных пород, так и метеоритного вещества. Фосфор редко, но может входить в состав некоторых силикатов, например, граната, клинопироксена и оливина. Если содержание фосфора более 1 мас. % P_2O_5 , то такой оливин можно называть фосфористым.

Фосфорсодержащие оливины были описаны в лунных метеоритах материковой серии АНТ-пород с содержанием до 0.4 мас. % P_2O_5 (Demidova et al., 2017). Другим источником фосфорсодержащих оливинов являются марсианские магматические породы – шерготтиты (Shearer et al., 2013). Содержание в них фосфора несколько выше, чем в оливинах лунных пород (до 0.77 мас. % P_2O_5). Фосфористый оливин был также обнаружен в палласитах (до 5-8 мас. % P_2O_5) (Boesenberg, Hewins, 2010), в силикатных включениях железного метеорита Нечаево (до 14 мас. % P_2O_5) (Van Poosbroek et al., 2017), в углистых и обыкновенных хондритах (до 4 мас. % P_2O_5) (Wang et al., 2006; McCanta et al., 2016).

Фосфористый оливин встречается и в земных породах, например, в коматиитах, базальтах, андезитах и дацитах (Millman-Bariris et al., 2008, Lu et al., 2025), кимберлитах (Соболев и др., 2015), в мантийных перидотитах (Mallmann et al., 2009). А также в породах расслоенных интрузивов (Xing et al., 2017; Соболев и др., 2025). Также богатые фосфором оливины были описаны в некоторых других природных ассоциациях: в нефелин-шпинелевых скарнах (до 6 мас. % P_2O_5) (Agrell et al., 1998), в силикатных включениях из природных сплавов Fe и C (до 3 мас. % P_2O_5) (Goodrich, 1984) и в метасоматизированном мантийном ксенолите (до 8 мас. % P_2O_5) (Brunet, Chazot, 2001).

Фосфор в мезосидеритах преимущественно присутствует в окисленном состоянии в виде фосфатов (мерриллит, апатит, фаррингтонит, станфилдит), а также в восстановленном виде в Fe-Ni металле, и в виде фосфида железа – шрейберзита. В ходе работы были впервые обнаружены фосфористые и фосфорсодержащие оливины в мезосидерите.

Результаты. В работе изучался срез крупного ксенолита из мезосидерита Vaca Muerta. Ксенолит является перекристаллизованной ультраосновной брекчией со сложным строением и сложен фрагментами ультраосновных пород разного размера в расплавной троилит-пироксеновой матрице (Рис. 1). Троилит распространен по всей породе относительно равномерно. В матриксе брекчии помимо пироксена и троилита наблюдаются небольшие зерна мерриллита, оливина, хромита и Fe-Ni металла. Сами обломки в свою очередь также являются ультраосновными брекчиями, сложенными пироксенитовыми, оливиновыми и пироксен-оливиновыми породами в троилит-пироксеновой основной массе.

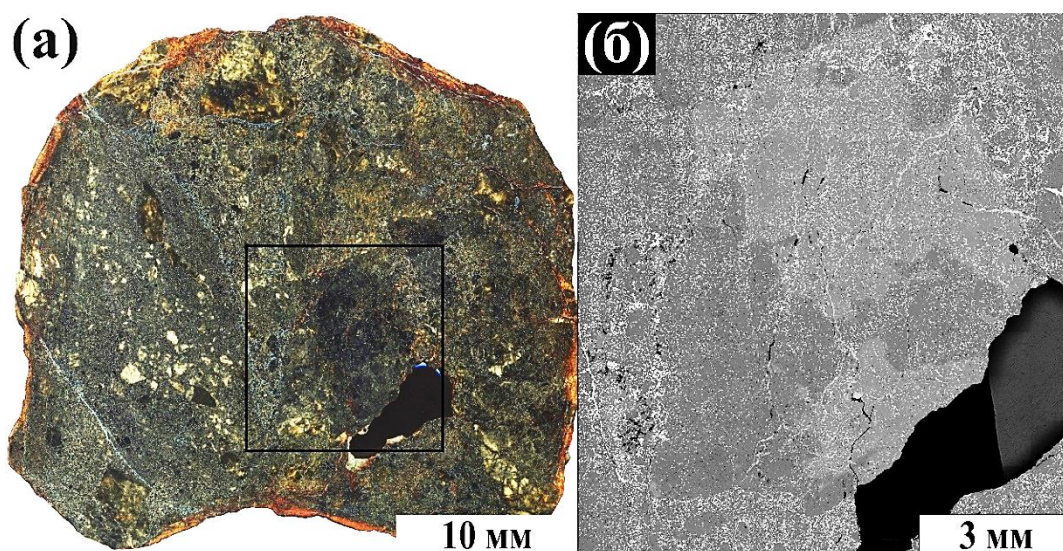


Рис. 1. Крупный ксенолит ультраосновной брекчии из мезосидерита Vaca Muerta: (а) общий вид, квадратом выделен исследуемый обломок (16); (б) один из обломков брекчии с фосфорсодержащим оливином (BSE изображение) (на рисунке 1а выделен квадратом).

В некоторых кластах выделяются оливиновые породы, которые на контакте с вмещающей их основной массой имеют область богатую фосфором (до 0.64 мас. % P_2O_5) (Рис. 2а, г). Область фосфористого оливина имеет разную толщину и уменьшает свою интенсивность по мере продвижения вглубь оливина. В редких случаях можно наблюдать как область фосфористого оливина огибает зерно оливина без фосфора, хотя в BSE изображении границ между зёрнами нет. Иногда в кайме фосфористого оливина выделяются отдельные зёрна, которые имеют осцилляторную зональность (Рис. 2г).

Пироксен-троилитовая основная масса имеет мелкозернистую структуру. Основными минералами породы матрикса являются ортопироксен и троилит. Второстепенными являются оливин, а акцессорными: мерриллит, Fe-Ni металл, хромит. Пироксен в основной массе образует гранулитовую структуру. Оливин представлен в породе в виде ксеноморфных зёрен, небольшого размер (до 200 мкм) (Рис. 2б, в) с сильно искривлёнными границами, в которых также наблюдается повышенное содержание фосфора, и даже большее чем в краевых областях оливиновых пород. Именно в них были получены самые высокие концентрации фосфора (до 1.13 мас. % P_2O_5). В таких оливинах часто наблюдается хорошо выраженная осцилляторная и секториальная зональность (Рис. 2в-е).

Обсуждение результатов и выводы. Фосфор редко, но может входить в состав некоторых силикатов. В оливине P^{5+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической координации, при этом может возникать разный механизм компенсации заряда. Возможно образование вакансии в тетраэдрической позиции по схеме $5^{IV}Si^{4+} = 4^{IV}P^{5+} + ^{IV}[v]$ (Self, Buseck, 1983; Agrell et al., 1998). Кроме того, компенсация заряда может происходить за счёт появления вакансии в октаэдрической позиции $2^{IV}Si^{4+} + 4^{VI}M^{2+} = 2^{IV}P^{5+} + 3^{VI}M^{2+} + ^{VI}[v]$ (Boesenberg, Hewins, 2010). Также может быть реализовано парное замещение, согласно реакции: $2^{IV}Si^{4+} + 4^{VI}(Fe, Mg)^{2+} = 2^{IV}P^{5+} + 2^{VI}Cr^{3+} + ^{VI}[v]$ (Milman-Barris et al., 2008), либо октаэдрическую позицию может занимать Al^{3+} , как предложено для марсианских пород (Shearer et al., 2013). Целый ряд механизмов замещения в оливине предложен для Cr, Al и Ti и других элементов (Colson et al., 1989; Berry et al., 2007).

В случае оливинов из нашей ультраосновной брекчии, наблюдается хорошо выраженная отрицательная корреляция содержаний P_2O_5 от SiO_2 (Рис. 3а), что указывает на то, что фосфор замещает кремний. Также заметна отрицательная корреляция содержаний P^{5+} и двухвалентных катионов (M^{2+}) в пропорции 2:1 (Рис. 3б). Это говорит, что помимо Si^{4+} в процессе замещения участвовали ещё и двухвалентные катионы (Mg, Fe, Ca, Mn) $^{2+}$, на месте которых возникает вакансия. Поскольку примеси трехвалентных катионов практически отсутствуют, а отрицательная корреляция P^{5+} и двухвалентных катионов (M^{2+}) соответствует пропорции 2:1, можно сказать, что механизм замещения соответствует схеме $2^{IV}Si^{4+} + 4^{VI}M^{2+} = 2^{IV}P^{5+} + 3^{VI}M^{2+} + ^{VI}[v]$.

Осцилляторная зональность возникает в результате неравновесного захвата примесей быстрорастущим кристаллом оливина (Grant, Kohn, 2013). Проявление зональности фосфора в оливине и ее хорошая сохранность, вследствие медленной скорости диффузии, делают фосфор важным индикатором магматических процессов (Spandler, O'Neill, 2010; Grant, Kohn, 2013).

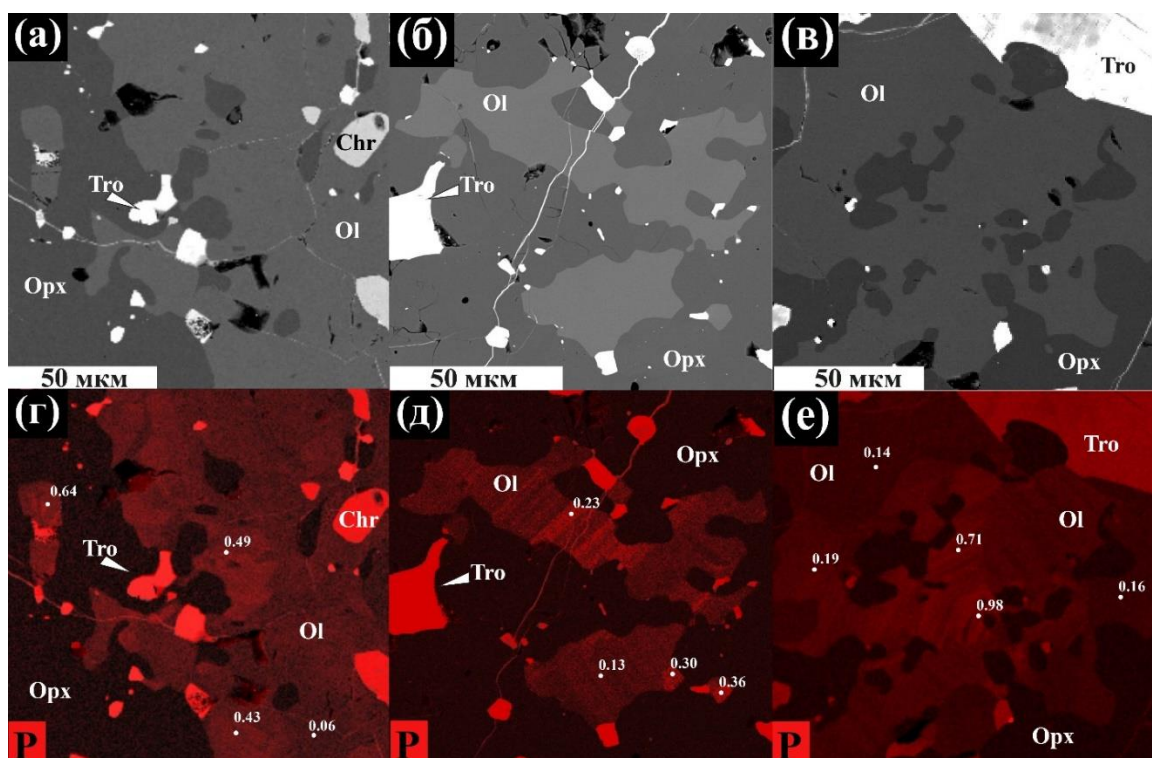


Рис. 2. Оливины с повышенным содержанием фосфора. а), г) фосфорсодержащий оливин в краевых частях оливиновых пород: а) BSE, г) элементная карта по P; б) - е) фосфористый оливин в основной троилит-пироксеновой массе: б), в) BSE, д), е) элементная карта по P; наблюдается тонкая осцилляторная и секториальная зональность (цифрами отмечены содержания P_2O_5 (мас. %)). *Примечание:* яркий цвет троилита и хромита на элементных картах – артефакт обработки спектра, реальное содержание фосфора в них меньше предела обнаружения. Окраски силикатов корректно отражают концентрации фосфора.

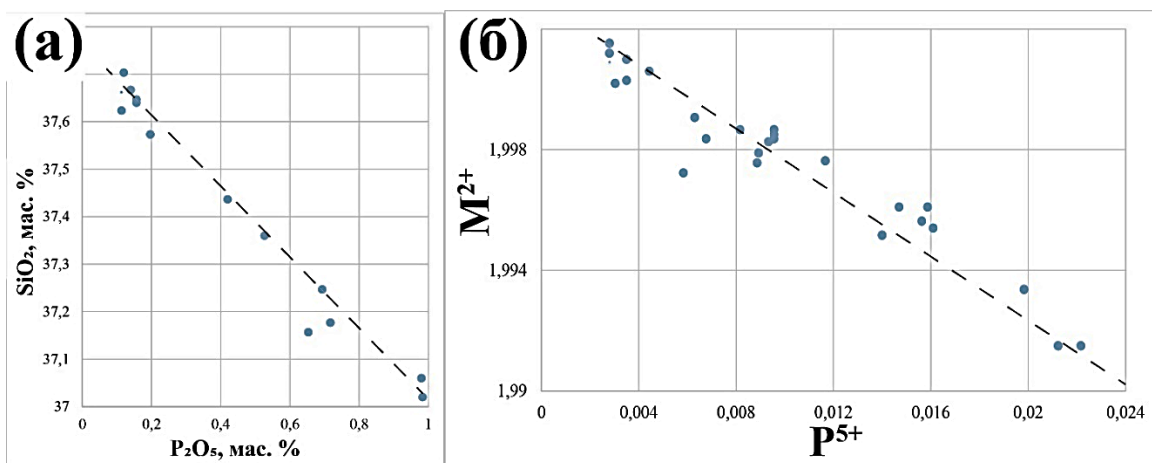


Рис. 3. Иллюстрации механизма замещения Si-P: а) отрицательная корреляция содержаний P_2O_5 от SiO_2 ; б) отрицательная корреляция содержаний P^{5+} и суммы двухвалентных катионов (M^{2+}).

В ходе эволюции породы произошла более поздняя перекристаллизация. Однако, даже после нее зональность по фосфору была сохранена. Также как и в оливинах из хондр обыкновенных хондритов сохраняется такая зональность в независимости от степени перекристаллизации метеорита (вплоть до 6 петрологического типа) (McCanta et al., 2016).

Наличие осцилляторной зональности, может говорить о кристаллизации этих оливинов в течении очень короткого времени (от нескольких дней до нескольких месяцев)

(Watson et al., 2015), а также говорит о их магматической природе (Spandler et al., 2007; Grant, Kohn, 2013). Такая быстрая кристаллизация должна была произойти в следствии высокой степени переохлаждения. Некоторые возможные причины столь сильного переохлаждения: смешение магм, контакт с более холодной средой при внедрении или течении, срыв верхнего пограничного слоя магматической камеры в результате ударного события (Brandeis, Jaupart, 1986). Одним из механизмов быстрого переохлаждения может быть также декомпрессия в ходе быстрого подъема расплава к поверхности, что могло привести к извержению на поверхность (Shearer et al., 2013).

Фосфорсодержащие оливины как в пироксен-троилитовой породе, так и в фосфористой кайме обломков дунита имеют неровные изъеденные очертания. На основе этого наблюдения можно предположить, что эти оливины подверглись частичному растворению, в ходе изменения состава окружающего расплава. Похожая картина наблюдается во многих кумулятивных оливинах расслоенных массивов. Например, в массиве Baima (Китай) наблюдаются очень похожие ксеноморфные участки богатого фосфором оливина с осцилляторной зональностью, внутри идиоморфных кристаллов оливина без фосфора. Различие оливинов наблюдается только на элементных картах по фосфору, а на оптических и электронных изображениях зерно выглядит единым. Авторы исследования предполагают двухэтапный процесс образования этих оливинов. На первом этапе происходил быстрый рост кристаллов оливина с фосфором, а на втором из-за нарушения равновесности системы началось растворение оливина с последующем нарастанием оливина без фосфора. Новообразованный оливин имеет более идиоморфную форму и не содержит фосфор, что указывает на более медленный темп последующей кристаллизации (Xing et al., 2017).

Вероятно, мы также можем говорить о частичном растворении оливина в следствии изменения физико-химических условий. Можно заметить, что вокруг фосфористого оливина с осцилляторной зональностью иногда встречаются зерна оливина с малым содержанием фосфора и без зональности (Рис. 2е). Что может говорить о дорастании или агрегации зёрен в более спокойной обстановке. Поскольку богатые фосфором участки демонстрируют следы растворения и находятся в преобладающем окружении ортопироксена, можно предположить, что растворение кристаллов предшественников было связано с попаданием в более богатый кремнезёмом расплав.

Наличие фосфорсодержащих оливиновых кайм вокруг дунитовых обломков говорит о том, что они попадали в расплав, обогащённый фосфором, который испытал быстрое охлаждение и в котором, вероятно одновременно происходил рост описанных выше фосфористых оливинов с зональностью. Скорей всего можно сказать, что условия формирования дунитовых и пироксенитовых обломков, фосфорсодержащих оливинов и пироксен-троилитовой вмещающей массы были разные.

Источники финансирования: Работа выполнена в соответствии с гос. заданием ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А. и др. (2015) Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): Связь с условиями образования и эволюцией кимберлита. *Геология и геофизика* 56(1–2), 337–360.
2. Соболев С.Н., Япаскурт В.О., Батанова В.Г., Соболев А.В., Арискин А.А., Пшеницын И.В., Николаев Г.С. (2025) Фосфорная зональность в оливине кумулатов: история от начала кристаллизации до полного затвердевания. *Петрология* 33(6), 64–88.

3. Agrell S.O., Charnley N.R., Chinner G.A. (1998) Phosphoran olivine from Pine Canyon, Piute Co., Utah. *Mineral. Mag.* 62, 265–269.
4. Brandeis G., Jaupart C. (1986) On the interaction between convection and crystallization in cooling magma chambers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 77(3–4), 345–361.
5. Brunet F., Chazot G. (2001) Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel xenolith from Yemen. *Chem. Geology* 176, 51–72.
6. Demidova S.I., Ntaflos Th., Brandstetter F. (2017) P-bearing Olivines in Rocks from the Luna 20 Site. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 48, Abs. #1409.
7. Grant T.B., Kohn S.C. (2013) Phosphorus partitioning between olivine and melt: An experimental study in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. *Amer. Mineral* 98, 1860–1869.
8. Goodrich C.A. (1984) Phosphoran pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron–carbon alloy, Disko Island, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1115–1126.
9. Harrison T.M., Watson E.B. (1984) The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1467–1477.
10. McCanta M.C., Beckett J.R., Stolper E.M. (2016) Correlations and zoning patterns of phosphorus and chromium in olivine from H chondrites and LL chondrite Semarkona. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 520–546.
11. Milman-Barris M.S., Beckett J.R., Baker M.B. et al. (2008) Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* 155, 739–765.
12. Self P.G., Buseck P.R. (1983) High-resolution structure determination by ALCHEMI. *Proc. 41st Ann. Meet. Electron. Microscop. Soc. Amer.* 178–181.
13. Shearer C.K., Aaron P.M., Burger P.V. et al. (2013) Petrogenetic linkages among $f\text{O}_2$, isotopic enrichments-depletions and crystallization history in Martian basalts. Evidence from the distribution of phosphorus in olivine megacrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 120, 17–38.
14. Spandler C., O'Neill H. St. C. (2010) Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300 °C with some geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 159, 791–818.
15. Toplis M.J., Dingwell D.B. (1996) The variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio: Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4107–4121.
16. Toplis M.J., Libourel G., Carroll M.R. (1994) The role of phosphorus in crystallization processes of basalt: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 797–810.
17. Van Roosbroek N., Hamann C., McKibbin S. et al. (2017) Immiscible silicate liquids and phosphoran olivine in Netschaevite IIE silicate: Analogue for planetesimal core–mantle boundaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 378–395.
18. Watson E.B. (1979) Apatite saturation in basic to intermediate magmas. *Geophys. Res. Lett.* 6, 937–940.
19. Watson E.B., Cherniak D.J., Holycross M.E. (2015) Diffusion of phosphorus in olivine and molten basalts. *Amer. Mineral.* 100, 2053–2065.
20. Xing C.M., Wang C.Y., Tan W. (2017) Disequilibrium growth of olivine in mafic magmas revealed by phosphorus zoning patterns of olivine from mafic–ultramafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 479, 108–119.

PHOSPHORAN OLIVINE IN VACA MUERTA METEORITE: NEW FIND IN MESOSIDERITES

Kamasheva S.K., Ryazantsev K.M., Lorenz C.A.

GEOKHI RAS
skk2001@mail.ru

Abstract. During the study of a large silicate xenolith from Vaca Muerta mesosiderite, which is the ultramafic breccia, we found clasts of olivine and pyroxenite breccias containing phosphoran olivines. A

zone with P_2O_5 -enriched olivine (up to 0.65 wt.% P_2O_5) stands out at the border of the olivine on contact with the pyroxene-troilite matrix. The highest phosphorus concentration was found in xenomorphic olivine grains (up to 200 μm in size), which is in the matrix (up to 1.13 wt.% P_2O_5). In some grains, oscillatory and sectorial zoning was observed but with different intensities.

There were not mentions about phosphoran olivine in mesosiderites yet. But there are mentions about them in lunar and martian rocks, in ordinary and carbonaceous chondrites and in pallasites too. In terrestrial rocks phosphorus olivine is found in komatiites, basalts, andesites and in dacites. The presence of oscillatory zoning is a feature of rapid crystallisation. The found phosphoran olivine can give us new information about history of ultramafic mesosiderite rocks.

Key words: phosphoran olivine, mesosiderite, Vaca Muerta, olivine, ultramafic breccia

УДК 523.34

ОЦЕНКА ФАКТОРА СМЕШЕНИЯ МЕСТНОГО И ПРИВНЕСЁННОГО ВЕЩЕСТВА В ВЫБРОСАХ КРАТЕРА ЛАНГРЕН, КАВАЛЬЕРИ И ТЕОФИЛ

Красильников А.С., Иванов М.А.

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

119991 Москва, ул. Косыгина, 19

krasilnikov_as@geokhi.ru

Аннотация. На основе данных о содержании оксида железа и оливина в лучах кратера Лангрэн, Кавальери и Теофил установлена зависимость, описывающая отношение морского вещества к материалу выбросов кратера. Данное отношение представляет собой фактор смешения местного и привнесённого вещества, образованного при выпадении выбросов из кратеров. Полученные данные позволяют уточнить существующие на данный момент модели смешения.

Ключевые слова: Луна, Лангрэн, Кавальери, Теофил, лучи, выбросы, фактор смешения

ВВЕДЕНИЕ

Определение фактора смешения вещества при выпадении выбросов ударных кратеров является одной из важнейших задач, решение которой поможет уточнить наши знания о распределении вещества на Луне. Понимание его распределения даёт информацию о составе и происхождении тех или иных выбросов. Однако существующие модели сильно разнятся, в связи с этим фактор смешения вещества требует изучения.

ФАКТОР СМЕШЕНИЯ МЕСТНОГО И ПРИВНЕСЁННОГО ВЕЩЕСТВА

Существует ряд моделей (McGetchin et al., 1973; Pike, 1974; Fassett et al., 2011; Housen et al., 1983; Sharpton, 2014), которые дают представление о мощности отложений выбросов, однако не учитывают неизбежное смешение вещества выбросов с подстилающим реголитом. При образовании покрова выбросов происходит выпадение разноразмерного материала, образующего вторичные ударные кратеры в широком диапазоне диаметров, в результате чего реголит приповерхностных слоёв перемешивается с материалом выбросов. Решение проблемы смешения было предложено в работе Oberbeck и др. (1975), где приводились результаты исследования по количественной оценке отношения объёмов местного и привнесённого вещества выбросов (фактор смешения μ). Oberbeck и др. (1975) провели ряд экспериментов и изучили вторичные кратеры на Луне и им удалось выявить эмпирическую зависимость изменения значения μ по мере удаления от кратера:

$$\mu = 0.0183 \cdot R^{0.87} \quad (1),$$

где R – расстояние от середины радиуса кратера до места расчёта его выбросов.

Oberbeck и др. (1975) привели аргументы, что данная зависимость может применяться не только для определения степени смещения выбросов кратера Коперник, но и для других крупных лунных кратеров. Значение R было выбрано равным расстоянию от середины радиуса кратера до места расчёта, так как не представляется возможным определить, из какой части кратера вылетел фрагмент, который впоследствии образовал вторичный кратер.

В своей работе Petro и Pieters (2006) сравнивали результаты различных моделей образования отложений выбросов, в том числе модели со смещением вещества и без. Авторы установили, что результаты, полученные при использовании модели смещения Oberbeck и др. (1975), плохо сопоставимы с геохимическими и петрографическими особенностями грунта Апполона-16 (Korotev, 1997). Такое несоответствие привело Petro и Pieters (2006) к заключению, что фактор смещения μ , рассчитываемый по формуле (1), необходимо уменьшить в два раза.

Оценка смещения местного и привнесённого вещества на основе данных о содержании оксида железа и оливина в лучах кратеров Лангрен, Кавальери и Теофил

На данный момент не имеется точных подтверждений правильности моделей смещения вещества. С целью их уточнения было проведено сравнение моделей с данными по содержанию оксида железа и оливина в лунном реголите, оценённому по результатам экспедиции Клементина.

За объект исследования были взяты лучи кратеров Лангрен, Кавальери и Теофил (Рис. 1), которые были выбраны по двум причинам:

(1) они расположены на границе моря и материка, и часть их лучей хорошо различимы на темной и ровной морской поверхности;

(2) возраст кратеров Лангрен и Кавальери близок к возрасту прилегающих морей, что минимизирует различие в степени зрелости реголита лучей и морской поверхности за счёт механической переработки реголита. Возраст кратера Лангрен 3.44 млрд. лет (Ivanov et al., 2023), практически совпадает с возрастом морской поверхности Моря Изобилия, 3.45 млрд. лет (Ivanov et al., 2023), что минимизирует разницу степени зрелости реголита. Возраст кратера Кавальери ~ 3.2 млрд. лет (Hood., 1981), а морской поверхности Океана Бурь вблизи кратера, 3,18 млрд лет (Stöffler and Ryder, 2001).

В исследовании использовались только те лучи, которые залегают на пологой поверхности моря. В пределах каждого из них случайным образом выбирались точки, в которых определялось модельное содержание оксида железа и оливина. Полученные оценки образуют чётко выраженные тренды содержания оксидов, в зависимости от расстояния от центра кратера (рис. 2), которые хорошо описываются линейными функциями:

$$FeO = 2.47 \times 10^{-5} R + 9.33, \quad (2)$$

$$Ol = 8.99 \times 10^{-8} R + 0.03, \quad (3)$$

где R – расстояние от центра кратера в метрах, FeO и Ol – содержание оксида железа и оливина в вес.% соответственно.

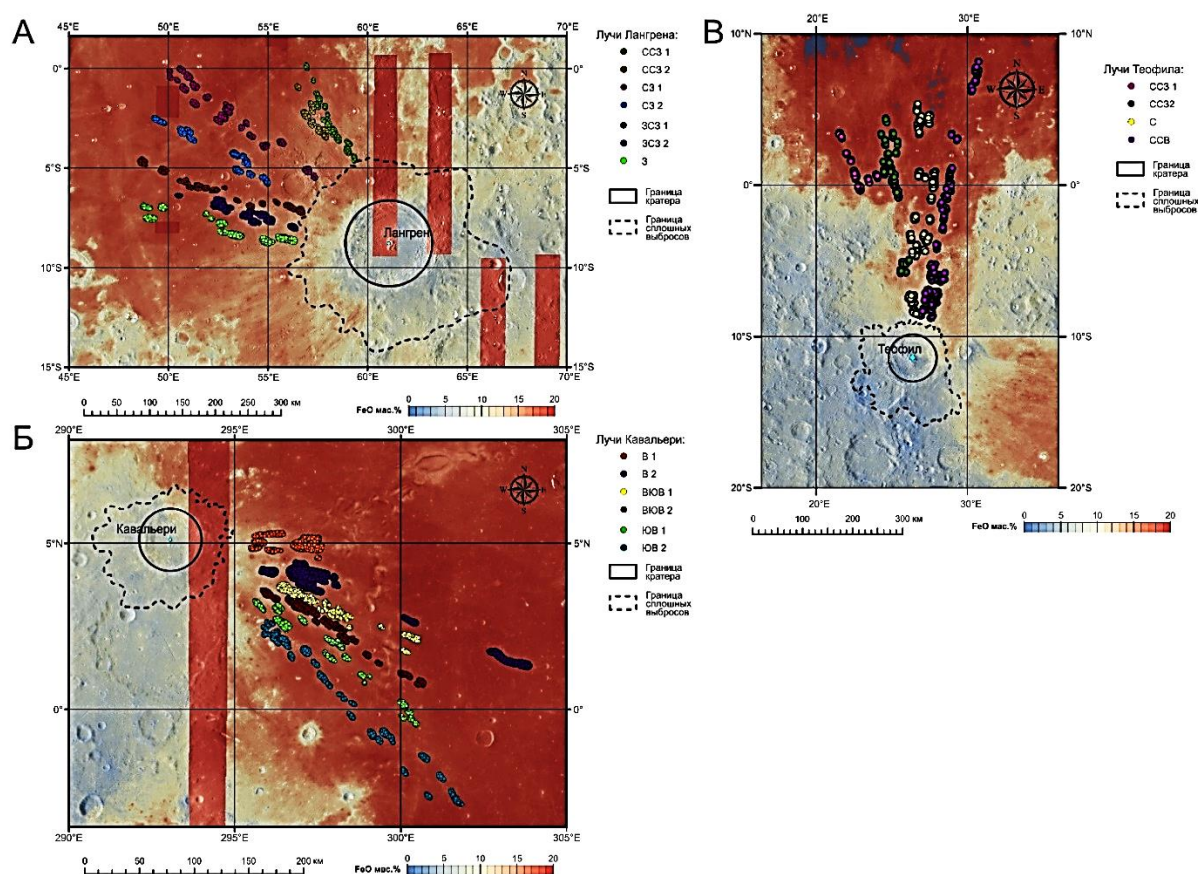


Рис. 1. Карта содержания оксида железа в районе кратера Лангрэн (А), Кавальери (Б) и Теофил (В) и лучи, использованные в расчётах.

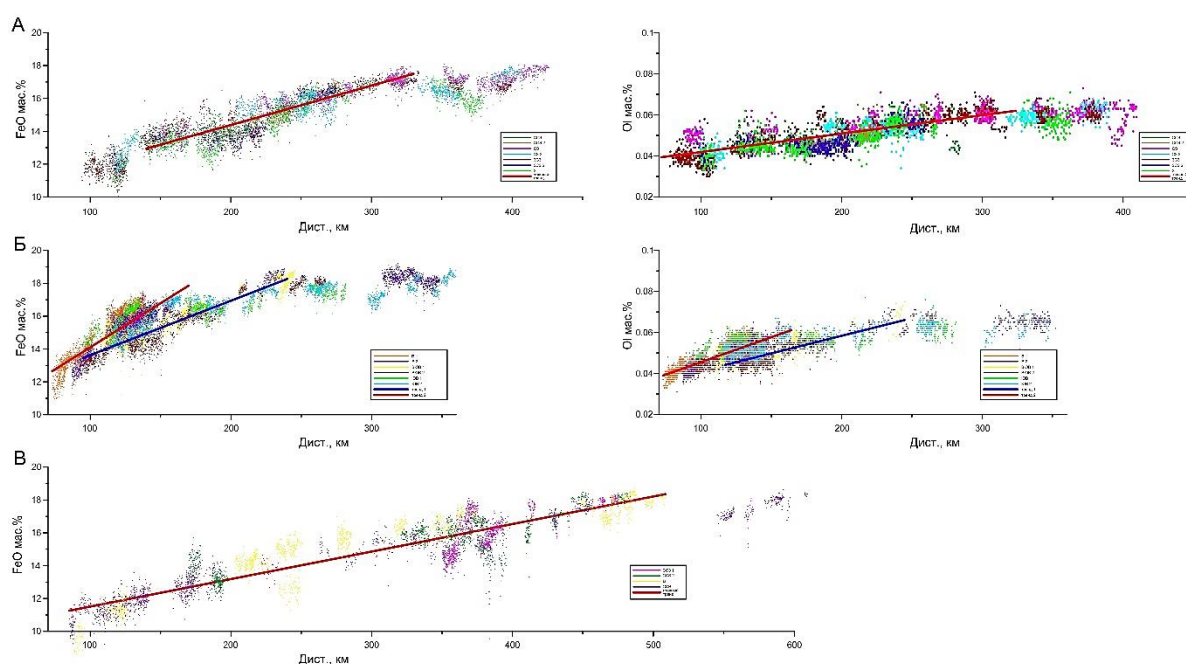


Рис. 2. Изменение содержаний оксида железа и оливина в лучах кратера Лангрэн (А), Кавальери (Б) и Теофил (В) в зависимости от расстояния от его центра.

На расстоянии примерно 3 диаметра кратера Лангрэн (~300 км) кривая выполаживается, и роста содержания оксида железа и оливина в лучах не наблюдается. Мы рассматриваем увеличение содержания оксида железа как результат смешения двух конечных членов: морского, со средним содержанием FeO 17.5 вес.%, и материкового, со средним содержанием FeO 5.5 вес.%. Установленная зависимость (2) показывает, что сразу за пределами зоны сплошных выбросов на расстоянии ~150 км от центра кратера содержание оксида железа составляет ~13.16 вес.%, что при указанных содержаниях оксида железа в конечных членах соответствует соотношению материкового и морского компонента в пропорции 36 и 64 вес.%. На расстоянии 330 км, там, где начинается горизонтальная часть графика, содержание оксида железа оценивается величиной ~17.5 вес.%, что практически совпадает со средним содержанием FeO в реголите Моря Изобилия и, следовательно, соответствует практически 100 % морскому компоненту.

Полученная зависимость (2) позволяет предложить формулу для оценки пропорции привнесённого/местного вещества (L/F) в диапазоне расстояний от зоны сплошных выбросов (~100 км), до той, где местный реголит абсолютно доминирует (~300 км):

$$\frac{L}{F} = (2.1 \times D^{0.49})10^{-3} \quad (4)$$

где D - расстояние от центра кратера в километрах.

Подобным образом рассматривалось содержание оливина в лучах кратера Лангрэн и была получена следующая формула:

$$\frac{L}{F} = (7.2 \times D^{0.8})10^{-5} \quad (5)$$

Определение содержания оксида железа и оливина производилось также для лучей кратера Кавальери. В них оксид железа и оливин образует по 2 тренда, первый из которых приурочен к лучам, направленным на восток-юго-восток, а второй на юго-восток. Предположительно, образование двух трендов связано с косым ударом, вызвавшим ассиметричное распределение выбросов из кратера. Второе предположение связывает их образование с наличием в данной части Океана Бурь магнитных аномалий, приводящих к обновлению поверхности. Полученные зависимости можно описать следующими формулами:

$$FeO = 3.31 \times 10^{-5} R + 10.32, \text{ (тренд 1)} \quad (6)$$

$$FeO = 5.59 \times 10^{-5} R + 8.43, \text{ (тренд 2)} \quad (7)$$

$$Ol = 1.71 \times 10^{-7} R + 0.03, \text{ (тренд 1)} \quad (8)$$

$$Ol = 2.43 \times 10^{-7} R + 0.02, \text{ (тренд 2)} \quad (9)$$

Используя подход, применённый при определении оксида железа и оливина в лучах кратера Лангрэн, были получены формулы определения отношения местного к привнесённому веществу в лучах кратера Кавальери:

$$\frac{L}{F} = (3.9 \times D^{0.6})10^{-4}; (FeO, \text{ тренд 1}) \quad (10)$$

$$\frac{L}{F} = (4.3 \times D)10^{-5}; (Ol, \text{ тренд 1}) \quad (11)$$

$$\frac{L}{F} = (4.2 \times D^{0.8})10^{-5}; (FeO, \text{ тренд 2}) \quad (12)$$

$$\frac{L}{F} = (6.4 \times D)10^{-6}; (Ol, \text{ тренд 2}) \quad (13)$$

Для лучей кратера Теофил было проведено определение содержания только оксида железа, причём, рассматривались лучи, которые лежат на поверхности Моря Спокойствия,

поскольку на поверхности Моря Нектара присутствует большое количество выбросов из других кратеров. В результате была получена следующая зависимость содержания оксида железа в лучах кратера от дистанции:

$$FeO = 1.68 \times 10^{-5} R + 9.83, (14)$$

и, воспользовавшись методом, применённым к данным кратеров Лангрэн и Кавальери, была выведена следующая формула, описывающая отношение местного вещества к привнесённому:

$$\frac{L}{F} = (3.3 \times D^{0.4}) 10^{-3}, (15)$$

Полученные формулы (4-5, 10-13, 15) не являются альтернативной для оценки степени смешения, но позволяют получать интегральную оценку пропорций местного и привнесённого вещества в лучах описанных кратеров. При сравнении выведенных формул по определению отношения местного и привнесённого вещества и формул Oberbeck и др. (1975) и Petro и Pieters (2006) на примере одного кратера (Рис. 3), можно наблюдать, что большинство полученных зависимостей ближе к значениям формулы Petro и Pieters (2006), а не Oberbeck и др. (1975). Наиболее сильно выделяются значения, полученные по результатам анализа лучей кратера Теофил. Предположительно, это связано с большой разницей в возрасте между поверхностью Моря Спокойствия (~3.4-3.8 (Hiesinger et al., 2000)) и кратера (1.1-3.2 (Wilhelms, 1987)).

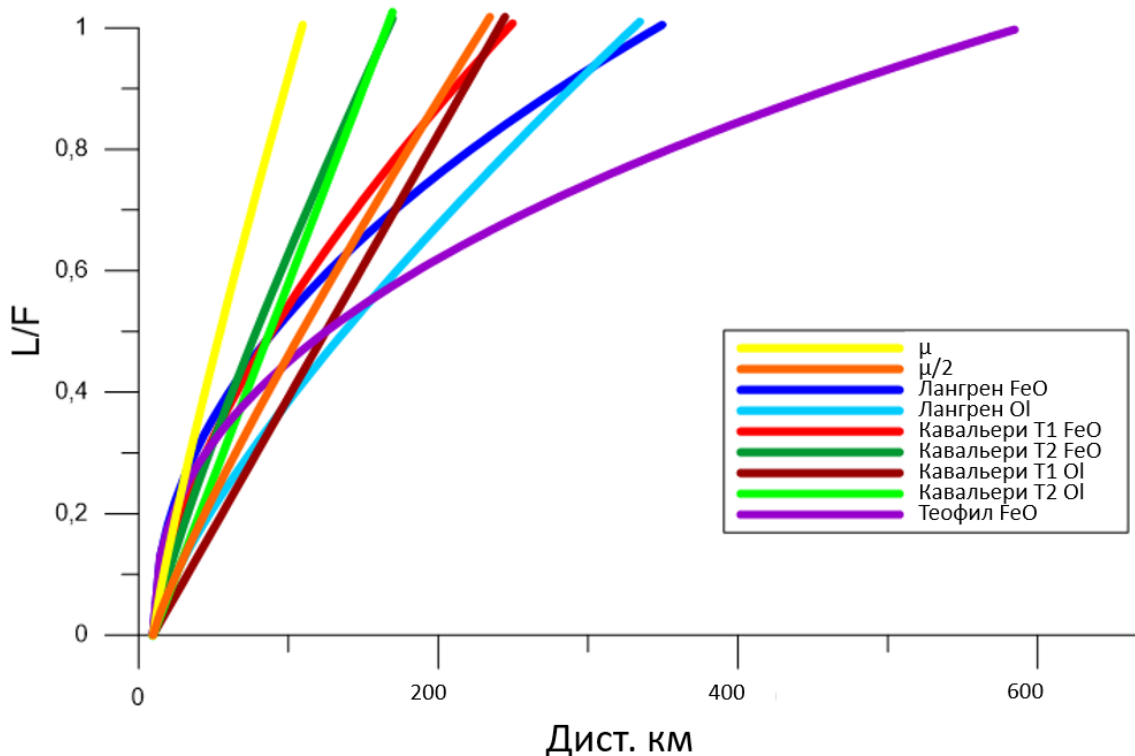


Рис. 3. Сравнение полученных отношений привнесённого и местного вещества на примере кратера диаметром 40 км.

Источники финансирования: Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fassett C.I., Head J.W., Smith D.E., Zuber M.T., Neumann G.A. (2011) Thickness of proximal ejecta from the Orientale Basin from Lunar Orbiter Laser Altimeter (LOLA) data: Implications for multi-ring basin formation. *Geophys. J. Int.* 187, L17201.
2. Hiesinger H., Jaumann R., Neukum G., Head J.W. (2000) Ages of Mare basalts on the lunar nearside. *J. Geophys. Res. Planets* 105, 29,239–29,275.
3. Hood L.L. (1981) The enigma of lunar magnetism. *Eos*, 62, 161–163. DOI: 10.1029/EO062i016p00161
4. Housen K.R., Schmidt R.M., Holsapple K.A. (1983) Crater ejecta scaling laws: fundamental forms based on dimensional analysis. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 88, 2485–2499.
5. Ivanov M.A., Head J.W., Hiesinger H. (2023) New insights into the regional and local geological context of the Luna 16 landing site. *Icarus* 400, 115579.
6. Korotev R.L. (1997) Some things we can infer about the Moon from the composition of the Apollo 16 regolith. *Meteor. and Planet. Sci.* 32(4), 447–478.
7. McGetchin T.R., Settle M., Head J.W. (1973) Radial thickness variation in impact crater ejecta: implications for lunar basin deposits. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 20(2), 226–236.
8. Oberbeck V.R., Hörz F., Morrison R.H., Quaide W.L., Gault D.E. (1975) On the origin of the lunar smooth-plains. *The Moon* 12, 19–54.
9. Petro N.E., Pieters C.M. (2006) Modeling the provenance of the Apollo 16 regolith. *J. Geophys. Res.* 111, 1–13.
10. Pike R.J. (1974) Ejecta from large craters on the Moon: Comments on the geometric model of McGetchin et al. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 23(3), 265–271.
11. Sharp V.L. (2014) Outcrops on lunar crater rims: Implications for rim construction mechanisms, ejecta volumes and excavation depths. *J. Geophys. Res. Planets* 119, 154–168.
12. Stöffler D., Ryder G. (2001) Stratigraphy and isotope ages of lunar geologic units: chronological standard for the inner solar system. *Space Sci. Rev.* 96, 9–54. DOI: 10.1023/A:1011937020193
13. Wilhelms D.E. (1987) The geologic history of the Moon. USGS Numbered Ser. Prof. Pap. 1348, 302. <https://doi.org/10.3133/PP1348>.

DETERMINATION OF THE MIXING FACTOR OF LOCAL AND FOREIGN MATERIAL IN THE LANGRENUS, CAVALERIUS AND THEOPHILUS CRATER EJECTA

Krasilnikov A.S., Ivanov M.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, 119991, Moscow, Russia
krasilnikov_as@geokhi.ru

Abstract. Based on the data on the iron oxide and olivine content in the rays of the Langrenus, Cavalerius and Theophilus craters, a relationship has been definite that describes the ratio of the mare regolith to the material of the crater ejecta. This ratio represents a mixing factor of local and foreign material formed during the fall of craters ejecta. The data obtained make it possible to refine the currently existing mixing models.

Key words: *The Moon, Langrenus, Cavalerius, Theophilus, rays, ejecta, mixing factor.*

УДК 551.14:554.015.4

ПОПУЛЯЦИИ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ В ЛУННОМ МАТЕРИКОВОМ МЕТЕОРИТЕ DHOFAR 280

Лахманова Л.А.^{1,2}, Демидова С.И.², Зиновьева Н. Г.¹, Коротаева Н.Н.¹,
Давыдова В.О.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
lakhmanova.lida@list.ru

Аннотация. Морские базальты в лунных метеоритах несут в себе ценную информацию о лунном вулканизме из ранее не опробованных космическими миссиями районов Луны. В настоящей работе проведено минералого-петрографическое исследование фрагментов морских пород, найденных в метеорите Dhofar 280. По совокупности классификационных признаков (модальный состав, химия пироксенов, валовый состав) в метеорите выделяется 3 популяции: преобладают низкотитанистые базальты, но также присутствуют очень низкотитанистые и высокотитанистые разновидности. Разнообразие типов базальтов отражает сложную вулканическую историю в районе выброса метеорита.

Ключевые слова: лунные морские базальты, лунные метеориты, лунный базальтовый вулканизм

Морские базальты представляют собой эффузивные магматические породы, слагающие лунные моря – крупные ударные бассейны, сформировавшиеся на ранней стадии эволюции Луны. Они состоят в основном из клинопироксена и плагиоклаза, иногда оливина и / или ильменита. В акцессорных количествах в них присутствуют минералы кремнезема, хромит, ульвошпинель, редкие фазы, обогащенные К, Р, Zr, металлическое железо, троилит. По содержанию оксида титана эти породы делятся на три основные группы: 1) высокотитанистые ($\text{TiO}_2 > 6$ вес. %); 2) низкотитанистые (TiO_2 1–6 вес.%); 3) очень низкотитанистые ($\text{TiO}_2 < 1$ вес. %) (Neal, Taylor, 1992). В минеральном составе различия между группами выражаются в количестве ильменита. Морские базальты, образующиеся в результате частичного плавления лунной мантии, являются одними из немногих типов пород, позволяющих непосредственно исследовать глубинные недра Луны. Особую ценность в этом отношении имеют морские базальты, обнаруженные в лунных метеоритах: они служат важным источником информации о вулканической активности в тех районах Луны, которые удалены от мест посадок миссий «Аполлон», «Луна» и «Чанъ».

Образцы и методы исследования. В ходе данной работы был изучен аншлиф лунного метеорита Dhofar 280, хранящийся в Метеоритной коллекции РАН. Образец представляет собой обломок базальтовой брекчии, в которой было проанализировано 19 наиболее крупных фрагментов морских пород (от 0.1 до 7 мм). Исследование проводилось стандартными методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся с использованием сканирующих электронных микроскопов TESCAN MIRA 3 FEG (ГЕОХИ РАН) и JSMIT-500 (МГУ) при напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 15 мм и диаметре пучка 1 мкм, а также методом электронно-зондового микроанализа на приборе Superprobe “Jeol” JXA-8230 при напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА. Соотношение фаз в породе рассчитывалось в плоскости аншлифа на основе рентгеновских карт распределения химических элементов. Модальный состав оценивался с учетом удельного веса минеральных фаз. Валовый состав базальтовых кластов рассчитан на основе полученного модального состава и средних

составов минералов в класте. Для идентификации фаз кремнезема и оценки ударного воздействия метеорита Dhofar 280 были получены Рамановские спектры с использованием прибора JY Horiba XPlora Jobin (МГУ).

Результаты. Главными компонентами базальтовой брекчии метеорита Dhofar 280 являются обломки (класты) базальтовых пород и минералов, сцементированные небольшим количеством ударного расплава. Реже встречаются фрагменты брекчий с ударно-расплавной матрицей и обломки стекла. Класты размером от 0.1x0.1 до 2.5x7 мм составляют примерно 50 % в плоскости аншлифа и структурно представлены двумя типами пород: полнокристаллическими и витрофировыми базальтами (Рис. 1). В аншлифе наблюдаются серии трещин разного масштаба. Основные характеристики популяций базальтовых кластов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики популяций базальтовых фрагментов морской брекчии лунного метеорита Dhofar 280.

Типы базальтов	Класты	Состав минералов			Акцесс. минералы	Модальный состав, об. %				
		Ol	Pl	Px		Ilm	Ol	Px	Pl	др. фазы
Очень низкотитанистые	#5, #17	—	An ₈₃₋₉₅	Wo ₆₋₂₇ En ₃₋₆₆	Ilm	<1	—	36-76	24-64	—
Низко-титанистые	#1-3, #6, #7, #10, #12, #13, #15, #16, #18, #19	Fo ₄ , Fo ₅₂₋₆₄	An ₇₁₋₈₅	Wo ₆₋₄₁ En ₁₋₆₉	Ilm, Ap, SiO ₂ , FeS, К-стекло, Uv	1-7	1-11	52-82	16-58	1-7
Высоко-титанистые	#4, #14	Fo ₁₃	An ₆₅₋₇₂	Wo ₁₂₋₃₁ En ₆₋₄₆	Chr	13	0-6	54-64	23-27	—

Обозначения: Ol-оливин, Pl-плагиоклаз, Px-пироксен, Ilm-ильменит, Ap-апатит, Uv-ульвошпинель, Chr-хромит.

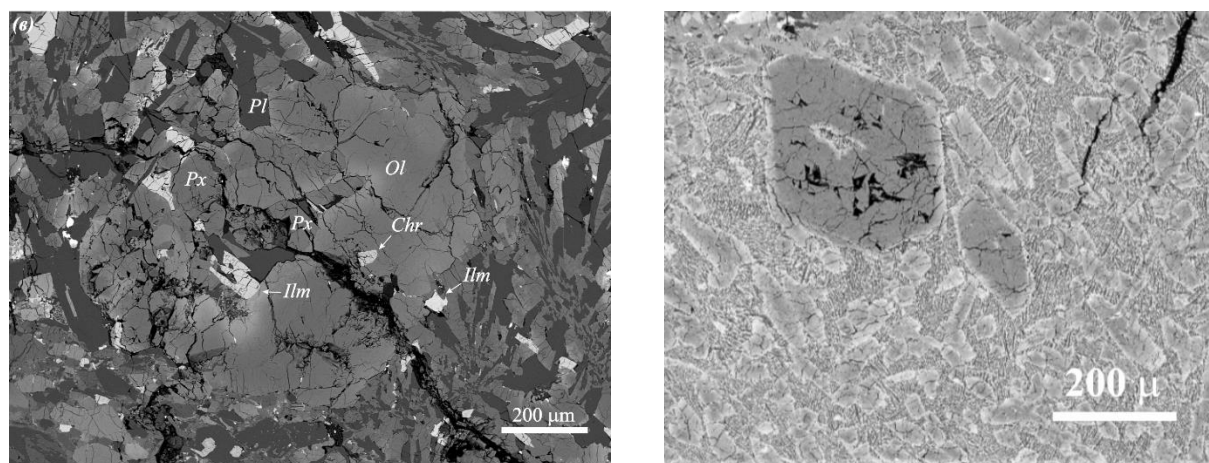


Рис. 1. Фрагменты полнокристаллического (слева) и витрофирового (справа) базальтовых кластов. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Большинство полнокристаллических базальтовых кластов Dhofar 280 имеют мелкозернистую (до 150–200 мкм) офитовую или субофитовую структуру (Рис. 2). Главными минералами являются клинопироксен, маскелинитизированный плагиоклаз, реже встречается оливин. В качестве аксессуарных фаз присутствуют ильменит, фаза кремнезема, хромит, ульвошпинель, апатит, К-Si-стекло. Самый крупный из кластов (размером 2.5x7 мм) имеет крупно-, неравномернозернистую офитовую структуру (размер

зерен >300 мкм) (Рис. 1) и содержит фенокристы оливина размером > 500 мкм. Кроме того, в класте присутствует большое количество участков позднего мезостазиса, состоящего преимущественно из фаялита и К-Si стекла, а также минералов Р и Zr. Редкие фрагменты обладают витрофировой структурой, в которой идиоморфные (иногда скелетные или футляровидные) кристаллы пироксена, реже оливина погружены в матрицу из раскристаллизованного стекла (Рис. 1, Рис. 2, Табл. 1). Стекло матрицы имеет железистый состав ($Mg\# = 7-16$) и низкое содержание TiO_2 (2.6–2.7 мас. %) и обогащено щелочными элементами (0.88 Na_2O ; 0.19 K_2O , мас.%).

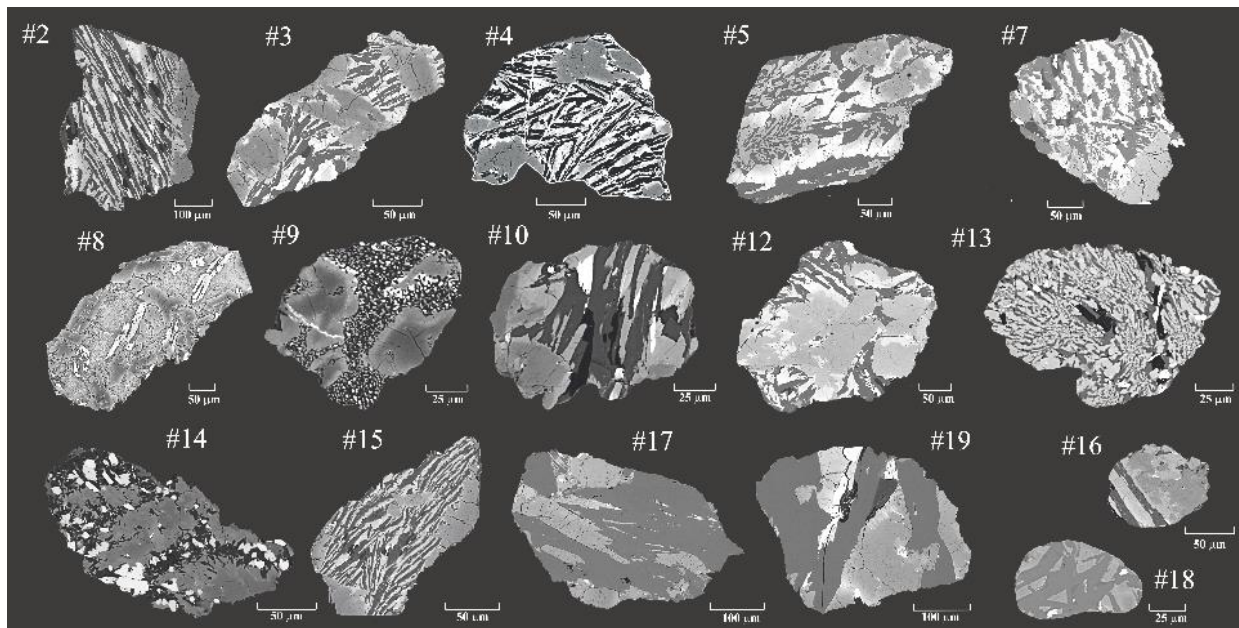


Рис. 2. Разнообразие фрагментов морских базальтов в морской брекчии метеорита Dhofar 280. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Модальный состав базальтовых фрагментов значительно варьирует (Табл. 1). В частности, в большинстве фрагментов содержание ильменита составляет 1–5 об. %, однако два класта демонстрируют максимальные значения 13 об. %, тогда как другие два характеризуются минимальным содержанием <1 об. % (Табл. 1). Эти различия в модальном составе закономерно отражаются на валовом содержании TiO_2 изученных фрагментов. Согласно классификации морских базальтов (Neal and Taylor, 1992) в изученной брекчии преобладают низкотитанистые базальты с содержанием 2–5 мас.% TiO_2 , но присутствуют очень низкотитанистые ($TiO_2 < 0.5$ мас. %) и высокотитанистые разновидности (~ 8 мас. % TiO_2).

Выделенные группы также различаются по химическому составу минералов (табл. 1). Магнезиальный оливин (Fo_{52-64}) встречается исключительно в низкотитанистых базальтах, тогда как фаялит появляется в мезостазисе как низко-, так и высокотитанистых базальтов, но отсутствует в очень низкотитанистых разновидностях. Для плагиоклазов установлена обратная зависимость: чем выше содержание TiO_2 в базальте, тем ниже доля анортитового минала. Пироксены всех типов базальтов демонстрируют значительные вариации состава от магнезиального пизонита и авгита до железистых разновидностей (Табл. 1). Содержание второстепенных элементов в пироксене значительно различается в их магнезиальной части и практически не различается в железистой области составов (Рис. 3). Пироксены низкотитанистых базальтов содержат в их магнезиальной части (в мас.%): $\sim 1-7 Al_2O_3$, до 3 TiO_2 и $\sim 1 Cr_2O_3$, высокотитанистые - 5–6 Al_2O_3 , 3–5 TiO_2 и $\sim 1 Cr_2O_3$, очень низкотитанистые - $\sim 1 Al_2O_3$, $<1 TiO_2$ и 0.1–0.7 Cr_2O_3 .

Матрица метеорита Dhofar 280 сложена многочисленными мономинеральными обломками и сростками (размером от 5 до 500 мкм) с незначительным количеством ударного расплава, маркируемого цепочками мелких пузырьков. Фрагменты представлены преимущественно пироксенами ($\text{En}_{2-67}\text{Wo}_{6-40}$), плагиоклазами (An_{77-96}), реже оливинами (Fo_{30-87}), имеющими угловатую и округлую форму.

Плагиоклаз, присутствующий как в базальтовых кластах, так и в минеральных фрагментах изученного образца представлен маскелинитом, а фаза кремнезема – диаплектовым стеклом.

Обсуждение результатов. Базальтовые класты в морской брекчии метеорита Dhofar 280 разнообразны по текстуре. По модальному и минеральному составу выделяются три популяции лунных базальтов, среди которых преобладают низкотитанистые базальты, однако также присутствуют очень низкотитанистые и высокотитанистые базальты.

Низкотитанистые базальты характеризуются присутствием ильменита, магнезиального оливина, а также плагиоклаза состава битовнита. Кроме того, крупный фрагмент обогащен участками позднего мезостазиса, богатого несовместимыми элементами. Витрофировые базальты, по-видимому, также относятся к данной группе, поскольку демонстрируют схожий состав магнезиальной части пироксенов (Рис. 3) и обогащение интерстициального стекла титаном и щелочными элементами. Различия в структуре пород могут отражать разную скорость остывания магмы низкотитанистого состава.

Очень низкотитанистые базальты содержат <1 об. % ильменита и отличаются присутствием анортитового плагиоклаза. В базальтах этого типа пироксены в магнезиальной части значительно обеднены TiO_2 и другими второстепенными элементами.

Высокотитанистые базальты, напротив, характеризуются максимальным содержанием ильменита (13 об. %), плагиоклазом состава лабрадора и заметным обогащением пироксенов TiO_2 относительно двух других групп.

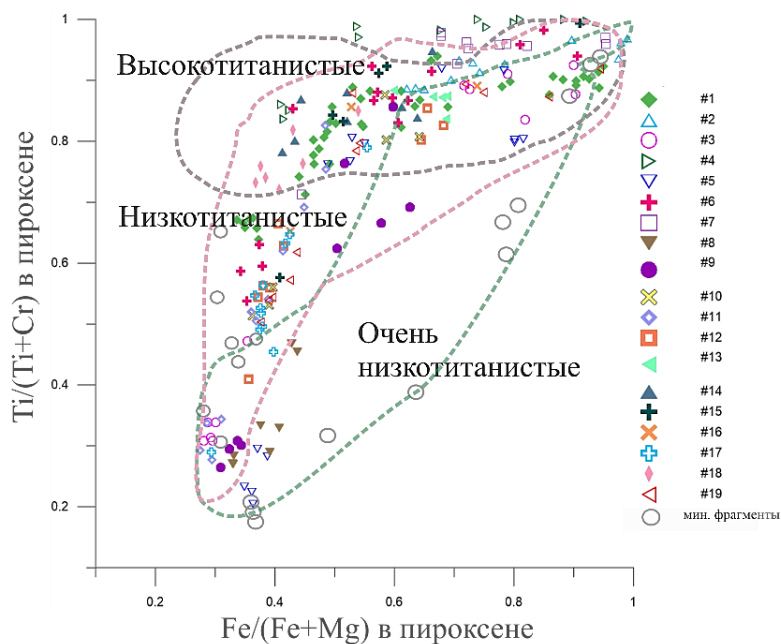


Рис. 3. График зависимости Fe# от Ti# для пироксенов морских базальтов и обломков в матрице в лунном метеорите Dhofar 280. Поля составов очень низко-, низко- и высокотитанистых базальтов доставленных миссиями Аполлон, Луна и Чанье из работы (Demidova et. al., 2025)

Примеси в пироксенах (Ti, Al, Cr) являются чувствительными индикаторами кристаллизационного процесса (напр., Papike et. al., 2019).

На графике зависимости титанистости ($Ti\# = Ti/(Ti+Cr)$) от железистости ($Fe\# = Fe/(Mg+Fe)$) в пироксенах разные типы базальтов образуют различные тренды, что отражает порядок появления ликвидусных фаз во время кристаллизации пироксена (Рис. 3). Пироксены большинства изученных фрагментов демонстрируют тренд, характерный для низкотитанистых базальтов (Рис. 3). Класты высокотитанистых базальтов, отличаются повышенной титанистостью, тогда как в область очень низкотитанистых базальтов попадают лишь единичные фрагменты. Составы мономинеральных обломков концентрируются в области низко- и очень низкотитанистых базальтов и, вероятно, представляют собой продукты дезинтеграции пород указанных типов. Вместе с тем в ряде кластов фиксируются лишь крайние члены тренда (наиболее магнезиальные и наиболее железистые составы) без промежуточных значений, что не всегда позволяет однозначно отнести фрагмент к определённому типу, поскольку граничные области трендов различных популяций могут частично перекрываться. Следует также учитывать, что малые размеры обломков нередко ограничивают возможность получения представительных оценок их модалого и валового состава.

Изученный обломок морской брекчии определенно испытал мощное ударное воздействие, о чем свидетельствует наличие трещин и присутствие диаплектовых стекол. Согласно экспериментальным данным, минимальное давление, необходимое для образования маскелинита, составляет около 24 ГПа (Fritz et. al., 2019). Повсеместное распространение маскелинита в изученной брекчии указывает на то, что ударное воздействие испытали все ее компоненты, что, по-видимому, соответствовало шоковому давлению >24 ГПа, испытанному метеоритом во время выброса с поверхности Луны.

Заключение. На основе изучения модалого, минерального и валового составов в морской брекчии метеорита Dhofar 280 выделяется 3 популяции морских базальтов: преобладают низкотитанистые базальты, но также присутствуют очень низкотитанистые и высокотитанистые разновидности. Мономинеральные обломки в матрице метеорита являются продуктами разрушения преимущественно низкотитанистых базальтов, лишь единичные зёрна соответствуют очень низкотитанистым базальтам. Повсеместная маскелинитизация плагиоклаза во всех компонентах метеорита свидетельствует об ударном событии с шоковым давлением, превышающем 24 ГПа, что, вероятно, связано с выбросом метеорита с Луны.

Источники финансирования: Госзадание ГЕОХИ РАН.

Авторы выражают благодарность Программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demidova S. et al. Two episodes of lunar basaltic volcanism in Mare Fecunditatis as revealed by Luna-16 soil samples // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2025. Vol. 394. P. 319-336.
2. Fritz J. et al. On the formation of diaplectic glass: Shock and thermal experiments with plagioclase of different chemical compositions // *Meteoritics & Planetary Science*, 2019, 54, 1533–1547.
3. Neal C.R., Taylor L.A. Petrogenesis of mare basalts: A record of lunar volcanism // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. Vol. 56. P. 2177–2211.
4. Papike J.J., Simon S.B., Shearer C.K. The effects of contrasting Ti and Al activities on Mn/Fe systematics in pyroxene from lunar mare basalts // *American Mineralogist*. 2019. Vol. 104(6). P. 838-843.

BASALTIC CLASTS POPULATION IN THE LUNAR HIGHLAND METEORITE DHOFAR 280

Lakhmanova L.A.^{1,2}, Demidova S.I.², Zinovyeva N.G.¹, Korotaeva N.N.¹,
Davydova V.O.¹

¹Moscow State University,

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
lakhmanova.lida@list.ru

Abstract. Mare basalts in lunar meteorites carry valuable information about lunar volcanism from regions of the Moon that have not been sampled by lunar missions. In this work, a mineralogical and petrographic study of mare basaltic fragments found in the breccia of Dhofar 280 meteorite was carried out. Based on a set of classification criteria (modal and mineral composition), three populations are distinguished in the meteorite: low-Ti basalts predominate, but very low-Ti and high-Ti varieties are also present. The diversity of the basaltic types reflects a complex volcanic history in the meteorite ejection area.

Keywords: lunar mare basalts, lunar meteorites, lunar basaltic volcanism

УДК 524-1/-8

ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ФОРМ И МОРФОЛОГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Максе Л.П.

Беларусь, Могилев, ОДО «СТРИМ»,
laramaxe@yandex.by

Аннотация. В атмосфере Земли при деструкции метеороидов образуется космическая пыль (КП). Используя изображения микрочастиц КП, спутниковую информацию, видео регистрации, научные публикации и сведения о метеороидах в настоящей работе автор рассматривает формы и морфологию металлических частиц КП, связывая их с разрушением исходного вещества метеороидов. Приняв положения современных теорий деформации, пластичности сплошных сред и их неразрывности, автором проведен текстурный анализ изображений металлических частиц КП, встречающихся в планшетах КП, не содержащих техногенную пыль. Рассмотрев условия образования частиц КП в высокоскоростных процессах, автор делает вывод о характеристичности форм и морфологии металлических частиц КП, свидетельствующих о критических деформациях при деструкции вещества метеороидов в атмосфере Земли. Выявленная особенность металлических частиц КП может быть использована для решения прикладных задач, что показано на примере Тунгусского космического тела. Автором проведен анализ спутниковых карт района Тунгусского взрыва, в этом районе выявлены пятна аномальной цветности (мхи, лишайники), обосновано предположение о влиянии слоя Тунгусской КП на биогеохимические процессы и наличие цветных пятен.

Ключевые слова: метеороид, форма и морфология, частицы, космическая пыль, цвет, цветность, мхи, лишайники, анализ изображений, Тунгусское космическое тело

Введение. Метеоритами становятся астероиды, которые имеют свою космическую историю. Астероиды подвергались космическому выветриванию, разрушительным ударным столкновениям, которые меняли их момент вращения и вызывали трение

внутренних частей, их тела нагревались и остывали. При приближении к Земле и на орбите на них действовали гравитационные поля.

В атмосферу Земли метеороиды входят с гипер- или сверхзвуковой скоростью, испытывая нарастающее аэродинамическое сопротивление, их вещество подвергается эрозии. Метеороиды разрушаются атмосферой полностью (и наблюдаются как метеоры) или частично (как метеориты), становясь земной космической пылью (КП), оседают на поверхность планеты. Частицы КП по вещественному составу отличаются от вещества метеороидов (астероидов, соответственно), однако они остаются носителями информации и при отсутствии на земле фрагментов их исходных тел. По элементному составу микро и нано размерные металлические частицы КП разнообразны, но имеют общее в формах и морфологии. Металлические частицы КП обнаружены на планете во всех планшетах накопления: осадочных отложениях, горных породах, кратерах, льдах. Их присутствие в планшете (и геологическом слое) указывает на разрушение вещества метеороидов в атмосфере и формирует фоновый уровень КП. Разрушение метеороидов вблизи или на поверхности земли оставляет фрагменты – метеориты, а также частицы КП – след события.

Цель, задача. Учитывая объем и разнообразие сведений о составе, формах и морфологии частиц КП автор выделил приоритетную группу – металлические частицы КП для текстурного анализа их изображений. Цель работы – выявление закономерностей формирования, определяющих характерные для металлических частиц КП формы и морфологию, указывающих на их околоземное «рождение» из вещества метеороидов. Для достижения цели работы, основываясь на исследованиях КП методом оптической и электронной микроскопии (СЭМ), сформировав базу данных СЭМ изображений металлических частиц КП, в настоящей работе автор поставил задачу проведения текстурного анализа изображений металлических частиц КП, сопряженного с анализом уже изученных процессов и явлений, в ходе которых образуются формы и / или частицы, подобные металлическим частицам КП.

Объект текстурного анализа. Элементный состав металлических частиц КП, включенных в базу изображений известен. В понятие текстура (КП-текстура) в данной работе, безотносительно конкретного металла или сплава, по совокупности признаков, автор включил форму и морфологию металлических частиц КП. Используя сформированную базу изображений металлических частиц КП, автором был проведен текстурный анализ изображений, который выявил общие базовые примитивы: полосы и волны, гребни и впадины, изгибы гребней, микропоры, ленты. КП-текстура металлических частиц КП «волновая», в морфологии форм преобладают волны, циклы и их последовательности, варьирующей интенсивности и частоты. «Волновая» КП-текстура включает дискретные формы: микростружки, слои чешуек, слои пластин, стопки чешуек, частицы с вытянутыми микропорами, нано- и микросферы. Отдельные базовые примитивы и КП-текстура частиц металлической КП были использованы для сравнения с текстурами частиц, которые образуются в процессах пластической деформации и разрушения веществ и материалов, при экстремальных нагрузках.

Метеороиды, микрометеориты, металлы в атмосфере. Массивные метеороиды проникают в атмосферу Земли и летят до столкновения с поверхностью не часто, значительную часть вещества на Землю доставляют микрометеориты. И крупные метеороиды, и микрометеориты подвергаются аэродинамической эрозии. Микрометеориты, чаще всего, эродировать до полной потери вещества с высвобождением элементов и снабжают верхние слои атмосферы атомами металлов: натрия, железа, никеля и другими. Атомы никеля испаряются быстрее, чем атомы железа, и чем меньше размер железных микрометеоритов, тем быстрее идет процесс высвобождения металлов в верхнюю атмосферу, соответственно их эмиссия. Этот процесс замедляет агломерация расплавленных частиц, уменьшая площадь поверхности испарения, соответственно

эмиссия становится слабее (Devid et. al., 2019). Свечение – эмиссия металлов наблюдается на высоте 90 км в слое толщиной около 10 км, при освещении Солнцем, а также при абляции метеороидов в атмосфере.

Подготовка турбулентностью. Входящий в атмосферу метеороид испытывает возрастающее лобовое сопротивление и накаляется, его обтекает плазма, преследует и сопровождает ударная волна. Изменение плотности воздуха, турбулентность атмосферы, ударная волна и скачки уплотнения действуют на тело метеороида как сложная, ударная, динамическая нагрузка, вызывающая сжатие, смещение внутренних частей, дробление и трение. Частично продукты разрушения уносятся в атмосферу через зону донного вакуума – за движущимся телом, снижая массу метеороида и скорость, и создавая отдачу (толчки). Стряхнув межпланетную пыль (и микрометеориты) в верхних слоях атмосферы, в зависимости от массы и состава, начальной скорости и траектории метеороиды приобретают дополнительные внутренние напряжения и повреждения. У большинства метеороидов нет хорошо обтекаемой формы и гладкой поверхности, эрозия их вещества сопровождается убылью массы, уносимой фрагментами, частицами разрушения, газами, ионами и атомами.

Деформация металлов. Разрушение. Гипотеза сплошности. Теория пластической деформации описывает явление пластического течения металлов при деформации и указывает на многоуровневый характер проявления: в макроскопическом масштабе и микроскопическом. КП-текстура представляет микроскопические металлические частицы КП, отражая их общие характерные особенности – следы пластической деформации и вязкопластического разрушения. КП-текстура позволяет выделить как признак локальную пластическую деформацию и показывает, что в металлических частицах КП проявляется феномен локального адиабатического сдвига (ЛокАС). Механизм ЛокАС представляют как быстрый локальный цикл, состоящий из пластического деформирования материала, перехода работы в теплоту и теплового разупрочнения материала. Дискретный быстропротекающий цикл ЛокАС, повторяющийся в последовательности циклов, отражается в морфологии металлических частиц КП как полосы пластического сдвига, ямки сдвига, ямки отрыва, ямки излома, гребни. Механизм ЛокАС удовлетворительно объясняет эти характерные особенности форм и морфологии металлических частиц КП. В некоторых металлических частицах КП наблюдаются микропоры и вытянутые полости в области разрушения, это не характерный для металлов вид излома. Подобный характер разрушения наблюдается в пластичных полимерах, проявляясь как ЛокАС в результате деформирующего вещества высокоскоростного растяжения, достигающего динамической прочности материала. В этом случае в пластичных полимерах возникают крейзы, они образуются при растяжении полимера не в вакуум, а в заполненную среду.

Согласно гипотезе сплошности тело рассматривается как сплошная среда и разрыв сплошности «запрещен», то есть среда не допускает образование вакуума внутри себя. В настоящей работе гипотеза сплошности принята в качестве рабочей.

«Реактор» активной зоны – источник КП. Автором выдвинуто предположение (гипотеза), что преобразование вещества метеороида в частицы КП – придание им форм и морфологии, происходит в особых экстремальных условиях в активной «реакторной» зоне метеороида. В этой зоне должны быть реализованы максимальные параметры и градиенты давления и температуры, обеспечены ввод и периодическая разгрузка продуктов, обеспечено быстрое действие. С учетом вышеуказанных условий, скорости движения и «подготовленности» активная зона метеороидов – это пограничный слой, который отличается от «культурного» пограничного слоя сверхзвуковых летательных аппаратов локализацией и размерами, неуправляемостью, нестабильностью экстремальных параметров.

Образование металлических частиц КП по механизму пластической деформации и проявление ЛокАС в виде полос и частиц в форме стружки, Рис. 1 А, рассматривалось автором ранее (Максе, 2024). Критические условия (высокая температура и давление) делают возможными фазовые и структурные превращения железа и углерода, что определяет форму и морфологию слоистых стопочных частиц железа. «Стопки» формируют слои плавно закругленных пластинок, Рис. 1 Б. Тонкие листочки-пластинки чешуйчатых частиц КП образуются в процессе диссоциации соединений (например, сульфида серебра), пленки серебра разделяет расплав (серы), формируя чешуйчатость, Рис. 1 В. (Piacente et al., 1990), сплавы металлов, плавясь, вытесняют из чешуек более летучий металл.

При сверхзвуковой скорости движения метеороида источником деформаций и разрушения в активной зоне могут быть срывы потоков, взаимодействие ударной волны (УВ), скачков уплотнения с пограничным слоем. УВ и скачки уплотнения, пластифицируют вещество, перетекающее в пограничный слой, и деформируют его, следующая за УВ и за скачками уплотнения область пониженного давления растягивает и разрывает захваченные слои вещества, Рис. 1 Г.

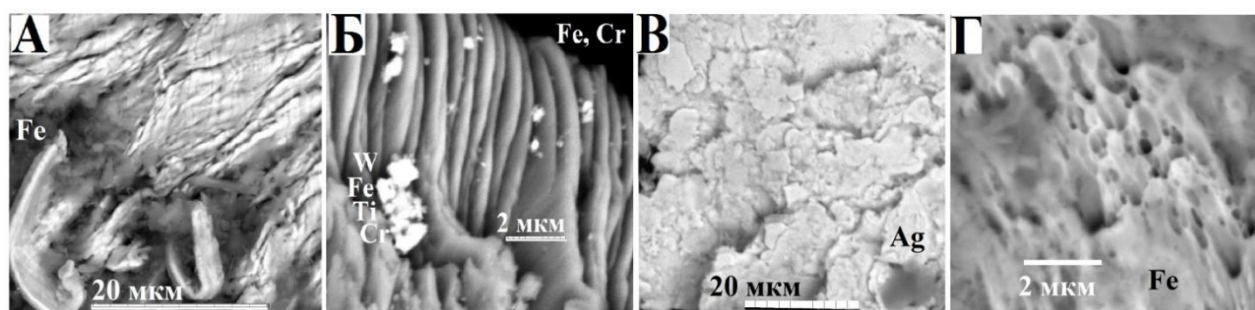


Рис. 1. А – железная «стружка»; Б – чешуйчатая «стопка»; В – чешуйчатое серебро; Г – Fe-«крейзы».

В микро-масштабе наличие в металлических частицах КП вытянутых «крейзов», характерных для деформируемых пластичных полимеров, удовлетворительно объясняет гипотеза сплошности: вакуум внутри металла запрещен, но не запрещено заполнение вакуума. В макро-масштабе ямки излома характерны для деформируемых пластичных металлов (Чегуров, Сорокина, 2018). Пример в макро-масштабе, уникально крупный фрагмент, демонстрирующий характерные для металлов ямки излома и конусы в месте разрыва сверхпластичного метеоритного железа, представлен на фотографии в опубликованной ранее работе (Махе, 2025).

Образование вытянутых микропор в растягиваемой частице метеоритного железа, Рис. 1 Г, которая была изолирована от внешней среды активной зоной, указывает на то, что пластическая деформация частицы привела к образованию «крейзов», «не допустив» вакуум до момента разрыва вещества частицы. В метеоритном железе заполнителем пустоты может быть только никель. Никель обладает свойством сублимировать в глубокий вакуум (используется при рафинировании металлов), «утечка» никеля происходит с поверхности нагретых Солнцем астероидов, никель сублимирует из комет, перемещаясь в хвост. Деформированные растяжением частицы метеоритного железа, заполняют «крейзы» атомами никеля (до некоего значения), отброшенные при разрушении УВ, они высвобождают горячие пары никеля в атмосферу. В нижних слоях атмосферы эрозия вещества метеороида сопровождается эмиссией атомов никеля в видимом диапазоне – свечением. Атмосферный «способ» визуализации эмиссии никеля,

вытесненного из метеорита, наблюдали в Японии, автоматическими камерами он зарегистрирован на видео (Meteor/Fireball, 2026).

Визуализация эмиссии элементов. Часть светимости метеороидов обеспечивается испарением вещества метеороида, в этой части металлы, включая никель, железо, натрий могут быть идентифицированы в оптическом диапазоне в спектрах эмиссии (наблюдением, видео-регистрацией). Свечение метеороида в видимом диапазоне является суммарным и включает излучение всех возбужденных атомов. Преобладание в свечении метеороида или его следа, одного цвета, соответствующего цвету линий характеристического излучения атомов определенного элемента, указывает на преобладание атомов этого элемента в источнике излучения. Для наблюдения преобладающего излучения – эмиссии атомов никеля наиболее информативными являются видеорегистрации пролета метеороида в России 27 октября 2025 и падения метеорита на гору Фудзи в Японии 9 февраля 2026 года.

Видеокадры падения метеорита на гору Фудзи, снятые автоматической камерой, расположенной за горой, предоставили уникальную информацию (Meteor/Fireball, 2026). Свечение атомарного никеля (бирюзовое) преобладает в шаровом «облаке» за небольшой яркой «головой» остатка метеорита, приближающегося к горе. Прогнутая ударной волной полоса земных облаков поглощает бирюзовое «облако» метеороида. Сопровождаемый множеством фрагментов еще горячий, но уже «раздетый» метеорит врзается в гору Фудзи без взрыва.



Рис. 2. Стоп-кадры видеорегистрации падения метеорита на гору Фудзи, 9 февраля 2026 г.

Снижение яркости свечения в центральной части, заметное вначале на первых двух стоп-кадрах, вероятно, обусловлено присутствием в бирюзовом шаровом «облаке» частиц, поглощающих излучение. На двух последних стоп-кадрах шаровое «облако» растеклось по рельефу, бирюзовое свечение угасло, следовательно, частицы пыли из «облака» накрыли все открытые поверхности, активные атомы вступили в реакции и прекратили излучать. Парообразный никель активен, его атомы могли окислиться в атмосфере, попав на холодную поверхность, они могли конденсироваться.

Следы КП. Частицы КП, являясь продуктами разрушения метеороидов в атмосфере, обогащают Землю веществом, частицы КП, выделенные из осадочных пород, отложений в водных бассейнах, осадений на льдах и поверхностях – источник информации. Включаясь в процессы биогеотрансформации, частицы КП оставляют многоступенчатый след: могут «окрашивать» почву и воду рек и водных бассейнов, влиять на пигментацию листьев высших растений, мхов и лишайников. Однако, осевшие в следе метеороида частицы КП чистых, «рафинированных» металлов, способны длительно сохраняться, не изменяясь, в осадочных слоях и породах глубоко под землей.

Тунгусская космическая пыль. Вопросы о том, в какой форме осталось, может ли быть найдено, каким образом могло бы «проявиться» на Земле вещество разрушившегося Тунгусского космического тела (КТ) не сняты с обсуждения. Прикладной аспект характеристичности металлических частиц КП было решено применить для поиска и

анализа проявлений космического вещества Тунгусского (КТ), разрушившегося в атмосфере Земли, конкретно – осевшей КП.

Кроме свидетельских показаний очевидцев, наблюдавших и ощущавших физические явления, сопровождавшие Тунгусский взрыв 30 июня 1908 г., данных поисковых работ и результатов исследования проб, в настоящее время доступны спутниковые карты, фотоснимки района взрыва КТ. Для поиска и сравнительного анализа были использованы сведения о зафиксированных взрывах КТ менее масштабных, чем Тунгусский: Чулымский – 24 февраля 1984 г. и Учурский – 3 августа 1993 г. Фрагменты разрушения Чулымского КТ и Учурского КТ до сих пор не обнаружены. Не найдены, но могли образоваться при взрыве фрагменты Тунгусского КТ. Если они достигли поверхности, то остались на некоторой глубине, в слое, пострадавшем от действия ударной волны и пожаров.

В кратерах и местах падения крупных КТ кроме магнетитовых микросфер исследователи часто обнаруживают частицы застывших силикатных и металлических расплавов, металлические частицы КП. Если ядро Тунгусского КТ было железным или железокремниевым, то его дезинтеграция в атмосфере произвела огромное количество и массу железосодержащих частиц и КП, осевших в следе по траектории не равномерно – локальными пятнами, местоположение которых могло смещаться.

Предполагая наличие особого подповерхностного слоя, содержащего частицы КП, и, возможно, фрагменты, была поставлена частная задача – целевой мониторинг спутниковых карт выбранных территорий. Было решено провести текстурный анализ спутниковых изображений районов взрыва КТ (Тунгусского, Чулымского, Учурского), предположив, что аномалии цвета и/или цветности могут быть проявлениями воздействия вещества Тунгусского КТ на фитобиоценоз. При решении поисковой задачи использовали изображения, спутниковые карты Google.map. Доминирующий цвет и цветность изображений связывали с цветностью элементов природной среды и объектов в конкретном месте. По траектории движения Тунгусского КТ была отмечена депрессия, выделенная опцией Google (режим «Рельеф»), которая совпала с условной зоной «бабочки» (область воздействия взрыва Тунгусского КТ, которая была определена по свидетельствам и результатам экспедиций).

В процессе мониторинга и анализа спутниковых данных, изображений района взрыва Тунгусского КТ, были выявлены локальные цветные пятна (аномалии), выделяющиеся структурной организацией, окруженные цветной границей, отличающиеся цветом/цветностью от окружающего общего фона – фитоценоза и ландшафта, Рис. 3.



Рис. 3. Место взрыва Тунгусского КТ отмечено координатами. Пятна цветных аномалий.

Взрыв Тунгусского КТ произошел в климатической зоне, где многолетнемерзлые грунты (вечная мерзлота) расположены не глубоко (от 50 см). Район падения и место взрыва Чулымского КТ находится в болотистой местности на условной линии отступления многолетнемерзлых грунтов. На спутниковых картах района реки Чулым, у места

впадения в Обь, обнаружены локальные цветные пятна, подобные выявленным в районе взрыва Тунгусского КТ, но они размыты и менее локализованы. Падение и взрыв Учурского КТ зарегистрированы, район находится вне зоны вечной мерзлоты, вероятно, этим фактором объясняется отсутствие аномальных по цвету пятен: другая климатическая зона, гористая местность. Целевой мониторинг изображений подсказал, что многолетнемерзлые грунты в зоне взрыва Тунгусского КТ – возможная причина пятен-аномалий.

Поисковый мониторинг изображений проводился без привязки к цвету конкретного биообъекта. Сравнительный анализ спутниковых изображений и фотографий позволил найти соответствующий объект. По гамме природной пигментации мхи и лишайники наиболее близки к использованному абстрактному показателю, с учетом биологии (строение, питание, рост, размножение) и уникальных особенностей. Лишайник – симбионт гриба и растения, отличается высокой адаптивностью, способностью к аккумуляции тяжелых металлов, имеет свое «черное тело». На каменистых и скальных основаниях, холодных мерзлых грунтах лишайники растут медленно, но создают субстрат, который необходим мхам и другим высшим растениям. Лишайники применяют в качестве индикаторов загрязнения окружающей среды. Мох способен поглощать воду, высыхая, становится почти белым (ягель) и служит индикатором влажности. Изменение пигментации лишайников указывает на приспособление к изменившимся условиям окружающей среды. В тайге локально изменившиеся условия среды наблюдаются на местах вырубki леса, ураганных вывалов, повреждения вредителями, пожаров, на любом открытом участке. После обычных пожаров таежный лес восстанавливается медленно (около 100 лет), освободившееся место первыми заселяют лишайники и мхи, позже травы, кустарники, деревья. На вершинах сопok в районе взрыва Тунгусского КТ, есть открытые участки, вывалы леса, мох, но цветные аномалии не обнаружены.

Освоение территории медленно растущими лишайниками и мхами в локальных пятнах может быть обусловлено температурой нижележащих подпочвенных слоев – мерзлых торфяников. Исключив рукотворную (погребя, ледники) и техногенную термостабилизацию грунтов (термосифонами), формирование пятен-аномалий можно объяснить, допустив образование экранирующих слоев в торфяниках, содержащих осевшее вещество Тунгусского КТ. При осаждении или нанесении на поверхность металлического покрытия или металлических частиц, образуется поверхность, экранирующая излучение видимого и теплового диапазона. Аналогично, в случае осаждения вещества КТ и металлических частиц КП на сжатый ударной волной торф, образуется многослойная «сэндвич-панель» с многократным отражением. Среди металлических частиц КП лучшие отражатели – чешуйчатые и пластинчатые частицы с зеркальным блеском. Торфяная пористая «сэндвич-панель», включающая металлические частицы КП, имеющая разнонаправленные потоки охлаждения и нагрева может эффективно препятствовать прогреванию мерзлого грунта в условиях короткого лета и охлаждению почвы во время длинной низкотемпературной зимы.

Заключение и выводы. Металлические частицы КП формируются в активной зоне метеороида в экстремальных условиях, где ЛокАС проявляется в форме и морфологии этих частиц КП, придавая им характеристичность, обусловленную их происхождением.

Железные частицы КП, аналогичные по форме и морфологии чешуйчатым и пластинчатым, характеристичны, так как образуются в процессе абляции космического железа – сплава железа с никелем (камасит/тэнит). Одной из причин взрыва железных метеоритов в воздухе (при растяжении) и при ударе (при сжатии) может быть выделение атомарного никеля и накопление его горячих паров.

КП участвует в биогеохимических процессах, что иногда проявляется в окружающей среде, фиксируется спутниковыми системами. Обнаружение в слое осевшей космической

пыли Тунгусского КТ частиц, по форме и морфологии аналогичных частицам абляции космического железа, будет указывать на то, что у Тунгусского КТ было ядро, содержащее железо.

Как индикатор и показатель характеристичность форм и морфологии металлических частиц КП имеет информационное содержание, что может найти применение при решении задач материаловедения, при проектировании и эксплуатации аппаратов, в аддитивных технологиях, при разработке защитных материалов, корпусов, оболочек, покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максе Л.П. Форма и морфология частиц космической пыли – проявление адиабатического сдвига. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2024). Москва. 2024. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2024. с. 254 – 259.
2. Чегуров М.К., Сорокина С.А. Основы фрактографического анализа изломов образцов из конструкционных сплавов: учеб. пособие / М.К. Чегуров, С.А. Сорокина; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2018. – 79 с.
3. David L. Bones, Juan Diego Carrillo-Sanchez, Alexander N. Kulak, John M.C. Ablation of Ni from micrometeoroids in the upper atmosphere: Experimental and computer simulations and implications for Fe ablation. *Planetary and Space Science* 179 (2019) 104725.
4. Maxe L.P. Morphological analysis of fragments: object, explosion, iron bolide hypothesis. *Experiment in Geosciences*. 2025. Volume 31, N1, P 29 – 32.
5. Meteor / Fireball Lights Up Over Mount Fuji. 2026.
<https://www.youtube.com/watch?v=QFp3Fzm3CMA&t=5s>
6. Piacente V., Scardala P., Ferro D. Study on the thermal decomposition of Ag₂S. *Journal of materials science letters*, 9 (1990), P 365 – 367.

INDICATIVE CHARACTERISTIC OF THE SHAPES AND MORPHOLOGY OF METALLIC PARTICLES OF COSMIC DUST FORMED IN THE EARTH'S ATMOSPHERE

Maxe L.P.

*Belarus, Mogilev, ALC «STRIM»,
laramaxe@yandex.by*

Abstract. Cosmic dust (CD) is formed in the Earth's atmosphere during the destruction of meteoroids. Using images of CD microparticles, satellite information, video recordings, scientific publications, and information about meteoroids, the author examines the shapes and morphology of CD metal particles, linking them to the destruction of the initial meteoroid matter. Adopting the provisions of modern theories of deformation, plasticity of continuous media and their continuity, the author carried out a textural analysis of images of metal particles of CD usually detecting in natural-planchets collecting CD that do not contain technogenic dust. Having considered the conditions of formation of CD particles in high-speed processes, the author concludes that the shapes and morphology of CD metal particles are characteristic, indicating critical deformations during the destruction of meteoroid matter in the Earth's atmosphere, including an extremal decomposition of meteoritic alloy of Fe-Ni (kamacite/taenite). The revealed feature of the metallic particles of the CD can be used to solve applied problems, which is shown by the example of the Tunguska space body. The author analyzes satellite maps of the Tunguska explosion area, spots of abnormal chromaticity (mosses, lichens) have been identified in this area, and the assumption about the influence of the Tunguska CD layer on biogeochemical processes and the presence of colored spots.

Keywords: meteoroid, shape and morphology, particles, cosmic dust, color, chromaticity, mosses, lichens, image analysis, Tunguska cosmic body

УДК 553.21: 576.8: 577.37

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КОРНИ И ЭНЕРГЕТИКА МЕТАБОЛИЗМА

Маракушев С.А.

Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН
shukaram@yandex.ru

Аннотация. Первыми формами жизни в гидротермальных условиях ранней Земли, по-видимому, стали микроорганизмы, обладающие хемоавтотрофным (хемолитотрофным) метаболизмом, использующим в качестве источника углерода углекислый газ (CO_2) и эндогенные источники энергии (H_2 , H_2S). Биомиметическая реконструкция ранних этапов эволюции позволяет связать происхождение четырех современных бактериальных путей фиксации CO_2 с геохимической автокаталитической протометаболической сетью и проследить их дальнейшую эволюцию. Термодинамически обосновано, что под воздействием химического потенциала молекулярного водорода происходит разделение этой сети в центрах бифуркации и образование фазовых пространств устойчивости различных типов автотрофного метаболизма. Развитие протометаболической сети в термодинамически устойчивых редокс-ареалах гидротермальных систем приводило к селективной специализации путей фиксации CO_2 , сопровождавшейся формированием оригинальных механизмов связывания углекислого газа. Эти механизмы стали метаболическим фундаментом для зарождающихся бактериальных сообществ и драйвером их последовательной эволюции, которая сопровождалась сменой энергетики метаболизма: от хемолитотрофии к аноксигенной фотолитотрофии и, наконец, к оксигенному фотосинтезу – фотоавтотрофии, полностью независимой от энергии эндогенного водорода.

Ключевые слова: гидротермальные системы, реконструкция метаболизма, узлы бифуркации, углеводороды, химические потенциалы, пути фиксации CO_2 , хемотрофия, фототрофия

Древние гидротермальные системы служили геохимическими реакторами синтеза и трансформации интермедиатов метаболических сетей и были схожи с современными системами срединно-океанических хребтов, с различными редокс условиями (как например, преобладание H_2 или CO_2). Среда гидротермальных источников, богатая водородом (H_2), сероводородом (H_2S) и углеводородами рассматривается как вероятное место синтеза и самоорганизации первых органических соединений в автокаталитические первичные метаболические сети, являющиеся основой зарождающейся жизни. Предполагается, что исходная протометаболическая сеть включала в себя четыре модуля фиксации CO_2 : три автокаталитических цикла — 3-гидроксипропионатный (3-ГП) бицикл, восстановительный пентозофосфатный (ВПФ, или цикл Кальвина–Бенсона) и восстановительный цитратный (ВЦ, восстановительный цикл трикарбоновых кислот, цикл Арнона) — и один линейный путь, а именно ацетогенный ацетил-КоА путь (Ацетил-КоА, путь Вуда–Лундгаля). Эти модули охватывают все известное бактериальное филогенетическое разнообразие и являлись предпосылкой для возникновения хемолитотрофии, фотолитотрофии, фотоавтотрофии. В основе представленной реконструкции эволюции этих систем лежит современное представление о том, что метаболические сети сохраняют реликты пребиотических химических реакций абиотического углеродного цикла — реакций, которые до возникновения ферментов катализировались органическими молекулами и минералами. В ключевых интермедиатах протометаболической сети, таких как ацетат, пируват, оксалоацетат, сукцинат, фумарат и др. под воздействием внешних химических потенциалов происходило её разветвление и диверсификация. Эти точки переплетения (узлы бифуркации) модулей метаболических

сетей определяли все композиционное разнообразие возникающего метаболизма, а химические потенциалы окружающей среды, создаваемые восходящими глубинными флюидами в древних гидротермальных системах могли вычлнять конкретные системы фиксации углерода внутри протометаболических сетей и управлять их долговременной эволюцией (Маракушев, Белоногова, 2013, 2019; Marakushev, Belonogova, 2013). Согласно термодинамическим расчётам (Marakushev, Belonogova, 2013; Kua et al., 2021) и биохимическим исследованиям метаболизма современных автотрофов (Berg et al., 2022), узлами бифуркации являлись следующие обратимые равновесия: ацетат $\leftrightarrow$ пируват ($1,5 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + \text{H}_2$) – распределяет потоки электронов между ацетил-КоА путём и ВПФ циклом и сукцинат $\leftrightarrow$ фумарат ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2$) – распределяет потоки электронов между ВЦ циклом и 3-ГП бициклом. Равновесия между этими интермедиатами протометаболической сети регулировались исключительно химическим потенциалом водорода. В предыдущих работах было показано, что реакциям, формирующим интермедиаты метаболической сети и осуществляющими их развитие благоприятны условия термодинамической стабильности конкретных углеводородов (Marakushev, Belonogova, 2013; Маракушев, Белоногова, 2013, 2021).

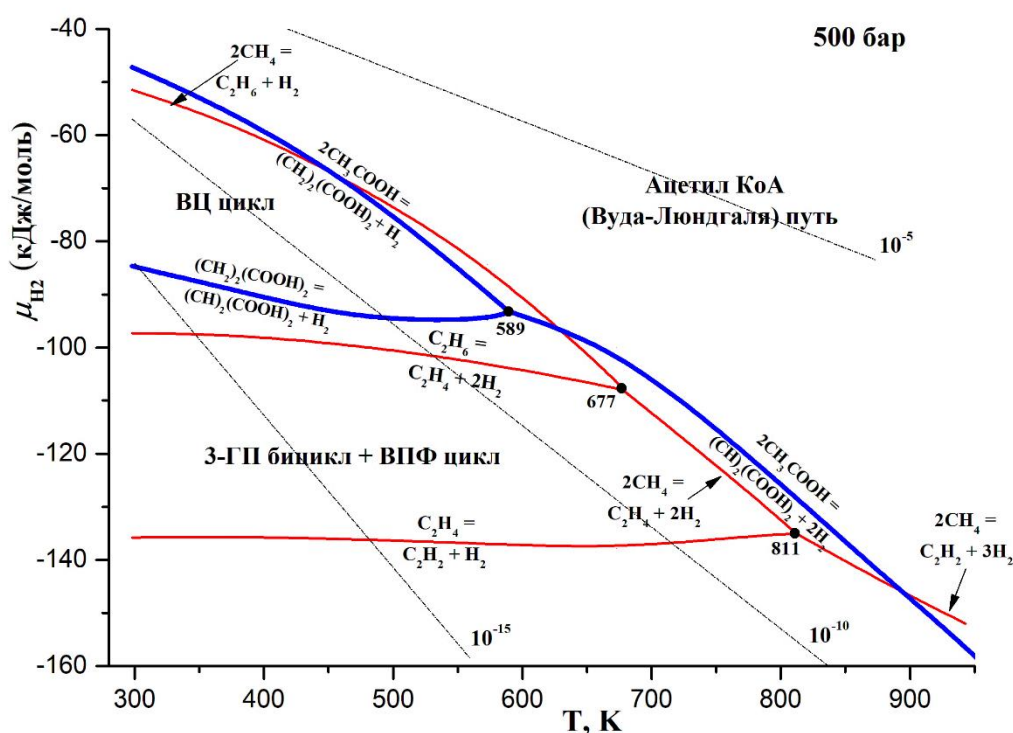


Рис. 1. Области термодинамической устойчивости (фации) водных углеводородов (этин, этен, этан, метан) и интермедиатов бактериальных путей фиксации CO_2 (фумарат, сукцинат, ацетат) в гидротермальной системе на диаграмме химический потенциал водного водорода (μ_{H_2}) – температура (Т, К) при давлении 500 бар. Значения свободной энергии образования водных УВ из работы (Oelkers et al., 1995), а водных карбоксильных кислот из (Amend, Shock, 2001; Marakushev, Belonogova, 2013 (Suppl. Mat)). В расчетах в качестве стандартных состояний использовались единичная активность чистых минералов, а для водных растворов, единичная активность гипотетического 1 моляльного раствора, отнесенного к бесконечному разбавлению при любой температуре и давлении. Водород наряду с температурой и давлением в этой термодинамической системе переходит из экстенсивных в интенсивные параметры (μ_{H_2}). Линии на диаграмме, представляющие собой двухфазные моновариантные равновесия, разделяют дивариантные поля термодинамической устойчивости (фации) УВ – красные линии и карбоксильных кислот (интермедиатов метаболизма) – синие линии.

На диаграмме «химический потенциал водорода (μ_{H_2}) – температура» при давлении 500 бар (рис. 1) представлена схема бифуркации и диверсификации протометаболической сети. Диаграмма иллюстрирует сочетание двух водных термодинамических систем: Система С–Н (красные линии) отражает равновесия между алкинами (C_2H_2), алкенами (C_2H_4) и алканами (C_2H_6 , CH_4); Система С–Н–О (синие линии) отражает равновесия с участием ключевых интермедиатов бактериальных путей фиксации CO_2 : ацетата (CH_3COOH , ацетил-КоА путь), сукцината $(CH_2)_2(COOH)_2$, восстановительный цитратный (ВЦ) цикл и фумарата $CH_2)_2(COOH)_2$, 3-гидроксипропионатный (3-ГП) цикл). Согласно работам (Маракушев, Белоногова, 2021, 2026) фумарат в процессе своего синтеза из неметановых УВ образует парагенезис с пируватом ($CH_3COCOON$) и поэтому это фазовое пространство также определяет область термодинамической устойчивости восстановительного пентозофосфатного (ВПФ) цикла. Моновариантные равновесия карбоксильных кислот (синие линии) разделяют дивариантные поля термодинамически благоприятные для синтеза и самоорганизации рассматриваемых ниже систем фиксации CO_2 .

I. Ацетил КоА путь

Верхний правый угол диаграммы (Рис. 1) занимает фация метана и ацетата, определяющая фазовое пространство термодинамической устойчивости высокопотенциального ацетогенного ацетил КоА пути, который в этих условиях может формировать как гидрогенотрофный $2CO_2(aq) + 4H_2(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + 2H_2O(l)$, $\Delta G^0_{298} = -169,38$ кДж/моль) так и метанотрофный (например, $CH_4(aq) + 2HNO_3(aq) \rightarrow 0,5CH_3COOH(aq) + H_2O(l) + 2HNO_2(aq)$, $\Delta G^0_{298} = -295,16$ кДж/моль) метаболизм (Marakushev, Belonogova, 2019). Метаболизм, являясь фундаментом возникновения жизни, формирует структурную эволюцию на разных масштабных уровнях — от организации метаболической сети до видовой метаболической специализации и молекулярных свойств ферментов (Moody et al., 2025). Следовательно, свойства ферментов, катализирующих реакции ацетил-КоА пути на ранних и последующих стадиях эволюции, должны соответствовать восстановительным редокс-условиям, в которых функционировали доклеточные протометаболические системы фиксации CO_2 (Helmbrecht et al., 2025). Полный ацетогенный ацетил-КоА путь обнаружен только у строгих анаэробов и поэтому обладает ферментом наиболее чувствительным к кислороду среди всех CO_2 -фиксирующих ферментов: СО дегидрогеназой/ацетил-КоА-синтазой (CODH/ACS). Ацетил-КоА путь единственный среди всех способов фиксации CO_2 , обнаруженный как в бактериях, так и в археях, дивергенция одноуглеродного метаболизма которых привела к равновесной трансформации метанотрофии в метаногенез (Martin, 2020). Химическая древность ацетил-КоА пути (Schoenmakers et al., 2024) отчетливо проявляется в его энергетике. В гидротермальных системах восстановление CO_2 с образованием ацетата термодинамически очень благоприятно, т. е. ацетогенный ацетил-КоА путь экзергоничен, позволяя микроорганизмам с самой примитивной окислительно-восстановительной физиологией, на пути восстановления CO_2 генерировать в древних гидротермальных условиях протон-движущую силу для синтеза АТФ (Martin, 2020).

II. Восстановительный цитратный (ВЦ) цикл

Существенным прорывом в эволюции протометаболической сети стала ее диверсификация с селективным вычленением из нее ВЦ цикла, впервые предложенного Гюнтером Вахтершайзером в качестве первичной хемолитотрофной метаболической системы (Wächtershäuser, 1990). На диаграмме бифуркации сети (Рис. 1) интермедиаты ВЦ цикла термодинамически устойчивы в фации водного этана (верхняя левая часть

диаграммы). Превосходной биомиметической моделью предкового сетевого метаболизма, как части высокопотенциального по отношению к молекулярному водороду пула метаболитов является метаболизм гидрогенотрофной термофильной бактерии *Aquifex aeolicus*, фиксирующая CO_2 неполной формой ВЦ цикла, связанного с ацетил-КоА путем (Vázquez-Salazar, Muñoz-Velasco, 2025). Эту хемолитотрофную бактерию, обладающую одним из наименьших геномов среди известных хемоавтотрофов, можно рассматривать как ключевой кандидат для реконструкции модели анаболического метаболизма LUCA (последнего универсального общего предка), который был гидрогенотрофным ацетогеном (Moody et al., 2024).

На ранних этапах развития живые системы могли получать энергию единственно за счёт окисления геохимического молекулярного водорода и некоторых других эндогенных восстановителей (преимущественно H_2S), полностью зависели от их источников и поэтому распространение жизни ограничивалось ареалами их гидротермальных выбросов. Важнейшей эволюционной инновацией стало возникновение способности метаболических систем получать дополнительную восстановительную энергию непосредственно из солнечного света, исключившую их полную зависимость от водородной энергии земных недр, а именно – появление фотосинтеза. В качестве биомиметической модели метаболизма первой клетки осуществляющих фотосинтез наиболее интересны зеленые серные хлорофототрофные бактерии *Chlorobi* (порядок Chlorobiales) — облигатные аноксигенные анаэробные фотолитотрофы, функционирующие в сильно восстановительных условиях. Данные организмы уникальны среди фотосинтетических филумов, поскольку они единственные, кто фиксирует CO_2 с помощью разветвлённого восстановительного цитратного (ВЦ) цикла (Martin et al., 2018). Таким образом, фация этана (рис. 1) является термодинамически благоприятной средой для зарождения и функционирования фотолитотрофного метаболизма зелёных серных бактерий. Предковые формы этих микроорганизмов, базировавшись на гидрогенотрофном ВЦ цикле, приобрели реакционные центры — первые светозависимые цепи переноса электронов (Cardona, 2016). Другими словами, первый способ использования световой энергии в метаболизме основывался только на ВЦ цикле, как главном метаболическом фундаменте, обеспечившим утилизацию световой энергии, которая стала существенным фактором эволюции биосферы.

III. 3-гидроксипропионатный (3-ГП) бицикл

Диверсификация пула метаболитов, расположенного на схеме бифуркации в низкопотенциальной (нижней) области фазового пространства (Рис. 1) в парагенезисе с неметановыми углеводородами (этан, этен, этин) сопровождалась формированием различных гидрогенотрофных механизмов фиксации CO_2 , основанных либо на 3-ГП бицикле, либо на восстановительном пентозофосфатном (ВПФ) цикле (Маракушев, Белоногова, 2013, 2021; Marakushev, Belonogova, 2016).

Метаболизм хемо- и фотолитотрофных зелёных несерных бактерий рода *Chloroflexi* (в частности, аноксигенной фототрофной бактерии *Chloroflexus aurantiacus*) можно рассматривать как биомиметическую модель той части метаболической сети, которая способна к самоорганизации в конкретные анаболические пути (Nishihara et al., 2024), которые обеспечивают переход от хемолитотрофии к фотолитотрофии (Kawai et al., 2022) в условиях, значительно более окислительных по сравнению с теми, в которых функционировали предковые формы *Chlorobi* с метаболизмом основанным на ВЦ цикле. Тем не менее данный метаболизм, базирующийся на 3-ГП и ВПФ циклах, все еще сохранял зависимость от эндогенного геохимического водорода даже после освоения световой энергии. Возникновение ВПФ цикла автотрофной фиксации CO_2 , возможно являющегося самым первым способом вовлечения соединений фосфора в обмен веществ,

революционно изменило эволюционную траекторию и энергетику метаболизма зарождающихся бактериальных таксонах. Огромное разнообразие интермедиатов ВПФ цикла – пентоз и путей их утилизации, контрастирующих с единообразными структурами гексозных и цитратных путей, существенно расширило пул интермедиатов и количество реакций между ними.

IV. Восстановительный пентозофосфатный (ВПФ) цикл

На ранней Земле расширение экологических ниш привело к разделению низкопотенциальной части протометаболической сети в фазовом пространстве 3-ГП + ВПФ циклов (Рис. 1). Произошла дифференциация метаболизма между бактериями, осуществляющими аноксигенный фотосинтез (*Firmicutes*, *Chloroflexi*) и цианобактериями — единственными прокариотами, которые развили оксигенный фотосинтез с участием кислород-толерантного ВПФ-цикла для фиксации CO₂ (Fischer et al., 2016; Martin et al., 2018; Nishihara et al., 2024; White et al., 2025). Источником электронов и энергии в зарождающемся таксоне фотоавтотрофных *Cyanobacteria* вместо молекулярного эндогенного водорода становится водород, полученный из воды, расщепленной в реакционном центре фотосистемы II (Fischer et al., 2016). Проигрывая гидрогенотрофам в конкуренции за молекулярный водород (Рис. 1) в их естественной среде обитания предки *Cyanobacteri* вынуждены были найти другой источник энергии. Замена эндогенного источника энергии – водорода из жидкого ядра Земли (Marakushev, Marakushev, 2010) на экзогенный (свет Солнца) позволила автотрофному метаболизму избавиться от прямой зависимости своей энергетики и эволюции от водородной дегазации недр Земли. Благодаря этой биоэнергетической эволюции в современной биосфере ВПФ цикл становится преобладающим механизмом, посредством которого цианобактерии и все растения фиксируют CO₂ с помощью ключевого резистентного к кислороду фермента этого цикла рибулозо-1,5-бисфосфаткарбоксилаза/оксигеназы (RuBisCO). ВПФ цикл из всех бактериальных автотрофных путей фиксации CO₂ самый энергетически затратный и неэффективный (Martin et al., 2018; Fischer et al., 2024), но именно благодаря этому появилась эволюционная необходимость появления реакционных центров фотосистемы II, что привело к радикальному переходу к окислительной среде, то есть к существенному расширению редокс-условий существования биосферы.

Результаты проведённого анализа обобщены на рис. 2, где приведена схема диверсификации автокаталитической протометаболической сети, ведущей к путям фиксации CO₂ в современных бактериальных таксонах.

Источники финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, регистрационный номер 124020200104-8 (FFSG-2024-0004).

Благодарности: Выражаю благодарность оргкомитету Семинара «Хитариада-2026» за возможность представить доклад на семинаре.

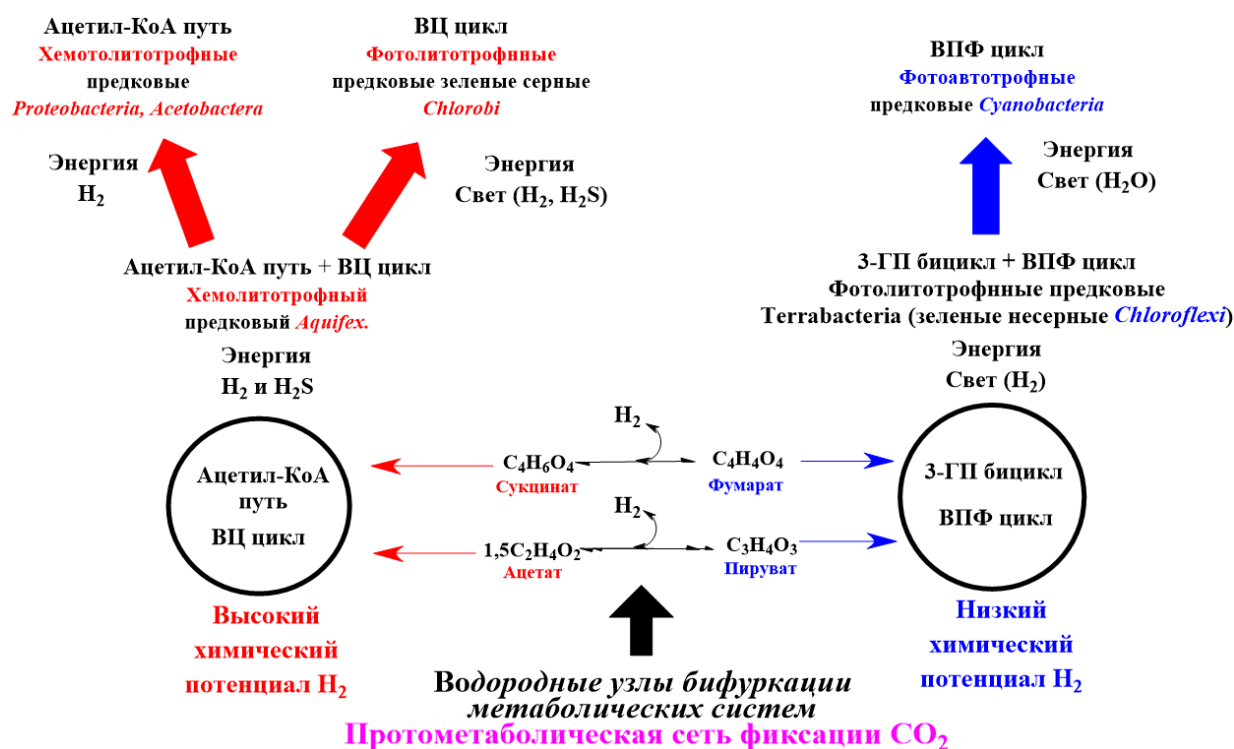


Рис. 2. Схема диверсификации автокаталитической протометаболической сети в ключевых узлах бифуркации потока электронов: сукцинат $\rightleftharpoons$ фумарат и ацетат $\rightleftharpoons$ пируват. Красные стрелки обозначают эволюцию высокопотенциальной ветви (ВЦ цикл + Ацетил-КоА путь) в направлении предковых таксонов: *Proteobacteria*, *Acetobacteria*, *Chlorobi* и *Aquifex*. Синие стрелки показывают эволюцию низкопотенциальной ветви (3-ПП бицикл + ВПФ цикл) в направлении предковых *Chloroflexi* и *Cyanobacteria*. Углеродные и энергетические субстраты соответствующих метаболических путей указаны слева и справа от стрелок эволюции таксонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маракушев С.А. Белоногова О.В. Зарождение примитивного хемоавтотрофного метаболизма в гидротермах и происхождение предковых таксонов прокариот. С. 414–433 / Проблемы зарождения и эволюции биосферы. Ред. Галимов Э.М. М: Урсс. 2013. 640 с.
2. Маракушев С.А., Белоногова О.В. Химическая основа автотрофного палеометаболизма фиксации углерода. Изв. РАН (сер. биол.). 2021. 5. 453–463. <https://doi.org/10.31857/S1026347021050097>
3. Маракушев С.А., Белоногова, О.В. Углеводородный фундамент зарождающегося хемоавтотрофного метаболизма (термодинамическое обоснование). Геохимия. 2026. (в печати)
4. Amend J.P., Shock E.L. Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria. FEMS Microbiol. Rev. 2001. 25. 175–243. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(00\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(00)00062-0)
5. Berg I., Mall A., Steffens L. et al. H_2 partial pressure switches autotrophic pathways in an anaerobic bacterium. 2022. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1456100/v1>
6. Fischer W.W., Hemp J., Johnson J.E. Evolution of Oxygenic Photosynthesis. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2016. 44. 647–83. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054810>
7. Cardona T. Origin of Bacteriochlorophyll a and the Early Diversification of Photosynthesis. PLoS ONE. 2016. 11(3). e0151250. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151250>
8. Helmbrecht V., Reichelt R., Grohmann D., Orsi W.D. Simulated early Earth geochemistry fuels a hydrogen-dependent primordial metabolism. Nat. Ecol. Evol. 2025. 9. P. 69–778. <https://doi.org/10.1038/s41559-025-02676-w>

9. Kawai S., Shimamura S., Shimane Y., Tsukatani Y. Proteomic Time-Course Analysis of the Filamentous Anoxygenic Phototrophic Bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, during the Transition from Respiration to Phototrophy. *Microorganisms*. 2022. **10**. 1288. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10071288>
10. Kua J., Hernandez A.L., Velasquez D.N. Thermodynamics of Potential CHO Metabolites in a Reducing Environment // *Life*. 2021. **11**(10). 1025. <https://doi.org/10.3390/life11101025>
11. Lu X., Guoxia L., Fuyu G., Huawei Z., Yanping Z., Zhen C., Yin L. A Minimized Synthetic Carbon Fixation Cycle // *ACS Catalysis*. 2022. **12**(1). 799–808. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04151>
12. Marakushev A.A., Marakushev S.A. Fluid evolution of the Earth and origin of the biosphere. In: Florinsky, I.V. (Ed.), *Man and the Geosphere*. Nova Science Publishers Inc., New York, U.S.A. 2010. pp. 3–31. <https://doi.org/10.13140/2.1.4787.9363>
13. Marakushev S.A., Belonogova O.V. The divergence and natural selection of autocatalytic primordial metabolic systems. *Orig. Life Evol. Biosph.* 2013. **43**. 263–281. <https://doi.org/10.1007/s11084-013-9340-7>
14. Marakushev S.A., Belonogova O.V. The Emergence of Bioenergetics: The Formation of a Gluconeogenesis System and Reductive Pentose Phosphate Pathway of CO₂ Fixation in Ancient Hydrothermal Systems. *Bioenergetics*. 2016. **5**(2). 233–238. <https://doi.org/10.4172/2167-7662.1000141>
15. Marakushev S.A., Belonogova O.V. Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early Earth. *Biogeosciences*. 2019. **16**. 1817–1828. <https://doi.org/10.5194/bg-16-1817-2019>
16. Martin W.F., Bryant D.A., Beatty J.T. A physiological perspective on the origin and evolution of photosynthesis. *FEMS Microbiol. Rev.* 2018. **42**(2). 205–231. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux056>
17. Martin W.F. Older than genes: the acetyl CoA pathway and origins // *Front. Microbiol.* 2020. **V. 11**. 817. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00817>
18. Moody E.R.R., Williams T.A., Álvarez-Carretero S., Szöllösi G.J., Pisani D., Lenton T.M., Donoghue P.C.J. The emergence of metabolisms through Earth history and implications for biospheric evolution // *Phil. Trans. R. Soc. B*. 2025. **380**. 20240097. <https://doi.org/10.1098/rstb.2024.0097>
19. Nishihara A., Tsukatani Y., Azaid C., Nobu M.K. Illuminating the coevolution of photosynthesis and Bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2024. **121**(25). e2322120121. <https://doi.org/10.1073/pnas.2322120121>
20. Oelkers E.H., Helgeson H.C., Shock E.L., Sverjensky D.A., Johnson J.W., Pokrovskii V.A. Summary of the apparent standard partial molal Gibbs free energies of the formation of aqueous species, minerals, and gases at pressures 1–5000 bars and temperatures 25–1000 °C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1995. **24**, 1401–1560.
21. Schoenmakers L.L.J., Reydon T.A.C., Kirschning A. Evolution at the Origins of Life? *Life*. 2024. **14**. 175. <https://doi.org/10.3390/life14020175>
22. Vázquez-Salazar A., Muñoz-Velasco I. Evolutionary Routes to Modern Metabolic Pathways. *Macromol.* 2025. **5**(2). 23. <https://doi.org/10.3390/macromol5020023>
23. Wächtershäuser G. Evolution of the first metabolic cycles. *PNAS USA*. 1990. **87**(1), 200. <https://doi.org/10.1073/pnas.87.1.200>
24. White I.S., Canniffe D.P., Hitchcock A., Chapter One - The diversity of physiology and metabolism in chlorophototrophic bacteria, Editor(s): Robert K. Poole, David J. Kelly, *Advances in Microbial Physiology*. Academic Press. Volume 86. 2025. Pages 1-98. ISSN 0065-2911. <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2025.02.003>
25. Williamson M.P. Autocatalytic Selection as a Driver for the Origin of Life. *Life*. 2024. **14**. 590. <https://doi.org/10.3390/life14050590>

GEOCHEMICAL ROOTS OF METABOLISM AND ITS ENERGETICS

Marakushev S.A.

Federal Research Center

*for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences
shukaram@yandex.ru*

Abstract. The first forms of life in the hydrothermal conditions of the early Earth were apparently microorganisms with chemoautotrophic (chemolithotrophic) metabolism, using carbon dioxide (CO₂) as a carbon source and endogenous energy sources (H₂, H₂S). A biomimetic reconstruction of the early stages of evolution allows us to link the origin of four modern bacterial pathways for CO₂ fixation with a geochemical autocatalytic protometabolic network and trace their subsequent evolution. Thermodynamically, it has been shown that, under the influence of the chemical potential of molecular hydrogen, this network separates at bifurcation centers, forming phase spaces of stability for various types of autotrophic metabolism. The development of a proto-metabolic network in thermodynamically stable redox environments of hydrothermal systems led to the selective specialization of CO₂ fixation pathways, accompanied by the formation of original carbon dioxide binding mechanisms. These mechanisms became the metabolic basis for nascent bacterial communities and the driver of their consistent evolution, which was accompanied by a shift in metabolic energetics: from chemolithotrophy to anoxygenic photolithotrophy and, finally, to oxygenic photosynthesis—photoautotrophy, completely independent of endogenous hydrogen energy.

Keywords *hydrothermal systems, metabolic reconstruction, bifurcation nodes, hydrocarbons, chemical potentials, CO₂ fixation pathways, chemotrophy, phototrophy*

УДК: 678.027.94

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИМИТАТОРА ЛУННОГО ГРУНТА И БИСМАЛЕИМИДОВ

Пхон Т.Ч.¹, Песков П.А.¹, Булкатов Д.П.¹, Уварова А.В.², Слюта Е.Н.²,
Сторожук И.П.¹¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, ²ГЕОХИ РАН. г. Москва,
storozhukip@bmstu.ru

Аннотация. С целью разработки строительных материалов для лунного строительства с максимальным использованием местных ресурсов имитатор реголита «VI-75», разработанный в ГЕОХИ РАН, был применен в качестве наполнителя в полимерных композитах на основе термоотверждающегося бисмалеимидного связующего устойчивого в условиях эксплуатации на Луне. Содержание минерального наполнителя составляло от 70 до 95 %масс. Изучены плотность, твердость по Шору Д, прочность и модуль упругости при сжатии, теплопроводность и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) композитов. Установлено, что оптимальным по составу является композит, содержащий 90 %масс. имитатора реголита и 10 % бисмалеимидного связующего. Прочность такого материала при сжатии составляет 18МПа, что соответствует показателю кладочного кирпича марки М200 и вполне достаточна для строительства на Луне, где гравитационное тяготение в 6 раз меньше, чем на Земле.

Ключевые слова: *имитатор лунного грунта, минералонаполненные полимерные композиты, бисмалеимидное связующее, строительные элементы для лунного строительства*

Применение термоотверждающихся бисмалеимидных смол в качестве связующего для получения композитных материалов на основе лунного грунта (реголита) является перспективным направлением для литьевого или прессовочного формования строительных заготовок, предназначенных для возведения защитных сооружений на поверхности Луны.

Выбор бисмалеимидов в качестве матрицы обусловлен их уникальным комплексом свойств, превосходящим как традиционные эпоксидные смолы, так и ряд термопластичных полимеров в условиях жесткого космического воздействия. В отвержденном состоянии они имеют высокую устойчивость к ионизирующему излучению гамма-квантам, протонам, электронам, температура стеклования полибисмалеимидов составляет 250–320 °С (в зависимости от химического строения). Это позволяет материалу сохранять жесткость и размерную стабильность в экстремальном диапазоне температур лунной поверхности (от -170°С ночью до +150°С днем, а вблизи оборудования до +200°С). Полибисмалеимиды имеют высокую адгезию к минеральным наполнителям и формируют жесткую трехмерную сетку, обеспечивающую композиту высокие значения прочности при сжатии (до 150–200 МПа) и модуля упругости, необходимые для противометеоритной защиты. В олигомерном неотвержденном состоянии бисмалеимидные смолы обладают низкой вязкостью расплава при температурах переработки 120–150 °С, что обеспечивает превосходную смачиваемость частиц реголита даже при высокой степени наполнения. Это критически важно для минимизации пористости композита и достижения однородной структуры без дефектов.

Целью данной работы является создание и исследование свойств композитных материалов на основе имитатора лунного грунта состава «VI-75», разработанного в ГЕОХИ РАН, и бисмалеимидного связующего, модифицированного реакционно-способным полиэфирсульфоном ПЭС-185-B10, разработки МГТУ им. Н.Э. Баумана, а также анализ физико-механических характеристик полученных образцов для оценки их применимости в качестве материала для лунного строительства.

Для получения дисперснонаполненных композитов методом горячего прессования использовали мелкий порошок имитатора лунного грунта «VI-75» фракции 30-100 мкм и модифицированный бисмалеимид дифенилметана в виде порошка фракции 50-100 мкм. Смеси порошков наполнителя и связующего смешивали в высокоскоростном лабораторном смесителе и прессовали в пресс-форме в интервале температур 150–260 °С и давлении 2–5 МПа. Полученные образцы в виде дисков диаметром 70 мм и толщиной 4 мм содержали от 30 до 5 %масс. полимера. Композиты исследовали методами динамического механического анализа (ДМА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были определены плотность, твердость по Шору Д, прочность и модуль упругости при сжатии, теплопроводность и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) композитов.

Установлено, что при увеличении содержания минерального наполнителя от 70 до 92,5 %масс плотность композитов увеличивается с 1,6 до 1,8 г/см³, но затем немного снижается до 1,7 г/см³ из-за пористой структуры слабо связанных частиц, по этой же причине наблюдается снижение твердости по Шору Д от 88 до 65 единиц. Теплопроводность образцов хорошо коррелирует с их плотностью: вначале она увеличивается с 0,423 до 0,551 Вт/(м*К), а для пористых образцов снижается до 0,513 Вт/(м*К). Такой важный показатель для строительных материалов как прочность при сжатии составляет 100 МПа при 70 % содержании имитатора реголита, 81 МПа при 80 %, 27 МПа при 90 % и 7 МПа при 92,5 %. Модуль упругости при сжатии в этом же ряду снижается от 11,5 до 4,7 ГПа. Коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) у композитов низкие и составляют 13,5-14,5 °С⁻¹.

Важно отметить, что разработанный композит, содержащий всего 10 %масс. полимерного бисмалеимидного связующего и 90 %масс. имитатора лунного грунта, имеет прочность при сжатии равную 27МПа, что соответствует прочности кладочного кирпича марки М250, применяющегося в земных условиях для строительства особо ответственных конструкций, высотных зданий, мостовых опор. С учетом того, что сила тяготения на луне примерно в 6 раз меньше, чем на Земле, строительные элементы (плитки или кирпичи) из композита, содержащего 90 %масс. реголита и всего 10 %масс связующего, будут обладать значительным запасом прочности, что позволит возводить из них лунные сооружения повышенной надежности, например, с толстым защитным насыпным слоем из реголита.

Работа выполнена в рамках проекта МГТУ им. Н.Э. Баумана 025-0022.

THERMOSETTING COMPOSITES BASED ON A LUNAR SOIL SIMULATOR AND BISMALEIMIDES

**Phon T. Ch.¹, Peskov P.A.¹, Bulkatov D.P.¹, Uvarova A.V.², Slyuta E.N.²,
Storozhuk I.P.¹**

¹ Bauman Moscow State Technical University, ² GEOHI RAS, Moscow,
storozhukip@bmstu.ru

Abstract. In order to develop building materials for lunar construction with the maximum use of local resources, the regolith simulator "VI-75", developed at GEOHI RAS, was used as a filler in polymer composites based on a thermally curing bismaleimide binder that is stable under operating conditions on the Moon. The content of the mineral filler ranged from 70 to 95 % by weight. The density, Shore D hardness, compressive strength and modulus of elasticity, thermal conductivity, and coefficient of linear thermal expansion (CLT) of composites have been studied. It was found that the optimal composition is a composite containing 90 % by weight of a regolith simulator and 10 % of a bismaleimide binder. The compressive strength of such a material is 18Mpa, which corresponds to the M200 masonry brick index and is quite sufficient for construction on the Moon, where the gravitational pull is 6 times less than on Earth.

Keywords: lunar soil simulator, mineral-filled polymer composites, bismaleimide binder, building elements for lunar construction

УДК 123.456

КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА И ИЗБЫТКОВ ИЗОТОПОВ ^{128}Xe И ^{129}Xe В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИЯХ МЕТЕОРИТОВ

Фисенко А.В., Семенова Л.Ф.

ГЕОХИ РАН
anat@chgnnet.ru

Аннотация. Сравнительный анализ вычисленных избытков ^{128}Xe и ^{129}Xe в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ) разных по химическим классам метеоритах показал следующее. 1. Избытки ^{129}Xe локализованы, в основном, в поверхностной низкотемпературной алмазоподобной фазе (кайме) и в поверхностных слоях зерен фаз носителей компонентов ксенона. Избытки ^{129}Xe и первичные компоненты ксенона не коррелируют между собой. Вероятно, избытки обусловлены имплантацией и/или хемосорбцией изотопов йода, в том числе радиоактивного ^{129}I , импрегнированного в протосолнечную туманность. Сохранность захваченных изотопов йода веществом ОНФ существенно зависит от условий метаморфизма родительских тел метеоритов. 2. Выделение избыточных содержаний ^{128}Xe при пиролизе ОНФ метеоритов происходит на начальной стадии интенсивного разрушения зерен фаз носителей изотопно аномальных компонентов ксенона. Вероятно, основная доля избытков ^{128}Xe - результат ядерных реакций тепловых нейтронов, образованных в метеоритах, с атомами ^{127}I в зернах SiC – в одной из фаз носителей аномальных компонентов ксенона. Поэтому доза облучения вещества метеоритов нейтронами - существенный фактор наблюдаемых различных содержаний избытков ^{128}Xe в ОНФ разных метеоритов.

Ключевые слова: метеориты, первичные компоненты ксенона, избытки изотопов ^{128}Xe и ^{129}Xe

Введение. Выявление избыточных содержаний изотопов ^{128}Xe и ^{129}Xe в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ) метеоритов – одна из перспективных целей использования впервые нами идентифицированных потенциально первичных компонентов ксенона (Fisenko et. al., 2025). Это обусловлено тем, что эти изотопы интересны из за нуклеогенных процессов образования их радиоактивных предшественников, в основном, изотопов йода ^{128}I и ^{129}I с резко различными периодами полураспада (25 мин и 15.7 млн. лет, соответственно) . В данной работе избыточные содержания изотопов ^{128}Xe и ^{129}Xe были определены как разница между вычисленными на основании компонентного состава выделенного ксенона и измеренными их содержаниями. На данном этапе исследования мы использовали данные по содержаниям и изотопным составам ксенона для ОНФ метеоритов разных химических классов, родительские тела которых претерпели термальный метаморфизм в разных условиях. При сравнительном анализе вычисленных избытков ^{128}Xe и ^{129}Xe в ОНФ исследованных метеоритов основное внимание было уделено решению таких вопросов как: 1. происхождение избытков и их локализации в ОНФ метеоритов, 2. зависимость содержаний избытков ксенона от условий термального метаморфизма родительских тел метеоритов, 3. выявление возможных ассоциаций избыточных содержаний с первичными компонентами ксенона.

Исходные данные. Для решения поставленных выше задач использованы следующие данные. 1. изотопные составы потенциально первичных компонентов ксенона приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изотопные составы потенциально первичных компонентов ксенона ($^{132}\text{Xe} \equiv 100$) в обогащенных нанодиазом фракциях метеоритов.

Компонент	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Xe-P3n ^a	0.456	0.409	7.896	105.3	15.518	83.09	38.13	31.37
Xe-S ^б	0.0	0.033	21.59	11.1	48.26	18.60	2.22	0.34
Xe-pr1n ^a	76.93	32.24	236.75	161.1	$\equiv 0$	346.56	5092	7693
Xe-pr3 ^a	72.5	37.708	516.879	1337.5	$\equiv 0$	1241.47	4211	7964

Примечание: ^a Fisenko et al., 2025, ^б Lewis et al., 1994

Каждая из приведенных в табл. 1 компонентов ксенона содержится в индивидуальной популяции зерен фаз носителей. По минеральному составу популяции зерен фаз носителей делятся на две группы: компоненты Xe-P3n и Xe-pr1n содержатся в нанозернах алмаза, образованных в протосолнечной туманности и при взрыве сверхновой. В то время как компоненты Xe-pr3 и Xe-S – в нанозернах шпинели SiC, имеющих разный генезис (при эволюции сверхновой II типа (SiC-X) и при эволюции углеродных звезд (SiC)). Отметим, что выводы о фазах носителях компонентов ксенона основаны на таких косвенных их признаках как, например, кинетика выделения и ассоциации с космогенным ^{21}Ne . В ОНФ метеоритов имеется также алмазоподобная фаза с резко дефектной кристаллической решеткой. Вследствие этого дегазация содержащейся в ней двухкомпонентной смеси при пиролизе (Xe-P3n и Xe-S в соотношении 1:0.013) происходит при более низкой температуре, чем первичных компонентов ксенона из их фаз носителей. Отметим, что низкотемпературный ксенон с подобным изотопным составом был ранее идентифицирован и обозначен как Xe-P3 в работе (Huss, Lewis, 1994a). 2. Данные по содержаниям и изотопным составам ксенона, выделенного при ступенчатом пиролизе ОНФ метеоритов Indarch, Allende, Leoville и Orgueil, взяты из работ (Huss, Lewis, 1994a; Lewis, Anders, 1994). Отметим, что для увеличения точности проводимых нами вычислений полученные данные на некоторых температурных ступенях пиролиза были объединены.

Результаты и обсуждения. Вычисленные концентрации избытков изотопов ^{128}Xe и ^{129}Xe относительно измеренных содержаний этих изотопов, выделенных при ступенчатом пиролизе ОНФ метеоритов Indarch, Allende, Leoville и Orgueil, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрации первичных компонентов ксенона и избытков изотопов ^{128}Xe и ^{129}Xe , а также содержания ^{129}Xe , ^{132}Xe (в $10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$) и ^{128}Xe (в $10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$) в ОНФ метеоритов.

T, C°	^{132}Xe	$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$	P3n, %	Pr1n, ‰	Pr3, ‰	S, %	^{128}Xe	$^{128}\delta$, %	^{129}Xe	$^{129}\delta$, %
Orgueil (C1)										
490	15.52	31.54	98.55	0.01	0.10	1.44	125.8	-0.3(7)	16.8	4.0(2)
865	15.33	32.29	98.84	0.09	0.08	1.14	6.08	-0.2(7)	16.0	0.4(2)
2060	18.95	58.47	99.11	3.23	0.32	0.54	166.0	0.8(6)	19.9	-0.1(2)
Leoville (CV3.2)										
350	0.21	43.32	99.61	1.53	0.03	0.23	1.8	4 (2)	0.4	43.4(4)
550	0.49	43.93	98.86	1.88	0.01	0.97	4.1	0.4(2)	1.1	54.3(2)
750	0.83	44.43	98.69	1.51	0.23	1.16	7.0	0.5(8)	1.5	43.7(1)
945	0.86	45.29	98.74	1.90	0.01	1.07	7.3	0.8(1)	1.0	14.9(3)
2022	22.8	62.60	99.06	3.67	0.41	0.54	204.0	1.3(6)	24.2	0.5(3)
Allende (CV3.2) DM фракция										
800	0.94	64.32	99.45	4.68	0.01	0.12	9.1	9.4(5)	1.0	5.2(2)

T, C°	^{132}Xe	$\frac{^{136}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$	P3n, %	Pr1n, ‰	Pr3, ‰	S, %	^{128}Xe	$^{128}\delta$, %	^{129}Xe	$^{129}\delta$, %
1000	0.72	64.78	99.29	4.43	0.01	0.27	6.7	5.2(7)	0.9	11.7(2)
1200	0.96	66.76	99.44	3.34	1.24	0.10	8.9	2.9(7)	1.0	-0.1(2)
1600	14.8	67.65	99.24	4.36	0.37	0.29	134.5	2.1(3)	15.7	2.1(3)
2000	7.24	61.19	98.63	2.62	1.27	0.98	66.0	1.7(3)	7.8	0.7(3)
Indarch (E,H3-4)										
910	1.51	62.48	98.63	4.12	0.02	0.96	13.8	3.7(2)	1.7	5.9(5)
1100	0.74	67.14	98.85	3.89	0.78	0.68	6.7	-0.1(2)	0.8	2.0(6)
1460	13.35	67.97	99.02	4.18	0.54	0.50	126.3	1.1(8)	14.2	0.8(3)
1645	12.17	62.25	98.76	2.72	1.30	0.84	110.6	1.3(9)	13.1	1.3(3)
2150	2.98	57.67	95.41	2.07	1.48	4.24	28.1	0.7(9)	3.1	0.8(3)

Примечание. Отношения $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ умножены на 100.

Значения $^{128}\delta$ и $^{129}\delta$ равны $(1 - (^{i}\text{Xe})/^{132}\text{Xe})_c / ((^{i}\text{Xe})/^{132}\text{Xe})_m * 100$, где $i=128$ или 129 , c -вычисленное отношение в соответствии с компонентным составом выделенного ксенона, m – измеренное отношение. При расчетах δ учтены погрешности концентраций компонентов ксенона.

Здесь также приведены концентрации ^{132}Xe первичных компонентов ксенона, выделенных на каждой ступни пиролиза. Способы вычисления этих концентраций приведены как в примечании табл. 2, так и в работе (Fisenko et al., 2025). При вычислении избытков ^{129}Xe величина отношения $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ для компоненты Xe-pr3 в табл. 1 была принята равной 2000. В результате этого уменьшилась доля ^{129}Xe , обусловленного генезисом этой компоненты. Это позволило более четко выявить и однозначно интерпретировать содержания избытков ^{129}Xe , не связанных с первичными компонентами ксенона.

Низкотемпературные ($\leq 1000^\circ\text{C}$) избытки ^{129}Xe

По данным табл. 2 в ОНФ метеоритов Orgueil, Leoville, Allende и Indarch содержания избытков ^{129}Xe находятся в ряду 0.7(4), 1.57(4), и 0.16(1), 0.10(1) (10^{-8} см³/г). Для первых двух метеоритов эти избытки локализованы в алмазоподобной поверхностной фазе (кайме). Наличие этой фазы носителя следует из совпадения величин отношения компонентов Xe-S к Xe-P3n, выделенных в низко температурной области пиролиза (0.013(1) и 0.010(1)), с таковой для двухкомпонентной смеси, содержащейся в алмазоподобной фазе (см. выше). Резкое уменьшение содержаний избытков ^{129}Xe в ОНФ Allende и Indarch (0.16(1) и 0.10(1) относительно. например Leoville, может быть обусловлено высокой температурой метаморфизма родительских тел этих метеоритов (600°C и 660°C) (Huss, Lewis, 19946). В этом случае низко температурная поверхностная фаза была разрушена, по крайней мере в Allende, что следует из резкого уменьшения отношения Xe-S к Xe-P3n (0.002). Поэтому избыток ^{129}Xe в Allende обусловлен, наиболее вероятно, начальной стадией разрушения в лабораторных условиях (при пиролизе) зерен фаз носителей изотопно аномальных компонентов ксенона, то есть их нахождением в поверхностных слоях этих зерен. В рамках этого предположения избытки ^{129}Xe в Allende и Indarch являются «хвостами» распределения длин пробегов имплантированных ионов ^{129}I в зависимости от их энергии в поверхностные слои зерен фаз носителей. Этот вывод подтверждается также уменьшением концентрации избытков ^{129}Xe в этих метеоритах при температуре пиролиза выше 1000°C (Табл.2). Вместе с тем величина отношения Xe-S к Xe-P3n для Indarch в низкотемпературной области пиролиза равна 0.010(2), что может указывать на наличие зерен SiC-X, генезис которых не связан с процессами образования изотопно аномальных компонентов ксенона.

На основании полученных результатов проведенного сравнительного анализа избытков ^{129}Xe в низкотемпературной области пиролиза ОНФ метеоритов мы предлагаем следующий сценарий их происхождения. До аккреции родительских тел метеоритов в алмазоподобные поверхностные фазы носители компонентов ксенона (каймы) и в поверхностные слои зерен фаз носителей компонентов ксенона, были имплантированы низкоэнергетичные ионы благородных газов ксенона и изотопы йода ^{127}I и ^{129}I , дополнительно импрегнированные (как общепринято) в протосолнечную туманность. Захват изотопов йода проходил также в результате их возможной хемосорбции со свободными связями углерода и кремния. Таким образом, радиогенный ^{129}Xe в ОНФ метеоритов - результат распада имплантированного и хемосорбированного ^{129}I . Содержания и сохранность этого изотопа, как и захваченных благородных газов, существенно зависят от условий термального метаморфизма родительских тел метеоритов. Вероятно, низкотемпературный водный метаморфизм родительского тела Orgueil практически не изменил содержания имплантированных благородных газов, но привел к потере хемосорбированных изотопов йода и тем самым избыток ^{129}Xe в ОНФ этого метеорита обусловлен только сохранностью имплантированного ^{129}I в кристаллической решетке зерен. Более высокая температура метаморфизма Leoville, но в восстановительных условиях (350°C, Huss, Lewis, 1994б), приводит к значительной потере благородных газов и, после метаморфизма, к сохранности содержаний ^{129}Xe , обусловленного, в основном, радиоактивным распадом хемосорбированного ^{129}I . Заметим, что содержания этого избытка ^{129}Xe в ОНФ метеоритов существенно зависят от I-Xe возрастов родительских тел метеоритов.

Высокотемпературные ($\geq 1100^\circ\text{C}$) избытки ^{129}Xe

Для ОНФ исследуемых метеоритов при высоких температурах ($\geq 1100^\circ\text{C}$) наблюдаются превышения измеренных над вычисленными содержаниями ^{129}Xe в пределах 0-2 % (Табл. 2). Отметим, что эти превышения получены при использовании повышенной величины отношения $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ для аномальной компоненты Xe-pr3 (см. выше). Отображают ли эти значения реальные избытки ^{129}Xe или это результат неоднозначности изотопного отношения $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ для компоненты Xe-pr3 - открытый вопрос. Подчеркнем, что значения избытков ^{129}Xe для ОНФ Leoville, Allende и Indarch при температурах до 1100°C существенно выше, чем высокотемпературные избытки. Это различие вероятно отображает разное происхождение этих избытков. Если до 1100°C это результат имплантации импрегнированного ^{129}Xe в алмазоподобные фазы и поверхностные слои, по крайней мере зерен фаз носителей компоненты Xe-pr3, то высокотемпературные избытки – результат генезиса этих фаз носителей.

Низкотемпературные ($\leq 1000^\circ\text{C}$) избытки ^{128}Xe

Из данных в табл. 2 следует, что по содержаниям избыточного ^{128}Xe ОНФ метеоритов можно разделить на 2 пары. Одна из них (Orgueil и Leoville) практически не содержит избытки низкотемпературного ^{128}Xe ($\leq 1000^\circ\text{C}$) и в высокотемпературной области (выше 1000°C) избытки минимальны относительно второй пары (Allende и Indarch). Поразительно, что максимальные содержания избытков ^{128}Xe ($1.2 (1) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$) наблюдаются для Allende в низкотемпературной области, имеющей величину избытков ^{129}Xe существенно меньше, чем, например, для Leoville (см. выше). Аналогичная ситуация наблюдается и для Indarch, но в меньшей степени. Эти особенности мы объясняем существенной долей содержания фаз носителей изотопно аномальных компонентов ксенона в низкотемпературной области пиролиза Allende и Indarch по сравнению с Orgueil и Leoville. Это следует из значений отношения $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ - если для первой пары это

отношение выше 0.6, то для второй не превышает 0.45. Учитывая, что в ОНФ Allende практически отсутствует низкотемпературная алмазоподобная фаза (см. выше) мы делаем следующий вывод. Низкотемпературные избытки ^{128}Xe до 1000°C в Allende и, наиболее вероятно в Indarch, обусловлены выделением их, в основном, из зерен их фаз носителей, т. е. зерен шпинели SiC-X. Отсутствие избытков ^{128}Xe в ОНФ Orgueil и Leoville, содержащих также фазы носители изотопно аномальных компонентов ксенона (т. е. зерна SiC-X), мы объясняем следующим образом. В зерна SiC-X, генезис которых связан с эволюцией сверхновой II типа, и являющимися фазой носителем компоненты Xe-pr3, были имплантированы изотопы ^{127}I и ^{129}I . Обращаем внимание на то, что импрегнированные в протосолнечную туманность изотопы ^{127}I и ^{129}I были в основном, имплантированы (хемосорбированы) в алмазоподобные поверхностные фазы (каймы), а также в поверхностные слои зерен фаз носителей компонентов ксенона. Таким образом, избытки ^{128}Xe и ^{129}Xe в низкотемпературной области пиролиза определяются степенью сохранности алмазоподобной фазы и дефектностью поверхностных слоев зерен фаз носителей компонентов ксенона. Существенным дополнительным фактором в выше приведенном сценарии является то, что образование избытков ^{128}Xe - результат интенсивности потоков тепловых нейтронов в ОНФ метеоритов. Эти нейтроны образуются в реакциях галактических космических лучей (ГКЛ) с атомами химических элементов вещества метеоритов. Ядерные реакции этих нейтронов с атомами ^{127}I привели к образованию ^{128}Xe . Поэтому отсутствие избытков ^{128}Xe в зернах SiC-X Orgueil и Leoville можно объяснить меньшим потоком тепловых нейтронов в этих метеоритах. Это уменьшение может быть обусловлено, например, малым радиационным возрастом и / или глубиной залегания образцов и т. д.

Высокотемпературные ($\geq 1000^\circ\text{C}$) избытки ^{128}Xe

Концентрации избытков ^{128}Xe в высокотемпературной области пиролиза ОНФ метеоритов Orgueil и Leoville явно ниже таковых для ОНФ Allende и Indarch (Табл. 2). Связано ли это различие также с различием потоков тепловых нейтронов этих метеоритов и / или с другими факторами – открытый вопрос, для решения которого требуются дополнительные и более точные исследования изотопных составов инертных газов в ОНФ метеоритов.

ВЫВОДЫ

При сравнительном анализе выявленных нами избытков ^{128}Xe и ^{129}Xe в ОНФ метеоритов Indarch, Allende, Leoville и Orgueil сделаны следующие выводы.

1. Избыточные содержания ^{129}Xe локализованы, в основном, в алмазоподобной поверхностной кайме, а также в поверхностных слоях зерен фаз носителей компонентов ксенона. Между этими избытками и содержаниями первичных компонентов ксенона ассоциации не наблюдается. Наиболее вероятно, что эти избытки обусловлены имплантацией и / или хемосорбцией изотопов йода, в том числе радиоактивного ^{129}I , импрегнированных в протосолнечную туманность на одной из последних стадий ее эволюции. Сохранность захваченных изотопов йода веществом ОНФ существенно зависит от условий метаморфизма родительских тел метеоритов и их I-Xe возрастов.

2. Выявленные избыточные содержания ^{128}Xe в ОНФ исследуемых метеоритов не коррелирует с избытками ^{129}Xe . Наиболее вероятно, что избытки ^{128}Xe обусловлены ядерными реакциями тепловых нейтронов с атомами ^{127}I в поверхностных слоях фаз носителей, в основном в зернах шпинели, являющихся фазами носителями компоненты Xe-pr3. Эти нейтроны образуются в реакциях галактических космических лучей с атомами

химических элементов ОНФ. Практическое отсутствие избытков ^{128}Xe в ОНФ метеоритов (например, в Orgueil) обусловлено, наиболее вероятно, низким потоком тепловых нейтронов в этих метеоритах. Последнее может быть связано с их низкими радиационными возрастами и большей глубиной залегания исследуемых образцов.

Таким образом, использование изотопных составов первичных компонентов ксенона при анализе полученных данных для ОНФ метеоритов позволило выявить избытки ^{128}Xe и ^{129}Xe и их локализацию в низкотемпературной алмазоподобной поверхностной фазе и в поверхностных слоях индивидуальных популяций зерен фаз носителей компонентов ксенона. Следовательно, при использовании ОНФ для определения I-Xe возрастов родительских тел метеоритов наиболее целесообразно привлекать данные по благородным газам, выделенным в низкотемпературной области их пиролиза ($\leq 1000^\circ\text{C}$).

Работа выполнена по Госзаданию Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisenko A.V. Semjonova L.F., Pavlova T.A. (2025) *Solar System Research* v. 52 p. 549-556.
2. Huss G.R, Lewis R.S. (1994a) *Meteoritics*, 29, 811-829.
3. Huss G.R, Lewis R.S. (1994b) *Meteoritics*, 29, 788- 810.
4. Lewis R.S. and Anders E. (1988) *PS, XIX*, 679-680.
5. Lewis R.S., Amari S.A. and Anders E. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, P. 471–494.

CONCENTRATIONS OF PRIMARY XENON COMPONENTS AND EXCESS OF ^{128}Xe AND ^{129}Xe ISOTOPES IN ENRICHED BY NANO-DIAMOND FRACTIONS OF METEORITES

Fisenko A.V., Semjonova L.F.

*GEOKHI RAS
anat@chgnnet.ru*

Abstract. A comparative analysis of calculated ^{128}Xe and ^{129}Xe excesses in nanodiamond-rich fractions (NRF) of meteorites of different chemical classes revealed the following: 1. ^{129}Xe excesses are localized predominantly in the surface low-temperature diamond-like phase (rim) and in the surface layers of xenon-containing phase grains. ^{129}Xe excesses and primary xenon components are not correlated with each other. These excesses are likely due to the implantation and/or chemisorption of iodine isotopes, including radioactive ^{129}I impregnated to the protosolar nebula. The preservation of trapped iodine isotopes by NRF material largely depends on the metamorphic conditions of the meteorite's parent bodies. 2. The release of excess ^{128}Xe during the pyrolysis of meteorite NRF occurs during the initial stage of intense destruction of grains of phases containing isotopically anomalous xenon components. Most of the excess ^{128}Xe likely results from nuclear reactions between thermal neutrons generated in meteorites and ^{127}I atoms in SiC grains, one of the phases containing anomalous xenon components. Consequently, the neutron irradiation dose of meteoritic material is a significant factor in the observed differences in the abundance of ^{128}Xe in the nuclear fractions of different meteorites.

Keyword: meteorites, primary xenon components, excess ^{128}Xe and ^{129}Xe isotopes

УДК 551.14:554.015.4

ДИССОЦИАЦИЯ ОЛИВИНА И ПИРОКСЕНА В УДАРНЫХ И АБЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Хисина Н.Р., Яковлев О.И., Камашева С.К.

ГЕОХИ РАН
khisina@gmail.com

Аннотация. На основе собственных и литературных данных рассмотрены возможные механизмы диссоциации оливина и пироксена (реакции $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ и $2\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$) в ударных и абляционных процессах. Результаты, полученные ранее при изучении силикатных космических сферул (КС) (Хисина и др., 2016) и при исследовании твердого конденсата – продукта лазерного эксперимента по испарению оливина при $T \approx 4000^\circ\text{C}$ (Герасимов, Яковлев и др. 20156), интерпретированы в свете новых литературных данных как свидетельства диссоциации оливина и пироксена в системах расплав-газ в процессах абляции.

Ключевые слова: оливин, пироксен, ударный процесс, абляция, космические сферулы, инконгруэнтное плавление

Согласно статическим *PT*-экспериментам и теоретическим расчетам, основные силикаты земной коры и мантии - Mg_2SiO_4 оливин и MgSiO_3 пироксен - при высоких *PT* параметрах плавятся инконгруэнтно по механизму эвтектического разложения в соответствии с реакциями $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ и $2\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$.

Преобразование космического вещества, происходящее на ранних стадиях образования Солнечной системы и в результате столкновений астероидов, происходит в условиях разных процессов: абляционного и ударного.

УДАРНЫЙ ПРОЦЕСС

Ударный процесс (столкновения астероидов в космосе) является неравновесным, протекает в условиях динамического изменения *P* и *T*, и в случае метеоритов может приводить к необратимым изменениям исходного метеоритного вещества (**ударный метаморфизм**). Ударные процессы развиваются в *объеме* мишени в результате прохождения ударной волны и характеризуются высокими давлениями и температурами. Инконгруэнтное плавление оливина в ударном процессе с образованием ассоциации $\text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ наблюдается в метеоритах (Рис. 1).

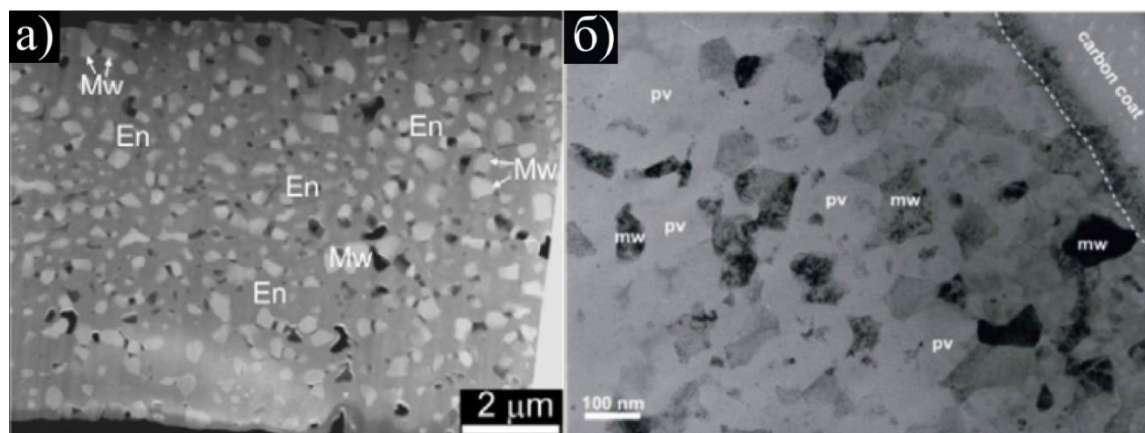


Рис. 1. (а) Энстатит (En) и магнезиоферрит (Mw) в обыкновенном L6 хондрите Karmargaon (Tiwary et al., 2022). (б) перовскит (Pv) и магнезиоферрит в марсианском метеорите Dar al Gani 735 (Miyahara et al., 2011).

Свидетельств инкрузнтного плавления пироксена с образованием ассоциации оливин + SiO_2 в метеоритах не обнаружено.

АБЛЯЦИЯ

Абляция происходит при сверхвысоких (суперликвидусных) температурах, характеризуется полным или селективным испарением *поверхности* мишени и потерей массы тела. Этот процесс имитируется в ударно-испарительных экспериментах. **Селективная абляция сопровождается изменением химического состава испаренного вещества относительно исходного состава метеорита.** Применительно к внеземному веществу, абляция сопряжена с образованием коры плавления метеоритов при их пролете в земной атмосфере, а также с процессами в примитивной солнечной небуле (Tachibana et al., 2002).

Ниже изложены результаты, полученные ранее при изучении силикатных космических сферул (КС) (Хисина и др., 2016) и при исследовании твердого конденсата – продукта лазерного эксперимента по испарению оливина при $T \approx 4000^\circ\text{C}$ (Герасимов, Яковлев и др. 2015, которые могут интерпретироваться в свете новых литературных данных как свидетельства диссоциации оливина и пироксена в системах расплав-газ в процессах абляции.

Диссоциация оливина в экспериментах по высокотемпературному импульсному испарению оливина Mg_2SiO_4

Инконгруэнтное испарение оливина в условиях нагревания происходит при температурах выше 1850°C (Nagahara et al., 1992). В работе (Герасимов и др., 2015) впервые приведены данные по импульсному испарению оливина с анализом нанофазного состава конденсата. Для имитации высокотемпературного «ударного» испарения использовалось лазерное излучение ($\lambda = 1.06$ мкм) с длительностью импульса 10^{-3} сек., плотностью излучения 10^6 Вт/см² и диаметром фокусировки ≈ 3 мм. Температура в зоне испарения $4000\text{--}5000$ К. Лазерный импульс вызывал испарение нескольких десятков мкг оливина, что было достаточно для получения конденсатной пленки толщиной $\approx 5000\text{\AA}$ и послойного анализа конденсата методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

РФЭС анализ показал, что составы конденсатов и, соответственно, испарённого вещества, значительно отличаются от состава исходного оливина повышенным содержанием Si, Fe и пониженным – Mg. Отношения $(\text{Mg} + \text{Fe})/\text{Si}$ в конденсате близки к 1 (Рис. 2а) и соответствуют пироксену.

Нанофазный состав конденсата определен методом РФЭС путем измерения энергии связи внутренних (остовых) $2p$ электронов кремния, магния и железа (Рис. 2б). На основании полученных данных был сделан вывод о том, что конденсат, образованный при испарении оливина в условиях высокотемпературного лазерного нагрева, содержит устойчивую атомную группировку пироксенового типа со стехиометрией, близкой к энстатиту.

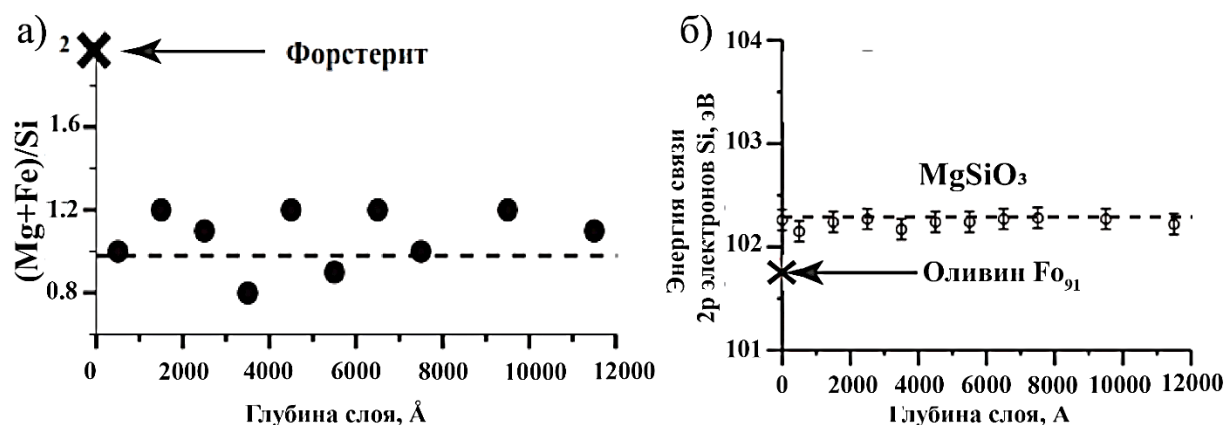


Рис. 2. Эксперименты по лазерному испарению оливина Mg_2SiO_4 ; (а) Вариации отношения $(Mg^{2+} + Fe^{2+})/Si$ в слоях конденсата; (б) Энергия связи Si 2p электронов в конденсате соответствует энстатиту.

В настоящее время анализ этих данных позволяет предположить, что высокотемпературное импульсное испарение магниального оливина (форстерита и хризолита) происходит инконгруэнтно благодаря разной летучести SiO_2 и MgO . Из поверхностного слоя оливина (мишень) преимущественно испаряются более летучие компоненты - кремний и железо, тогда как менее летучий магний частично остаётся в мишени. В результате химический состав конденсата $(Mg+Fe)/Si = 1$ отличается от исходного химического состава оливиновой мишени $((Mg+Fe)/Si = 2)$ и приобретает состав, близкий к энстатиту.

Абляционная природа криптокристаллических силикатных космических сферул (КС).

Космические сферулы представляют собой частицы внеземного происхождения размером 50 – 200 мкм. (Рис. 3). Ранее их происхождение объясняли исключительно плавлением микрометеоритов при их вхождении в атмосферу Земли. Однако современные представления не исключают происхождения КС в результате абляции крупных метеоритных тел при пролете в земной атмосфере (Cordier et al., 2011).

Свидетельства абляционной природы силикатных КС, собранных А.В. Ивановым на месте Тунгусского события и Д.Д. Бадюковым на архипелаге Новая Земля, были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (Хисина и др., 2016). Исследованные КС имеют криптокристаллическую структуру, которая представлена цепочками зерен оливина в силикатном стекле с высоким содержанием SiO_2 (Рис. 4). Нормативный состав сферул: 95 % пироксена, 3-2 % плагиоклаза, 2-3 % оливина. Интерстициальное стекло в КС обогащено SiO_2 ($\approx 60\% SiO_2$).

Характерной особенностью криптокристаллических КС является наличие множественных «пузырьков» размером ≈ 0.1 микрон, декорирующих грани кристаллов оливина (Рис. 4). «Пузырьки» наблюдаются в стекле, а не внутри кристаллов оливина. Анализ «пузырьков» методом EDS/TEM показал, что «пузырьки» имеют состав SiO_2 (Рис. 4б).

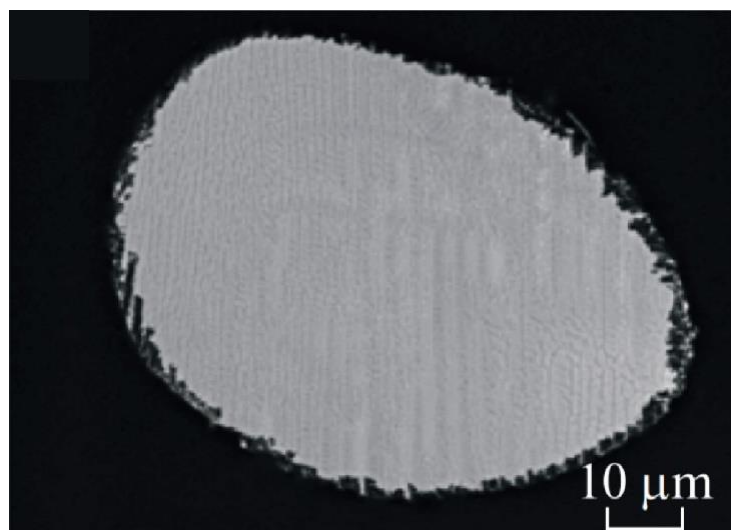


Рис. 3. Силикатная космическая сферула (КС) с криптокристаллической структурой.

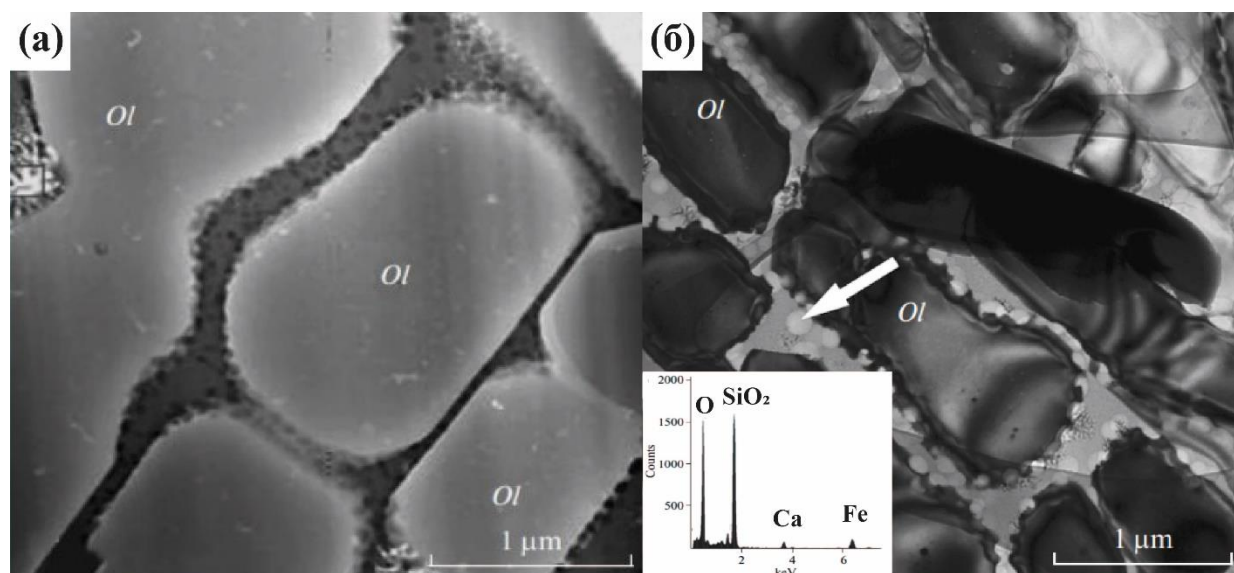
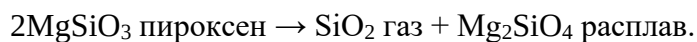


Рис. 4. Микроструктура криптокристаллических космических сферул. (а) Множественные «пузырьки» SiO_2 (черное) в интерстициальном стекле сферул. (б) «Пузырьки» SiO_2 декорируют границы оливиновых зерен. На врезке (б) EDS/ТЕМ спектр «пузырька».

Присутствие выделений SiO_2 в интерстициальном стекле свидетельствует о том, что в процессе образования в условиях высоких температур SiO_2 должен был находиться в агрегатном состоянии, отличном от агрегатного состояния окружающего расплава. Это означает, что пузырьки SiO_2 могли образоваться при «вскипании» исходного пироксен-плагноклазового расплава в результате высокотемпературного нагрева. На это указывает и глобулярная форма выделений SiO_2 . При последующем остывании, по мере роста кристаллов оливина, глобулы SiO_2 оттеснялись на фронте кристаллизации в окружающий остаточный расплав, который затем затвердевал с образованием стекла. Наблюдаемая в стекле высокая плотность распределения кристаллов оливина при их исключительно малом размере свидетельствует о метастабильной кристаллизации оливина в условиях высоких скоростей остывания. Мы полагаем, что кристаллизация оливина в криптокристаллических КС происходила за счет предшествовавшей дегазации SiO_2 из пироксен-плагноклазового расплава при высоких (суперликвидусных) температурах:



Очевидно, что образование «пузырьков» SiO_2 , наблюдаемых в КС (Рис. 3), возможно в условиях высоких температур, но низких давлений. Как показано ударными экспериментами (Langenhorst, 2002), высокobarные условия препятствуют процессу дегазации. В то же время, при суперликидусных температурах («перегретые» расплавы) в отсутствии значимого давления может происходить «вскипание» расплавов с переходом легкоплавких компонентов в газовую фазу. Такие условия соответствуют процессу абляции (Torslund et al., 2003) и могут реализоваться при пролете достаточно крупных метеоритов в земной атмосфере. При высокой скорости входа в атмосферу Земли (не менее 11 км/сек) поверхность метеоритов нагревается до температур в тысячи градусов за счет трения, создающего тепловую волну и приводящего к плавлению верхнего слоя метеорита. В процессе пролета в атмосфере поверхностный слой интенсивно плавится, разбрызгивается и испаряется. Происходит абляция, т. е. быстрая потеря массы за счет испарения и сдувания пленки расплава набегающим потоком воздуха. Закалка расплава, оставшегося на поверхности метеорита, приводит к образованию стекловатой корки (кора плавления), которой покрыты большинство метеоритов. Химическая трансформация поверхности метеорита может сопровождаться испарением не только летучих, но и среднелетучих элементов, таких как Fe, Si, Mg и их соединений, в том числе SiO_2 (Cordier et al., 2011). Инконгруэнтное испарение энстатита при $T > 1800^\circ\text{C}$ наблюдалось в экспериментах (Tachibana et al., 2002).

Заключение

Поведение оливина в экспериментах с лазерным испарением следует рассматривать как неравновесный и необратимый процесс в открытой системе, поскольку благодаря разной летучести SiO_2 и MgO продукты эксперимента (MgSiO_3 и MgO) пространственно разделяются между испаренным облаком (MgSiO_3) и поверхностью оливиновой мишени (MgO). Химические составы образованных в эксперименте фаз формально соответствуют перитектической реакции разложения оливина при высоких давлениях (ударный метаморфизм), но образуются по механизму инконгруэнтного испарения при суперликидусных температурах в отсутствии давления. Инконгруэнтное разложение пироксена в космических сферах характеризует поведение в системе расплав-газ в условиях абляционного процесса.

Источник финансирования: Работа выполнена в соответствии с гос. заданием ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов М.В., Зайцев М.А., Диков Ю.П., Яковлев О.И., Рязанцев К.М. (2015) Испарение оливина в условиях импульсного высокотемпературного нагрева. *Труды ВЕСЭМПГ-2015*, 234-237.
2. Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт Р. (2016) Микроструктура, наноминералогия, и локальная химия криптористаллических космических сферул. *Геохимия*, 1, 78-88.
3. Cordier C., Ginneken M., and Folco L. (2011) Nickel abundance in stony cosmic spherules: Constraining precursor material and formation mechanisms. *Meteoritics & Planetary Science* 46, Nr 8, 1110–1132.
4. Langenhorst F. (2002) Shock metamorphism of some minerals: basic introduction and microstructural observations. *Vestnik Ceskeho Geoloickeho Ustavu*. 77(4) 265-282.

5. Miyahara M., Ohtani E., Ozawa S., Kimura M., El Goresy A., Sakai T., Ohishi, Y. (2011) Natural dissociation of olivine to (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and magnesiowüstite in a shocked Martian meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(15), 5999-6003.
6. Nagahara H., Kushiro I., Mysen B.O. (1994) Evaporation of olivine system and its implication for the origin of chondritic components in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 8, 1951–1963.
7. Tachibana S., Nsuchiya A., Nagara H. (2002) Experimental study of incoherent evaporation kinetics of enstatite in vacuum and in hydrous gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(4), 713-728.
8. Tiwari K., Ghosh S., Miyahara M., Ray D. (2021) Shock-induced incongruent melting of olivine in Kamargaon L6 Chondrite. *Geophys. Res. Letters*, 48, 12.
9. Thorslund T., Kahlen F.-J., Kar A. et al. (2003) Temperatures, pressures and stress during laser shock processing. *Optics and Lasers in Engineering*, 31, 1, 51-71

OLIVINE AND PYROXENE DISSOCIATION IN SHOCK AND ABLATION PROCESSES

Khisina N.R., Yakovlev O.I., Kamasheva S.K.

GEOKHI RAS
khisina@gmail.com

Abstract. Possible mechanisms of olivine and pyroxene dissociation (reactions $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ and $2\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$) in impact and ablation processes are considered based on our own and published data. The results obtained previously in the study of silicate cosmic spherules (CS) (Хисина и др., 2016) and in the investigation of solid condensate – the product of a laser experiment on olivine evaporation at $T \approx 4000$ °C (Gerasimov, Yakovlev et al., 2016) are interpreted in the light of new published data as evidence of olivine and pyroxene dissociation in melt-gas systems during ablation processes.

Keywords: *olivine, pyroxene, impact process, ablation, incongruent melting, cosmic spherules*

УДК 551.12; 549.2; 552.31; 54-11; 54-18

ОБНАРУЖЕНИЕ ВОДОРОДА В АРХЕОЛОГИЧЕСКОМ АРТЕФАКТЕ

Цельмович В.А.¹, Камышов А.Н.²

¹Геофизическая обсерватория «Борок» - филиал Института физики Земли РАН, РФ,

²ООО «ОП» Балтик Эскорт холдинг»

tselm@mail.ru

Аннотация. Найден археологический артефакт – молот, состоящий из технически чистого железа. (ТЧЖ). Находки метеоритов с железом такой чистоты не известны, а древние металлурги не владели технологиями получения ТЧЖ. Поэтому возникла необходимость рассмотрения иных версий происхождения. Задачей исследования было показать, что артефакт сделан не из выплавленной стали или из метеорита, а из материала природного происхождения. Было высказано предположение о том, что металл молота может содержать большое количество водорода. Анализ подтвердил сделанное предположение: в образце было обнаружено аномально высокое количество водорода. Испытания проводились с использованием анализатора водорода АВ-1. Определение массовой доли водорода производилось методом вакуум-нагрева по ГОСТ 21132.1-98. Результат позволяет обоснованно утверждать, что находка имеет природное происхождение, связанное с образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами, и является доводом в пользу гипотезы изначально гидридной Земли В.Н. Ларина. Такая находка с аналитическим обоснованием является первой, но не может быть единичной. Поиск новых объектов можно осуществлять благодаря тому, что сделанная находка обладает свойством сверхпластичности, что может быть критерием поиска новых образцов с аномально высоким содержанием железа.

Ключевые слова: технически чистое железо, водород, металлургия, природное самородное железо, метеоритное железо

Введение. Сохранившиеся старинные литературные источники утверждают, что в древности для создания инструментов использовали два вида железа (Fe), которое могло иметь космогенное и терригенное происхождение:

1. Космогенное железо. Бухарский эмир приказал своим лучшим оружейникам отковать ему меч из куска «небесного железа». Но сколько они не старались, ничего у них не вышло. Нагретое железо не поддавалось ковке и эмир казнил неудачников (Мезенин, 1985). Вероятно, этот кусок состоял из никелистого железа, который плохо поддается ковке.

2. Самородное природное железо. В своем донесении якутский воевода Василий Пушкин в 1646 году писал: «у иноземцев якутов их якутское дело железо есть самое доброе, а плавят они то железо из камней не по многу, не на большое дело» (Николаев, 2021). В 1660 году пленный поляк Каменский-Длужик писал, что якуты собирают железо по Ленским берегам кучками, и оно хорошее, как сталь. Полярная экспедиция Росса в 1818 году обнаружила, что эскимосы Баффиновой Земли делали в то время ножи и наконечники гарпунов из железа, отделяемого ими от крупного метеорита, лежащего на берегу бухты Мельвиль. Сохранилось упоминание в «Словаре коммерческом» В. Левшина (Словарь, 1787) - «так называется железо, совсем приготовленное природою в недрах земных и совсем очищенное от веществ посторонних столько, что можно из него ковать без переплавки всякие вещи. Г. Руель получил через Восточно-индийскую компанию кусок такого самородного железа из Сенегала, где находится оно в превеликих глыбах» (Мезенин, 1985). В Сибири во многих местах находят самородное железо, подобная находка отмечена и авторами статьи (Цельмович и др., 2025).

Установлено (Томшин и др., 2023), что «на Сибирской платформе трапповые интрузивы с проявлением самородного железа имеют широкое распространение. Проявление железа приурочено исключительно к интрузивам, магма которых фракционировала в глубинной (около 40 км от палеоповерхности) промежуточной камере. В обстановке промежуточной камеры в ходе флюидно-магматического взаимодействия базальтовой расплава с высокотемпературным интрателлурическим флюидом, обладающим восстановительными свойствами, происходит диспергирование первично однородной базальтовой жидкости на ликваты на силикатной и металлической основе. Именно тонкодисперсное состояние флюидно-магматической системы обусловило реализацию самородной фазы нахождения элементов, прежде всего, железа».

Экспериментально была показана возможность образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами (Персиков и др., 2019; Персиков и др., 2023). Новое исследование (Huang et al., 2026) показало, что ядро Земли может содержать огромные запасы водорода, эквивалентные объему от 9 до 45 океанов.

В работе (Глазьев и др., 2023) «представлены результаты экспериментальных исследований дегазации водорода из глубин Земли — причины разрушения атмосферного озона, содержание которого в свою очередь определяет температуру и давление приземного воздуха. Пространственная и временная корреляции водородной дегазации и разрушения озона, а также влияние на дегазацию сил тяготения Луны и Солнца, впервые дают возможность долгосрочного прогноза метеорологических изменений и возникновения климатических катастроф. Обоснована необходимость изменения климатической и энергетической политики».

С учетом огромного интереса как к проблемам дегазации водорода, так и к находкам ТЧЖ, была изучена археологическая находка - молот весом 5 кг (рис. 1а), найденный на глубине около 1 метра в Шарьинском районе Костромской области (урочище Морозово), состоящая из чистого металлического железа (Рис. 1б). Исследование проведено при помощи СЭМ Tescan Vega3, энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) Oxford Instruments. Основная фаза рентгенодифракционного спектра исследуемого железа – объёмноцентрированное кубическое железо (ОЦК железо).

Объект и методы исследования. Определение массовой доли водорода в образце чистого железа (молота) проводились методом вакуум-нагрева по ГОСТ 21132.1-98 в "Научно-производственном комплексе Электронные и Пучковые Технологии" (ООО "НПК ЭПТ") с использованием анализатора водорода АВ-1, сертификат № RU.C.31.001. А. При калибровке анализатора использованы 4 стандартных образца состава алюминиевого сплава типа АМг6 (Н2-ПТ-0,109), ГСО 11164-2018, свидетельство об утверждении типа RU.C.01.494.А № 5761, аттестованное значение массовой доли водорода $Q_{att} = 0,109 \pm 0,015$ [млн⁻¹] $\pm 13,8$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$ и 1201 (Н2-ПТ-0,082), ГСО 11163-2018, свидетельство об утверждении типа RU.C.01.494.А № 5760, аттестованное значение массовой доли водорода $Q_{att} = 0,082 \pm 0,015$ [млн⁻¹] $\pm 18,3$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Средняя масса образцов 2,05 г.

Содержание испытаний: Для определения значения массовой доли растворённого водорода были представлены 3 пробы разной формы (Рис. 1в). Исходный образец неправильной формы - № 1. Из второй пробы в виде пластины были изготовлены 2 образца прямоугольной формы № 2, № 3. Третья проба в виде ковanej пластины - образец № 4.



Рис. 1. а) общий вид молота; б) изображение участка чистого железа в СЭМ (режим BSE, высокий контраст); в) форма образцов для анализа.

Порядок проведения эксперимента. Подготовка экстракционной системы проводилась с тщательным удалением воды. Калибровка анализатора проводилась с использованием государственных стандартных образцов, ГСО типа АМг6 и 1201 при температуре 530°C. Содержание водорода в образцах определялось при температуре экстракции 530°C и 800°C. Результаты экспериментального определения массовой доли растворённого водорода в образцах приведены в таблице 1. Буквой Q_p обозначено значение массовой доли растворенного водорода при различных температурах экстракции. Буквой Q обозначено суммарное значение содержания растворённого водорода.

Таблица 1. Результаты испытаний.

Образец (рис. 2)	Маркировка	Масса, г	Q _p 530°C, млн ⁻¹	Q _p 800°C, млн ⁻¹	Q, млн ⁻¹
1	Исходный	0,522	4,720	1,383	6,103
2	Пластина 1	0,549	0,549	0,258	0,807
3	Пластина 2	0,518	0,452	0,270	0,722
4	Кованый	0,167	3,381	0,837	4,218

Комментарии к результатам измерений, приведённым в таблице 1.

1. Оценка погрешности результатов определения суммарного значения массовой доли водорода в образцах № 1-4. Относительная погрешность калибровки анализатора водорода АВ-1 определяется погрешностью аттестованного значения ГСО сплава АМг-6 и составляет ± 13,8 %. Систематическая погрешность анализатора составляет 6 % и СКО случайной составляющей прибора равна ± 3 %, расширенная неопределённость с коэффициентом охвата k = 2 составит ± 6 %. Суммарная погрешность, определяемая вкладом перечисленных неопределённостей, составит

$$\delta_{\Sigma} = \sqrt{13,82^2 + 52^2 + 62^2} = \pm 15,9 \%$$

Получаемые результаты по 4 исследованным образцам можно представить в виде:

$Q_1 = (6,10 \pm 0,97)$ млн⁻¹; $Q_2 = (0,81 \pm 0,13)$ млн⁻¹; $Q_3 = (0,72 \pm 0,12)$ млн⁻¹; $Q_4 = (4,22 \pm 0,67)$ млн⁻¹. Сравним результаты по образцам № 2 и № 3. Разность $Q_2 - Q_3 = (0,81 - 0,72)$ млн⁻¹ = $0,09$ млн⁻¹ < ΔQ_2 и ΔQ_3 , следовательно, результаты можно усреднить: $Q_{23} = (0,76 \pm 0,18)$ млн⁻¹. Полученный результат можно сравнить с результатами исследования железа – армко: $0,13-0,15$ млн⁻¹ – материал в состоянии поставки, $0,30$ млн⁻¹ – в зоне разрушения. Значение Q_{23} в 5,4 раза превышает значение массовой доли в железе армко. Похожие значения массовой доли водорода ($0,1$ млн⁻¹) в состоянии поставки были получены в "НПК ЭПТ" для низкоуглеродистой трубной стали С-20, используемой в тепловой энергетике. Комментарии по сравнению образцов:

1. Исходный образец № 1 показал аномально большое значение массовой доли водорода. Такие значения в "НПК ЭПТ" наблюдали в трубах нагрева паровых котлов ТЭС при условиях: давление водяного пара 300 атм, температура внутри трубы выше 300°C, время накопления ~ 170 000 часов (24 года).

2. В процессековки образец № 4 «потерял» 31 % водорода по сравнению с исходным № 1 в результате пластической деформации.

3. Пластина (образцы № 2 и № 3) подверглись предварительному нагреву, в результате чего экстрагировалось в атмосферу 88 % от исходного количества водорода.

Важно отметить соотношение между группами водорода, экстрагированного при различных температурах: при температуре 530°C экстрагируется водород с небольшой энергией связи (от 0,3 до 0,5 эВ), получивший название диффузионно-подвижного водорода (ДПВ); при температуре 800°C экстрагируется водород с большей энергией связи ~ 1 эВ - сильно связанный водород (ССВ). Отношения величины содержания ДПВ к содержанию ССВ составило: Образец 1: $Q_{ДПВ}/Q_{ССВ} = 3,4$. Образец 2: $Q_{ДПВ}/Q_{ССВ} = 2,1$. Образец 3: $Q_{ДПВ}/Q_{ССВ} = 1,7$. Образец 4: $Q_{ДПВ}/Q_{ССВ} = 4,04$.

Выводы. Проведённые анализы химического состава кувалды показывают, что её материал является очень чистым железом с характерным спектром примесей (Mn, Ni, Co), что необычно для промышленного железа и характерно для природного железа. Это подкрепляет вывод о том, что артефакт сделан не из метеоритной или выплавленной стали, а из материала природного происхождения, самородного железа с аномально высоким содержанием водорода, что является доводом в пользу гипотезы В.Н. Ларина изначально гидридной Земли (Ларин, 1980). Впервые полученный результат по аномально высокому содержанию водорода – сильный довод в пользу этой гипотезы, вызывающей большие споры. Ключевая роль в эволюции Земли в этой гипотезе отводится водороду, который в процессе распада гидридов выделяется из ядра планеты через земную кору в атмосферу, причём неравномерно. Находки природного чистого самородного железа не единичны (Томшин и др., 2023), однако ранее определения содержания водорода в них не проводились. Установленный авторами факт сверхпластичности железа, содержащего водород (образец царапается обычным гвоздём), позволит облегчить поиск и отбор новых образцов, что необходимо для подтверждения впервые аналитически строго доказанного аномально высокого содержания водорода в природном образце. Не исключено, что подобные находки, ранее отмеченные в самых разных частях Земли, могут быть маркёрами месторождений водорода, к которым в последнее время проявляется большой интерес (Глазьев и др, 2023).

Благодарности. Авторы благодарят н.с., к.ф.-м.н. Яковлева Ю.А. за анализ водорода в археологическом артефакте.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазьев С.Ю., Безруков Л.Б., Долголаптев А.В., Ларин Н.В., Сывороткин В.Л., Федоров В.М. Климатические изменения и энергопереход // Экономические стратегии. 2023. № 6(192). С. 16–29.
3. Ларин В.Н. Гипотеза изначально гидридной Земли (новая глобальная концепция) М.: Недра, 1980. 216 с.
4. Мезенин Н.А. Занимательно о железе. Издание 3-е. М. «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1985. 176 с.
5. Николаев Е.Н. Некоторые вопросы классификации якутских сыродутных горнов // Вестник Томского государственного университета. 2021. № 465. С. 124–132.
6. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. Экспериментальное моделирование процесса образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами // Геохимия. 2019. Т. 64. № 10. С. 1015–1025.
7. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. Экспериментальное моделирование процесса образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода в восстановительных условиях // Петрология. 2025. Т. 33. № 5. С. 5–17.
8. Словарь коммерческий, содержащий познание о товарах всех стран, и названиях вещей главных и новейших, относящихся до коммерции, также до домостроительства, познание художеств, рукоделий, фабрик, рудных дел, красок, пряных зелий, трав, дорогих камней и проч. / Переведен с французского языка Васильем Левшиным. — Москва: Тип. Комп. типогр., 1787–1792.— 8.
9. Томшин М.Д., Копылова А.Г., Васильева А.Е. Самородное железо в трапах Сибири // Петрология. 2023. Т. 31. № 2. С. 202–216
10. Цельмович В.А., Шельмин В.Г., Максе Л.П. Микроскопические следы Чулымского болида, падение 1984 года. // Литосфера. 2025. 25 (4), С. 961–976.
11. Huang, D., Murakami, M., Gerstl, S. *et al.* Experimental quantification of hydrogen content in the Earth's core. *Nat Commun* 17, 1211 (2026). <https://doi.org/10.1038/s41467-026-68821-6>

DETECTION OF HYDROGEN IN AN ARCHAEOLOGICAL ARTIFACT

Tselmovich V.A.¹, Kamyshev A.N.²

¹*Geophysical Observatory "Borok" - branch of the Institute of Physics of the Earth RAS,*

²*Baltic Escort Holding*
tselm@mail.ru

Abstract. An archaeological artifact—a hammer composed of technically pure iron (TPI)—was discovered. Meteorites containing iron of such purity are unknown, and ancient metallurgists lacked the technology to produce TPI. Therefore, it became necessary to consider other possible origins. The study sought to demonstrate that the artifact was not made of smelted steel or a meteorite, but rather of a naturally occurring material. It was hypothesized that the hammer's metal may contain a large amount of hydrogen. Analysis confirmed this hypothesis: an abnormally high hydrogen content was detected in the sample. Tests were conducted using an AV-1 hydrogen analyzer. The mass fraction of hydrogen was determined using the vacuum heating method in accordance with GOST 21132.1-98. The results support the assertion that the find is of natural origin, associated with the formation of native metals in the Earth's crust through the interaction of hydrogen with basaltic melts. This finding supports V.N. Larin's hypothesis of a primordial hydride Earth. This discovery, with its analytical justification, is the first, but it cannot be isolated. The search for new objects is possible due to the fact that the discovery exhibits superplasticity, which may serve as a criterion for searching for new samples of hydrogenated iron.

Keywords: commercially pure iron, hydrogen, metallurgy, natural native iron, meteoric iron

УДК 550.8.014

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В СТРОЕНИИ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ АЛМАЗОНОСНЫХ РАЙОНОВ ПО ДАННЫМ ГСЗ

Кузин А.М.

ИПНГ РАН, Москва,
amkouzin@ya.ru

Аннотация. Проведен анализ сейсмических разрезов ГСЗ в алмазоносных и перспективных на алмазоносность районах Восточно-Европейской платформы. На разрезах были выделены домены (сейсмические блоки) с низкими значениями скорости продольных волн (V_p), а также проведено ранжирование по значениям V_p/V_s . Сопоставление с проекцией на профили месторождений и перспективных объектов алмазоносности позволило установить следующие общие закономерности: 1 – пониженные в среднем значения V_p/V_s характерны для всех кратонов и срединных массивов; 2 – образование кратонов и «устойчивость» в тектонических процессах кратонов объясняется повышенным содержанием газовой фазы флюида; 3 – все перспективные объекты и месторождения находятся на доменах (тектонических блоках) пониженными значениями V_p/V_s ; 4 – под всеми перспективными объектами и месторождениями в консолидированной коре на разной глубине фиксируются волноводы; 5 – все месторождения и алмазопоявления приурочены к контактам разноскоростных блоков на границе Мохоровичича. Установлено подобие картин распределения V_p и V_p/V_s для Зимнебережного района (кимберлитовый магматизм) и Кумдыкольского месторождения (метасоматические эклогиты) в Северном Казахстане. Предложен общий подход к образованию алмазов.

Ключевые слова: алмазоносность, скорости продольных и поперечных волн, трубки взрыва, кимберлиты, эклогиты, волноводы

Введение

Принадлежность коренных месторождений алмазов к кратонам и срединным массивам в настоящее время служит главным региональным критерием поиска алмазных месторождений. **С кратонами и краевыми частями связаны многие виды месторождений полезных ископаемых и в том числе углеводородов. В определениях кратонов и срединных массивов главным признаком кратона является жесткий участок земной коры.** Так, для Северной части Русской платформы по данным из работы (Щукин, 2020) все проявления алмазоносности тяготеют к кратонам или срединным массивам. Эта связь месторождений алмазов с кратонами отражает общую закономерность - приуроченность всех месторождений флюидного генезиса к жестким неоднородностям геосреды (Кузин, 2022).

Теоретическое обоснование

С позиции сейсмического метода жестким геологическим телом является геологическое образование, характеризующееся следующими параметрами относительно вмещающей среды: 1 – высокие значения скорости продольных (V_p) и поперечных (V_s) волн; 2 – повышенные значения V_s при пониженных значениях V_p .

Жесткое тело в геологической среде выполняет следующие функции: 1 - энергетический барьер (фильтр), поддерживающий определенные стационарность и интенсивность протекания геологических процессов при тектонической активизации; 2 - генератор и преобразователь упругой энергии в энергию физико-химических

превращений вещества. В статичном состоянии жёсткое тело формирует разность вертикальных напряжений между его кровлей и подошвой (Теор. осн., 1986). Этим/Чем объясняется способность жёсткого тела «притягивать» флюидные потоки. На границах или в самой жёсткой неоднородности концентрируется и диссипируется в окружающее пространство упругая энергия, которая трансформируется в физико-химические реакции. Трансформация энергии осуществляется посредством кислородных связей. У кислорода два преимущественных способа передачи энергии: упругий и электромагнитный, что обуславливает высокую эффективность перераспределения энергии в геосреде.

Наиболее эффективна механическая активация при разрядке статических напряжений и флуктуациях динамических напряжений. Экспериментально установлено, что механическая активация, особенно при сочетании статических и переменных давлений, приводит к таким же эффектам инициирования химических реакций, как при повышении температуры. Накопление упругой энергии происходит исключительно в механически жестких блоках или массивах пород. Резервуар является, как правило, механически жесткой структурой. Резервуары фиксируются в массивах интрузивных и карбонатных пород, рифогенных телах, в зонах гидротермально-метасоматически изменённых пород, а также в структурах, образовавшихся при неупругом деформировании - зонах упрочнения (узлах разломов), зонах катаклазитов и бластомелонитов (Кузин, 2022). **Пониженные значения V_p/V_s в массивах пород хорошо соотносятся с повышенным содержанием в них флюида преимущественно в газовой фазе (при пониженных значениях V_p), тогда как повышенными значениями V_p/V_s отвечает повышенное содержание воды.**

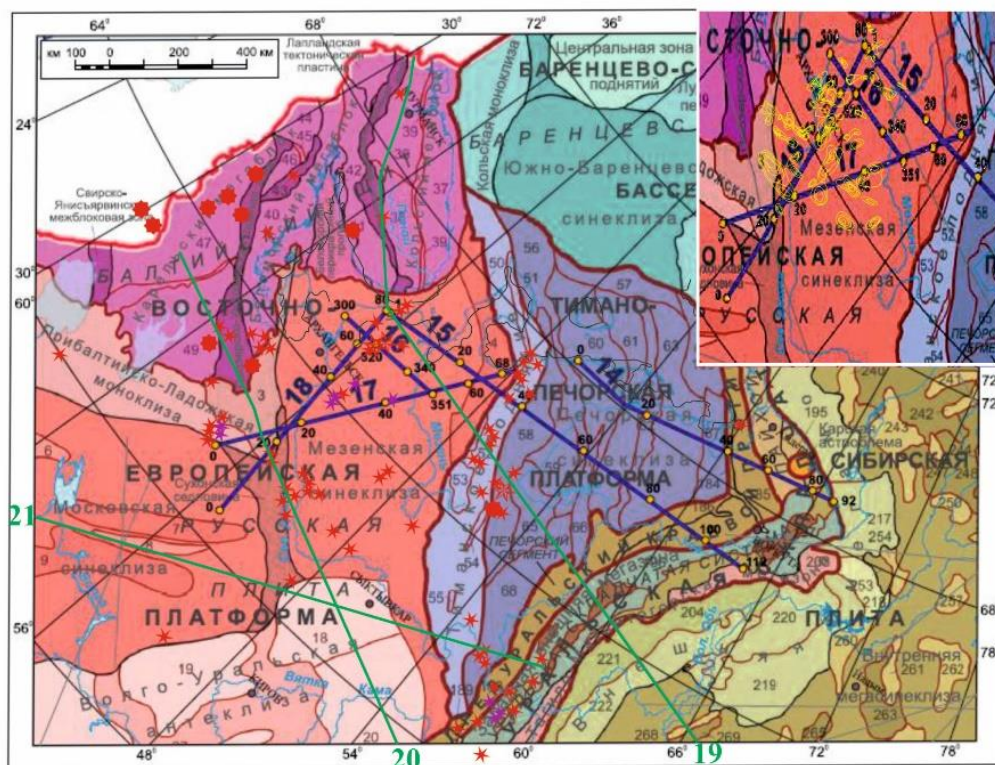


Рис. 1. Схема расположения профилей ГСЗ на геологической карте (Проект Агат – 1987..., 2013) с месторождениями алмазов и прогнозными объектами (красные звездочки) по данным (Щукин, 2020). Профили ГСЗ: 14 – «Чешская – Губа – Пай-Хой» (АГАТ-1); 15 – «Белое море – г. Воркута» (АГАТ-2); 16 – «Двинская губа – р. Мезень» (АГАТ-3); 17 – «р. Онега – Чешская губа» (АГАТ-4); 18 – «р. Вага – Белое море» (АГАТ-5); 19 – «г. Мурманск – г. Кызыл»; 20 – «г. Костомукша – г. Семипалатинск»; профиль МОВЗ «п. Лотошино – р. Обь». Вставка – тектонические узлы, пояснение в тексте (Чистова, Кутинов, Минеев, 2014).

Методика интерпретации

Северная часть Восточно-Европейской платформы хорошо изучена сейсмическими методами. В её пределах расположена сеть пересекающихся профилей многоволнового ГСЗ (АГАТ-1, 2, 3, 4, 5), кроме того, через перспективные районы проходят другие профили ГСЗ, «г. Костомукша – г. Семипалатинск» и «г. Мурманск – г. Кызыл» (Рис. 1). Все эти профили пересекают алмазоносные и перспективные на алмазоносность территории. На карту с профилями ГСЗ нанесены месторождения, перспективные участки с находками алмазов и их спутников, перенесенные со схемы из работы (Щукин, 2020). На разрезах V_p были выделены домены с пониженной скоростью относительно выше и ниже лежащих доменов. Профиль АГАТ-3 (Проект Агат – 1987., 2013) проходит через Золотицкое рудное поле (Рис. 2). На глубинном разрезе волноводов (Рис. 2а) все алмазные участки совпадают, за исключением одного, с окончанием волноводов. Один аномальный участок (пикет 315, поселок Кепино) совпадает с концом интервала прослеживания надвига на сейсмическом разрезе и ступенчатым изменением мощности волновода ($H = 25-31$ км). На разрезе V_p/V_s (рис. 2б) этот аномальный участок четко ложится на верхнюю кромку домена с низкими значениями V_p/V_s (1.64-1.65). Три остальных участка проявления алмазоносности также находятся на границах доменов с низкими или пониженными значениями V_p/V_s . Следовательно, признаком алмазоносности на сейсмическом разрезе помимо окончаний волноводов является контакт доменов с низкими и пониженными значениями V_p/V_s .

Разрез по профилю АГАТ-3 менее выразителен на глубинных разрезах из-за возможного влияния разрывного нарушения, возможно искажающего влияние флюида на V_p и V_p/V_s , чем разрез по профилю АГАТ-5. Профиль АГАТ-5 (Проект Агат – 1987., 2013), проходящий через Зимнебережный алмазоносный район (Рис. 1), был использован в качестве эталона для выделения перспективных зон на разрезах других профилей. Фрагмент разреза на профиле, где расположен Зимнебережный алмазоносный район, характеризуется следующими особенностями:

- 1 - резким контактом сейсмических блоков на границе Мохоровичича (рис. 3а),
- 2 – присутствием волноводов;
- 3 - в значительном объеме геосреды преимущественно пониженными и низкими значениями V_p/V_s (Рис. 3б).

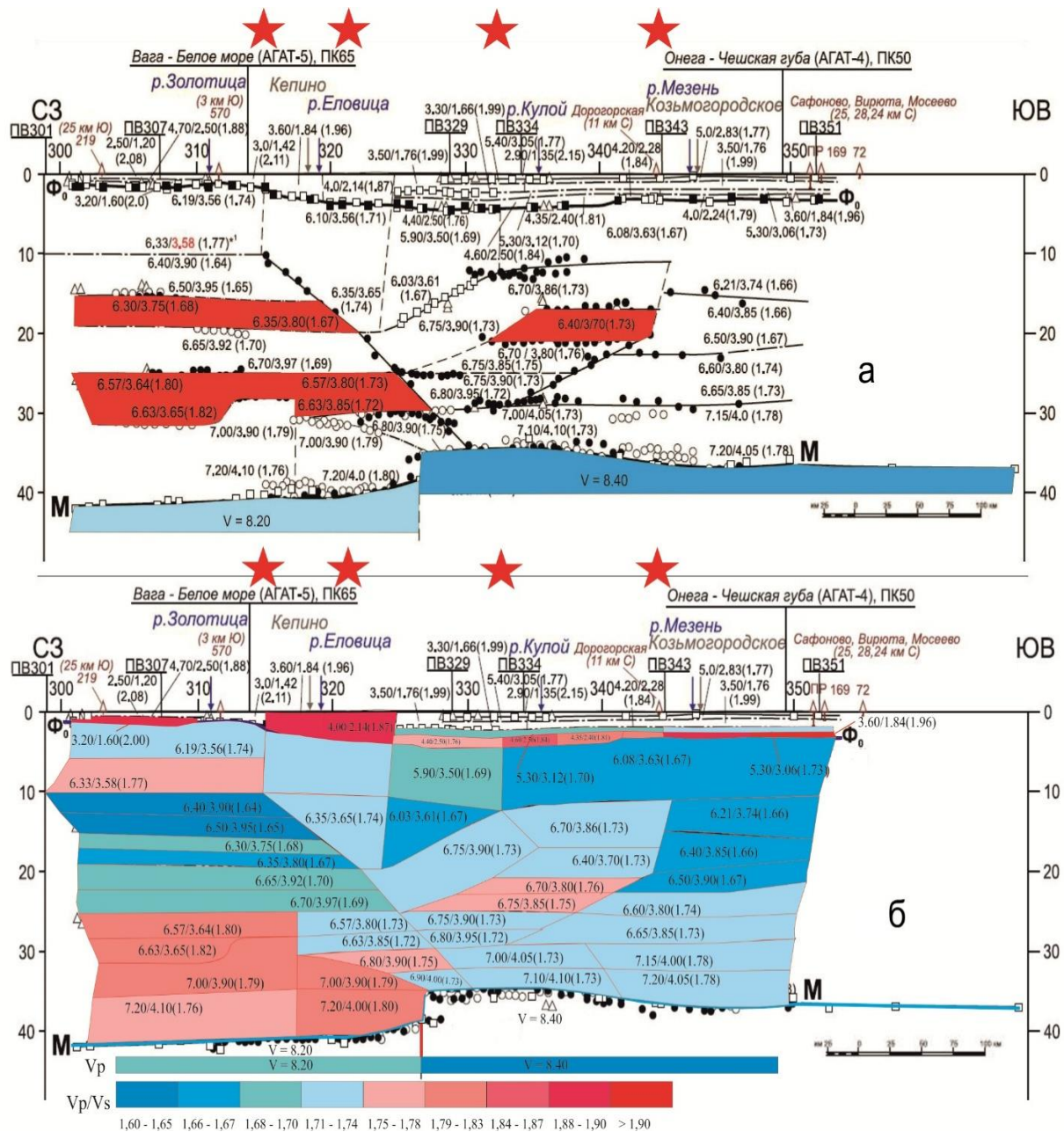


Рис. 2. Глубинные сейсмические разрезы по профилю ГСЗ «Двинская губа – р. Мезень» (АГАТ- 3). а – разрез волноводов по продольным волнам (Vp); б – разрез отношения скоростей Vp/Vs (Проект Агат – 1987., 2013). Звездочками обозначены проекции на профиль проявления алмазности (Золотицкое рудное поле)

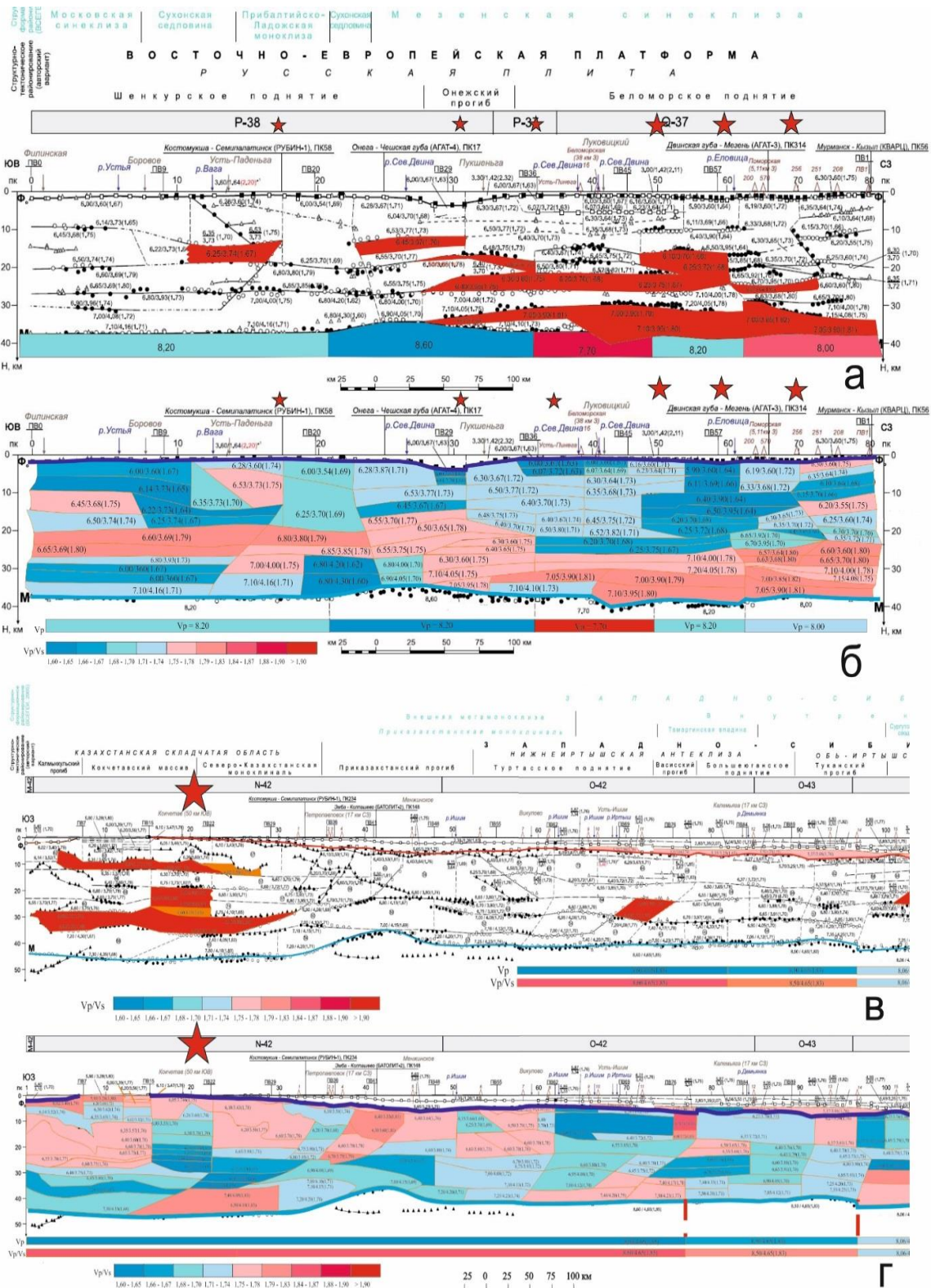


Рис. 3(2). Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ. Разрезы по профилю «р. Вага – Белое море» (АГАТ-5). а – разрез волноводов по продольным волнам (V_p); б – разрез отношения скоростей V_p/V_s (Проект Агат – 1987., 2013). Примерные контуры Зимнебережного района Архангельской алмазодобывающей провинции лежат между 50-70 пикетами (большие красные звездочки). Малые красные звезды - перспективные участки. Разрезы по профилю «озеро Тенгиз – море Лаптевых» (Битум). в – разрез волноводов по продольным волнам (V_p); г – разрез отношения скоростей V_p/V_s . (Проект Битум – 1988., 2013). Большой звездочкой обозначена проекция на профиль Кумдыкольского алмазного месторождения.

Перечисленные признаки (за исключением резкого скоростного контакта мантийных блоков) схожи с картиной распределения V_p и V_p/V_s на разрезах других профилей (Рис. 1). Но самым удивительным оказалось то, что картина распределения на разрезе V_p и V_p/V_s в районе Кумдыкольского месторождения алмазов (Рис. 3в и 3г) в эклогитах Зериндинского гранитоидного массива очень схожа картине распределения в разрезе Зимнебережного района (Рис. 3а и 3б). Происхождение алмазов Зериндинского массива связывается с метасоматическим процессом в условиях: $t = 500^\circ - 800^\circ$ и давления, не превышающего 6-9 кбар. Алмазы присутствуют исключительно в метасоматически переработанных эклогитах, их образование связано с газовой фазой флюида при пониженных термодинамических параметрах и пересыщенности среды углеродом (Лаврова, 1991).

Сходное с кимберлитовыми трубками строение имеют массивы карбонатитов и месторождения порфириовидного типа. Общий их признак – наличие взрывных брекчий (Степанов, 1989). Наличие летучих компонентов в толбачинских алмазах указывает на их образование в среде вулканического пепло-газового облака при стимулировании атмосферными электрическими разрядами (Гордеев, Силаев, Карпов и др., 2019). Следует отметить, что вулканические структуры секут жёсткое тело или примыкают к нему. На рисунке 1 в правом верхнем углу показаны тектонические узлы, над которыми наблюдается пониженное атмосферное давление, сопровождающееся понижением содержания кислорода, а также повышением грозовой активности в атмосфере (Чистова, Кутинов, Минеев, 2014).

Результаты интерпретации

Таким образом, наблюдается подобие картины распределения V_p и V_p/V_s на месторождениях алмазов различного генезиса. Общими чертами для них является:

- 1 - принадлежность к глубинным разломам мантийного заложения (контакт разнотемпературных блоков на границе Мохоровичича);
- 2 - повышенная газонасыщенность пород консолидированной коры;
- 3 - присутствие волноводов значительной мощности ($H=5-10$ км) как возможных накопителей флюида и его стационарно-импульсного поступления в верхние горизонты коры;
- 4 - соотношение пониженных значений V_p и пониженных V_p/V_s характеризуют породы алмазоносного тектонического блока как жёсткое трещинно-пористое тело (коллектор), свойства которого были описаны выше.

Все перечисленные положения в целом могут быть перенесены на нефтегазоносные и рудные районы. Кроме того, локализацию рудной минерализации и нефти невозможно объяснить без участия электромагнитного поля. Оно обеспечивает мгновенный рост температуры, необходимой для превращения в алмаз газообразных соединений (Гаранин, Дигонский, Кудрявцева, 2007).

Следовательно, особенностью образования алмазов является резкое (взрывное) перераспределение упругой и электрической энергии в жёстком геологическом теле при активизации тектонических процессов на фоне усиления дегазации Земли. Расчеты показывают, что в земной коре возможны электрические разряды с энергией 10^{20} Дж (Воробьев, 1975). Чем значительнее размеры жёсткого тела, тем больше энергии в общем случае должно выделяться. Флюидная зональность консолидированной коры выступает как конденсатор, жесткое тело - как активный центр накопления электрической энергии этого конденсатора. Локальные электромагнитные возмущения поля и дегазация Земли вызывают ответную реакцию атмосферы (низкое атмосферное давление, грозы).

В результате создаются условия для образования трубки взрыва посредством электрического разряда. Вероятно, алмазы в эклогитах образуются под воздействием в основном очень интенсивного земного электрического поля.

Заключение

1. Все алмазоносные и перспективные на алмазоносность участки земной коры находятся на проекции окончаний волноводов в консолидированной коре.

2. Все алмазоносные и перспективные на алмазоносность участки земной коры лежат на проекции окончаний доменов с низкими или пониженными значениями V_p/V_s .

3. Предложена модель образования месторождений алмазов как взаимодействие наведенного электрического поля Земли и атмосферы при тектонической активизации и дегазации Земли.

*Работа выполнена в рамках госзаказа. Рег. номер Минобрнауки России - FMME-2025-0012
Номер гос. НИОКТР в РОСРИД - 125021302095-2*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А.А. Физические условия залегания и свойства глубинного вещества (Высокие электрические поля в земных недрах). – Томск: Изд-во ТГУ, 1975. – 296 с.
2. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. Различные аспекты синтеза алмазов из графита // Известия вузов. Геология и разведка. – 2007. – № 2. – С. 15–20.
3. Гордеев Е.И., Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Е.А., Васильев Е.В., Сухарев А.Е. Об истории открытия и природе алмазов в вулканических породах Камчатки // Вестник Пермского университета. Геология, 2019. Том 18, № 4, С. 307-331.
4. Кузин А.М. О методологии геологической интерпретации // Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов: Часть I. Основные проблемы геологии и рудообразования, кластерная эволюционная минерагения и минеральные ресурсы. Москва: МАКС Пресс, 2022. (Смирновский сборник – 2022). С. 100-135. <https://elibrary.ru/gvnrgr>
<https://doi.org/10.29003/m3133.SC-2022>
5. Лаврова Л.Д. Новый тип месторождений алмазов // Природа № 12 (916), 1991, С. 62-68.
6. Проект Агат – 1987. Профили ГСЗ: Чешская губа – Пай-Хой (АГАТ-1), Белое море – г. Воркута (АГАТ-2), Двинская губа – р. Мезень (АГАТ-3), р. Онега – Чешская губа (АГАТ-4), р. Вага – Белое море (АГАТ-5). // Атлас «Опорные геолого-геофизические профили России». Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ, отработанным в период с 1972 по 1995 год. Электронное издание. СПб.: ВСЕГЕИ. 2013. С. 39–41.
7. Проект Битум – 1988. Профиль ГСЗ озеро Тенгиз – море Лаптевых. // Атлас «Опорные геолого-геофизические профили России». Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ, отработанным в период с 1972 по 1995 год. Электронное издание. СПб.: ВСЕГЕИ. 2013. С. 42–44.
8. Степанов О.А. Взрывной механизм формирования структур центрального типа // Советская геология, 12/1989. С. 95-104.
9. Теоретические основы инженерной геологии. Геологические основы / Ред. академик. Е.М. Сергеев. М.: Недра, 1986. 332 с.
10. Чистова З.Б., Кутинов Ю.Г., Минеев А.Л. Современная дегазация разломов севера Русской плиты // Материалы XIX научно-практической конференции с международным участием 7-10 октября 2014 г. Воронеж: Научная книга, 2014. С. 441-445.
11. Щукин В.С. Алмазоносность севера Европейской части России и перспективы обнаружения новых месторождений алмазов // Глобальные проблемы Арктики и Антарктики [электронный ресурс]: сборник науч. материалов Всерос. конф. с междунар. участием, посвящен. 90-летию со дня рождения акад. Н.П. Лавёрова. – Архангельск, 2020. – С. 53-58.

ON THE PATTERNS OF CONSOLIDATED CRUST STRUCTURE IN DIAMOND-BEARING AREAS BASED ON DEEP SEISMIC PROFILING DATA

Kuzin A.M.

IPNG RAS, Moscow,
amkouzin@ya.ru

Abstract. The analysis of seismic profiles from deep seismic sounding (DSS) in diamond-bearing and diamond-promising areas of the East European Platform has been carried out. The profiles revealed domains (seismic blocks) with low values of P-wave velocity (V_p), and a ranking based on V_p/V_s ratios was performed. Correlation of these data with the projection of diamond deposits and promising objects onto the profiles allowed to establish the following general patterns: 1-reduced V_p/V_s ratios are characteristic of all cratons and median massifs; 2-the formation of cratons and their "stability" in tectonic processes is explained by an increased content of the gaseous phase in the fluid; 3-all promising objects and deposits are located in domains with relatively reduced V_p/V_s values; 4-waveguides are recorded at various depths in the consolidated crust beneath all promising objects and deposits; 5-all deposits and diamond occurrences are confined to contacts of blocks with different velocities at the Moho discontinuity. A similarity in the distribution patterns of V_p and V_p/V_s was established for the Zimniberezhny region (kimberlite magmatism) and the Kumdykol deposit (metasomatic eclogites) in Northern Kazakhstan. A general approach to diamond formation is proposed.

Keywords: diamond potential, P- and S-wave velocities, explosion pipes, kimberlites, eclogites, waveguides

УДК 550.8.014

О ПРИРОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕПЕСТКОВЫХ СТРУКТУР КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ

Кузин А.М.

ИПНГ РАН, Москва
amkouzin@ya.ru

Аннотация. Образование листрических и наклонных разрывных нарушений объясняется в общем случае неоднородностью геосреды. Под нагрузкой разрывы «обтекают» более мягкие неоднородности среды по вертикали и горизонтали. Смена направления динамического воздействия ведет к смене направления развития разрыва, в результате в пространстве формируется каркас из наклонных и листрических разрывных нарушений. Кроме того, в породах изменение внутреннего угла трения при наличии флюида меняет реологию разрушения, что позволяет объяснить существование листрических разломов на разных глубинных уровнях литосферы. Лепестковые структуры могут быть образованы волноводами. Вихревой мантийный поток флюидов заполняет экранированные сверху участки границ консолидированной коры: наиболее разуплотненные участки вдоль сейсмических границ (слоев). Положение в пространстве этих границ дает основание считать их границами смены режимов тектонического развития. Образование вихревых и кольцевых структур является общим явлением в геологической среде, характерным при миграции флюидных потоков. Природа их образования в геосреде может быть различна, но в любом случае флюид принимает участие в образовании листрических и наклонных разрывных нарушений и, соответственно, в образовании каркаса геологических структур.

Ключевые слова: вихревые и кольцевые структуры, волноводы, отраженные волны, флюид, листрические разломы

ВВЕДЕНИЕ

Основными отражающими границами при региональных наблюдениях МОГТ в консолидированной коре считаются листрические разрывные нарушения и горизонтальные границы. М.В. Минцем была предложена гипотеза формирования чашеобразных структур, образованных листрическими разломами (овоидами) (Глубинное строение., 2010).

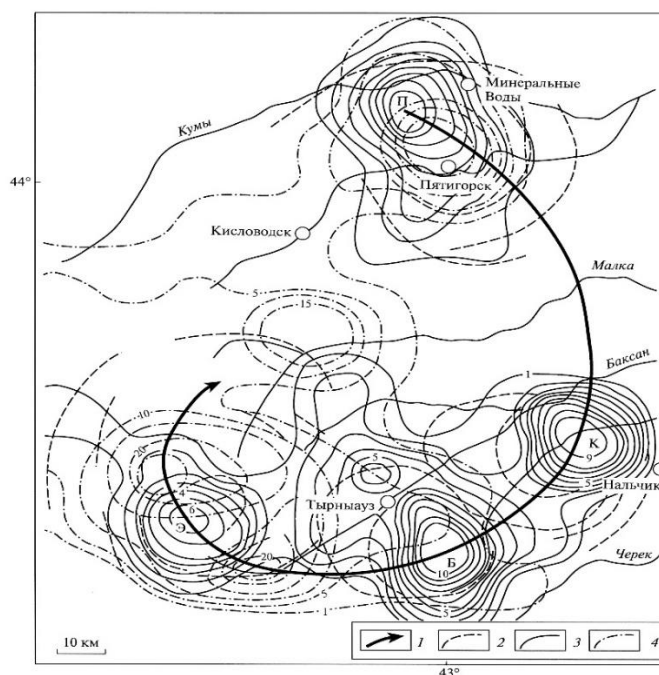


Рис. 1. Миграция эндогенной активности в Эльбрусской вулканической области. 1. - траектория последовательного возникновения вулканических центров: Пятигорский – Кабардинский-Балкарский – Эльбрусский; 2 – кольцевые разломы; 3 – изолинии плотности распределения (к-во на единицу площади) вулканических аппаратов и интрузий (проведены с шагом одна единица); 4 – изолинии плотности распределения (к-во на единицу площади) источников минеральных вод (проведены с шагом пять единиц) (Масуренков и др., 2010).

Изучение им внутренней структуры Токмовского свода, Прикаспийской впадины и других тектонических структур позволило сделать вывод о том, что их формирование сопровождалось вращением синформного или чашеобразного блока, которое могло быть вызвано вращением вещества плюма.

Эта гипотеза была подкреплена результатами решения задачи по изучению тепловой модели плюма (Добрецов, Кирдяшкин; 1994). При моделировании плюмового потока было обнаружено, что осесимметричное состояние конвективного перемещения потока вещества нарушается: восходящее течение - по оси канала и нисходящее - у стенок канала. Восходящее течение происходит у одной стенки, нисходящее - у другой стенки. Поток по высоте разбивается на ячейки, длина которых в 2,5-4 раза больше диаметра канала. На границе ячеек наблюдается смещение потоков от одной стенки к другой и частичное их перемешивание. В результате канал представляет собой бегущую волну с винтовым вращением около вертикали, проходящей через источник нагрева. Амплитуда отклонения от оси составляет 1-2 диаметра и возрастает вверх по каналу. По мнению авторов (Добрецов, Кирдяшкин; 1994), винтообразные перемещения при функционировании плюма могут приводить к образованию круговых и S-образных или петлеобразных структур на поверхности земли.

Соотношение мощностей земной коры к мантии составляет приблизительно 1:100. При такой разнице в масштабе даже локальные конвективные мантийные потоки флюидов должны были оказывать влияние на структуру земной коры, в том числе приводя к возможному доминированию структуры вращения вещества. Однако такого преимущественного присутствия структур вращения вещества не наблюдается, при фактически повсеместном наличии кольцевых или вихревых структур. Поэтому более предпочтительным объяснением образования кольцевых структур будет вихревое движение флюида. На рисунке 1 представлена траектория перемещения эндогенной активности в Эльбрусской вулканической области как современный пример такого воздействия флюида.

Отображение вихревых структур в данных сейсмических методов МОГТ и ГСЗ

Действительно, данные региональных сейсмических наблюдений МОГТ показывают, что наклонные отражающие границы встречаются на всех глубинных уровнях, включая верхнюю мантию. Отдельные границы почти непрерывно прослеживаются на глубины 70-80 км и более, пересекая все горизонты реологической расслоенности земной коры и границу Мохоровичича. Если исключить зоны субдукции, то возможным источником может выступать вихревая расслоенность, вызванная миграцией флюидов. Влияние мантийной конвекции флюидов в земной коре подтверждается в тектоническом строении территорий современного вулканизма, например, расположении речных долин, контролируемых кольцевыми разрывными нарушениями. Дугообразные по форме речные долины создают концентрический рисунок (Рис. 1), совпадающий с кольцевой структурой. Пульсационно-вихревое развитие Эльбрусской вулканической области объясняется вихревым движением в мантии (Масуренков и др., 2010).

Лепестковые структуры являются не только открытыми для миграции флюидов структурами, но и могут генерировать очаги землетрясений. Изучение Ашхабадских землетрясений выявило в коре вихревое расположение очагов землетрясений (Полетаев, 2009). На Гармском геодинамическом полигоне были выявлены наклонные, выполаживающиеся с глубиной сейсмогенные дуги, которые соответствуют надвигам на крыльях Таджикской депрессии, расположенной в центральной части полигона (Гусева и др., 1983). Возможное присутствие вихревых структур, связанное с флюидными потоками, имеет место в Памиро-Гиндукушской сейсмогенной зоне. В ней большинство гипоцентров землетрясений образуют плотное скопление на глубинах между 70 км и 350 км. Очаги коровых землетрясений лежат на глубине от 0 до 40 км. Коровая и мантийная сейсмичность отделены друг от друга почти асейсмичным интервалом глубин 40-70 км. Максимальные глубины очагов под Гиндукушем - 300-350 км. В целом, сейсмофокальная зона ориентирована аструктурно по отношению к Памиру. В Гиндукушской части фокальной зоны при субширотном её простираии индивидуальные оси укорочения p в очагах в интервале глубин 0-200 км ориентированы диагонально (СЗ-ЮВ) относительно простираия зоны, а оси удлинения t субвертикальны, что отвечает надвиговому типу деформирования. По мере перехода от поверхности к более глубоким горизонтам происходит плавный разворот субгоризонтальной оси укорочения (сжатия) от 114° до 182° . Для самого глубокого интервала глубин 200-350 км субгоризонтальная ось сжатия P -тензора сеймотектонической деформации оказывается ориентированной почти вкрест простираия сейсмофокальной зоны (субмеридионально) (Шевченко и др., 2011).

Образование листрических и наклонных разрывных нарушений прооисходит неоднородной по составу и агрегатному состоянию геологической среде. Под нагрузкой разрывы «обтекают» более мягкие неоднородности среды по вертикали и горизонтали.

Смена направления динамического воздействия ведет к смене направления развития разрыва, в результате в пространстве формируется каркас из наклонных и листрических разрывных нарушений. Кроме того, в породах изменение внутреннего угла трения при наличии флюида меняет реологию разрушения, что позволяет объяснить существование листрических разломов на разных глубинных уровнях литосферы. Например, отдельные отражающие границы (некоторые прослеживаются до глубин 50-60 км) в районе Ромашкинского месторождения (Южно-Татарский свод) образуют лепестковую структуру (Рис. 2а). Узел пересечения отражающих границ находится в подошве интрузии.

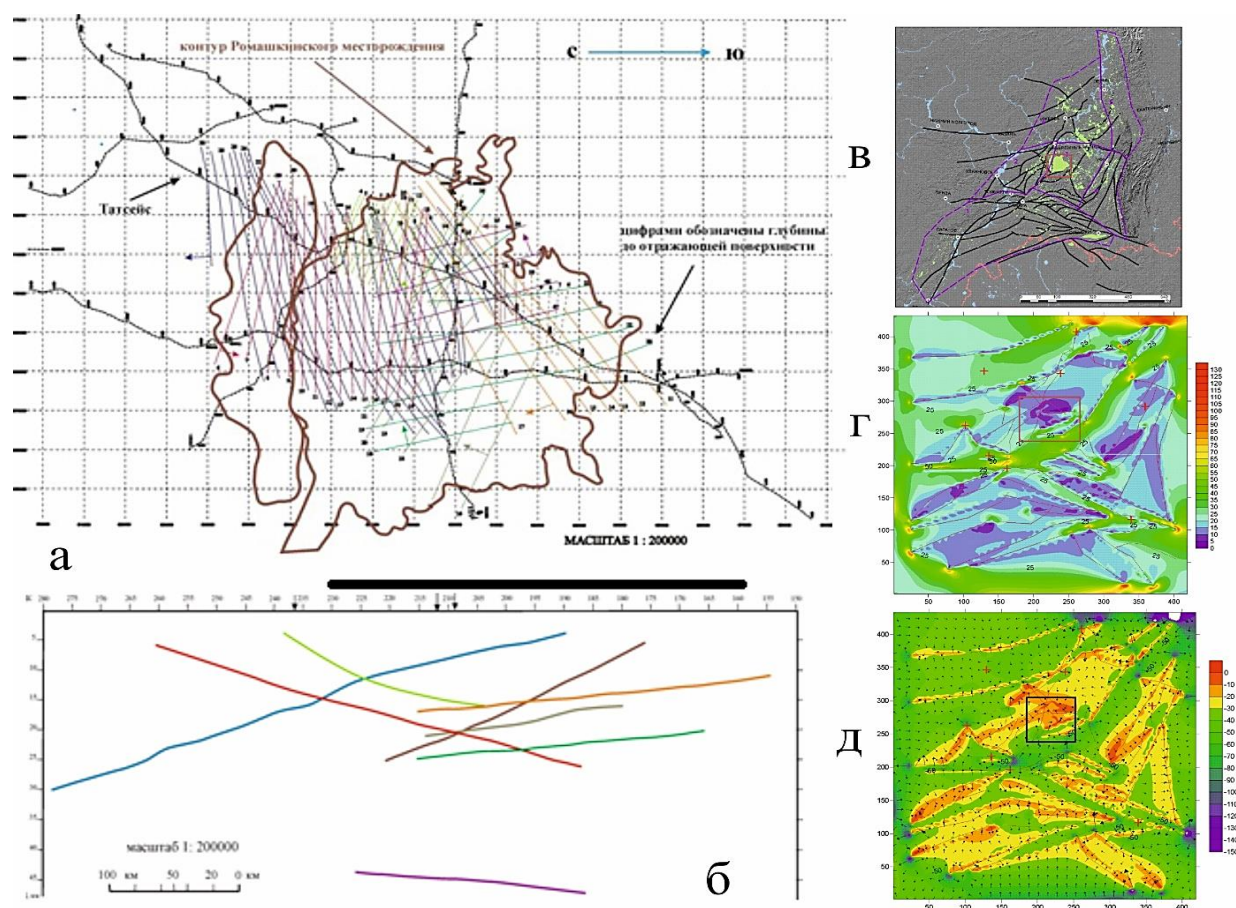


Рис. 2. а - Схема отражающих поверхностей в консолидированной коре Южно-Татарского свода в районе Ромашкинского месторождения нефти, построенная по данным региональных профилей МОГТ (Татнефтегеофизика), совмещенная с контуром Ромашкинского месторождения нефти (Кузин, 2018); б - Глубинный разрез по геотраверсу Татсейс, построенный на основе схемы отражающих поверхностей консолидированной коры. Черная полоса - интервал пересечения Ромашкинского месторождения (Кузин, 2018). Результаты моделирования напряженно-деформированного состояния для Волго-Уральской НГП. Ромашкинское месторождение; в – Карта нефтегазоносности Волго-Уральской НГП; г – Схема распределения интенсивности напряжений в районе Ромашкинского месторождения нефти; д – Схема распределения векторов флюидных потоков (Каган и др., 2013).

Флюиды создают систему наклонных и вертикальных каналов миграции (Рис. 2б). В целом, картина распределения отражающих поверхностей в кристаллическом фундаменте по данным МОГТ нередко напоминает чешуйчатую структуру, когда отражающие поверхности с меньшей глубиной залегания находятся внутри более глубокозалегающих,

образуя лепестковую структуру. Смыкание линий выхода наклонных отражающих границ с границей кольцевой структуры встречалось автором в породах северного обрамления Кокчетавского массива, а также на Украинском кристаллическом щите. Как вода формирует унаследованное простираие трещиноватости в осадочном чехле, так и сквозькоревые флюиды формируют вихревые, кольцевые, линейные зоны трещиноватости или уплотнения пород в каркасе лепестковых структур. На рис. 2д показаны флюидные вихревые потоки в районе Ромашкинского месторождения нефти.

В последние годы вихреобразные структуры были установлены в зонах вертикальных разрывных нарушений осадочного комплекса пород. В работе (Гринь Н., Гринь Д., 2008) приведен пример такой вихревой структуры на Черноморском шельфе, выделенный по данным МОГТ.

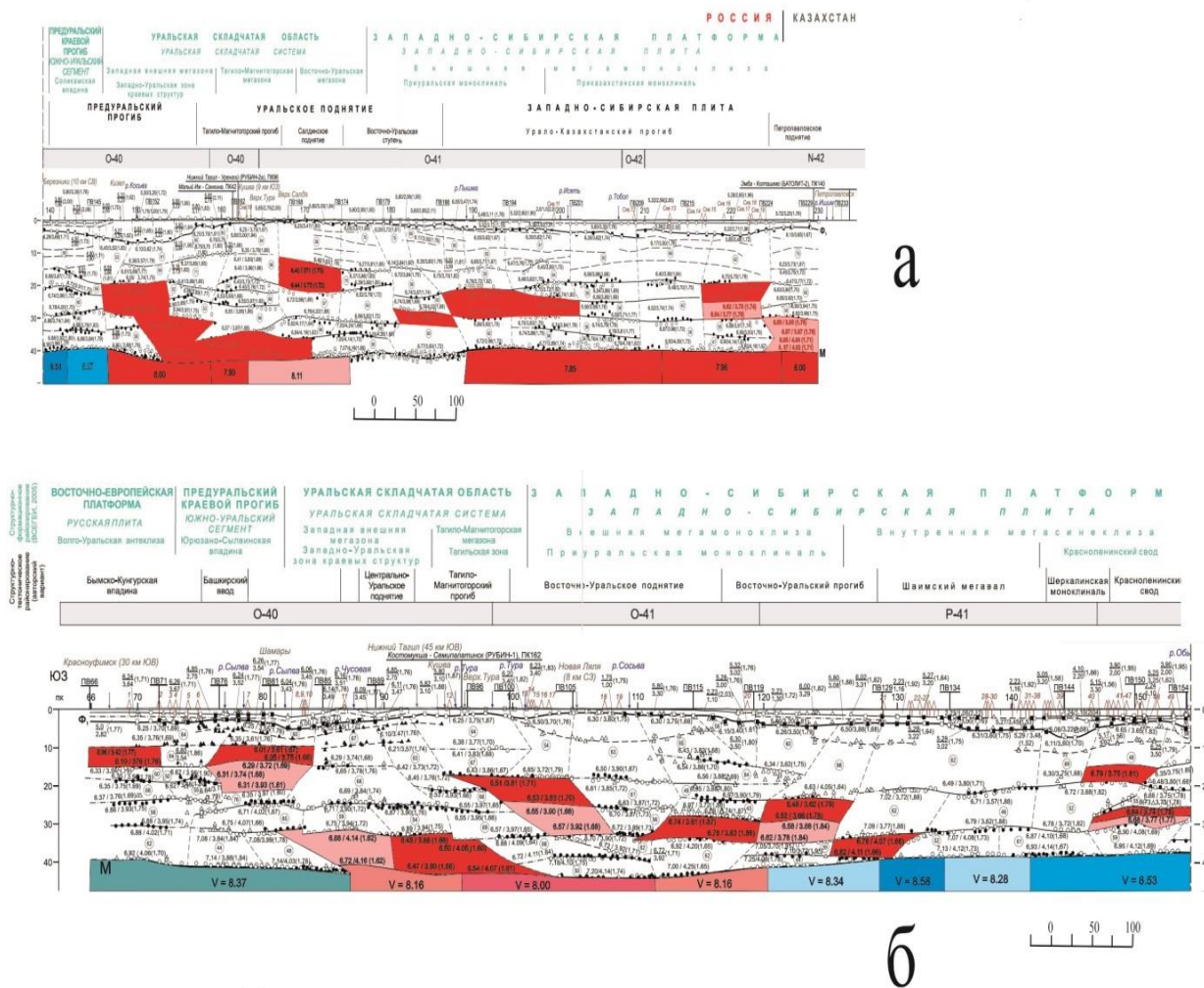


Рис. 3. Глубинные разрезы по геотраверсам проекта РУБИН (Проект Рубин-1990..., 2013). Красным цветом выделены волноводы. На границе Мохоровичича красным цветом выделены блоки с относительно пониженной скоростью, синим - с повышенной скоростью продольных волн. а - РУБИН-1 – «г. Костомукша – г. Семипалатинск»; б - РУБИН-2 – «г. Нижний Тагил – г. Урtenой».

Лепестковые структуры также могут быть образованы волноводами. Вихревой мантийный поток флюидов заполняет экранированные сверху участки границ консолидированной коры (сейсмических горизонтов). Так, между Уральской складчатой областью и Восточно-Уральским поднятием на пересекающихся геотраверсах Рубин-1 (Рис. 3а) и Рубин-2 (Рис. 3б) в нижней и средних частях консолидированной коры

волноводы образуют лепестковую структуру. В пределах данной лепестковой структуры находятся месторождения (россыпи) Уральской алмазоносной провинции. Кроме того, территория, которую охватывает лепестковая структура, характеризуется повышенной сейсмичностью.

Волноводы расположены непосредственно вдоль сейсмических границ, занимая отдельные их интервалы. Это позволяет предполагать, что флюидные потоки заполняли наиболее разуплотненные участки вдоль сейсмических границ (слоев). Положение в пространстве этих границ дает основание считать их границами смены режимов тектонического развития консолидированной коры в архейское и доархейское время.

Образование вихревых и кольцевых структур является общим явлением в геологической среде, характерным при миграции флюидных потоков. Природа их образования может быть различна, но в любом случае флюид принимает участие в образовании листрических и наклонных разрывных нарушений и, соответственно, структурного каркаса.

ВЫВОДЫ

1. Можно полагать, что в зарождении зон трещиноватости и разрывных нарушений активную роль играют флюиды в самых разных геологических обстановках и глубинных уровнях.
2. Изменение внутреннего угла трения в геоматериале при флюидизации меняет реологию разрушения, что может объяснить существование листрических разломов на разных глубинных уровнях литосферы.
3. Образование вихревых структур является общим явлением в геологической среде, характерным при миграции флюидных потоков.
4. Возможно, аналогично тому, как вода формирует унаследованное простирание трещиноватости в осадочном чехле, так и сквозькоровые флюиды формируют вихревые, кольцевые, линейные зоны трещиноватости или уплотнения пород.
5. Вихревая траектория миграции очагов землетрясений и вулканов свидетельствует о том, что вулканизм и сейсмичность могут являться сопутствующими явлениями вторжения флюида в земную кору.
6. Принадлежность месторождений алмазов (Уральская алмазоносная провинция) к вихревым структурам, как и месторождений нефти, является существенным доводом в пользу конвергентности механизма образования месторождений флюидного генезиса.
7. Вихревой характер миграции флюидов может быть использован для объяснения неравномерности распределения месторождений полезных ископаемых флюидного генезиса в пределах тектонических структур разного порядка.

*Работа выполнена в рамках госзаказа. Рег. номер Минобрнауки России - FMME-2025-0012
Номер гос. НИОКТР в РОСРИД - 125021302095-2.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глубинное строение, эволюция и полезные ископаемые раннедокембрийского фундамента Восточно-Европейской платформы: Интерпретация материалов по опорному профилю 1-ЕВ, профилям 4В и Татсейс: В 2 т. + комплект цвет. прил. – М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2010. – Т.2 400 с. + 32 с. цвет. вкл. (РОСНЕДРА, РАН, ГЕОКАРТ).
2. Гринь Н.Е., Гринь Д.Н. Затухание сейсмических волн и прогнозирование путей движения флюидов // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции, 22-25 апреля 2008 г. – М.: ГЕОС, 2008., 134-237 с.
3. Гусева Т.В., Лукк А.А., Певнев А.К., Сковородкин Ю.П., Шевченко В.И. Геодинамика района Гармского полигона в Таджикистане // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1983, № 7, 10-36 с.

4. Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г. Глубинная геодинамика. Тр. ОИГГМ СО РАН; вып. 830, Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1994. 299 с.
5. Каган А.И., Морозов В.Н., Колесников И.Ю., Татаринов В.Н. Прогнозирование мест локализации углеводородов в градиентных полях тектонических напряжений // Экспозиция. Нефть и газ. 2012. № 5. С 136–139; Морозов В.Н., Каган А.И., Колесников И.Ю., Татаринов В.Н. О континентальной нефти Камчатки [Электронный ресурс] // 2-е Кудрявцевские Чтения. Всероссийская конференция по глубинному генезису нефти и газа. Москва. ЦГЭ. 21–23 октября 2013. Режим доступа: http://conference.deepoil.ru/images/stories/docs/2kr_theses/Morozov-Kagan-Kolesnikov-Tatarinov_Theses.pdf.
6. Кузин А.М. Геологическое строение консолидированной коры в районе Ромашкинского месторождения по данным сейсмических наблюдений. Часть 1, 2 // Актуальные проблемы нефти и газа. Вып. 1(20) 2018 • <http://oilgasjournal.ru>
7. Масуренков Ю.П., Собисевич А.Л., Комкова Л.А., Лаверова Н.И. Флюидно-магматические системы Северного Кавказа. М.: ИФЗ РАН, 2010, 280 с.
8. Полетаев А.И. Некоторые закономерности и особенности планетарной, региональной и локальной сейсмотектоники // Актуальные проблемы региональной геологии и геодинамики: XI Горшковские чтения: Материалы конф., посвящ. 100-летию со дня рождения Г.П. Горшкова (1909–1984) / Под ред. Н.В. Короновского. М., 2009. С. 19–37.
9. Проект Рубин – 1990. Профиль ГСЗ «Костомукша – Семипалатинск», профиль ГСЗ «Нижний Тагил – Уренгой» // Атлас «Опорные геолого-геофизические профили России». Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ, отработанным в период с 1972 по 1995 год. Электронное издание. СПб.: ВСЕГЕИ. 2013. С. 48–50.
10. Шевченко В.И., Арефьев С.С., Лукк А.А. Близвертикальные скопления очагов землетрясений, не связанные с тектонической структурой земной коры // Физика Земли, № 4, 2011, 16–38 с.

ON THE NATURE OF FORMATION OF PETAL-LIKE STRUCTURES IN THE CONSOLIDATED CRUST

Kuzin A.M.

IPNG RAS, Moscow
amkouzin@ya.ru

Abstract. The formation of listric and inclined faults is generally explained by the heterogeneity of the geological medium. Under load, fractures «flow around» softer heterogeneities both vertically and horizontally. A change in the direction of dynamic stress leads to a change in the direction of fracture propagation, resulting in the formation of a spatial framework composed of inclined and listric faults. Furthermore, in rocks, a change in the internal angle of friction in the presence of fluid alters the rheology of failure, which allows for the explanation of the existence of listric faults at different depth levels of the lithosphere. Petal-like structures may be formed by waveguides. A vortex mantle fluid flow fills shielded upper sections of the consolidated crust boundaries, specifically the most decompressed areas along seismic boundaries (layers). The spatial position of these boundaries suggests that they represent boundaries of a change in tectonic development regimes. The formation of vortex and ring structures is a common phenomenon in the geological environment, characteristic of fluid migration processes. The nature of their formation in the geological medium may vary, but in any case, fluids participate in the formation of listric and inclined faults, and, accordingly, in the formation of the framework of geological structures.

Keywords: *vortex and ring structures, waveguides, reflected waves, fluid, listric faults*

УДК 550.383.3:549.641.23

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНО ОКИСЛЕННЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ В ДИАГНОСТИКЕ ПАЛЕОМАГНИТНЫХ ДАННЫХ

Цельмович В.А., Афиногенова Н.А.

*Геофизическая обсерватория “Борок” Института физики Земли РАН, п. Борок,
Ярославская область, Россия
tselm@mail.ru*

Аннотация. Использование гетерофазно окисленных титаномagnetитов (ГФО ТМ), как наиболее распространённых носителей намагниченности горных пород, в диагностике пригодности образцов для палеомагнитных исследований существенно расширило возможности палеомагнетизма, позволив глубже проникнуть в понимание эволюции магнитного поля Земли и связанных с этим процессов. Дальнейшие разработки методик обработки и интерпретации данных обещают открыть новые горизонты в изучении глубинных механизмов функционирования Земли. Окисление титаномagnetита стабилизирует его магнитные свойства, делая их менее чувствительными к последующим изменениям температуры и давления. Это важно для сохранения первичной намагниченности породы, которая отражает состояние магнитного поля Земли в момент образования породы. Конкретные случаи успешного применения детальных микроскопических исследований ГФО ТМ в палеомагнитных исследованиях образцов протерозойского возраста могут быть использованы и для новых объектов. Применение электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии для визуализации распределения фаз и выявления микроструктурных особенностей, в сочетании с магнитными данными, позволило создать набор признаков для отбора образцов, пригодных для палеомагнитных исследований.

Ключевые слова: титаномagnetиты, гетерофазно окисленные зерна, носители намагниченности горных пород, протерозой, микроскопия, микроструктура, рентгеновская дифрактометрия, палеомагнитные исследования

Введение. Диагностика достоверности палеомагнитных данных является важной задачей геологии. Она позволяет определить надежность полученных результатов и исключить влияние факторов, искажающих исходную ориентацию пород. Одним из ключевых аспектов диагностики являются микроструктурные исследования магнитных зерен, находящихся в породе. Микроструктура магнитных зерен включает морфологию кристаллов, распределение фаз, дефекты решетки и межзерновые границы. Эти характеристики зависят от условий формирования породы, типа магнетизма и последующих процессов метаморфизма или выветривания. Основные типы микроструктуры включают: 1. Простые монокристаллы: однородные зерна, сохраняющие первичную магнитную структуру. 2. Агрегаты мелких частиц: состоят из множества субмикронных зерен, объединенных в кластеры. 3. Зональные структуры: характеризуются изменением состава и структуры вдоль радиуса зерна. 4. Состав магнитных зерен. Химический состав магнитных зерен также играет важную роль в интерпретации палеомагнитных данных. Наиболее распространенными минералами, обладающими остаточной намагниченностью, являются магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) и титаномagnetиты (ТМ). Их соотношение и степень окисления влияют на устойчивость вектора намагниченности. **Микроскопические наблюдения магнитных частиц используются для палеомагнитных интерпретаций** — изучения естественной остаточной намагниченности горных пород. Цель — определить состав магнитных минералов и выяснить природу намагниченности, что важно для датирования геологических комплексов, их возрастной корреляции, а также реконструкций положения

континентов, континентальных блоков и литосферных плит. Остаточная намагниченность сохраняется в породах даже после прекращения внешнего магнитного поля, и её вектор совпадает с ориентацией магнитного поля Земли в момент образования минерала.

Объект и методы исследования. Объектом исследования являются титаномagnetиты. Эти минералы представляют собой особый интерес для палеомагнитных исследований, которые позволяют реконструировать положение континентов и тектонические процессы прошлого.

Что такое ГФО ТМ? ТМ - минерал класса сложных окислов представляет собой твёрдый раствор магнетита $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ – и ульвошпинели $x\cdot\text{Fe}_2\text{TiO}_4$, кристаллическая структура которого изменяется в зависимости от содержания титана, что влияет на его магнитные свойства. Когда ТМ подвергается окислению, образуются фазы с различным содержанием кислорода, что приводит к образованию гетерофазных структур. Эти структуры характеризуются наличием областей с разными магнитными свойствами, что делает их ценными объектами для изучения палеомагнитных явлений.

Часто используют ГФО ТМ минералы, которые подверглись частичному окислению, что привело к образованию смешанных фаз магнетита и гематита. Такие минералы имеют специфические магнитные свойства, которые зависят от степени окисления и размера зерен. Они важны для палеомагнитных исследований, так как способны сохранять остаточную намагниченность, которая была приобретена ими в процессе формирования породы. Эта намагниченность отражает направление и интенсивность древнего магнитного поля Земли, что позволяет определить географическое положение региона в прошлом, включая протерозойскую эру. Протерозойская эра охватывает период от примерно 2.5 миллиардов до 538.8 миллиона лет назад. Это время характеризуется значительными изменениями в земной коре, включая формирование суперконтинентов и крупных тектонических процессов. Изучение магнитных свойств пород этого периода помогает понять глобальные изменения в структуре Земли и эволюции ее магнитного поля.

Типы магнитных фаз в ГФО ТМ. ГФО ТМ представляет собой сложную систему, состоящую из нескольких типов магнитных фаз. Каждая фаза обладает своими уникальными физическими и химическими свойствами, что оказывает значительное влияние на магнитные характеристики минерала. Основные типы магнитных фаз в ГФО ТМ:

Маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Образуется в результате частичного окисления магнетита. Эта фаза характеризуется высокой температурой Кюри ($\sim 675^\circ\text{C}$) и значительной коэрцитивностью, что делает её важной составляющей в сохранении первичных магнитных сигналов в горных породах.

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Формируется при полном окислении магнетита. Он имеет высокую температуру Кюри ($\sim 680^\circ\text{C}$) и низкую остаточную намагниченность. Несмотря на это, гематит играет ключевую роль в формировании вторичных магнитных компонентов в породах.

Ультрамелкодисперсный магнетит (УМТ). Возникает в процессе частичного восстановления маггемита или гематита. Благодаря мелкому размеру, УМТ демонстрирует суперпарамагнитные свойства, что формирует слабые, но стабильные магнитные компоненты.

Титаномagnetит. Содержит значительные количества титана, замещающие железо в кристаллической решетке. Этот тип магнетита отличается пониженной температурой Кюри и повышенной устойчивостью к окислению, что сохраняет первичную намагниченность даже в условиях длительного воздействия атмосферных факторов.

Ферриты титана. Формируются в результате сложных реакций окисления - титанового замещения в структуре магнетита. Эти фазы проявляют специфические магнитные свойства, зависящие от степени окисления и концентрации титана.

Значение выделения различных фаз. Выделение указанных магнитных фаз критически важно для правильного понимания палеомагнитных данных. Каждый тип фазы вносит уникальный вклад в формирование общей магнитной картины горной породы. Например:

Первичные магнитные сигналы часто связаны с сохранившимися фазами магнетита и ТМ.

Вторичные магнитные компоненты обычно обусловлены образованием гематита, маггемита и сфена (титанита) в ходе пост-диагенетических процессов.

Суперпарамагнитные эффекты, наблюдаемые благодаря наличию ультрадисперсного магнетита, влияют на стабильность и интенсивность магнитных записей.

Микроскопические наблюдения магнитных минералов используются в палеомагнитной интерпретации для изучения состава магнитных минералов и выяснения природы намагниченности горных пород. Это необходимо, так как естественная остаточная намагниченность в породах может состоять из нескольких компонент разного возраста и направления, и эти компоненты могут различаться типом намагниченности (ориентационная, термоостаточная, химическая и др.) и магнитным минералом, который несёт намагниченность. Совместное использование микроскопических исследований с рентгенодифракционными и магнитными методами позволяет детально разобраться с наборами носителей в конкретных объектах. Для диагностики первичной намагниченности носителей магнетизма среди ГФО ТМ важно учитывать ряд ключевых характеристик микроструктуры и химического состава минералов. Эти признаки позволяют определить происхождение магнитных свойств минерала и установить условия формирования первичной намагниченности.

Микроструктура. Микроскопическое исследование позволяет выявить важные особенности структуры титаномагнетитов, влияющие на характер их намагничивания:

- 1. Структура доменов.** Доменная структура характеризует распределение спонтанной намагниченности внутри зерен минералоносителя. Регулярная и однородная доменная структура свидетельствует о стабильной естественной остаточной намагниченности (NRM). Это важный показатель для оценки сохранности первичной намагниченности, поскольку дефекты и нарушения структуры могут указывать на вторичные изменения.
- 2. Наличие включений и пор.** Присутствие мелких минеральных включений (например, кварца, пироксена, оливина) и пор влияет на стабильность NRM. Частые включения способствуют появлению слабых зон намагниченности и указывают на возможное нарушение первоначальной ориентации вектора намагниченности.
- 3. Размер зерна.** Крупные зерна ГФО ТМ обладают большей устойчивостью к изменениям и сохраняют информацию о первичной NRM дольше.
- 4. Окисление поверхности.** Изменение цвета и морфологии поверхности является индикатором степени окисления ТМ. Окисленные участки часто имеют пониженную намагниченность.
- 5. Химический состав.** Химический состав также играет ключевую роль в диагностике первичной намагниченности ТМ:
 - 5.1. Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} .** Это отношение определяет степень окисления и магнитные свойства материала. Высокое содержание Fe^{3+} связано с образованием менее магнитных форм, тогда как преобладание Fe^{2+} обеспечивает высокую намагничиваемость.
 - 5.2. Присутствие Ti, Mg и Al.** Эти элементы влияют на кристаллическую структуру и физико-химические характеристики минералов. Увеличенное количество Ti и Al способствует образованию слабонамагнитных фаз, таких как ульвошпинель и герцинит,

ухудшая сохранность первичной намагниченности. **5.3. Концентрация примесей.** Присутствие примеси Mn, Ni, Cr и Co способно существенно изменять магнитные свойства и повлиять на формирование NRM. Например, высокое содержание Mn и Ni повышает устойчивость NRM, тогда как Cr уменьшает магнитную восприимчивость. Таким образом, идентификация и количественное определение различных магнитных фаз в ГФО ТМ являются необходимыми этапами в палеомагнитных исследованиях, обеспечивающими точную реконструкцию истории магнитного поля Земли.

Исследования (Tauxe, 2010; Shcherbakova et al., 2017; Shcherbakova et al., 2019; Shcherbakov et al., 2019, Щербакова и др., 2023) показали, что ГФО ТМ являются надежными индикаторами древних магнитных полей. Они позволяют реконструировать движение континентов и определять их положения в прошлом. Исследования показывают, что некоторые регионы, ныне расположенные далеко друг от друга, были частью единого континентального массива в протерозое.

Преимущества ГФО ТМ в анализе палеомагнитных данных. ГФО ТМ представляют собой уникальные минеральные компоненты, обладающие рядом преимуществ при палеомагнитных исследованиях. **Ключевые преимущества:** **1. Устойчивость к изменениям окружающей среды.** Одним из основных преимуществ ГФО ТМ является их устойчивость к изменениям условий окружающей среды. Процесс окисления стабилизирует магнитные свойства минералов, снижая чувствительность к колебаниям температуры и давления. Это обеспечивает сохранение первичной намагниченности породы, отражающей состояние магнитного поля Земли в момент её образования. **2. Разнообразие магнитных свойств.** Гетерофазные структуры ТМ характеризуются наличием областей с различными магнитными свойствами. Такое разнообразие позволяет получать более точные и детализированные данные о древних магнитных полях. Например, различия в коэрцитивной силе, остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости обеспечивают комплексный подход к изучению палеомагнитных записей. Таким образом, использование ГФО ТМ в палеомагнитных исследованиях является важным инструментом для понимания истории нашей планеты и ее тектонической активности.

Результаты. Обсуждение и выводы. Для получения достоверной палеомагнитной информации важнейшим моментом является отбраковка образцов с признаками вторичных изменений. В качестве примера использованы результаты работы [Щербакова и др., 2023]. При совместном применении микроскопии и рентгенофазового анализа такая отбраковка была осуществлена на коллекции пород возрастом ~1380 млн. лет, отобранных в долине р. Уджа на территории Уджинского авлакогена. Для палеомагнитных определений были отобраны образцы с минимальным содержанием сфена и характерной микроструктурой ГФО ТМ (Рис. 1) В результате получено новое, отвечающее современным критериям надежности, определение палеонапряженности геомагнитного поля Вдр, низкое по величине (4.54 мкТл) и соответствующее низкому значению $VDM \approx 1.11 \times 10^{22} \text{ Ам}^2$.

Выводы. Исследование микроструктурных особенностей ТМ позволяет выявить степень воздействия процессов окисления и других физико-химических преобразований, существенно влияющих на их способность сохранять стабильную природную остаточную намагниченность. Оценивая качество образца путем детального изучения его минералогической природы, исследователи получают возможность выбирать наиболее подходящие образцы для высокоточных палеомагнитных анализов. Накопленный опыт востребован при анализе новых объектов и накапливается в базе данных (атласе микроструктур).

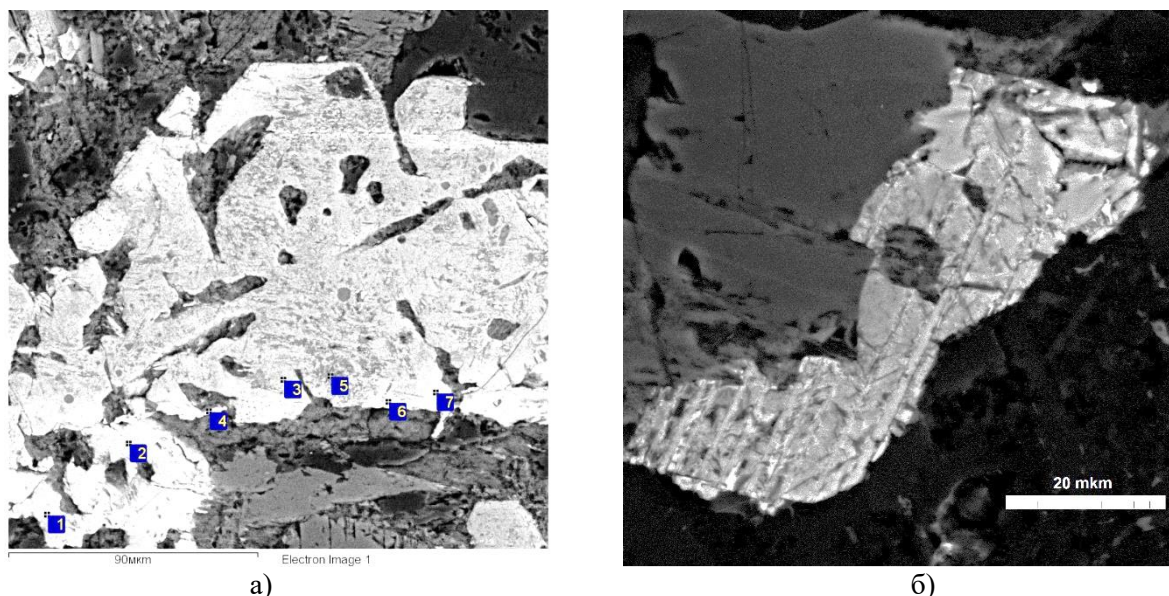


Рис. 1. Зерна ГФО ТМ (а, б) с признаками сфенизации. а): (1,2) ильменит; (3,4,5) сфен+магнетит; (6,7) сфен (мало)+ магнетит/

Работа выполнена по государственному заданию ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tauxe Lisa. Essentials of Paleomagnetism: Scripps Institution of Oceanography. 2016. 247 p. ISBN/ASIN: 0520260317 ISBN-13: 9780520260313.
2. Shcherbakova V.V., Lubnina N.V., Shcherbakov V.P., Zhidkov G.V. & Tsel'movich V.A., 2017. Paleointensity determination on Neoarchaean dikes within the Vodlozerskii terrane of the Karelian craton. *Izv. Phys. Solid Earth*, 53, 714–732. 10.1134/S1069351317050111.
3. Shcherbakov V.P., Gribov S.K., Lhuillier F., Aphinogenova N.A., Tsel'movich V.A., 2019. On the reliability of absolute palaeointensity determinations on basaltic rocks bearing a thermochemical remanence. *J. geophys. Res.—Solid Earth*, **124**, 7616–7632. 10.1029/2019JB017873.
4. Shcherbakova V.V., Bakhmutov V.G., Thallner D., Shcherbakov V.P., Zhidkov G.V. & Biggin, A.J., 2019. Ultra-low palaeointensities from East European Craton, Ukraine support a globally anomalous palaeomagnetic field in the Ediacaran. *Geophys. J. Int.*, **220**, 1928–1946.
5. Щербакова В.В., Пасенко А.М., Жидков Г.В., Щербаков В.П., Афиногенова Н.А. Ультранизкая напряжённость геомагнитного поля в мезопротерозое по результатам исследования интрузивных тел Уджинского авлакогена сибирской платформы возрастом 1380 млн. лет // *Физика Земли*. 2023. № 5. С. 24–46.

USING HETEROPHASE-OXIDIZED TITANOMAGNETITES IN PALEOMAGNETIC DATA DIAGNOSTICS

Tselmovich V.A., Afinogenova N.A.

*Borok Geophysical Observatory of the Schmidt Institute of physics of the Earth of RAS, Borok, Yaroslavl Region, Russia,
tselm@mail.ru*

Abstract. The use of heterophase oxidized titanomagnetites (HPO TM), as the most common carriers of rock magnetization, in assessing the suitability of samples for paleomagnetic studies has significantly expanded the capabilities of paleomagnetism, enabling a deeper understanding of the evolution of the Earth's magnetic field and associated processes. Further developments in data processing and

interpretation methods promise to open new horizons in the study of the deep mechanisms of Earth's functioning. Oxidation of titanomagnetite stabilizes its magnetic properties, making them less sensitive to subsequent changes in temperature and pressure. This is important for preserving the primary magnetization of the rock, which reflects the state of the Earth's magnetic field at the time of its formation. Specific examples of the successful application of detailed microscopic studies of titanomagnetite geomagnetic resonances in paleomagnetic studies of Proterozoic samples can be applied to new objects. The use of electron microscopy and X-ray diffractometry to visualize phase distribution and identify microstructural features, combined with magnetic data, allowed us to develop a set of features for selecting samples suitable for paleomagnetic studies.

Keywords: titanomagnetites, heterophase oxidized grains, magnetization carriers of rocks, Proterozoic, microscopy, microstructure, X-ray diffractometry, paleomagnetic studies

УДК 550.3+902.1+902/904+551.8+551.21

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД КУВИНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ КАВКАЗ)

Цельмович В.А.¹, Голованова Л.В.², Доронищева Е.В.²,
Дороничев В.Б.², Куражковский А.Ю.¹

¹ Геофизическая обсерватория “Борок” Института физики Земли РАН, п. Борок,
Ярославская область, Россия.

² АНО в области гуманитарных и естественнонаучных исследований «Лаборатория
доистории», г. Санкт-Петербург, Россия”
tselm@mail.ru

Аннотация. Осадочные породы пещер Кавказа представляют собой уникальный природный архив геологической истории региона. Эти отложения содержат важную информацию о климатических изменениях, процессах эрозии и седиментации, а также взаимодействиях биосферы и литосферы. Одним из ключевых инструментов изучения происхождения и эволюции этих пород являются магнитные минералы. Микроструктура около 1000 частиц из пяти слоёв (15 образцов) Кувинской пещеры, отобранных сотрудниками «Лаборатории доистории», проанализированы микроскопическими методами в ГО «Борок» ИФЗ РАН. В пробах обнаружены железосодержащие (магнитные) частицы - обломочные и окатанные, частицы вулканической пыли, гематитовые иглы, а также частицы фоновой космической пыли (КП) или микрометеоритов, некоторые из которых с наноразмерной структурой можно отнести к кометному веществу (Цельмович и др., 2025). Особенностью микрочастиц из изученного разреза были железистые плёнки, покрывающие практически все частицы, находки гематитовых иголок.

Ключевые слова: Кавказ, пещеры, палеолит, магнитные минералы, железистые плёнки, вулканическая пыль, космическая пыль, климат, техногенное вещество, оптическая и электронная микроскопия

Введение. Исследования магнитных частиц, обнаруженных в пещерах Кавказского региона, представляют значительный интерес для изучения климата прошлого и понимания динамики природных процессов. Эти исследования помогают реконструировать климатические условия прошлых эпох, выявлять следы вулканических извержений и анализировать изменения окружающей среды. Магнитные минералы включают ферромагнетики, антиферромагнетики и парамагнетики. Наиболее распространенными среди них являются магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) и пирротин (FeS).

Для анализа магнитных свойств осадков пользуются методы палеомагнетизма и петромагнетизма.

Объект и методы исследования.

Объектом исследования являлись 15 образцов, отобранных в Кувинской пещере (Голованова и др., 2022). **Кувинская пещера**— многослойное поселение эпохи палеолита (средний палеолит-эпипалеолит) в Отрадненском районе Краснодарского края. Это единственный сохранившийся стратифицированный палеолитический памятник с сохранившимся культурным слоем в этом районе. **Расположение:** пещера находится в долине реки Кува (бассейн реки Кубани), в известняковом эскарпе, на высоте 910 м над уровнем моря и около 100 м над уровнем реки. Осадочные породы пещер Кавказа представляют собой уникальный природный архив геологической истории региона. Эти отложения содержат важную информацию о климатических изменениях, процессах эрозии и седиментации, а также взаимодействиях биосферы и литосферы. Одним из ключевых объектов изучения происхождения и эволюции этих пород являются магнитные минералы

Основные этапы исследования включают:

1. Сбор образцов: отбор проб осадочных пород из поперечного разреза Кувинской пещеры.
2. Подготовка образцов: Измельчение и очистка образцов для удаления посторонних примесей.
3. Анализ магнитных свойств: Определение интенсивности намагниченности по глубине разреза.
4. Микроскопическое изучение магнитных частиц методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
5. Интерпретация результатов: объяснение природы обнаруженных структур.

Изучение магнитных частиц, обнаруженных в пещерах Кавказского региона, представляет значительный интерес для изучения климата прошлого и понимания динамики природных процессов. Эти исследования помогают реконструировать климатические условия прошлых эпох, выявлять следы вулканических извержений и анализировать изменения окружающей среды.

Примером успешного применения методов магнитной минералогии является изучение пещерных образований в районе Большого Кавказа и других местах, позволяют показать наличие отчетливых слоев с различной степенью намагниченности, что наряду с другими методами междисциплинарного анализа свидетельствует о периодическом изменении климата и условий осадконакопления (Pospelova et al, 2007; Djerrab et al., 2010).

15 образцов были проанализировали в ГО «Борок» ИФЗ РАН. Образцы были изучены на оптическом микроскопе Olympus BX51M, сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II.

При изучении пещерных отложений определялась остаточная намагниченность (I_{rs}) каждого слоя. При этом уверенно можно идентифицировать высокую намагниченность в образцах 14 и 15 из слоя 1 (рис. 2), вызванную техногенной причиной: в слое зафиксированы следы литейного производства ([Голованова и др., 2022]). При просмотре пылевых частиц, снятых с поверхности NdFeB магнитов, было изучено более 1000 частиц размером от 0,5 мкм до 200 мкм.



Рис. 1. Кувинская пещера. Вид с юго-востока по разрезу Кувинской пещеры

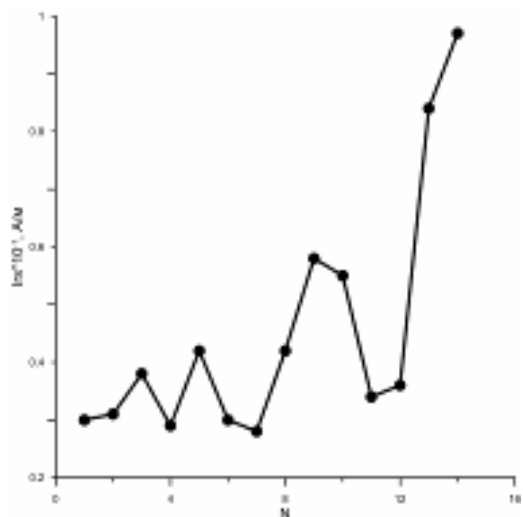


Рис. 2. Остаточная намагниченность (Irs) слоёв (N, обр. 1-15)

Результаты. Обсуждение и выводы.

Выделены следующие компоненты собранной пыли:

1. Частицы с железистыми пленками (присутствуют повсеместно, рис. 3а, рис. 3б).
2. Частицы вулканической пыли в слое 5, обр. 2, рис. 4а, рис. 4б.
3. Частицы фоновой космической пыли в образце № 8, отобранном на контакте слоев 3 и 4, рис. 5а, 5б.
4. Микросфера предположительно кометного происхождения, рис. 5в.
5. Гематитовые иглы, рис. 6а.
6. Частицы оксидов железа техногенного происхождения в слое 1 (следы литейного производства 10-12 в. н. э.), рис. 6б.

Образование железистых пленок на частицах из осадочных пород в пещерах Кавказа связано с деятельностью железобактерий, играющих ключевую роль в процессах окисления и аккумуляции железа. Микроорганизмы активно участвуют в трансформации железа путем окисления, фиксации и выделения продуктов жизнедеятельности, обогащенных железом. Это создает основу для формирования тонких слоев железистых отложений, покрывающих поверхность минеральных частиц и стенок пещер. Процесс образования железистых пленок обусловлен комплексом факторов, среди которых особое значение имеют микробиологические процессы. Микроорганизмы выполняют важнейшую роль в окислении железа, обеспечивая стабильное поступление материала для формирования твердых покровов, характерных для горных районов Кавказа. Изучение железистых плёнок в осадочных породах пещер на Кавказе может указывать на условия формирования отложений, связанных с влажным и жарким климатом.

Находки уникальных структур гематитовых игл (Рис. 4б, слева вверху группа мелких иголок, Рис. 6а) представляют интерес как для изучения геологических процессов, так и для понимания особенностей микрофизиологии организмов, обитающих в подземных средах.

Обнаружение космической пыли в осадочных породах пещер на Кавказе имеет важное научное значение. Космическая пыль представляет собой мелкие частицы (Рис. 5 а, б, в), происходящие из космоса, включая микрометеориты и фрагменты комет (Цельмович и др., 2025) и астероидов (Сунгатуллин и др., 2017). Эти частицы постоянно оседают на поверхность Земли, хотя их концентрация крайне мала. Сам факт находки таких частиц говорит о высокой чувствительности выбранного способа магнитной пробоподготовки и микроскопической диагностики.

Обнаружение магнитной аномалии в обр. № 14 и № 15 указывает на присутствие культурного слоя, связанного с литейным производством.

Вариации I_{rs} , отражающие содержания магнетита в почве (Рис. 2, обр. №№ 3,5,9), могут свидетельствовать о периоде интенсивного роста растительности и активизации микробиологических процессов, сопровождающихся повышением уровня влажности и увеличением осадков. Напротив, снижение количества магнетита может говорить о засухах и уменьшении продуктивности наземных экосистем (рис. 2, обр. №№ 4,6,8,12,13).

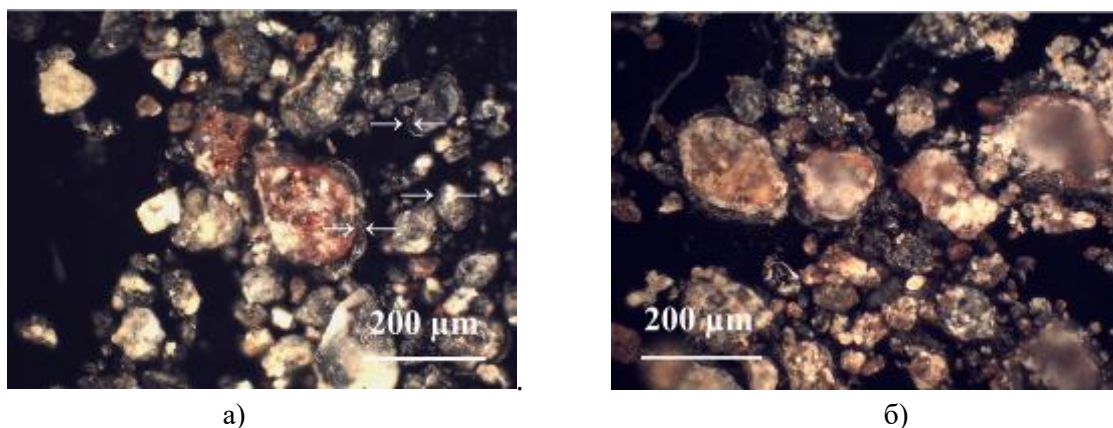


Рис. 3. Частицы с железистыми плёнками: а) обр. № 1, б) обр. № 12

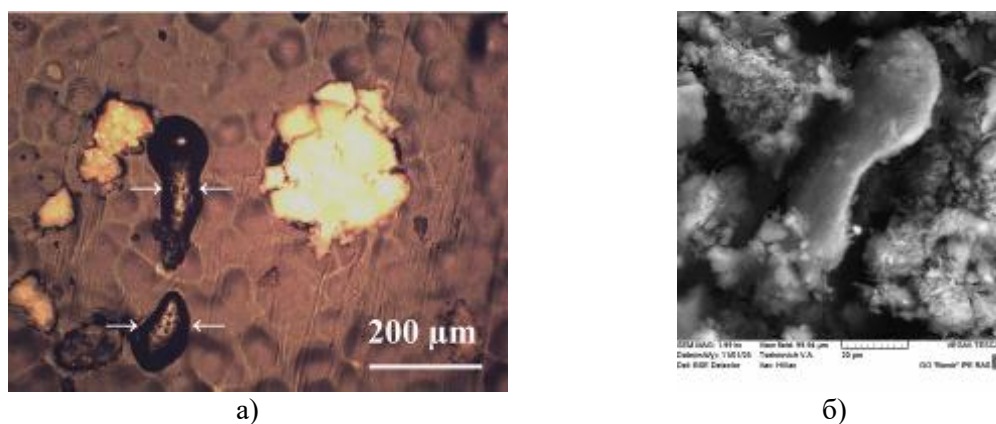


Рис. 4. Обр. № 2: Частицы вулканической пыли, оплавленные магнетиты: а)- оптика, б) СЭМ.

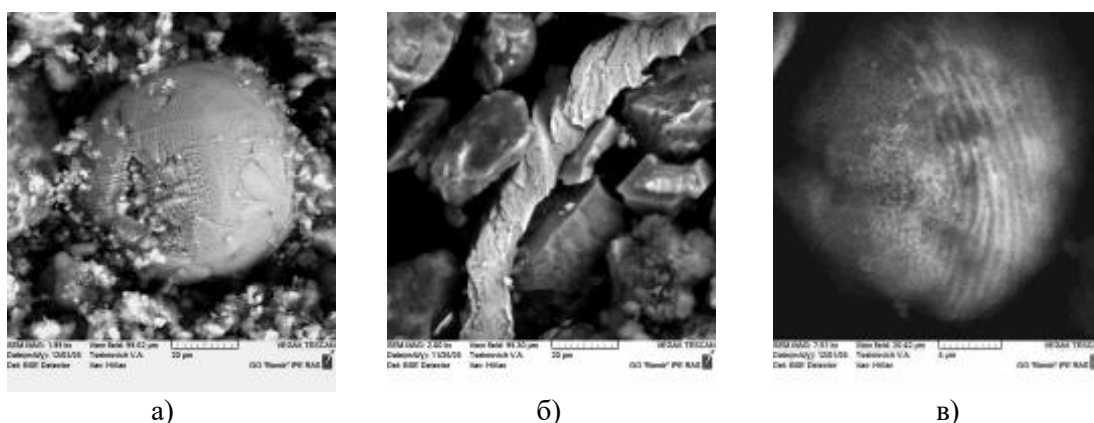


Рис. 5. Частицы фоновой космической пыли и кометного вещества: а) магнетитовая микросфера; б) полоска чешуйчатого Fe; в) частица предположительно кометного происхождения.

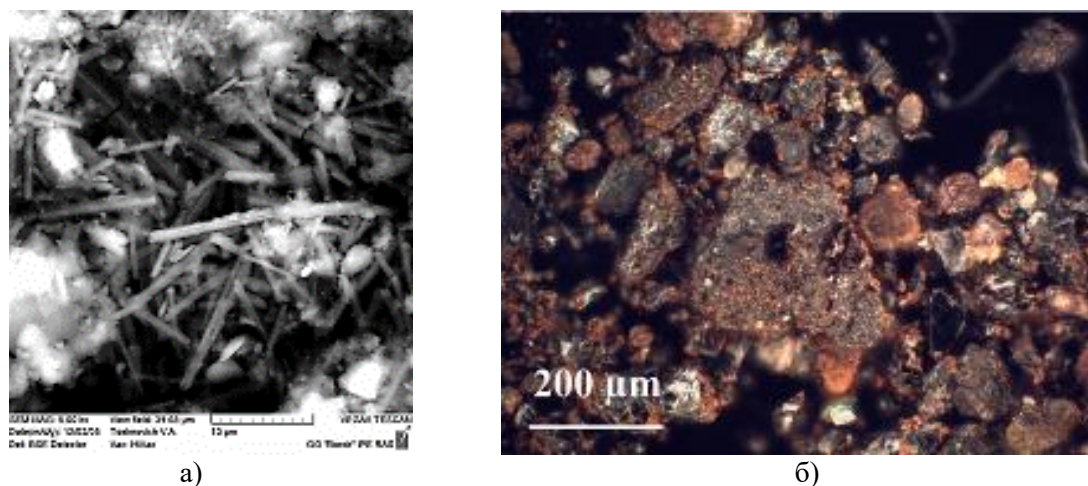


Рис. 6. а) гематитовые иглы; б) частицы техногенного магнетита (следы литейного производства).

Выводы. Исследование состава магнитных минералов даёт важные подсказки относительно климатических изменений и процессов, протекавших в разные исторические эпохи. Их изучение позволяет воссоздать картину древних геологических процессов и климатических изменений, что имеет большое значение для понимания современного состояния экосистем региона. Магнитные минералы служат надежным источником информации о прошлом и настоящем природных объектов Кавказа, способствуя развитию научных исследований и сохранению природного наследия региона. При изучении магнитных минералов из осадочных отложений Кувинской пещеры, были обнаружены частицы магнетитов вулканического происхождения в литологическом слое 5 (образец № 2), что дает представление о масштабах и периодичности вулканических извержений. Вариации содержания магнетита могут говорить при росте содержания – о повышении уровня влажности, а при понижении – о засухах и уменьшении продуктивности наземных экосистем.

Источник финансирования. Работа по отбору образцов и микроскопическому анализу выполнена в рамках проекта Российского Научного Фонда № 24-18-00971. Изучение магнитных свойств и обработка результатов микроскопического анализа выполнены по методикам, отработанным в рамках государственного задания ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Дороничева Е.В. Кувинская пещера, слой 5 // Динамика климата и модели адаптаций в среднем и верхнем палеолите Северо-Западного Кавказа». 2022.С. 205-209.
2. Поспелова Г.А., Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Цельмович В.А. Магнитные и минералогические характеристики пород палеолитической стоянки в Мезмайской пещере (Северный Кавказ) // Физика Земли. 2011. № 7. С. 86-96.
3. Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Закиров М.И., Цельмович В.А. и др. Микросферы космического происхождения в каменноугольных отложениях разреза Усолка, Предуральский прогиб. Геология и геофизика, 2017. № 1. С. 74-85.
4. Цельмович В.А., Шельмин В.Г., Максе Л.П. Микроскопические следы Чулымского болида, падение 1984 года. *Литосфера*, 2025. Том 25, № 4, с. 961-976 DOI
5. Djerrab A., Aifia T. Contribution of rock magnetism to stratigraphy and palaeoenvironment of the Karaın cave infill, Antalya, Turkey. *Stud Geoph Geod* **54**, 49–76 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11200-010-0003-0>

6. Pospelova, G.A., Król, E., Levkovskaya, G.M. *et al.* Magnetic, paleomagnetic and palynologic studies of Paleolithic depositions of the Akhshtyrskaya cave (Russia). *Acta Geophys.* **55**, 619–639 (2007). <https://doi.org/10.2478/s11600-007-0019-1>

FEATURES OF MAGNETIC MINERALS FROM SEDIMENTARY ROCKS OF KUVINSKAYA CAVE (NORTH-WESTERN CAUCASUS)

Tselmovich V.A.¹, Golovanova L.V.², Doronicheva E.V.²,

Doronichev V.B.², Kurazhkovskii A. Yu.¹

¹ *Borok Geophysical Observatory of the Schmidt Institute of physics of the Earth of RAS, Borok, Yaroslavl Region, Russia,*

² *Autonomous Nonprofit Organization in the Field of Humanitarian and Natural Sciences
Research Laboratory of Prehistory
tselm@mail.ru*

Abstract. Sedimentary rocks of Caucasus caves represent a unique natural archive of the region's geological history. These deposits contain important information about climate change, erosion and sedimentation processes, and the interaction of the biosphere and lithosphere. Magnetic minerals are a key tool for studying the origin and evolution of these rocks. The microstructure of approximately 1,000 particles from 5 layers of Kuvinskaya Cave, collected by the Laboratory of Prehistory expedition, was analyzed microscopically at the Borok Geophysical Institute of the Russian Academy of Sciences. The samples contained iron-containing (magnetic) detrital and rounded particles, volcanic dust particles, hematite needles, as well as particles of background cosmic dust or micrometeorites, some of which can be classified as cometary material. A distinctive feature of the microparticles from the studied section was the iron films covering almost all the particles.

Keywords: Kuvinskaya Cave, magnetic minerals, iron films, volcanic dust, cosmic dust, climate, man-made material, optical and electron microscopy

УДК 550.47

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА И СЕЛЕНА В ВОДАХ КРЫМА
И СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

Головин М.Л., Колмыкова Л.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, Россия, Москва
golovin@geokhi.ru

Аннотация. Исследованы особенности химического состава природных вод (в т. ч. слабо- и маломинерализованных), отобранных из различных поверхностных и подземных источников на территории Крыма и Северного Кавказа. Определено содержание йода и селена – эссенциальных микроэлементов, критически важных для нормального функционирования щитовидной железы. Полученные данные имеют ключевое значение для оценки рисков здоровью населения, поскольку дисбаланс этих элементов (как дефицит, так и избыток) ассоциирован с широким спектром эндокринных, метаболических и других нарушений. Систематизация данных об особенностях химического состава питьевых вод и пространственном распределении эссенциальных микроэлементов позволяет прогнозировать риски развития различных заболеваний и обосновывает необходимость региональных программ профилактики, что подтверждает высокую медико-экологическую значимость проведенной работы.

Ключевые слова: йод, селен, природные воды, Крым, Северный Кавказ

Крым и Северный Кавказ относятся к территориям с природным дефицитом йода и селена — микроэлементов, критически важных для здоровья населения (Березкин В.Ю., Каюкова Е.П. и др., 2023; Кузнецов С.М., Тарабрина В.А. и др., 2017).

Цель работы – оценка содержания I и Se в природных водах поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения Крыма и Северного Кавказа.

Материалы и методы

Отбор проб в 2023–2025 гг. выполнен на Крымском полуострове (41 точка) и Северном Кавказе: Карачаево-Черкесская Республика, Кабардино-Балкарская Республика, Ставропольский край (34 точки). Пробы отбирали из водопроводов, колодцев, водотоков (реки, ручьи), используемых для питьевого водоснабжения, и минеральных источников (нарзаны, термальные воды).

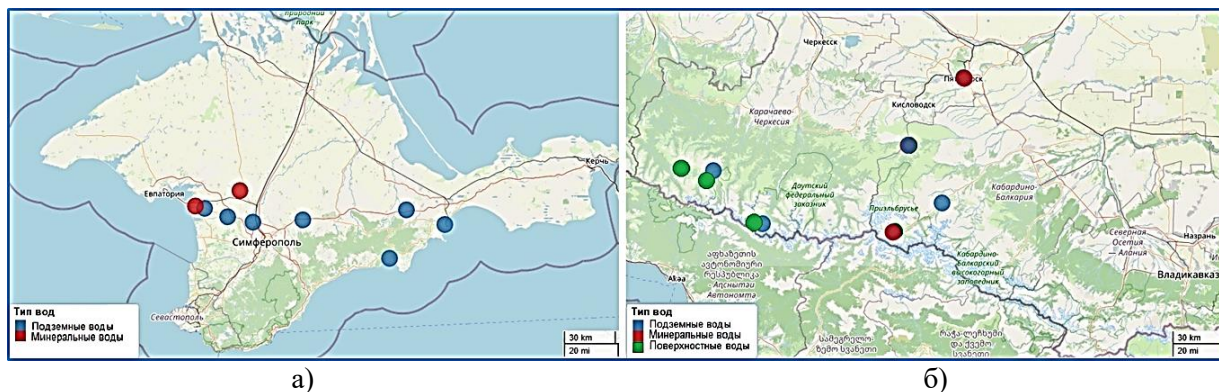


Рис. 1. Карта точек отбора проб вод: а) Крым, б) Северный Кавказ.

Валовое содержание йода определяли ускоренным вариантом кинетического роданидно-нитритного метода на фотоколориметре КФК-3-01-«ЗОМЗ» (Проскуракова Г.Ф., Никитина О.Н., 1976), содержание селена – флуориметрическим методом МУК 4.1.033-95 на спектрофлуориметре MPFS-2A. Общий химический состав проб воды определяли методом ионной хроматографии с использованием модульной системы ICS-6000, а также с помощью метода ICP-AES. Анализ данных проводился с использованием Microsoft Excel и R.

Результаты

Поверхностные и большинство водопроводных вод — пресные гидрокарбонатные кальциево-магниевые (типичные для зоны активного водообмена). Водопроводные и поверхностные воды Крыма и Кавказа соответствуют гигиеническим нормативам (СанПиН 1.2.3685-211).

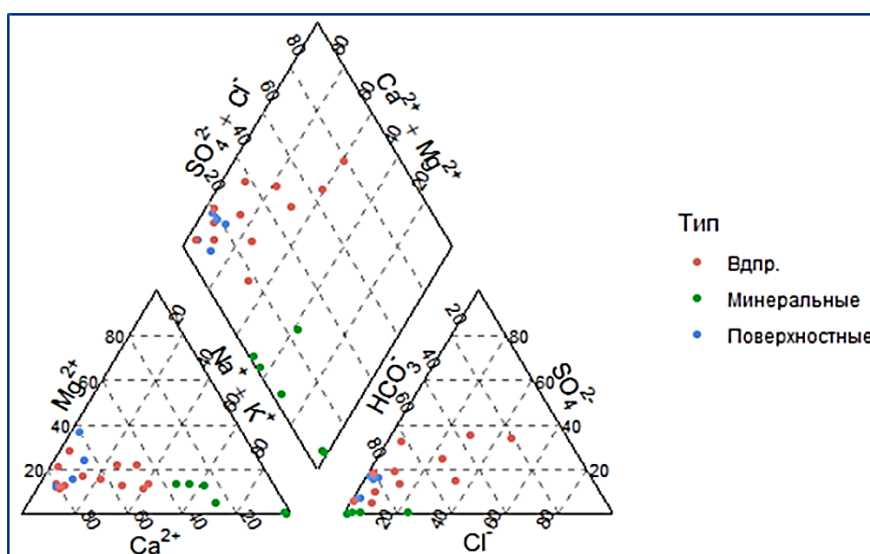


Рис. 2. Общий состав вод Крыма и Северного Кавказа.

Лечебные минеральные воды — натриево-калиевые гидрокарбонатные (содовые), характерные для глубоких термальных или углекислых источников (типа «Нарзан» с низким содержанием сульфатов).

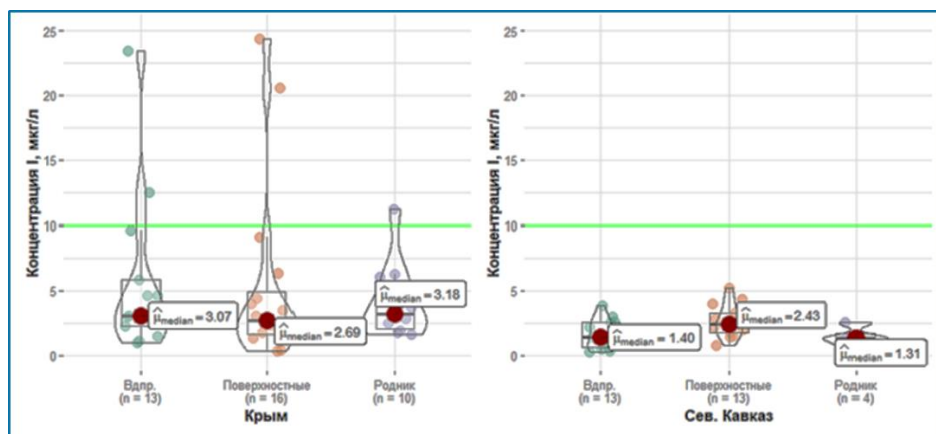


Рис. 3. Распределение йода в природных водах Крыма и Северного Кавказа.

Для водопродных и поверхностных вод Крыма содержание йода варьирует от 0,32 до 24,38 мкг/л (Рис. 3). В большинстве проб концентрация йода не достигала 10 мкг/л, что соответствует дефициту йода. В случае с водами Северного Кавказа содержание йода варьирует в более узких границах — от 0,27 до 5,19 мкг/л. В целом для вод Северного Кавказа характерны более низкие концентрации йода по сравнению с крымскими (Березкин В.Ю., Каюкова Е.П., 2023). χ^2 Kruskal–Wallis(2)=0,47, для проб Крыма $p=0,79$, для проб Северного Кавказа — $p=0,06$ при χ^2 Kruskal–Wallis(2)= 5,68.

В обоих исследованных регионах отобраны пробы минеральных вод с высоким содержанием йода (от 105,88 до 667,14 мкг/л). Эти значения на 1–2 порядка превышают показатели, типичные для питьевых вод, что указывает на особые геохимические условия формирования данных источников.

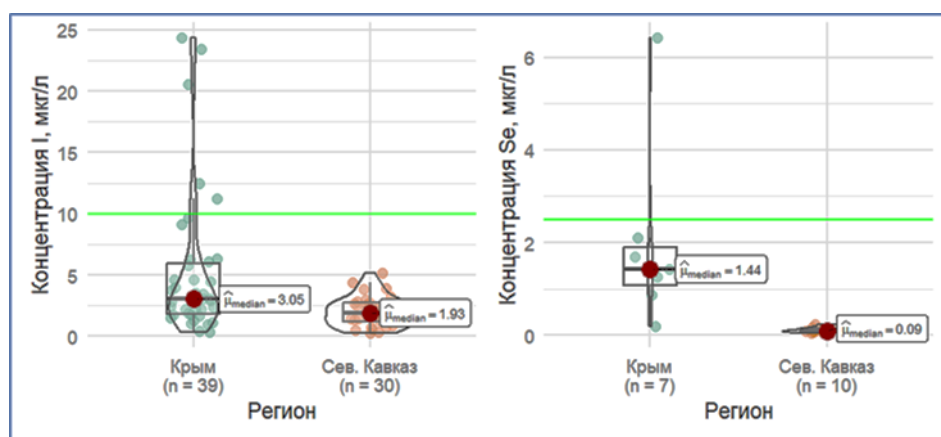


Рис. 4. Распределение йода и селена в природных водах Крыма и Северного Кавказа.

В пробах вод Крыма концентрация селена в основном достигает физиологически оптимального уровня (2,5 мкг/л (Никитина Л.П., Иванов В.Н., 1995), варьирует от 0,19 до 6,43 мкг/л. Намного ниже содержание селена в исследованных питьевых водах Северного Кавказа ($W=69,00$, $p=1,08 \times 10^{-3}$ для селена, $p=2,33 \times 10^{-3}$ для йода), наблюдается выраженный дефицит селена (0,05–0,24 мкг/л).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что в целом содержание йода в обследованных источниках питьевых вод Крыма и Северного Кавказа (водопроводы, колодцы, поверхностные водотоки) ниже оптимального физиологического уровня (10–125 мкг/л), особенно в водах Северного Кавказа. При этом для отдельных источников Крыма наблюдаются значения в пределах нормы (до 24,38 мкг/л). Данные различия, по-видимому, объясняются геохимическими особенностями водовмещающих пород (литологический состав, глубина залегания). В исследуемых регионах возможно использование природных минеральных вод в питьевых целях для компенсации йододефицита.

Комплексный дефицит I и Se в питьевой воде является одним из ведущих региональных факторов риска заболеваний, в том числе щитовидной железы. Полученные результаты обосновывают необходимость региональной профилактики и дальнейшего мониторинга содержания этих элементов в водоисточниках.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: Санитарные правила и нормы: утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. № 2: введены в действие 01.03.2021.
2. Проскурякова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах // Агрохимия. 1976. № 7. С. 140–143.
3. Березкин В.Ю., Каюкова Е.П., Решетникова О.Е., Багаутдинова А.С., Благина А.А. Содержание йода в водах питьевого назначения Крымско-кавказской горной страны // Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг. Новочеркасск, 2023. С. 55-59.
4. Кузнецов С.М., Тарабрина В.А., Майдан В.А., Бокарев М.А., Швеиц Ю.В. Гигиеническая оценка содержания йода в подземных водах Крыма // Профилактическая медицина. 2017. С. 63-70.
5. Никитина Л.П., Иванов В.Н., Аникина Л.В. Селен в горных породах и почвах // Селен в жизни человека и животных. - М.: ВИНТИ РАН, 1995. - С. 17–19.

DISTRIBUTION OF IODINE AND SELENIUM IN THE WATERS OF CRIMEA AND THE NORTH CAUCASUS

Golovin M.L., Kolmykova L.I.

*Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia
golovin@geokhi.ru*

Abstract. The chemical composition features of natural waters (including weakly and low-mineralized waters) collected from various surface and underground sources in the territories of Crimea and the North Caucasus have been studied. The content of iodine and selenium—essential trace elements critically important for the normal functioning of the thyroid gland—was determined. The obtained data are key for assessing public health risks, as an imbalance of these elements (both deficiency and excess) is associated with a wide range of endocrine, metabolic, and other disorders. Systematizing data on the chemical composition of drinking waters and the spatial distribution of essential trace elements allows for predicting the risk of developing various diseases and justifies the need for regional prevention programs, which confirms the high medical and environmental significance of the conducted work.

Keywords: iodine, selenium, natural waters, Crimea, North Caucasus

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОД ВЛИЯНИЕМ ИНСОЛЯЦИИ

Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
drozdova@geol.msu.ru

Аннотация. Были проведены эксперименты по изучению влияния солнечного света на изменение оптических характеристик различных фракций растворенного органического вещества (РОВ). В работе были использованы три фракции РОВ ($<0,22$ мкм, <10 кДа и <1 кДа), полученные методом каскадной фильтрации болотных и речных вод. Полученные данные показали, что содержание РОВ и значения показателя $SUVA_{254}$ снижается под влиянием инсоляции для всех фракций, что согласуется с тем, что фотодеградация преимущественно удаляет ароматическое высокомолекулярное органическое вещество. Значения наклона спектра $S_{275-295}$ увеличивались, в то время как значения $S_{350-400}$ оставались неизменными или снижались. Такие результаты связаны как с уменьшением содержания РОВ с высокой молекулярной массой терригенного происхождения, так и с параллельным процессом образования высокомолекулярных РОВ из низкомолекулярных автохтонных соединений. Увеличение S_R , в основном, обусловлено увеличением $S_{275-295}$, который, вероятно, более чувствителен к изменениям РОВ, чем $S_{300-400}$. Динамика изменения данного показателя согласуется с изменениями молекулярных масс для каждой из фракций.

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, размерные фракции, инсоляции

Введение. Растворенное органическое вещество (РОВ) играет важную роль в глобальном цикле углерода, от его состава и свойств зависит химическая и микробная активность в водоемах. РОВ влияет на первичную продуктивность и оптические свойства воды (Guan et al., 2024). РОВ также является одним из важных факторов, контролирующих формы нахождения металлов в природных водах. Доступность ионов металлов также зависит от размера фракции РОВ, с которой они связаны (Giesy, Briesse, 1977; Giesy et al., 1977).

Окисление, вызванное солнечным светом, является основным фактором трансформации РОВ в природных водах, поскольку молекулы органических соединений очень фотореактивны (Алешина и др., 2022; Дроздова и др., 2018; Cory et al., 2015; Dean et al., 2019; Drozdova et al., 2020; Xue et al., 2016). Эти процессы также способствуют выбросам парниковых газов, которые влияют на глобальное изменение климата (Drozdova et al., 2025).

РОВ представляет собой смесь органических соединений, способных проходить через мембраны с размером пор 0,45 мкм, обладающих различными молекулярными размерами и структурами, и являются повсеместным компонентом водных и наземных экосистем (Wei et al., 2014). Несмотря на сложную природу РОВ, его концентрацию, состав и источники можно оценить с помощью оптических характеристик и флуоресцентных свойств (Lin et al., 2023, Zhang et al., 2023).

Методы исследования. В исследуемых водах *in situ* измеряли электропроводность (S.C.) с помощью кондуктометра Эксперт-00, значения pH (pH-метр Эксперт-001) и отбирались пробы для определения содержания основных анионов, катионов и растворенного органического углерода (в соответствии с ГОСТ 31861-2012). Концентрации анионов определяли методом ионной хроматографии (Dionex ICS-2000),

растворенного органического углерода (РОУ) с помощью анализатора общего углерода LiquiTOC trace Elementar. Спектры поглощения образцов измеряли в диапазоне 200–700 нм с разрешением 1 нм (511 UV/Vis Portlab). По полученным данным были рассчитаны значения спектральных наклонов ($S_{275-295}$; $S_{300-400}$), отношения наклонов (S_R) и удельного УФ-поглощения ($SUVA_{254}$). $SUVA_{254}$ — отношение поглощения образца при 254 нм к содержанию РОУ, которое описывает природу РОВ (гидрофобность или гидрофильность) и также хорошо согласуется со способностью к удалению РОВ из раствора путем коагуляции. Спектральные наклоны для интервалов 275–295 нм ($S_{275-295}$) и 300–400 нм ($S_{300-400}$) определялись путем аппроксимации спектров поглощения функцией экспоненциального затухания с помощью нелинейной регрессии. Отношение наклонов (S_R) рассчитывалось как отношение $S_{275-295}$ к $S_{300-400}$. Эти показатели ($SUVA_{254}$, спектральные наклоны и отношение наклонов) используются для характеристики растворенного органического вещества (Pina et al., 2014).

Экспериментальное исследование заключалось в проведении серии экспериментов по влиянию инсоляции на РОВ вод болота и реки. При отборе исходные образцы были отфильтрованы через фильтр с размером пор 0,22 мкм, как известно, фильтрация через данный фильтр удаляет до 99 % бактерий и является предпочтительным методом для экспериментов по фотодеградационности РОВ (Drozdova et al., 2025). Перед постановкой экспериментов пробы были перефильтрованы через фильтры с размером пор 0,22 мкм, 10 кДа и 1 кДа. Данные фракции подвергались влиянию инсоляции в течение 10 дней.

Результаты исследования. Основные гидрохимические характеристики изучаемых вод представлены в таблице 1. Исследуемые воды болота характеризуются высоким содержанием органического вещества (РОУ 130 мг/л) и относятся к сульфатному классу кальциевой группы (Алекин, 1970). Воды реки - гидрокарбонатного класса кальциевой группы с более низким содержанием РОУ (39 мг/л).

Таблица 1. Основные гидрохимические свойства исследуемых вод.

	pH	S.C.	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
		мкСм/см	мг/л								
Болото	4,3	79	0,1	1,2	4,1	0,7	0,1	2,3	5,4	0,2	0,2
Река	7,7	94	0,4	3,2	30	5,3	86	0,2	0,4	0,2	н.о.

В ходе экспериментов содержания РОУ снизилось в водах реки в 1,6, 1,4 и 1,3 раза во фракциях <0,22 мкм, <10 кДа и <1 кДа, соответственно. В болотных водах концентрация РОУ уменьшилась в 1,8 раз при облучении фракции <0,22, в 2,9 раз во фракциях <10 кДа и в 2 раза во фракциях <1 кДа.

Начальные значения $SUVA_{254}$ для болотных и речных вод составляли 4,2 и 4,9 л/мг-С м соответственно. В ходе облучения образцов фракций <0,22 мкм значения этого индекса снижались на 12 и 23 % в водах реки и болота, соответственно. Во фракции <10 кДа уменьшение $SUVA_{254}$ составило 18 % для вод реки и 24 % для вод болота. Наибольшие снижения данного индекса наблюдались во фракции <1 кДа (25 и 43 % в водах реки и болота, соответственно). Полученные результаты согласуются с тем, что фотодегградация преимущественно удаляет из изучаемой фракции ароматическое органическое вещество.

Значения наклона спектра $S_{275-295}$ увеличивались в процессе фотодегградации в речной воде на 71, 51 и 38 % во фракциях <0,22 мкм, <10 кДа и <1 кДа, соответственно. В то время как повышение значения $S_{350-400}$ составило всего 15 % для фракции <0,22 мкм, 1 % для фракции <10 кДа и 14 % для фракции <1 кДа.

В болотной воде в ходе экспериментов значения $S_{275-295}$ увеличивались на 14, 67 и 65 % во фракциях <0,22 мкм, <10 кДа и <1 кДа, соответственно. Значения наклона спектра

$S_{350-400}$ снижалось на 23 % для фракции $<0,22$ мкм, 7 % для фракции <10 кДа и 16 % для фракции <1 кДа.

Увеличение значений $S_{275-295}$ и $S_{350-400}$ может указывать на снижение содержания РОВ с высокой молекулярной массой (терригенного происхождения) из-за дезагрегации и разрыва связей или реакций конденсации низкомолекулярных соединений. Уменьшение или инвариантность значений $S_{350-400}$ может быть связана с параллельным процессом образования высокомолекулярных органо-минеральных соединений.

Коэффициент наклона S_R связан с изменением молекулярной массы РОВ и фотообесцвечиванием. Стабильность значений коэффициента наклона S_R в речной воде (менее 1 %) связана с аналогичной скоростью процессов деградации наземного пула высокомолекулярных растворенных органических веществ и образования новых высокомолекулярных органо-минеральных соединений.

Значения S_R , полученные для болотной воды, увеличивались на 47, 80 и 96 % при облучении фракций $<0,22$ мкм, <10 кДа и <1 кДа, соответственно. Увеличение S_R было в основном обусловлено увеличением $S_{275-295}$, который, вероятно, более чувствителен к спектральным изменениям РОВ, чем $S_{300-400}$.

Заключение. Полученные данные показали, что содержание РОУ и значения показателей $SUVA_{254}$ во всех изученных фракциях снижались под воздействием солнечного света в ходе проведенного 10-дневного эксперимента. Это показывает, что фотодегradация преимущественно удаляет ароматическое высокомолекулярное органическое вещество из исследуемых фракций. Наибольшие снижения наблюдались для вод болот по сравнению с речными водами.

Изменения значений наклонов спектра $S_{275-295}$, $S_{350-400}$ и коэффициента наклона S_R во всех исследованных фракциях связаны как с уменьшением содержания аллохтонного РОВ с высокой молекулярной массой, так и с параллельным процессом образования высокомолекулярных РОВ из низкомолекулярных автохтонных соединений.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 413 с.
2. Алешина А.Р., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение форм металлов при фотохимическом окислении органо-минеральных соединений в болотных и речных водах. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2022. № 4. С. 157–163.
3. Дроздова О.Ю., Анохина Н.А., Демин В.В., Лапицкий С.А. Экспериментальное исследование процесса фотодеструкции органических соединений природных вод. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2018. № 4. С. 75–79.
4. Cory R.M., Harrold K.H., Neilson B.T., Kling G.W. Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: the influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate-limitation of photo-degradation. Biogeosciences, 2015. Vol. 12. P. 6669–6685.
5. Dean J.F., Garnett M.H., Spyarakos E., Billett M.F. The potential hidden age of dissolved organic carbon exported by peatland streams. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. 2019. Vol. 124. P. 328–341.
6. Drozdova O. Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V., Lapitskiy S.A., Pokrovsky O.S. Coagulation of organo-mineral colloids and formation of low molecular weight organic and metal complexes in boreal humic river water under uv-irradiation. Chemosphere. 2020. Vol. 250. P. 1–10.

7. Drozdova O. Yu., Aleshina A.R., Lapitskiy S.A., Pokrovsky O.S. Transformation of dissolved organic matter and associated metals in boreal mire and river waters: Effects of biota and sunlight. *Water Research*. 2025. Vol. 282. 123756.
8. Giesy J., Brieske L. Metals associated with organic carbon extracted from Okefenokee swamp water. *Chemical Geology*. 1977. Vol. 20. P. 109–120.
9. Giesy J., Leverssee G., Williams D. Effects of naturally occurring aquatic organic fractions on cadmium toxicity to *Simocephalus serrulatus* (Daphnidae) and *Gambusia affinis* (Poeciliidae). *Water Research*. 1977. Vol. 1. P. 1013–1020.
10. Guan Y., Han R., Jia N., Yu G., Huo D. Optical characteristics of dissolved organic matter in relation to phytoplankton in Lake Erhai, China. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. 186. P. 166–175. 10.1016/j.psep.2024.04.010
11. Ilina S.M., Drozdova O. Yu., Lapitskiy S.A. et al. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution - mire - river and terminal lake of a boreal watershed. *Organic Geochem*. 2014. Vol. 66. P. 14–24.
12. Lin H., Bartlett S.L., Guo L. Distinct variations in fluorescent DOM components along a trophic gradient in the lower Fox River-Green Bay as characterized using one-sample PARAFAC approach. *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 902. 165891.
13. Wei Z., Zhang X., Wei Y., Wen X., Shi J., Wu J., Zhao Y., Xi B. Fractions and biodegradability of dissolved organic matter derived from different composts. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 161. P. 179–185. 10.1016/j.biortech.2014.03.032
14. Xue S., Wang C., Zhang Z., Song Y., Liu Q. Photodegradation of dissolved organic matter in ice under solar irradiation. *Chemosphere*. 2016. Vol. 144. P. 816–826.
15. Zhang Y., Cheng D., Song J., Pang R., Zhang H. How does anthropogenic activity influence the spatial distribution of dissolved organic matter in rivers of a typical basin located in the Loess Plateau, China. *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 340. 117984.

EXPERIMENTAL STUDY OF CHANGES IN OPTICAL CHARACTERISTICS OF VARIOUS FRACTIONS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER UNDER THE INFLUENCE OF INSOLATION

Drozdova O. Yu., Lapitskiy S.A.

Lomonosov Moscow State University, Moscow
drozdova@geol.msu.ru

Abstract. Experiments to study the influence of sunlight on changes in the optical characteristics of various fractions of dissolved organic matter (DOM) were conducted. Three DOM fractions ($<0.22\ \mu\text{m}$, $<10\ \text{kDa}$, and $<1\ \text{kDa}$) obtained by cascade filtration of bog and river waters were used in the study. The obtained data showed that the DOM content and SUVA_{254} values decreased under the influence of insolation for all fractions, which is consistent with the fact that photodegradation predominantly removes aromatic high-molecular organic matter. The spectral slope values $S_{275-295}$ increased, while the $S_{350-400}$ values remained unchanged or decreased. These results are associated with both a decrease in the content of high-molecular-weight DOM of terrigenous origin and the parallel process of formation of high-molecular-weight DOM from low-molecular-weight autochthonous compounds. The increase in S_R is primarily due to an increase in $S_{275-295}$, which is likely more sensitive to changes in DOM than $S_{350-400}$. The dynamics of this parameter's change are consistent with changes in the molecular weights for each fraction.

Keywords: dissolved organic matter, size fractions, insolation

УДК 621.039.7

ОЦЕНКА КОЛЛОИДНОГО ПЕРЕНОСА АКТИНИДОВ НА УЧАСТКЕ «ЕНИСЕЙСКИЙ»

Жариков А.В., Мальковский В.И.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии минералогии и геохимии РАН,
г. Москва
vil@igem.ru*

Аннотация. Основным механизмом распространения радиоактивного загрязнения из хранилища ВАО – перенос подземными водами, куда радионуклиды поступают в результате растворения консервирующей матрицы. Причем наиболее опасной полагается коллоидная форма переноса радионуклидов. Опыты, проведенные ранее, показали, что при выщелачивании (растворении) состаренных Na-Al-P-стекло с имитаторами долгоживущих актинидов более 90 % поступает в водную фазу в коллоидной форме. Распределение этих частиц по размерам было определено путем последовательной фильтрации выщелачивающего раствора через мембраны с последовательно уменьшающимся диаметром пор. На основании приближения Козени-Кармана была разработана теория, позволяющая оценить распределение поровых каналов в породах по размерам на основании измерения проницаемости образцов пород для газа при различных давлениях. Такие измерения были проведены на образцах из участка «Енисейский», отобранных из кернового материала в ближнем поле хранилища (скважина Р12, глубина отбора – 496 м). На основании сопоставления распределений коллоидных частиц по размерам и диаметров поровых каналов в образцах было показано, что 99.5 % коллоидных частиц будет задерживаться механически в породах участка.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, радионуклиды, коллоиды, миграция, проницаемость, задержка

Одной из важнейших задач при выборе участка для размещения подземного пункта захоронения высокорadioактивных отходов (ВАО) является поиск массива монолитных ненарушенных малопроницаемых пород (Лаверов и др., 1991). Однако, опыт геологических исследований показывает, что в верхних частях земной коры вплоть до значительных глубин обязательно присутствуют разрывы сплошности пород разного масштаба, в которых присутствуют мобильные флюиды: от зон трещиноватости до крупных разломов. Решением проблемы может быть поиск блока монолитных пород с малой проницаемостью (так как именно это свойство пород, определяет скорость флюидного массопереноса) таких размеров, которые бы были достаточны, чтобы в случае утраты инженерными барьерами защитных свойств, загрязнение не было бы вынесено подземными водами в биосферу даже в долгосрочной перспективе. В настоящее время рассматривается проект создания подземного хранилища ВАО на участке «Енисейский», расположенном в Красноярском крае, в обрамлении Нижнеканского массива (Рис. 1). Этот участок был выбран по результатам комплексных геолого-геофизических исследований в сопоставлении с целым рядом альтернативных, среди которых наиболее детально изучены «Итатский» и «Каменный» (Рис. 2). Участок «Енисейский» в основном сложен архейскими гранитогнейсами, пересеченными более поздними долеритовыми дайками, в нем также имеются разрывные нарушения (Рис. 3).

В Российской Федерации значительная часть ВАО, предназначенных для размещения в хранилище, иммобилизована в консервирующей матрице на основе Na-Al-P-стекло. При взаимодействии этих стекол с водой до 90 % содержащихся в них актинидов переходит в воду в слаборастворимой коллоидной форме. Коллоидные частицы слабо сорбируются

породами и поэтому рассматривается как потенциально наиболее подвижная и экологически опасная форма переноса радионуклидов. Однако эти частицы могут задерживаться породами механически, что определяется проницаемостью матрицы пород и сечением поровых каналов (Мальковский и др., 2022).

Распределение этих частиц по размерам было определено путем последовательной фильтрации выщелачивающего раствора через мембраны с последовательно уменьшающимся диаметром пор (450, 200, 100 и 25 нм) (Рис. 4). Было установлено, что основная часть имитаторов актинидов находится в составе коллоидных частиц размером от 200 до 400 нм.

Ранее на основании приближения Козени-Кармана была разработана теория, позволяющая оценить распределение поровых каналов в породах по размерам на основании измерения проницаемости образцов пород для газа при различных давлениях. Такие измерения были проведены на образцах из участка Енисейский, отобранных из керна в материале в ближнем поле хранилища (скважина P12, глубина отбора – 496 м).

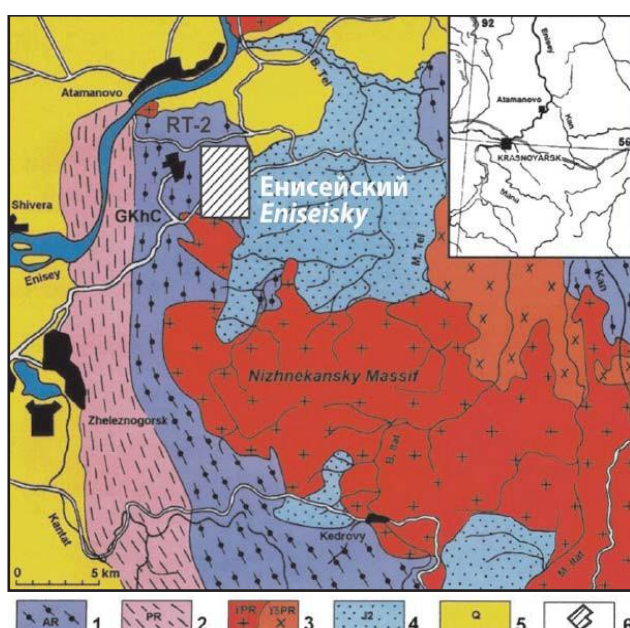


Рис. 1. Геологическая карта Нижнеканского массива в районе Красноярского ГХК (г. Железнодорожск) и положение участка «Енисейский».

1 – гнейсовый комплекс; 2 – гнейсо-сланцевый комплекс с амфиболитами, мраморами и кварцитами; 3 – гранитоиды Нижнеканского комплекса); 4 – комплекс осадочных пород; 5 – четвертичные осадочные отложения; 6 – участок «Енисейский».



Рис. 2. Карта района Красноярского ГХК, положение участка «Енисейский» и альтернативных: «Итатский» и «Каменный».

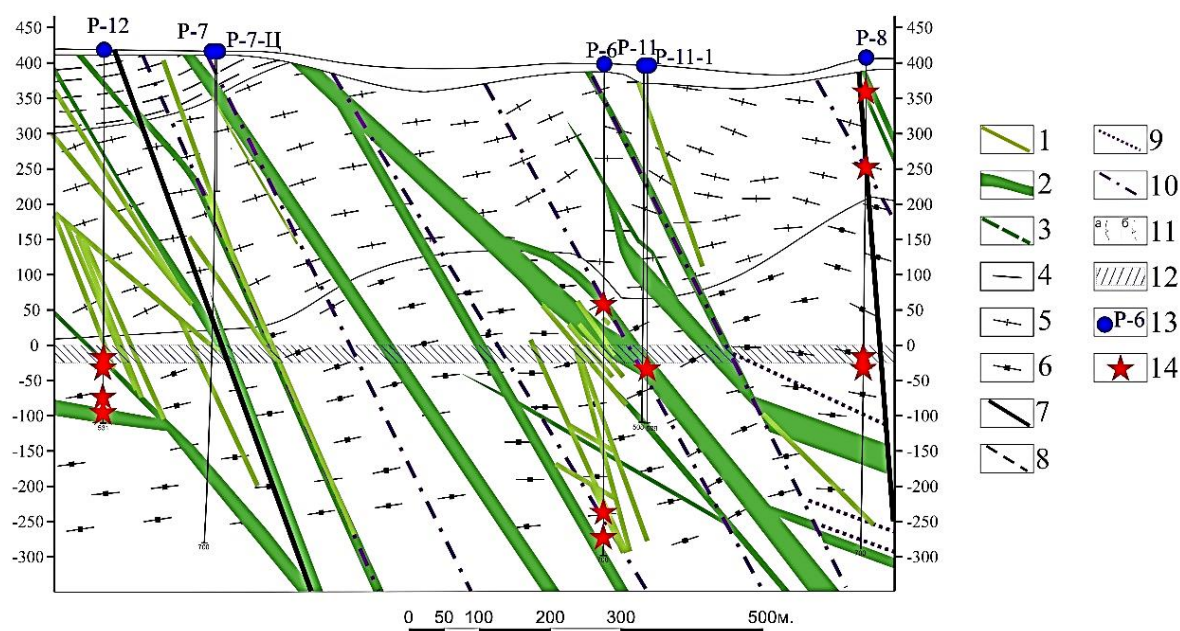


Рис. 3. Геологический разрез участка «Енисейский» (Минаев и др., 2026).

Условные обозначения: 1 – дайки габбро-диабазов и диабазовых порфиров; 2, 3 – дайки метадолеритов и габбро-диабазов; 4 – биотитовые и двуслюдяные гнейсы и сланцы с редкими прослоями силлиманит-кордиеритсодержащих сланцев; 5 – биотитовые плагиогнейсы с редкими прослоями гранат-биотитовых гнейсов и силлиманит-кордиеритовых сланцев; 6 – биотит-кордиеритовые гнейсы и кристаллические сланцы с прослоями биотитовых и биотит-гиперстеновых гнейсов; 7 – 9 – тектонические нарушения, представленные зонами дробления; 10 – зоны брекчирования; 11 – раннедокембрийские мигматизированные метаморфические породы; 12 – целевой горизонт размещения ПИЛ; 13 – глубокие скважины; 14 – точки отбора образцов для детального лабораторного изучения.

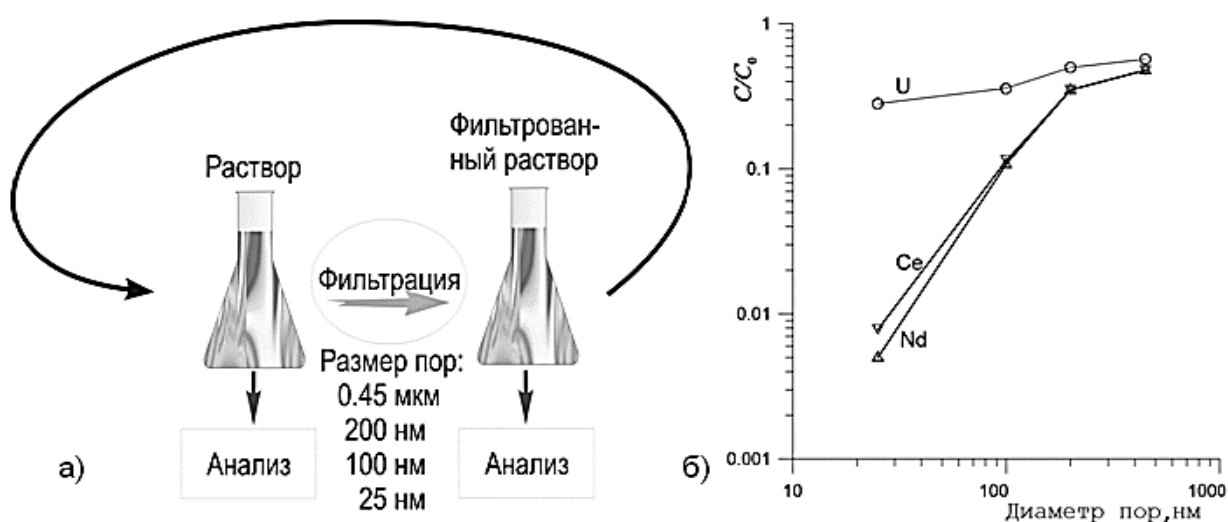


Рис. 4. Схема анализа (а) и зависимость концентраций урана и Ln-имитаторов актинидов в фильтрате от диаметра пор (б). C_0 – их начальная концентрация в растворе до фильтрования.

Измерения проводились, модифицированным методом затухания импульса (Zharikov et al., 2005). Метод основан на сопоставлении экспериментальных данных с аналитическим и численным решениями уравнения фильтрации, полученными с учетом изменения вязкости и сжимаемости фильтрующегося газа при температуре и давлении. Схема измерений следующая. Одно из сечений цилиндрического образца соединяется с замкнутым объемом, другое - свободно связано с атмосферой. В начальный момент времени, условно принимаемым за нулевой, в объем подается аргон, в результате чего там увеличивается давление на Δp . Затем за счет фильтрации аргона через образец в атмосферу, давление объеме $p_{in}(t)$ постепенно снижается от $p_{in}(t) + \Delta p$ до атмосферного p_{atm} . По скорости снижения давления $p_{in}(t)$ определяется проницаемость образца следующим образом.

Распределение давления аргона в образце удовлетворяет уравнению

$$\varphi \rho \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\rho k_w}{\mu} \left(1 + \frac{b}{p} \right) \frac{\partial p}{\partial z} \right], \quad (1)$$

где t – время; z – расстояние от входного сечения образца вдоль его оси; ρ, μ – плотность и динамическая вязкость аргона; k_w – проницаемость образца для воды; b – параметр Клинкенберга.

Начальное и граничные условия для уравнения (1) запишутся в виде

$$t = 0, p = \begin{cases} p_{atm}, z > 0, \\ p_{atm} + \Delta p, z = 0; \end{cases} \quad z = 0, p = p_{in}(t); \quad z = L, p = p_{atm} \quad (2)$$

где L – длина образца, зависимость $p_{in}(t)$ определяется условием баланса массы аргона во входном объеме

$$V \frac{dp(p_{in})}{dt} = - \frac{S k_w}{\mu(p_{in})} \left(1 + \frac{b}{p_{in}} \right) \frac{\partial p}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (3)$$

S, V – поперечное сечение образца и величина входного объема.

Уравнение (1) с учетом условий (2) и (3) интегрировалось полу-неявным методом Кранка-Никольсона (Роуч, 1980).

Плотность аргона в рассматриваемой области давлений и температур удовлетворяет уравнению состояния идеального газа. Вязкость рассчитывалась по аппроксимационным соотношениям для вязкостных вириальных коэффициентов аргона (Зубарев и др., 1989).

Неизвестные величины k_w и b определялись из условия минимума функции

$$F(k_w, b) = \sum_{i=1}^N [p_{in}(t_i) - p_i]^2,$$

где p_i – измеренные величины $p_{in}(t_i)$, $i = 1, \dots, N$.

В результате расчетов для исследованных образцов были получены значения: (1) $k_w = 2.29 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, $b = 0.137 \text{ МПа}$; (2) $k_w = 5.57 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2$, $b = 0.0164 \text{ МПа}$. Сопоставление измеренных и вычисленных значений давления во входном объеме при этих величинах k_w и b для обоих образцов приведено на рис. 5 и показывает удовлетворительное соответствие.

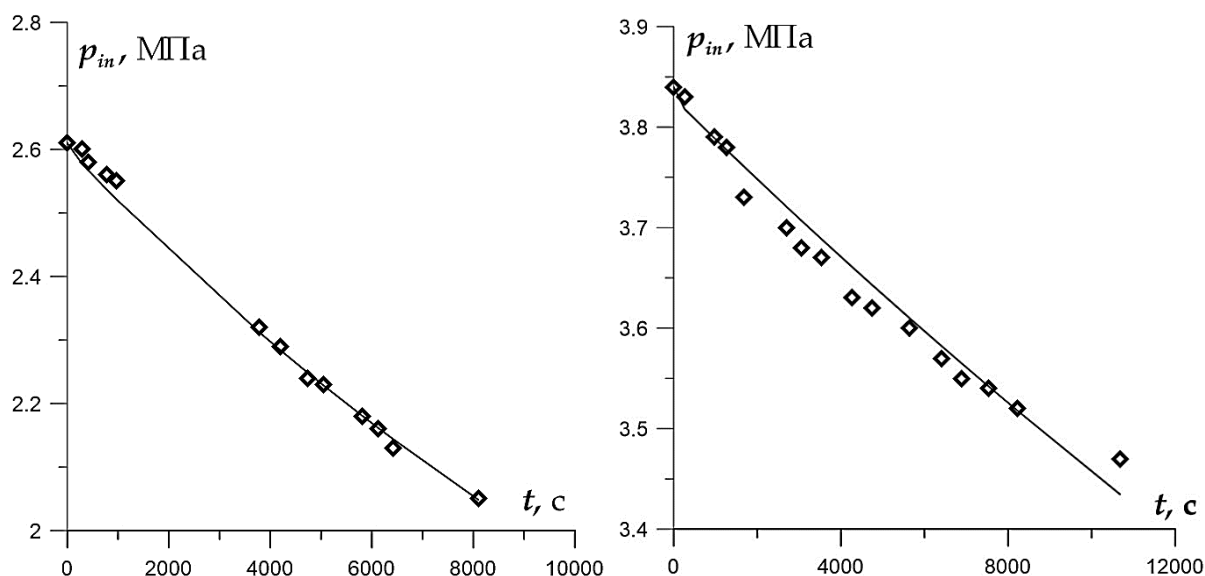


Рис. 5. Сопоставление вычисленных и измеренных давлений для обоих образцов.

Величины проницаемости, полученные для гранитогнейсов участка «Енисейский», который, как уже упоминалось выше, расположен в обрамлении Нижнеканского массива, сопоставимы с полученными ранее для гранитоидов из участков «Итатский» и «Каменный», расположенных непосредственно в массиве (Жариков и др., 2013) (Рис. 1, 2). На основании сопоставления распределений коллоидных частиц по размерам и диаметров поровых каналов в образцах было показано, что 99.5 % коллоидных частиц будет задерживаться механически в породах участка.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2013. № 2. С. 153-171.
2. Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. и др. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1989. 232 с.
3. Лаверов Н.П., Канцель А.В., Лисицин А.К., Омеляненко Б.И., Пэк А.А., Сельцов Б.М., Филоненко Ю.Д. Основные задачи радиогеоэкологии в связи с захоронением радиоактивных отходов. // Атомная энергия. 1991. Т.71. Вып. 6. С. 521-534.
4. Мальковский В.И., Жариков А.В., Юдинцев С.В. О задержке радиокolloидов в породах Нижнеканского массива // Доклады РАН. Науки о Земле. 2022. Т.503. № 2. С. 178–184.
5. Минаев В.А., Озерский А.Ю., Полуэктов В.В., Петров В.А. и Мурашов К.Ю. Петрография и петрохимия метаморфических и магматических пород участка «Енисейский» // Russian Journal of Earth Sciences. 2026. Т. 26. ES1011. — DOI: 10.2205/2026es001063 — EDN: NKDVRO
6. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980. 616 с.
7. Zharikov A.V., Malkovsky V.I., Shmonov V.M., Vitovtova V.M. Permeability of rock samples from the Kola and KTB boreholes at high P-T parameters as related to the problem of underground disposal of radioactive waste // Petrophysical properties of crystalline rocks /Ed. by Harvey P.K., Brewer T.S., Pezard P.A., Petrov V.A. 2005. London: Geological Society of London. P.153-164.

ASSESSMENT OF ACTINIDE COLLOID MIGRATION AT THE «ENISEYSKY» SITE

Zharikov A.V., Malkovsky V.I.

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow
vil@igem.ru*

Abstract. The main mechanism for radioactive contamination transport from the HLW underground depository is radionuclides migration through groundwater, where they appear as a result of the preserving matrix dissolution. The most dangerous form of radionuclide transfer is the colloid one. Earlier experiments showed that more than 90 % of the long-lived actinides leached (dissolved) from aged Na-Al-P glasses with long-lived actinide imitators enter the aqueous phase in a colloid form. The size distribution of these particles was determined by filtration of the leaching solution through membranes with progressively decreasing pore diameters. A theory based on the Kozeny-Karman approximation was developed to estimate the size distribution of pore channels in rock by measuring the gas permeability samples at different pressures. Such measurements were carried out on the samples from the «Eniseysky» site, which were taken from core material in the near field of the depository (well R12, depth of 496 m). Based on the comparison of the size distributions of colloid particles and the diameters of pore channels in the samples, it was shown that 99.5 % of the colloidal particles will be mechanically retained by the rocks of the site.

Keywords: high level waste, glass matrix, groundwater, radionuclides, colloids, migration, gneiss, granite-gneiss, permeability, mechanical retardation

УДК 541.183 + 628.316

ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИГИДРИТА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Карасева О.Н.¹, Ханин Д.А.^{1,2}, Лакштанов Л.З.¹

*1Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.,
2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, г. Москва, Россия
olga@iem.ac.ru*

Аннотация. В работе приведены результаты исследования сорбционных свойств ферригидрита как эффективного природного сорбента для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов (на примере цинка и стронция). Одна из важнейших сорбционных характеристик - удельная поверхность ферригидрита, состаренного от 2 час до 15 суток, была рассчитана на основании данных кислотно-основных титрований, т. е. по адсорбции протона. Изучено влияние температуры и времени перекристаллизации на эффективность сорбции ионов металлов. Установлено принципиальное различие в механизмах взаимодействия катионов с твердой фазой: снижение концентрации Sr в растворе обусловлено преимущественно адсорбцией, тогда как для Zn определяющим процессом является инкорпорирование в объем твердой фазы. Повышение температуры (до 75 °С) благоприятствует как адсорбции Sr, так и инкорпорированию Zn. Результаты исследования могут быть важны для прогнозирования миграции токсичных элементов в местах захоронения промышленных и радиоактивных отходов.

Ключевые слова: ферригидрит, удельная поверхность, соосаждение, адсорбция, цинк, стронций

Введение. Соединения трехвалентного железа играют ключевую роль в регуляции содержания микроэлементов в природных системах. Ферригидрит (Fh), широко распространенный в почвах, донных отложениях и водной среде, обладает высокой удельной поверхностью, что делает его одним из лучших сорбентов для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов.

В научной литературе для описания состава ферригидрита используются различные формулы, что связано с его наноразмерной природой и переменным содержанием воды. Современные исследования структуры показывают, что наиболее обоснованной с точки зрения кристаллохимии является идеализированная формула, $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая точнее отражает соотношение элементов в структуре (Michel et al., 2007). В термодинамических расчетах поверхностного комплексообразования (Eynde et al., 2021) массу сорбента часто нормируют на один моль железа, принимая условную молярную массу наночастиц в диапазоне 96–98 г./моль Fe.

Определение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) минералов имеет важное значение для моделирования поверхностных явлений и точного прогнозирования сорбционных процессов в гидросфере. В случае ферригидрита данная задача является методологически сложной. Из-за слабой окристаллизованности Fh величина его поверхности чрезвычайно высока и, в зависимости от условий синтеза, температуры и степени старения, варьирует от 200 до 1100 м²/г (Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000). Стандартный метод определения $S_{\text{уд}}$ минералов, основанный на адсорбции инертных газов, в данном случае неприменим, так как при высушивании и дегазации поверхность необратимо сокращается в 2–4 раза. Эффективной альтернативой является определение $S_{\text{уд}}$ по адсорбции ионов или полярных молекул непосредственно в водной суспензии. В настоящей работе этот подход был реализован с помощью метода потенциометрического кислотно-основного титрования по адсорбции протона.

Вторым важным аспектом работы является выяснение механизмов сорбции токсичных металлов (на примере стронция и цинка) в процессах соосаждения и последующей перекристаллизации ферригидрита. Цинк и стронций относятся к числу наиболее распространенных и опасных загрязнителей биосферы, поступающих в геологическую среду с отходами горнодобывающей и тяжелой промышленности, ТКО, а также при захоронении радиоактивных отходов. Выбор этих элементов в качестве объектов исследования обусловлен еще и тем, что их поведение при взаимодействии с Fh должно существенно различаться из-за значительной разницы в размерах радиусов ионов и их химическом сродстве к электрону.

Методика. Ферригидрит синтезировали путем медленного добавления 0.5 М раствора NaOH к 0.1 М раствору нитрата железа (III) до достижения значения pH 7.9 – 8.2 (Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000) Полученную суспензию количественно переносили в полипропиленовую пробирку, доводили объем до 50 мл дистиллированной водой и выдерживали в водяной бане при температуре 25 °С или 75 °С в течение времени от 1 часа до 15 суток. По прошествии заданного промежутка времени суспензию несколько раз центрифугировали, промывая осадок дистиллированной водой. К полученному осадку добавляли 0.1 М или 0.01 М раствор NaCl, выдерживали на шейкере в течение 2 часов и титровали 0.1 М растворами HCl и NaOH. Титрования были проведены в интервале pH 3.5 – 10 при температурах 25 °С и 75 ± 0.5 °С **в атмосфере аргона для исключения влияния атмосферного CO₂.**

Для изучения взаимодействия ионов металлов с ферригидритом растворы, содержащие Zn²⁺ и Sr²⁺, вводили в исходный раствор Fe(NO₃)₃, после чего синтез Fh проводили аналогично вышеописанной методике. Полученную суспензию также переносили в полипропиленовые пробирки объемом 50 мл и помещали на водяную баню (25.0 или 75.0 °С). Через определенные интервалы времени (от 1 часа до 15 суток) жидкую

фазу отбирали с помощью шприцевого фильтра с размером пор 0.45 мкм. Концентрацию Sr^{2+} и Zn^{2+} в фильтрате определяли методом ИСП-МС. Относительная погрешность определений не превышала 3 %.

Результаты. Известно, что площадь поверхности свежееосажденного ферригидрита уменьшается в течение первых минут, после чего стабилизируется на величине порядка 600 м²/г (Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000). Дальнейшие структурные изменения протекают существенно медленнее, что делает возможным проведение потенциометрических кислотно-основных титрований образцов Fh. По пересечению кривых титрования, полученных при различной ионной силе, было определено значение рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) поверхности, которое составило 8.0–8.3 (Рис. 1).

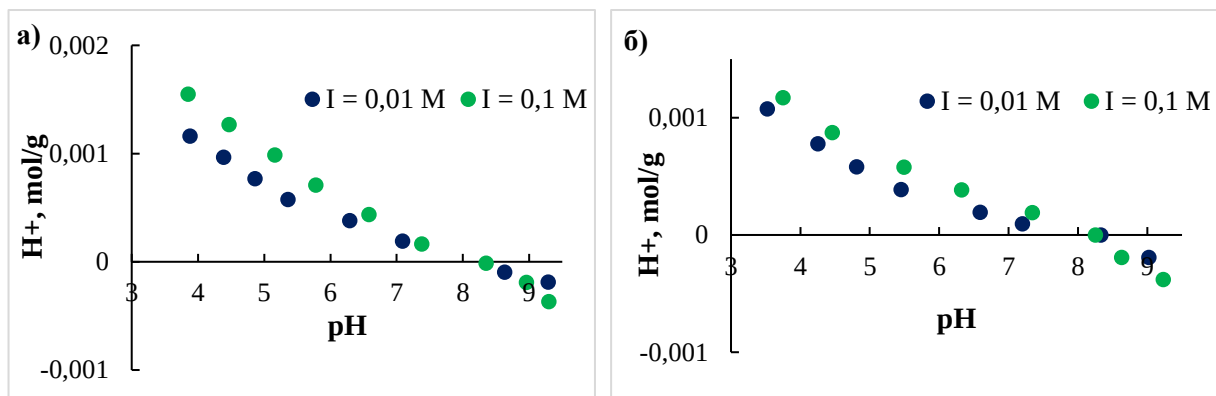


Рис. 1. Адсорбция протона на ферригидрите при разной ионной силе раствора. Время перекристаллизации Fh (а) при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 5 суток, (б) при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 5 часов.

Для определения изменения удельной поверхности минерала во времени были проведены титрование суспензий Fh, состаренных в интервале от 1 часа до 15 суток.

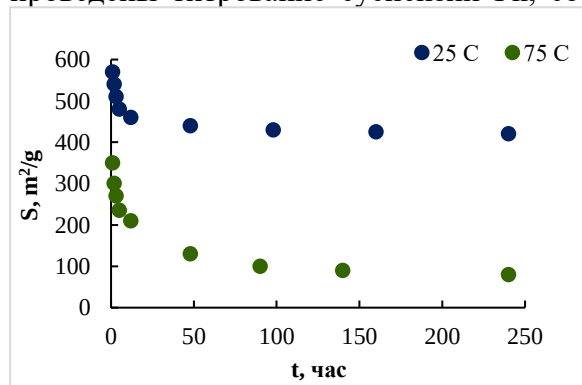


Рис. 2. Изменение удельной поверхности Fh в зависимости от времени старения.

С помощью разработанной нами ранее модели (Карасева и др., 2003), описывающей кислотно-основные равновесия на поверхности гематита при нормальных и повышенных температурах, были рассчитаны величины удельной поверхности ферригидрита в интервале времени от 1 часа до 10 суток. Исходя из предположения об идентичности кислотно-основных свойств поверхности гематита и ферригидрита, в расчетную модель включили определенные ранее константы поверхностных равновесий, концентрацию активных центров ($>\text{FeOH}$) и величину удельной емкости двойного электрического слоя (Табл.1). Расчет удельной поверхности в зависимости от времени старения и температуры проводили с помощью компьютерной программы FITEQL, результаты расчетов представлены на рис. 2. Как мы видим, значительное сокращение поверхности происходит в первые двое суток, причем повышение температуры значительно ускоряет этот процесс.

Таблица 1. Кислотно-основные свойства поверхности гематита для 25 и 75 °С.

Реакция на поверхности	25 °С	75 °С
$>\text{FeOH} + \text{H}^+ = >\text{FeOH}_2^+ \quad \log K_{\text{int}}$	7.48	7.45
$>\text{FeOH} = \text{FeO}^- + \text{H}^+ \quad \log K_{\text{int}}$	9.53	8.1
Удельная емкость, $\Phi \text{ м}^{-2}$	1.22	0.83
Концентрация $>\text{FeOH}$, ммоль/л	2.0	2.0
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	4.5	4.5

При температуре 25⁰С спустя час с начала перекристаллизации удельная площадь поверхности гидроокиси железа (III) составила 570 м²/г, к 10-тым суткам уменьшилась примерно до 420 м²/г. Значительно выше скорость перекристаллизации Fh при увеличении температуры до 75⁰ С: приблизительно через 2 часа с момента перекристаллизации удельная площадь поверхности составляет 280 м²/г, к концу 2-х суток приблизительно равна 130 м²/г, и к 10-ым суткам уменьшается до 80 м²/г.

На основании определенного выше $\text{pH}_{\text{тнз}}$ можно сделать вывод, что в природных

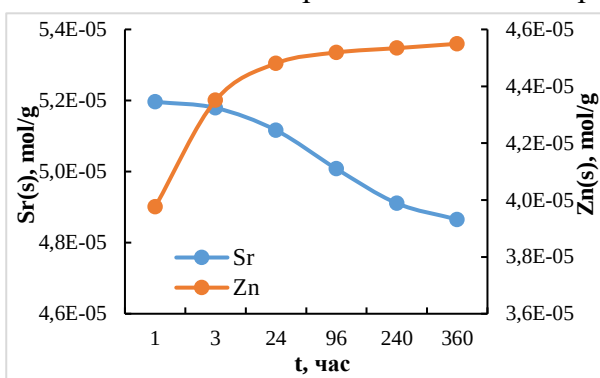


Рис. 3. Сорбция Sr^{2+} и Zn^{2+} при перекристаллизации Fh. $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 8$.

На рис. 3. представлена зависимость сорбции Sr(s) и Zn(s) (в моль на грамм твердой фазы)

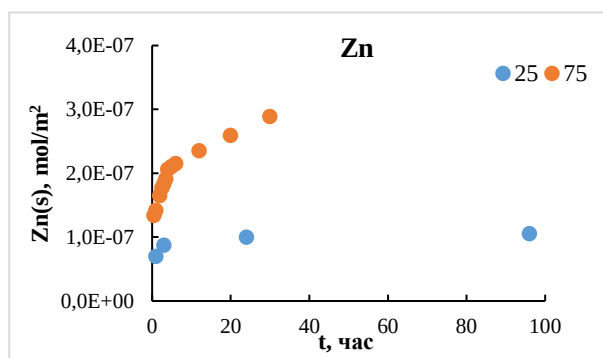


Рис. 4. Сорбция Zn^{2+} при перекристаллизации Fh при $\text{pH} \sim 8$.

водах, с **близкими к нейтральным** значениям pH , поверхность Fh заряжена положительно. Соответственно, связывание катионов металлов происходит не за счет электростатических сил, а путем химического взаимодействия (специфической адсорбции или соосаждения). В нашей работе изучено поведение ионов цинка и стронция при перекристаллизации Fh при $\text{pH} \sim 8$ при 25 и 75 °С. Установлено, что при данных условиях сорбция Sr^{2+} и Zn^{2+} составляет 85–97 % при 25 °С и превышает 95 % при 75 °С. Как видно из графика, со временем величина сорбции стронция уменьшается, тогда как для цинка - заметно растет. Старение ферригидрита приводит к сокращению удельной поверхности и, как следствие, к уменьшению концентрации адсорбционных центров ($>\text{FeOH}$), участвующих в реакциях поверхностного комплексообразования. Наблюдаемая зависимость поглощения стронция от концентрации поверхностных $>\text{FeOH}$ -групп, позволяет сделать вывод, что основным процессом, контролирующим

поведение стронция в присутствии Fh, является адсорбция на поверхности.

В случае с цинком его сорбция из раствора при перекристаллизации ферригидрита значительно увеличивается. На рис. 4 видно, что при 75 °С, на фоне того, как сокращение удельной поверхности идет быстрее, **чем при 25 °С, поглощение цинка возрастает**. По всей видимости, в данном случае процесс перекристаллизации Fh сопровождается кристаллизационным захватом ионов цинка с последующим внедрением его в

кристаллическую решетку твердой фазы, чему способствуют близкие значения ионных радиусов, Fe^{3+} (0.064 нм) и Zn^{2+} (0.06 нм).

Заключение. Итак, удельную площадь поверхности ферригидрита можно определить с помощью кислотно-основного титрования по адсорбции протона для любого интервала времени перекристаллизации. Стронций не обладает способностью внедряться в кристаллическую решетку, одна из причин этому - значительная разница ионных радиусов Sr^{2+} и Fe^{3+} . Основным механизмом, контролирующим распределение стронция между твердой фазой и раствором, является его адсорбция. В отличие от стронция, интенсивная перекристаллизация Fh способствует соосаждению цинка путем частичного изоморфного замещения атомов железа в формирующейся кристаллической структуре.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасева О.Н., Иванова Л.И., Лакштанов Л.З. Влияние температуры на адсорбцию стронция на гематите // Геохимия. 2003. № 12. С. 1-12.
2. Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Phillips B.L., Parise J.B. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. // *Science*, 2007, 316(5832), 1726–1729.
3. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (2nd ed.). Wiley-VCH, 2000.
4. Van Eynde E., Méndez J.C., Hiemstra T., & Comans R.N.J. Interaction of Zn with ferrihydrite and its cooperative binding in mono- and multi-component systems. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 320, 223–237.

CHANGES IN THE SPECIFIC SURFACE AREA AND SORPTION PROPERTIES OF FERRIHYDRITE DURING ITS RECRYSTALLIZATION

Karaseva O.N.¹, Khanin D.A.^{1,2}, Lakshtanov L.Z.¹

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia; ²Geol Faculty, Moscow State University State University
olga@iem.ac.ru

Abstract. The sorption properties of ferrihydrite as an effective natural sorbent for the immobilization of heavy metals and radionuclides (using zinc and strontium as examples) were studied. One of the most important sorption characteristics—the specific surface area of ferrihydrite aged for 2 hours to 15 days—was calculated using acid-base titration data, i.e., proton adsorption. The influence of recrystallization temperature and time on the efficiency of metal ion sorption was studied. A fundamental difference in the mechanisms of interaction between cations and the solid phase was established: the reduction in Sr concentration in solution is primarily due to adsorption, whereas for Zn, the determining process is incorporation into the solid phase. Increasing the temperature (to 75 °C) favors both Sr adsorption and Zn incorporation. The results of the study may be important for predicting the migration of toxic elements in industrial and radioactive waste disposal sites.

Keywords: ferrihydrite, specific surface area, coprecipitation, adsorption, zinc, strontium

УДК 621.039.743; 546.23; 552.52; 532.546.3; 544.034.2; 544.722

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНВЕКЦИИ SE(IV) В БЕНТОНИТЕ

Мартынов К.В., Волков И.Н., Захарова Е.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4
mark0s@mail.ru*

Аннотация. Методом стационарной фильтрации 0.02 ммоль/л водного раствора Na_2SeO_3 при перепаде давления жидкости в образце 500 кПа проведен колоночный эксперимент по конвективному переносу селена в поровом растворе бентонита с плотность скелета 1.21 г./см^3 и построена кривая выхода. По результатам эксперимента рассчитаны: сорбционная емкость 0.16 мг/г и коэффициент распределения $94 \text{ см}^3/\text{г}$ для селена на бентоните, коэффициент фильтрации $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}$ и скорость потока $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$ для пористости 0.55, коэффициент гидродинамической дисперсии $4.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и продольная дисперсия $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ при эффективном коэффициенте диффузии селена $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и другие характеристики конвективного переноса. Полученные результаты могут быть использованы для расчетов миграции селена в глинистых барьерных материалах и горных породах, вмещающих пункты захоронения и консервации радиоактивных отходов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, пункты захоронения и консервации, защитный барьер, бентонит, подземная вода, поровый раствор, миграция радионуклидов, конвекция, адвекция, дисперсия, диффузия, сорбция, селен

В соответствии с требованиями нормативных документов РФ пункты захоронения (ПЗ) и консервации (ПК) радиоактивных отходов (РАО) должны иметь инженерные барьеры безопасности (ИББ), предотвращающие распространение радиационного загрязнения за пределы объектов. Наиболее важной составляющей ИББ являются защитные барьеры из природных глинистых материалов. Глинистые барьерные материалы и рыхлые горные породы, вмещающие ПЗ и ПК РАО представляют собой связные пористые среды, в которых перенос радионуклидов происходит за счет конвекции в потоке фильтрующихся подземных вод. Характеристики процессов конвективного переноса, рассеяния и задержки радионуклидов: адвекции, дисперсии, диффузии, сорбции, необходимы для прогноза распространения радиационного загрязнения и обоснования безопасности этих объектов.

Радионуклид ^{79}Se – один из семи долгоживущих ($T_{1/2} = 3.27 \cdot 10^5$ лет) продуктов деления урана и плутония с небольшим выходом (около 0.04 %), присутствующий в отработанном ядерном топливе и отходах, образующихся в результате его переработки. Преобладающей формой нахождения селена в водных растворах в нейтральных и слабо восстановительных природных условиях является селенит (Se(IV)O_3^{2-}), слабо сорбирующийся породообразующими минералами.

Целью настоящей работы было проведение колоночного эксперимента для исследования конвективного переноса селена в поровой матрице уплотненного бентонитового материала при фильтрации через нее раствора Na_2SeO_3 с регистрацией кривой выхода и расчетом по ее форме характеристик процессов адвекции, дисперсии, диффузии и сорбции селена.

В качестве материала фильтрационной колонки использовалась тонко измельченная сухая (содержание свободной воды – 5.0 масс. %) природная бентонитовая глина Биклянского месторождения (Татарстан). Удельная поверхность материала составляла

59.7 м²/г; емкость катионного обмена материала – 45.7 мг-экв/100 г. Главными минералами являлись (масс. %): каолинит (36), монтмориллонит (27), кварц (15), иллит (8).

Водный раствор Na₂SeO₃ с концентрацией 0.02 ммоль/л для фильтрации через образец бентонита готовился из реагента марки ч.д.а. и дистиллированной воды. Содержания селена в водных растворах определялись на оптическом эмиссионном спектрометре EXPEC 6500 (Focused Photonics Inc., КНР) с индуктивно-связанной плазмой с синхронизованным двойным обзором плазмы.

Для изучения конвективного переноса селена в поровом растворе бентонита использовался метод стационарной фильтрации из источника с постоянной концентрацией. Фильтрация реализовывалась в колонке, заполненной уплотненным образцом бентонита, при давлении жидкости Р_ж=500 кПа на входе и открытой в атмосферу на выходе. Давление жидкости обеспечивалось сжатым азотом из баллона с редуктором и передавалось непосредственно (без мембраны) на зеркало жидкости в ресивере (Рис. 1). Стенками фильтрационной колонки служила прозрачная полипропиленовая трубка высокого давления, имеющая внутренний диаметр 4 мм. Образец в колонке с массой скелета 114 мг уплотнялся вручную до длины около 9 мм.

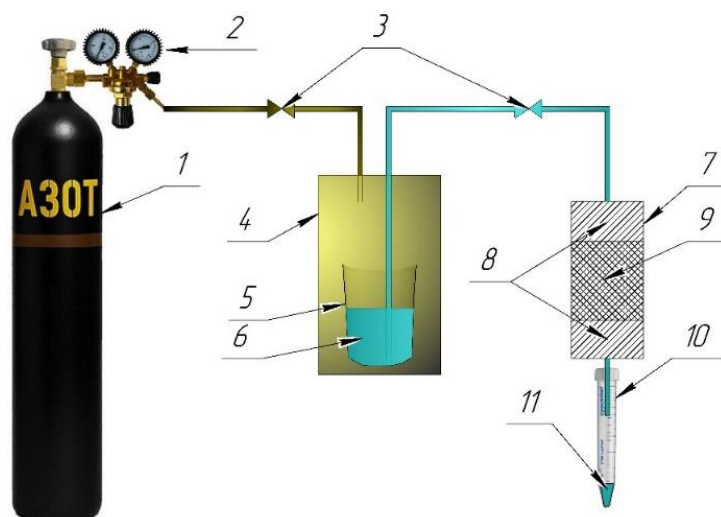


Рис. 1. Схема установки для колонного эксперимента: 1 – баллон с газом, 2 – редуктор с манометрами, 3 – краны, 4 – ресивер, 5 – стакан, 6 – раствор с трассером, 7 – колонка, 8 – фильтры, 9 – образец, 10 – пробирка, 11 – фильтрат.

Перед экспериментом проводилось водонасыщение образца методом принудительной фильтрации дистиллированной воды под давлением 500 кПа на автоматизированном испытательном комплексе (АИК) АСИС (НПП «Геотек», г. Пенза), предназначенном для проведения фильтрационно-деформационных испытаний рыхлых грунтов. Насыщение проводилось в стационарном режиме с определением объемной скорости фильтрации воды через колонку v по объему фильтрата $V_{ж}$, времени фильтрации t и площади сечения колонки S :

$$v = V_{ж} / (S \cdot t), \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) \text{ или м/с.} \quad (1)$$

После водонасыщения колонка переключалась от АИК АСИС к ресиверу с раствором Na₂SeO₃ для изучения конвекции селена. Эксперимент по конвекции продолжался с периодическим измерением объема и анализом фильтрата на каждом шаге до тех пор, пока концентрация селена в фильтрате (C_i) не достигла концентрации в фильтрующемся растворе (C_0). Зависимость $C_i/C_0 = f(t)$ – кривая выхода, является основой для расчета характеристик конвективного переноса.

По разнице концентраций в фильтрующемся растворе (C_0) и фильтрате на каждом шаге эксперимента (C_i) рассчитывалась максимальная масса селена, который мог сорбироваться на материале колонки в условиях эксперимента:

$$m_{\max} = \sum_{i=1}^n [(C_0 - C_i) \cdot V_i] \cdot C_0 / C_n, \quad (2)$$

где n – число шагов эксперимента, V_i – объем фильтрата на i -ом шаге эксперимента. По значению $m_{\max}$ определялись сорбционные характеристики: максимальная концентрация селена на образце бентонита (сорбционная емкость для концентрации C_0), мг/г –

$$C_T = m_{\max} / M, \quad (3)$$

где M – масса скелета образца в колонке; коэффициент распределения, мл/г –

$$K_d = C_T / C_0; \quad (4)$$

коэффициент сорбционной емкости, безразмерный (б/р) –

$$\alpha = K_d \cdot \rho_T + \varepsilon, \quad (5)$$

где ε – пористость образца в долях единицы (д.е.), которая рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \rho_T / 2.7, \quad (6)$$

исходя из значения средней плотности частиц образца бентонита 2.7 г./см³;

фактор задержки, б/р –

$$R = \alpha / \varepsilon. \quad (7)$$

Одномерное уравнение адвективно-диффузионного (конвективного) переноса элемента (компонента) в поровом растворе образца с сорбционной задержкой, описывающее кривую выхода при стационарной фильтрации из источника с постоянной концентрацией, записывается, как

$$C_t / C_0 = \frac{1}{2} \cdot (1 - \operatorname{erf} [(L - r/R \cdot t) / 2\sqrt{D_L/R \cdot t}]), \quad (8)$$

где L – длина колонки (образца), м; r – скорость фильтрационного потока, м/с; D_L – коэффициент продольной гидродинамической дисперсии, см²/с. Коэффициент продольной дисперсии может быть выражен через дисперсию (δ_L , м) и коэффициент поровой диффузии (D_p , см²/с) или эффективный коэффициент диффузии (D_e , см²/с):

$$D_L = \delta_L \cdot r + D_p \text{ или } D_L = (\delta_L \cdot v + D_e) / \varepsilon. \quad (9)$$

Характеристики диффузии и фильтрации связаны следующими соотношениями:

$$D_p = D_e / \varepsilon \text{ и } r = v / \varepsilon. \quad (10)$$

Используя соотношения (7), (9) и (10), уравнение (8) можно представить в развернутом виде:

$$C_t / C_0 = \frac{1}{2} \cdot (1 - \operatorname{erf} [(L - v/\alpha \cdot t) / 2\sqrt{(\delta_L \cdot v + D_e)/\alpha \cdot t}]). \quad (11)$$

Уравнение (11) включают характеристики всех процессов, участвующих в конвективном переносе компонента раствора: адвекции (v), дисперсии (δ_L), диффузии (D_e), сорбции (α). Как показано выше, характеристики сорбции, в том числе α , определяются независимо по уравнениям (2) – (7). Значение v рассчитывалось по уравнению (11) из экспериментальной кривой выхода. Характеристики дисперсии (δ_L) и диффузии (D_e), описывающие процесс рассеяния компонента раствора при конвекции, в уравнении (11) суммируются. Определить их значения независимо друг от друга невозможно. Поэтому по уравнению (11) вместе с объемной скоростью фильтрации (v) рассчитывался коэффициент продольной дисперсии (D_L), а далее, с привлечением независимых данных по значениям D_e , по уравнению (9) определялось значение дисперсии (δ_L).

Для расчета значений δ_L и D_L было необходимо знать пористость образца (ε), а для этого, чтобы воспользоваться формулой (6), нужно определить плотность скелета (ρ_T). Максимальную погрешность при расчете ρ_T образца традиционным методом:

$$\rho_T = M / (L \cdot S), \quad (12)$$

дает оценка длины образца, так как масса скелета определяется весовым методом с погрешностью не хуже ± 1 мг, а площадь сечения равна просвету трубки высокого давления. Поэтому определение плотности скелета, а по ней – объема и длины образца, было основано на зависимости $K_\phi = f(\rho_T)$, исходные данные для которой были получены на АИК АСИС по ГОСТ 25584-2023.

Это оборудование позволяет с высокой точностью измерять объем жидкости ($V_{ж}$), профильтрованной через образец стандартного размера ($L = 20.5$ мм, $S = 40$ см²), помещенный в кольцо одометра, и осевую деформацию образца (ΔL) при контролируемых значениях давления нагрузки на образец и перепада давления жидкости в образце ($\Delta P_{ж}$). По объему $V_{ж}$ жидкости, профильтрованной за время t через образец в стационарном режиме, рассчитывались объемная скорость фильтрации (1) и коэффициент фильтрации (м/с):

$$K_\phi = (v \cdot L \cdot \rho_{ж}) / \Delta P_{ж}, \quad (13)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости (1 г/см³). По измеренной линейной деформации (ΔL) образца определялись его длина и объем, которые через массу скелета пересчитывается в плотность скелета образца. Зависимость коэффициента фильтрации материала от плотности скелета описывалась экспоненциальной функцией.

Фильтрационные испытания Биклянского бентонита на АИК АСИС проводились при давлении жидкости $\Delta P_{ж} = 500$ кПа и нагрузках на скелет образца в диапазоне от 0.5 до 2.25 МПа, которые обеспечили изменение плотности скелета материала от 1.25 до 1.47 г/см³. Зависимость коэффициента фильтрации от плотности скелета, показанная на рис. 2, описана уравнением

$$K_\phi \cdot 10^{11} = 1.04 \cdot 10^5 e^{-8.76 \rho_T}, \text{ м/с} \quad (14)$$

с доверительной вероятностью $R^2 = 0.90$.

Результаты экспериментов по конвективному переносу селена показаны на диаграмме кривой выхода (рис. 3), а рассчитанные по ним характеристики представлены в табл. 1. По изменению концентрации селена в фильтратах по формулам (2) – (4) были рассчитаны значения $C_T = 0.16$ мг/г и $K_d = 94$ мл/г. По предварительно оцененному значению ρ_T с помощью формулы (6) была рассчитана пористость ε , а также величины α по формуле (5) и R по формуле (7). После этого методом наименьших квадратов из экспериментальных данных по уравнению (11) были рассчитаны значения $v = 1.75 \cdot 10^{-7}$ м/с и $D_L = 4.3 \cdot 10^{-6}$ см²/с и построенная расчетная кривая выхода. Стандартное отклонение экспериментальных точек от кривой составляет 0.022. По величине v с помощью уравнений (13) – (14) были рассчитаны значения $K_\phi = 2.6 \cdot 10^{-11}$ м/с и $L = 7.49$ мм. По длине образца в колонке были уточнены значения $\rho_T = 1.21$ г/см³, $\varepsilon = 0.55$, $\alpha = 115$ и $R = 208$, а также по формуле (10) рассчитана величина $\gamma = 3.2 \cdot 10^{-7}$ м/с.

Для образца бентонита в проведенном колоночном эксперименте значение эффективного коэффициента диффузии селена оценено по литературным данным и равно $1 \cdot 10^{-7}$ см²/с (Табл. 1). В условиях эксперимента при перепаде давления жидкости в образце $\Delta P_{ж} = 500$ кПа вклады продольной дисперсии ($\delta_L \cdot v$) и диффузии (D_e) в рассеяние различаются на порядок, и при расчете дисперсии по уравнению (9) учет D_e значения δ_L , приведенного в табл. 1, практически не изменяет.

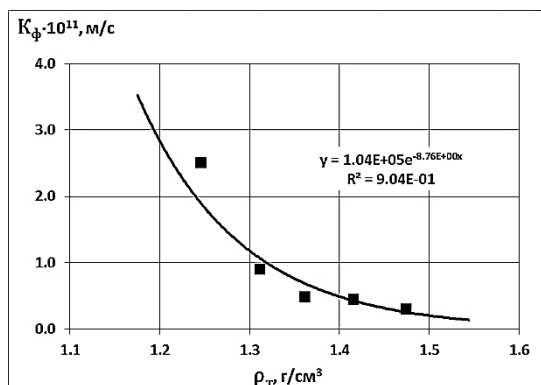


Рис. 2. Зависимость $K_f = f(\rho_T)$ для Биклянского бентонита по результатам испытаний на АИК АСИС.

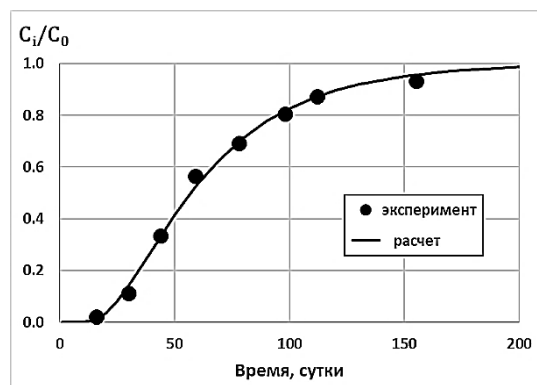


Рис. 3. Кривая выхода селена в процессе колоночного эксперимента.

Таблица 1. Характеристики конвективного переноса Se(IV) в поровом растворе бентонита ($\rho_T = 1.21 \text{ г./см}^3$, $\varepsilon = 0.55$) при стационарной фильтрации 0.02 ммоль/л раствора Na_2SeO_3 и $\Delta P_{\text{ж}} = 500 \text{ кПа}$.

C_T , мг/г	K_d , мл/г	α , б/р	R , б/р	v , м/с	g , м/с	K_f , м/с	D_L , $\text{см}^2/\text{с}$	δ_L , м	D_e , $\text{см}^2/\text{с}$
0.16	94	115	208	$1.75 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7*}$

* оценка по литературным данным

Таким образом, полученных экспериментальных результатов по конвекции селена, прежде всего по сорбции и дисперсии, в совокупности с фильтрационными характеристиками, присущими породе (материалу) в условиях конкретного объекта, а также с привлечением независимых данных по диффузии достаточно для расчета миграции селена в поровом растворе пород (материалов), близких по минеральному составу и структуре к Биклянскому бентониту.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

EXPERIMENTAL STUDY OF Se(IV) CONVECTION IN BENTONITE

K.V. Martynov, I.N. Volkov, E.V. Zakharova

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences
31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia
mark0s@mail.ru*

Abstract. A column experiment on convective transfer of selenium in a bentonite pore solution with a dry density of 1.21 g/cm^3 was carried out using the steady-state filtration method of 0.02 mmol/L Na_2SeO_3 aqueous solution at a liquid pressure drop in the sample of 500 kPa , and an output curve was constructed. Based on the experiment results, the following were calculated: sorption capacity of 0.16 mg/g and distribution coefficient of $94 \text{ cm}^3/\text{g}$ for selenium on bentonite, filtration coefficient of $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$ and flow velocity of $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ for a porosity of 0.55 , hydrodynamic dispersion coefficient of $4.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and longitudinal dispersion of $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ for an effective diffusion coefficient of selenium of $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and other characteristics of convective transfer. The obtained results can be used to calculate the migration of selenium in clay barrier materials and loose rocks containing disposal and conservation sites for radioactive waste.

Key words: radioactive waste, disposal and conservation sites, safety barrier, bentonite, groundwater, pore solution, radionuclide migration, convection, advection, dispersion, diffusion, sorption, selenium

УДК 550.41 550.424

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГИДРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МАЛЫХ РЕК
ВОДОСБОРНОГО БАСЕЙНА Р. МОСКВА****Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, г. Москва, Россия
salavatova-jamilya2012@yandex.ru*

Аннотация. Проводилась оценка содержания ртути в компонентах природной среды малых рек г. Москвы: вода, взвесь, донные отложения, прилегающие почвы, снеговой покров, воздух и растительность. Предложенный методический комплекс использовался для дифференцированного определения форм нахождения ртути в жидкой фазе, а именно растворенной атомарной, растворенной ионной, ассоциированной с органическими комплексами и сорбированной на взвешенном веществе. Установлено доминирование взвешенной формы миграции элемента в гидросфере при ограниченном присутствии растворенных фракций, фиксируемых в периоды половодья на уровнях, близких к пределу обнаружения.

Ключевые слова: *ртуть, формы нахождения ртути, ртуть в малых реках, ртуть в растительности, ртуть в донных отложениях, ртуть в почвах, ртуть в снеговом покрове, ртуть в воздухе*

Ртуть является одним из самых токсичных загрязнителей, способных вызывать серьезные проблемы со здоровьем ввиду своих характерных свойств, переноситься на большие расстояния в атмосфере, долго сохраняться в окружающей среде и накапливаться по пищевой цепи.

Ртуть может существовать в водной среде в растворенной, коллоидной и сорбированной на взвешенных частицах формах, что усложняет ее идентификацию и количественную оценку в гидрохимических системах. Выявление сосуществующих форм соединений ртути в поверхностных водах является весьма сложной в аналитическом плане задачей, решение которой позволит оценить ее миграционную способность.

Для определения концентраций ртути использовался анализатор РА-915М («Люмэкс», Россия), представляющий собой атомно-абсорбционный спектрометр с беспламенным типом атомизации. Для реализации метода «холодного пара» используется приставка РП-92.

Перевод соединений ртути в атомарную форму является главным этапом ртутного анализа. Имея возможность разными способами осуществить этот перевод, можно дифференцировать формы ртути в исследуемой пробе.

Анализ пробы без дополнительных реактивов позволяет оценить содержание растворенной атомарной формы ртути. Проводилось барботирование относительно большого объема воды (120 мл), что позволило снизить предел обнаружения до 0,3 нг/л.

Использование восстановителя обеспечивает перевод растворенной ионной и связанной в слабые комплексы форм ртути в атомарную. В работе осуществлялся анализ профильтрованной через ацетат-целлюлозную мембрану воды с восстановителем хлоридом олова. Полученная при этом концентрация будет включать в себя и концентрацию растворенной атомарной формы, поэтому последнюю необходимо вычитать для получения искомого значения. Предел обнаружения в этом случае составляет 2 нг/л.

Анализ предварительно окисленной пробы позволяет оценить содержание общей растворенной формы ртути. В работе применялся бромид-броматный способ

минерализации. Анализ окисленной пробы аналогичен анализу предыдущей формы. По разнице концентраций общей и ионной форм ртути оценивалось содержание органической формы ртути. В данном случае предел обнаружения также составляет 2 нг/л.

Концентрация сорбированной на взвешенных частицах формы определялась после экстракции ртути царской водкой из высушенного бумажного фильтра, через который перед высушиванием была профильтрована вода объемом ≈ 5 л.

Результат дифференциации описанных выше форм ртути приводится для воды р. Котловка, отобранной в 2021 году. На рисунке 1 представлена диаграмма с процентным соотношением различных форм ртути в воде, а в таблице 1 приведены их концентрации. Из полученных данных видно, что содержание взвешенных форм в данной пробе преобладает, однако оказалось немногим больше, чем содержание органических.

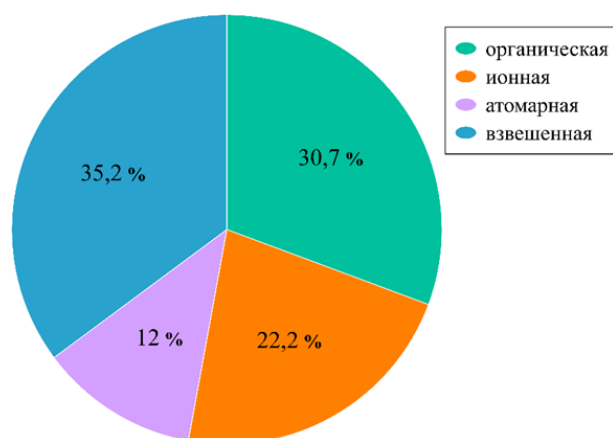


Рис. 1. Соотношение форм ртути в воде р. Котловка.

Таблица 1.

Концентрации ртути и их процентные соотношения по формам в воде р. Котловка.

Форма нахождения ртути	Концентрация ртути, нг/л	Содержание, %
взвешенная	$4,7 \pm 0,1$	35
органическая	$4,1 \pm 0,3$	31
ионная	$3,0 \pm 0,4$	22
атомарная	$1,6 \pm 0,1$	12

Используя рабочую методику дифференциации ртути в природных водах, авторы сосредоточили внимание на гидрографических системах Москвы и Московской области. Объектами исследования стали малые реки г. Москвы (Рис. 2): Пахра, Яуза, Сетунь, Котловка, непосредственно впадающие в р. Москву, а также Раменка, Чермянка и Коньковский ручей, являющиеся притоками Сетуни, Яузы и Чертановки соответственно.

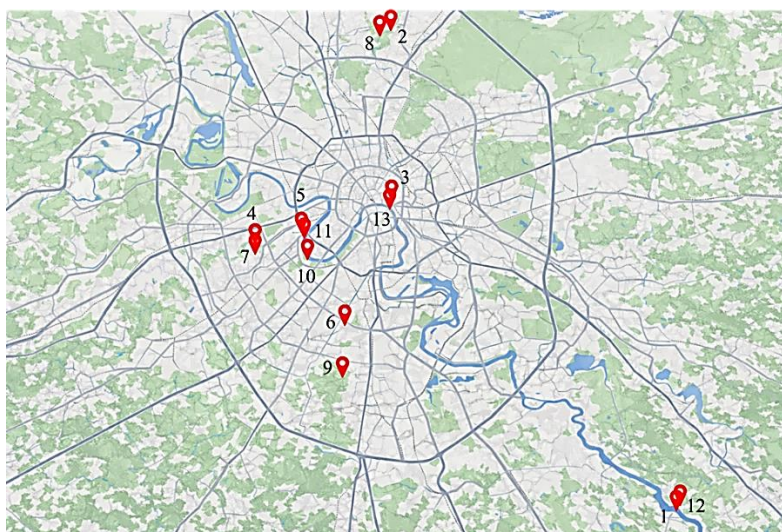


Рис. 2. Точки отбора проб в Москве и Московской области

Прим.: описание точек см. в табл. 2

В районах отбора проб (Табл. 2) хотя бы раз проведена комплексная эколого-геохимическая оценка содержания ртути в сопряженных компонентах окружающей среды, включая водную фазу, взвешенное вещество, донные осадки, прилегающий почвенный покров, снег, приземную атмосферу и растительность.

Таблица 2. Места отбора проб в Москве и Московской области (описание и координаты).

Река	№ точки отбора	Координаты отбора	Описание
Пахра	1	55,536121; 37,991454	В 100 м выше устья
Яуза	2	55,865442; 37,641882	Рядом со 2-м Медведковским мостом
	3	55,749641; 37,650339	В 600 м выше устья
Сетунь	4	55,721219; 37,499796	В 200 м ниже впадения <i>Раменки</i>
	5	55,728799; 37,542586	В 150 м выше устья
Котловка	6	55,665422; 37,591989	В 350 м выше Нахимовского пр-та
Раменка	7	55,715021; 37,501561	В 500 м выше устья
Чермянка	8	55,861615; 37,634721	В 20 м выше устья
Коньковский ручей	9	55,6341746; 37,5548977	В 300 м выше устья
Москва	10	55,713986; 37,542683	В 350 м выше пристани «Воробьевы горы»
	11	55,713986; 37,542683	В 130 м ниже впадения <i>Сетуни</i> , на пристани «Сетунь»
	12	55,538318; 37,992578	В 60 м ниже впадения <i>Пахры</i>
	13	55,746358; 37,640716	В 50 м ниже впадения <i>Яузы</i>

На ряде станций осуществлен систематический эколого-геохимический контроль содержания ртути в сопряженных компонентах депонирующих сред: р. Сетунь (Табл. 2, № 4) и р. Раменка (Табл. 2, № 7). За период с 2023 по 2025 гг. было совершено 10 пробоотборов в каждой точке с периодичностью в среднем 3 месяца.

Анализ ртути в почвах, донных отложениях, растительности и фильтрах со взвешенным веществом осуществлялся после ее экстракции концентрированной царской водкой (Bloom et al., 2003; Леонова, Андрулайтис, 2006).

Динамика концентраций ртути во взвешенном веществе, почвенном покрове и донных отложениях рек Сетунь и Раменка представлена на рисунке 3 в хронологическом порядке опробования.

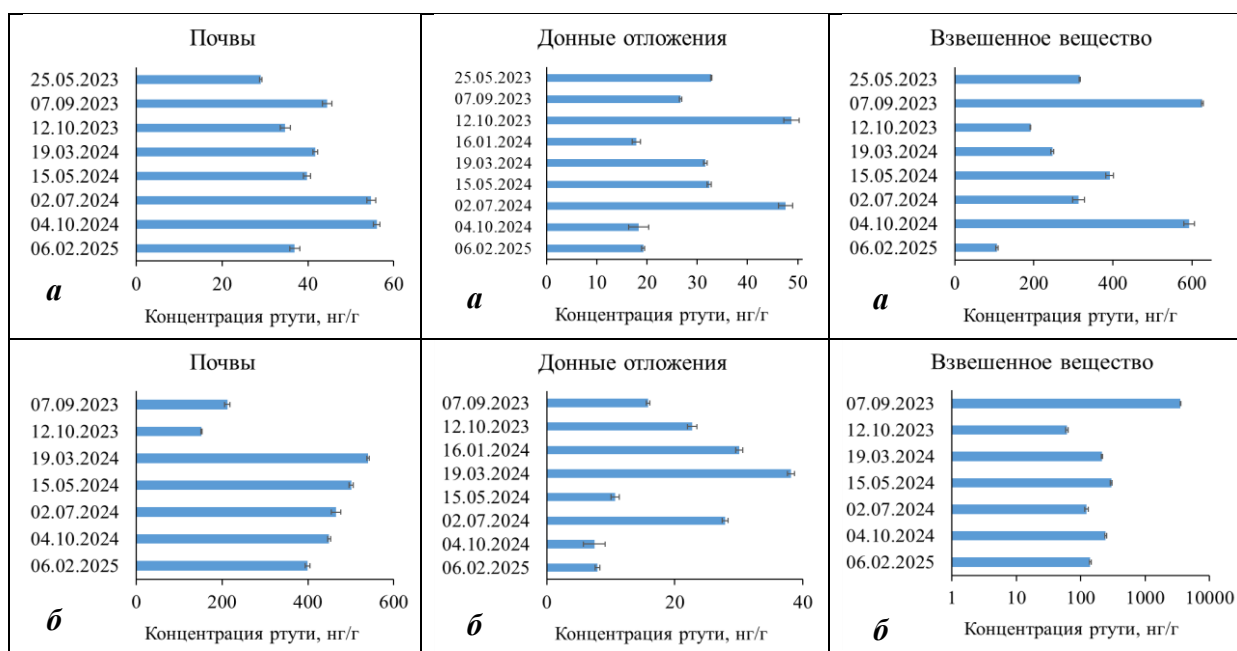


Рис. 3. Концентрации ртути в почвах, донных отложениях и взвешенном веществе.

а – река Сетунь, **б** – река Раменка

Анализ полученных данных выявил выраженную пространственную неоднородность: уровни содержания ртути в почвах бассейна р. Раменка (более 500 нг/г) на порядок выше значений, характерных для р. Сетунь. Тем не менее, установленный диапазон концентраций не превышает ПДК, составляющих 2100 нг/г (ГН 2.1.7.2041-06..., 2006). В донных отложениях исследуемых водотоков уровни аккумуляции элемента в сопряженных по времени пробах сопоставимы, с незначительным трендом к увеличению в осадках р. Сетунь. При этом во взвешенной фазе р. Раменка зафиксирован значительный рост удельной концентрации элемента до 3500 нг/г, тогда как для р. Сетунь данный показатель ограничен 660 нг/г. Примечательно, что в пересчете на объем водной массы концентрации взвешенной ртути практически идентичны и составляют 23 нг/л и 24 нг/л соответственно.

Для исследуемой растительности характерно закономерное увеличение содержания ртути в течение вегетационного периода (май – октябрь 2024 г.) (Рис. 4). Исключение составляет одуванчик лекарственный в прибрежной зоне р. Раменка, для которого в октябре зафиксировано снижение показателей. Максимальной биоаккумулирующей способностью среди изученных видов обладает сныть обыкновенная, произрастающая в водосборном бассейне р. Раменки. Уровень накопления ртути для данного таксона достигает 60 нг/г.

Сезонная динамика распределения ртути по формам в исследуемых водных объектах представлена в таблице 3. Результаты анализа показывают, что для р. Сетунь характерно отсутствие растворенных форм ртути в количествах, превышающих предел аналитического обнаружения; исключение составили лишь две пробы, отобранные в фазу весеннего половодья (2023 и 2024 гг.). Для р. Раменка характерна более высокая частота обнаружения растворенной ртути, хотя абсолютные величины в большинстве случаев граничили с пределом чувствительности метода.

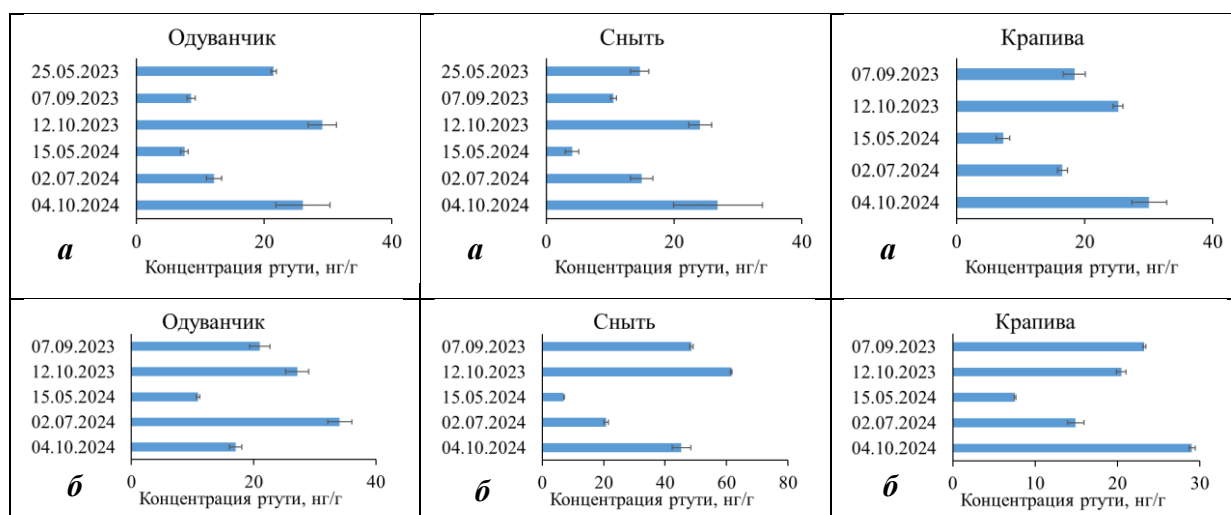


Рис. 4. Концентрации ртути в растительности. *a* – река Сетунь, *б* – река Раменка.

Таблица 3. Концентрации ртути по формам в воде рек Сетунь и Раменка.

Сезон	Концентрации (их диапазоны) форм ртути в воде, нг/л					
	Растворенная ионная		Растворенная общая		Взвешенная	
	р. Сетунь	р. Раменка	р. Сетунь	р. Раменка	р. Сетунь	р. Раменка
Зима	н.п.о.	2,0	н.п.о.	30	12,3	23,5
Весна	2,4–3,5	2,2	5,4–6,9	2,2	4,4–13,2	10,5–20,8
Лето	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	23,8	19,4
Осень	н.п.о.	2,2–2,5	н.п.о.	2,2–2,5	7,9–23,1	2,5–22,4

Примечание: н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках госбюджетного задания МГУ № 121071200143-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
2. Леонова Г.А., Андрулайтис Л.Д. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища // Экология промышленного производства, 2006. №. 1. С. 12-17.
3. Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils //Analytica Chimica Acta, 2003. V. 479(2). P. 233-248.

MERCURY DISTRIBUTION IN HYDROCHEMICAL SYSTEMS OF MINOR RIVERS IN THE DRAINAGE BASIN OF THE MOSKVA RIVER

Salavatova D.S., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia
salavatova-jamilya2012@yandex.ru*

Abstract. The mercury content in the components of the natural environment of minor rivers in Moscow was assessed: water, suspension, bottom sediments, adjacent soils, snow cover, air and vegetation. The proposed methodological complex was used for the differentiated determination of mercury species in the liquid phase, namely dissolved atomic, dissolved ionic, associated with organic complexes and adsorbed on suspended matter. The dominance of the suspended form of element migration in the hydrosphere has been established with a limited presence of dissolved species detected during high water periods at levels close to the detection limit.

Key words: mercury, mercury species, mercury in minor rivers, mercury in vegetation, mercury in bottom sediments, mercury in soils, mercury in snow cover, mercury in the air

УДК 550.4.08

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ ФТОРА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ПОЧВ И ГОРНЫХ ПОРОД**Денисова А.С.¹, Петренко Д.Б.¹, Тумурова Л.В.¹**¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт Российской академии наук²Химический факультет Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова
CheprasovaAS@yandex.ru

Аннотация. Определение фтора в почвах и горных породах необходимо для расшифровки эволюции магматических и гидротермальных комплексов, а также биогеохимических процессов. Определение фтора является сложной аналитической задачей, поскольку для него характерна способность к образованию летучих соединений, прочных полифторидных комплексов и труднорастворимых осадков с сопутствующими элементами, а также сложность возбуждения атома фтора, что осложняет использование спектральных и физических методов анализа. Авторами настоящей работы сконструирована установка для извлечения фторид-иона из горных пород методом пирогидролиза, подобраны условия пробоподготовки обеспечивающие полноту извлечения фтора из образцов с различным матричным составом в целях его дальнейшего определения методами ионометрии и капиллярного электрофореза. Получен комплекс новых аналитических данных по содержанию фтора в десяти отечественных и международных стандартных образцах почв и горных пород, охватывающих диапазон концентраций фтора 250-3000 мг/кг.

Ключевые слова: фтор, горные породы, почва, пирогидролиз, стандартный образец, ионометрия

Определение фтора в горных породах дает широкое представление об эволюции магматических систем и связанных с ними рудных месторождений, транспорте металлов, дегазации покоящихся вулканов и взаимодействии вулканических газов с атмосферой Земли, а его определение в почвах позволяет изучать различные биогеохимические процессы. При понимании эволюции вулканических систем важна количественная оценка и моделирование концентрации галогенов на всех стадиях магматического петрогенеза от плавления мантии до извержения вулканов (Aiuppa et al., 2009; Bettinelli et al., 2002; Michael et al., 2012).

Определение фтора является сложной аналитической задачей, поскольку для него характерна способность к образованию летучих соединений, прочных полифторидных комплексов и труднорастворимых осадков с сопутствующими элементами, а также сложность возбуждения атома фтора, что осложняет использование спектральных и физических методов анализа.

Ряд авторов в своих работах (Aiuppa et al., 2009; Brendan et al., 2021; Toyama et al., 2021; Pyle, Mather, 2009; Palmblad et al., 2023; Bettinelli et al., 2002; Michael et al., 2012; Liang et al., 2021) определяют фтор в растворах методами ионометрии и ИСП-МС. Еще одним способом определения фтора в горных породах является капиллярный электрофорез. Этот способ определения аналитов позволяет количественно обнаружить фториды в диапазоне 0,1-25 мг/л. Для перевода фтора в раствор и его отделения от мешающих элементов часто используют метод пирогидролиза, основанный на разложении образца смешенного с

оксидом ванадия (V) в потоке перегретого водяного пара, содержащего кислород или воздух при температуре 1000 °С (НСАМ 193-х, 1982). Методика НСАМ 193-х была разработана в начале 1980-х гг, и ее метрологические характеристики определены для оборудования (ионселективных электродов, ионометрических приборов), применявшегося в указанный период. В настоящее время ионометрическое оборудование обладает гораздо более высокими точностными возможностями, что требует уточнения метрологических характеристик и условий выполнения анализа.

Целью исследования явилось получение новых данных о содержании фтора в стандартных образцах почв и горных пород методом пирогибролиза.

Перевод образца в раствор производили с помощью сконструированной установки для пирогибролиза (Рис. 1).

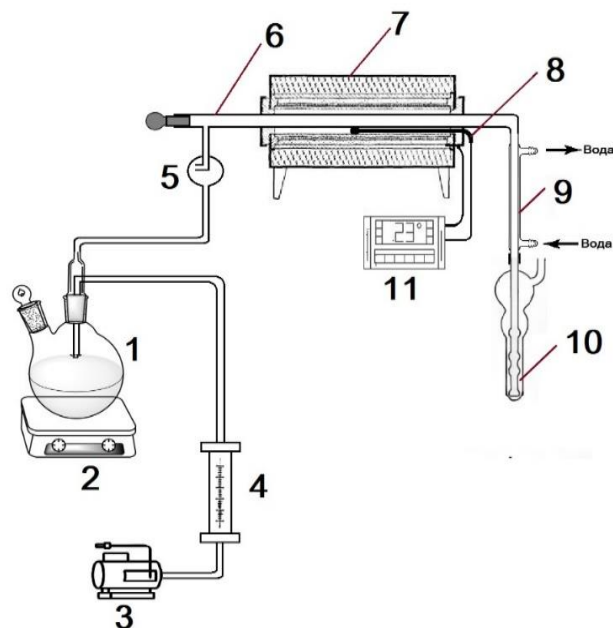


Рис. 1. Пирогибролитическая установка: 1 – колба-парообразователь, 2 – колбонагреватель, 3 – компрессор, 4 – ротаметр, 5 – ловушка Кьельдаля, 6 – кварцевая трубка, 7 – трубчатая печь, 8 – термopа, 9 – холодильник Либиха, 10 – поглотитель Рихтера, 11 – терморегулятор.

От приведенной в прототипе (НСАМ 193-х, 1982) установка отличается отсутствием баллона с кислородом или с сжатым воздухом – подача воздуха обеспечивается с помощью аквариумного компрессора, воздух подается путем его пропускания через кипящую воду, что обеспечивает его равномерное поступление и насыщение водяным паром, в качестве приемника использован поглотитель Рихтера, а не лабораторный химический стакан, что улучшает эффективность поглощения, температура печи составляет 950 °С, а не 1000 °С, что позволило снизить износ элементов установки, изменена конструкция загрузочного устройства, что обеспечивает удобство в работе. При выполнении пирогибролиза в приемнике собирается 20-25 мл гидролизата, а не 30-40, как по методике НСАМ 193-х, что увеличивает экспрессность определения.

Для ионометрического определения фторид-иона использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода «ЭВЛ-1М3».

Экспериментально показано, что использование двухкратного количества оксида ванадия (V) по отношению к пробе, как это предлагается в методике НСАМ 193-х является избыточным. Для полного разложения пробы достаточно массового отношения оксида ванадия (V) к образцу 1:1. Оптимальными условиями выполнения пирогибролиза

являются: продолжительность пиролизного гидролиза – 15 минут, скорость потока воздуха – 18-20 л/час, температура воды в парообразователе – 100 °С, температура в трубчатой печи – 950 °С, материал лодочки – неглазурованный фарфор, поглотительный раствор – 0,1 М раствора NaOH, масса навески пробы – 150-170 мг.

С помощью разработанного оборудования и методики определено содержание фтора в 11 стандартных образцах почв (СП-1 – чернозём курский ГСО 5359, СП-2 – дерново-подзолистая московская, СП-3 – прикаспийская светло-каштановая ГСО 5358, GSS-2, GSS-6) и горных пород (СГД-1а – габбро 521-84П, МК-2 – гранодиорит ГСО 2126-81, СТ-1А – трапп ГСО 519-84П, SY-2 – сиенит, SARM-3 – луюврит, GA – гранит) охватывающих диапазон концентраций фтора 250-5000 мг/кг. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения содержания фтора в стандартных образцах почв и горных пород (n = 8, p = 0,95).

Стандартный образец	Аттестовано F, г/т	Получено F, г/т	Погрешность, отн. %
СП-1	280±40	321±30	14,8
СП-2	210	250±22	19,0
СП-3	360	320±30	11,1
GSS-2	2240±112	1955±180	12,7
GSS-6	906±45	862±85	4,9
СГД-1а	1200±100	1260±110	5,0
МК-2	900±160	870±85	3,3
СТ-1А	250±50	287±25	14,6
SY-2	5030	4720±400	6,2
SARM-3	4400	4300±390	2,3
GA	500	460±45	8,0

Таблица 2. Фактические, допустимые расхождения и запас точности методики.

Диапазон концентраций фтора, г/т	Допустимые расхождения (ОСТ 41-08-272-04) ($D_{\text{доп.}}$), отн. %	Фактические расхождения, ($D_{\text{факт.}}$), отн. %	Запас точности $Z = D_{\text{доп.}} / D_{\text{факт.}}$
100-190	29	20	1,5
200-490	27	15	1,8
500-990	25	5	5,0
1000–1900	22	5	4,4
2000-4900	20	5	4,0

Таким образом показано, что усовершенствованный метод пиролизной подготовки пробы позволяет получать результаты, отвечающие требованиям ОСТ 41-08-272-04 и превосходит методику НСАМ 193-х по точности. С применением усовершенствованной методики получены новые данные по концентрациям фтора в 11 стандартных образцах магматических пород и почв.

Исследование выполнено при финансовой поддержке госзадания лаборатории химико-аналитических исследований Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. НСАМ 193-х. Ионметрическое определение фтора и хлора в минеральном сырье с пирогидролитическим разложением пробы. Москва, Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС). 1982, 19 с.
2. Aiuppa A., Baker D.R., Webster J.D. Halogens in volcanic systems // *Chemical Geology*. 2009. V. 263. P. 1-18.
3. Bettinelli M., Spezia S., Minoia C., and Ronchi A. Determination of Chlorine, Fluorine, Bromine, and Iodine in Coals with ICP-MS and I.C. // *Atomic Spectroscopy*. 2002. V. 23 (4). P.105-110.
4. Brendan C. Hoare, Emma L. Tomlinson, Jaime D. Barnes, Sebastian Tappe, Michael A.W. Marks, Tatjana Epp, John Caulfield, Thomas Riegler. Tracking halogen recycling and volatile loss in kimberlite magmatism from Greenland: Evidence from combined F-Cl-Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ systematics // *Lithos*. 2021. V. 384-385. P. 358-371.
5. Liang P., Chen H., Zhao L., Wu Ch., Xie Y., Lai Ch.-K.. Deciphering fluid origins in the Paleozoic Laoshankou Fe-Cu-Au deposit, East Junggar: Constraints from noble gases and halogens // *Geoscience Frontiers*. 2021. V. 12.
6. Michael A.W. Marks, Thomas Wenzel, Martin J. Whitehouse et al. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach // *Chemical Geology*, 2012. - V. 291. - P. 241-255.
7. Palmblad M., Vleugels R., Bergquist J. Text mining and computational chemistry reveal trends in applications and applicability of capillary electrophoresis // *Trends in Analytical Chemistry*. 2023. V. 159. P. 1-4.
8. Pyle D.M., Mather T.A. Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review // *Chemical Geology*. 2009. V. 263. P. 110-121.
9. Toyama Ch., Sumino H., Okabe N., Ishikawa A., Yamamoto J., Kaneoka I., Muramatsu Y. Halogen heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle revealed by I/Br ratios in kimberlites and their mantle xenoliths from South Africa, Greenland, China, Siberia, Canada, and Brazil // *American Mineralogist*. 2021. V. 106. P. 1890–1899.

NEW DATA ON THE FLUORINE CONTENT IN REFERENCE MATERIALS OF SOILS AND ROCKS

Denisova A.S.¹, Petrenko D.B.¹, Tumurova L.V.^{1,2}

¹Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, ²Faculty of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University
CheprasovaAS@yandex.ru

Abstract. The determination of fluorine in soils and rocks is necessary to decipher the evolution of magmatic and hydrothermal complexes, as well as biogeochemical processes. The determination of fluorine is a complex analytical task, since it is characterized by the ability to form volatile compounds, strong polyfluoride complexes and insoluble precipitates with accompanying elements, as well as the complexity of fluorine atom excitation, which complicates the use of spectral and physical analysis methods. The authors of this work have designed a facility for extracting fluoride ion from rocks by pyrohydrolysis, and selected sample preparation conditions to ensure complete extraction of fluorine from samples with different matrix compositions for further determination by ionometry and capillary electrophoresis. A set of new analytical data on the fluorine content in ten domestic and international standard samples of soils and rocks covering the range of fluorine concentrations of 250-3000 mg/kg has been obtained.

Keywords: *fluorine, rocks, soil, pyrohydrolysis, reference material, ionometry*

УДК 552.11

**ПРИМЕНИМОСТЬ БОРАНА АММИАКА КАК ИСТОЧНИКА ВОДОРОДА
В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ЯЧЕЙКОЙ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ****Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Сафонов О.Г.***Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук
nadezda@iem.ac.ru*

Аннотация. Боран аммиака (BH_3NH_3) используется в экспериментальной петрологии как лабораторный источник водорода, бора и азота. В настоящей работе исследовано термическое разложение этого соединения до температуры 300 °С в ячейке с алмазными наковальнями с применением спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные результаты показали, что боран аммиака может быть эффективно использован для генерации водорода в рабочем объеме ячейки уже при температуре около 200 °С. Однако образование многочисленных пузырей существенно ухудшает визуальный контроль и качество спектров комбинационного рассеяния. Таким образом, применение данного соединения для создания восстановительной среды в ячейке с алмазными наковальнями сопряжено с ухудшением качества оптических снимков и анализа.

Ключевые слова: эксперимент, ячейка с алмазными наковальнями, боран аммиака, водород, восстановительные условия, оптическая спектроскопия

Создание восстановительных условий в ячейке с алмазными наковальнями (DAC) важно для изучения фазовых отношений в условиях, близких к мантийным, а также для синтеза новых материалов (Сокол и др., 2020; Boehler, 2005). Основные методы достижения таких условий включают загрузку восстановительных сред (Machida et al., 2010), внутреннюю генерацию водорода химическими реакциями (Wang and Chou, 2023), применение буферов кислородной фугитивности (McCubbin et al., 2014) и добавление углерод- или водородсодержащих компонентов (Peña-Alvarez et al., 2021).

Боран аммиака (BH_3NH_3) является перспективным водородсодержащим материалом, свойства которого активно исследуются в экспериментах с использованием ячеек с алмазными наковальнями. Благодаря выделению водорода при нагреве он представляет интерес как потенциальный реагент для формирования восстановительной среды непосредственно в ходе эксперимента. В связи с этим в настоящей работе исследовано термическое разложение борана аммиака с целью оценки возможности его применения в качестве источника водорода в аппаратах высокого давления с алмазными наковальнями.

Эксперименты проводились в ячейке с алмазными наковальнями типа поршень-цилиндр с внешним нагревом в лаборатории мантии Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. В качестве исходного материала для экспериментов использовался кристаллический боран аммиака, синтезированный по методике, описанной в работе Антонова с соавторами (Antonov et al., 2017), который закладывался в ячейку вместе с микрокристаллом рубина, исполняющим роль маркера давления. Во время экспериментов ячейка с охлаждающим блоком помещалась под оптический микроскоп, оснащенный цифровой камерой и подключенный к спектрометру комбинационного рассеяния света. Во время нагрева состояние образца отслеживалось визуально, а также проводился спектроскопический анализ. Спектры комбинационного рассеяния (КР) собирались в геометрии обратного рассеяния с использованием твердотельного лазера непрерывного действия с длиной волны 532 нм.

Микрофотографии рабочей камеры с образцом и маркером давления, а также спектры КР, снятые в центральной части образца во время эксперимента, приведены на рисунке 1. Выделение молекулярного водорода началось при 146 °С, при 195 °С образование глобулей H_2 наблюдалось по всему объему. Водород продолжал активно выделяться до температуры 300 °С и был обнаружен в продуктах опытов после закалки.

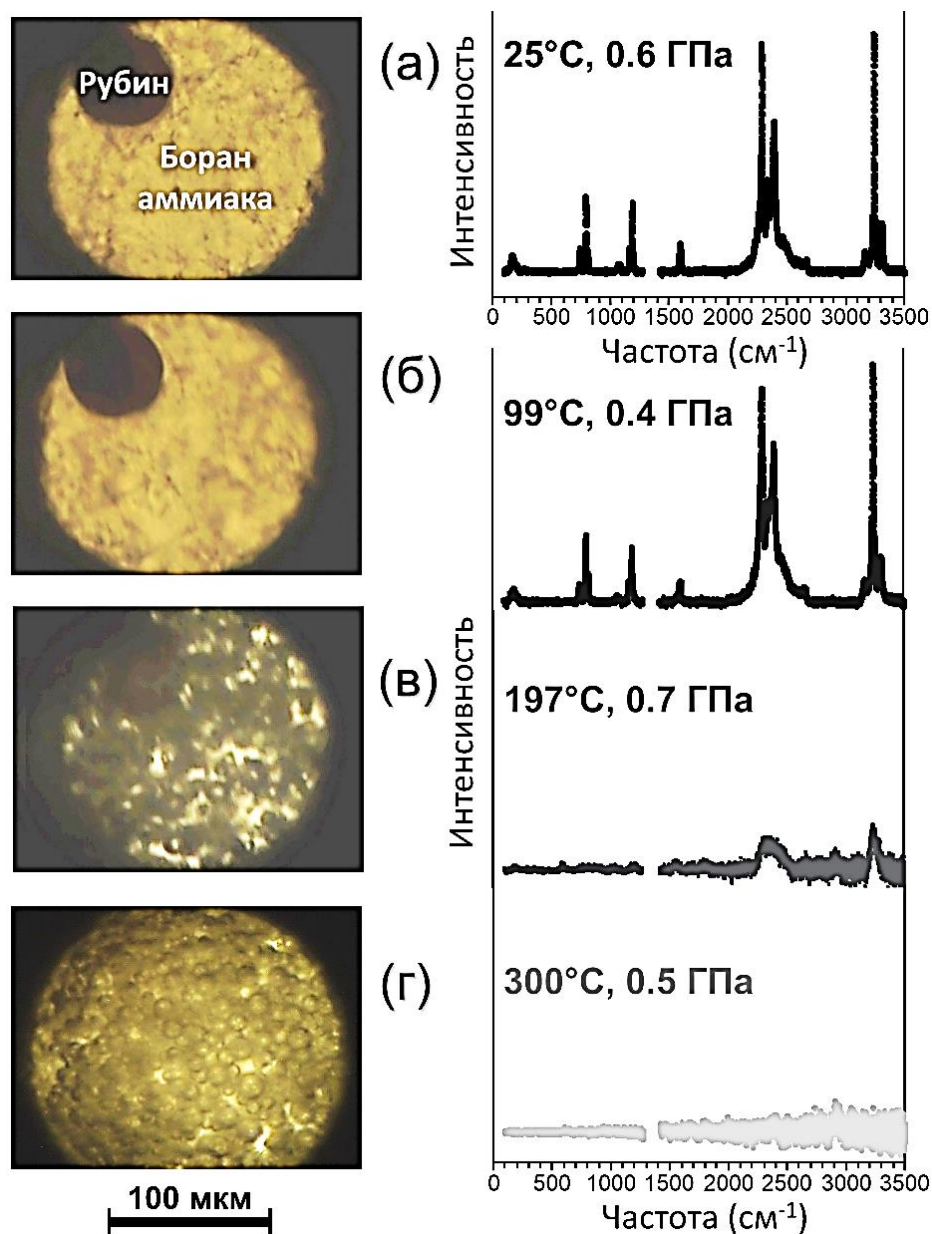


Рис. 1. Микрофотографии рабочей камеры с образцом и маркером давления, и спектры КР, снятые при соответствующих значениях температуры и давления (показаны с вычетом базовой линии).

При комнатной температуре и давлении 0.6 ГПа боран аммиака представляет собой кристаллическое соединение, в спектре КР которого выделяются характерные линии на частотах $\sim 788 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания B–N), $\sim 1186 \text{ см}^{-1}$ (деформационные B–H), $\sim 1595 \text{ см}^{-1}$ (деформационные N–H), в области 2280–2335 см^{-1} (валентные B–H) и 3240–3310 см^{-1} (валентные N–H) (Hess et al., 2008) (Рис. 1а). При температуре 195 °С началось интенсивное выделение водорода по всему объему образца. В спектре КР, записанном при температуре 197 °С, наблюдается значительное снижение интенсивности линий

молекулярных колебаний NH_3BH_3 (Рис. 1в). При температуре 300 °С линии КР в диапазонах 2280–2380 см^{-1} и 3240–3310 см^{-1} уже не регистрировались (Рис. 1г), что сопровождалось значительным снижением качества спектров и подавлением полезного сигнала фоновым излучением.

Сопоставление оптических изображений, полученных при различных температурах, показывает, что при выделении водорода происходит блокировка визуального доступа, и границы различных фаз (в данном случае образца и маркера давления – рубина) становятся плохо различимыми. При накоплении водорода в значительном объеме в камере образца микрокристалл рубина перестает быть виден на оптических изображениях (Рис. 1г).

Полученные результаты показали, что боран аммиака может быть эффективно использован для генерации водорода в рабочем объеме ячейки при температурах 195–300 °С. Однако образование многочисленных пузырей существенно ограничивает визуальный контроль и ухудшает качество спектров КР. Таким образом, применение данного соединения для создания восстановительной среды в аппаратах высокого давления с алмазными наковальнями сопряжено с ухудшением качества оптических изображений и возможностей аналитического исследования образцов.

Источники финансирования: тема НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0001).

Благодарности. Мы благодарим К.П. Мелетова за помощь в проведении экспериментов и КР-измерений. Мы признательны В.С. Ефимченко за предоставление образцов борана аммиака, использованных в данном исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Сокол И.А., Заикин П.А. and Соболев, Н.В., 2020. Состав флюида восстановленной мантии по экспериментальным данным и результатам изучения флюидных включений в алмазах. Геология и геофизика, 61(5-6), pp.810-825.
2. Antonov V.E., Bulychev B.M., Fedotov V.K., Kapustin D.I., Kulakov V.I. and Sholin I.A., 2017. NH_3BH_3 as an internal hydrogen source for high pressure experiments. international journal of hydrogen energy, 42(35), pp.22454-22459.
3. Boehler R., 2005. Diamond cells and new materials. Materials Today, 8(11), pp.34-42.
4. Hess Nancy J., Mark E. Bowden, Vencislav M. Parvanov, Chris Mundy, Shawn M. Kathmann, Gregory K. Schenter, Tom Autrey. "Spectroscopic studies of the phase transition in ammonia borane: Raman spectroscopy of single crystal NH_3BH_3 as a function of temperature from 88 to 330 K." The Journal of chemical physics 128, no. 3 (2008).
5. Machida S.I., Hirai H., Gotou H., Sakakibara T. and Yagi T., 2010. Development of loading system for liquid hydrogen into diamond-anvil cells under low temperature. Review of Scientific Instruments, 81(3).
6. McCubbin F.M., Sverjensky D.A., Steele A. and Mysen B.O., 2014. In-situ characterization of oxalic acid breakdown at elevated P and T: Implications for organic COH fluid sources in petrologic experiments. American Mineralogist, 99(11-12), pp.2258–2271.
7. Peña-Alvarez M., Brovarone A.V., Donnelly M.E., Wang M., Dalladay-Simpson P., Howie R. and Gregoryanz E., 2021. In-situ abiogenic methane synthesis from diamond and graphite under geologically relevant conditions. Nature Communications, 12(1), p. 6387.
8. Wang R. and Chou I.M., 2023. In-situ redox conditions in hydrothermal diamond-anvil cell experiments using various metal gaskets. Chemical Geology, 636, p. 121649.

APPLICABILITY OF AMMONIA BORANE AS A HYDROGEN SOURCE IN DIAMOND ANVIL CELL EXPERIMENTS

Chertkova N.V., Spivak A.V., Zakharchenko E.S., Safonov O.G.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
nadezda@iem.ac.ru*

Abstract. Ammonia borane (BH_3NH_3) is used in experimental petrology as a laboratory source of hydrogen, boron, and nitrogen. In the present study, the thermal decomposition of this compound was investigated up to 300 °C in a diamond anvil cell using Raman spectroscopy. The obtained results demonstrated that ammonia borane can be effectively used to generate hydrogen in the working volume of the cell at temperatures as low as approximately 200 °C. However, the formation of numerous bubbles significantly deteriorates visual monitoring and the quality of Raman spectra. Thus, the use of this compound to create a reducing environment in a diamond anvil cell is associated with a decline in the quality of optical imaging and spectroscopic analysis.

Keywords: *experiment, diamond anvil cell, ammonia borane, hydrogen, reducing conditions, optical spectroscopy*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аксенов С.М.	106	Дороничев В.Б.	224
Аносова М.О.	144	Дороничева Е.В.	224
Аранович Л.Я.	45	Дорофеева В.А.	149
Афиногенова Н.А.	219	Дрожжина Н.А.	39, 102
Ахмеджанова Г.М.	74, 82	Дроздова О.Ю.	234
Базилевский А.Т.	126	Дудченко В.А.	149
Баренбаум А.А.	131	Ермолаев Д.Н.	96
Бенделиани А.А.	10, 106	Ермолаева В.Н.	96
Бехелев Д.Б.	96	Жариков А.В.	238
Бобров А.В.	10, 106	Жаркова Е.В.	17
Булкатов Д.П.	136, 185	Захарова Е.В.	248
Бухтияров П.Г.	45	Захарченко Е.С.	106, 263
Бычков Д.А.	5, 253	Зиновьева Н. Г ¹	165
Вайтиева Ю.А.	106	Иванов М.А.	139, 159
Ван К.В.	34, 39	Иванова С.Р.	14
Варламов Д.А.	96	Казакова А.А.	28
Вирюс А.А.	61, 68	Камашева С.К.	153, 194
Волков И.Н.	248	Камышов А.Н.	200
Воронин М.В.	111	Карасева О.Н.	243
Гнучев Я.Ю.	5	Карташов А.А.	14
Голованова Л.В.	224	Ковальская Т.Н.	96
Головин М.Л.	230	Ковальский Г.А.	96
Голяпа Е.С.	117	Колмыкова Л.И.	230
Горбачев Н.С.	24	Коптев-Дворников Е.В.	5
Горбачев П.Н.	24	Коржинская В.С.	34, 88
Горнова Е.С.	10, 106	Коротаева Н.Н. ¹	165
Гусева Е.Н.	139	Котельников А.Р. 34, 39, 51, 74, 77, 82	
Давыдова В.О.	165	Котельникова З.А.	39, 82
Дамдинов Б.Б.	82	Котова Н.П.	88, 93
Дамдинова Л.Б.	82	Красильников А.С.	159
Демидова С.И.	144, 165	Криночкина О.К.	39
Денисова А.С.	259	Кузин А.М.	205, 212

Кузюра А.В.....	106	Семенова Л.Ф.....	188
Куражковский А.Ю.	224	Сеткова Т.В.	106
Лакштанов Л.З.	243	Слюта Е.Н.....	136, 185
Лапицкий С.А.	234	Спивак А.В.	10, 55, 106, 263
Лахманова Л.А.....	144, 165	Сторожук И.П.	136, 185
Левшунова С.П.	14	Сук Н.И.....	34, 39, 51, 74, 77, 82
Лоренц К.А.....	153	Султанов Д.М.....	45
Луканин О.А.	17	Тумурова Л.В.	259
Максе Л.П.....	170	Тушканова С.А.....	55
Мальковский В.И.....	238	Уварова А.В.....	136, 185
Маракушев С.А.....	178	Фисенко А.В.....	188
Мартынов К.В.....	248	Фяйзуллина Р.В.....	253
Некрасов А.Н.	24, 45, 51, 55, 102	Ханин Д.А.....	243
Неретина А.Н.	51, 102	Хисина Н.Р.	194
Новиков М.П.	34	Ходоревская Л.И.....	55
Осадчий Е.Г.....	111	Хэд Дж.У.	126
Пеков И.В.	96	Целуйкин М.В.	136
Персигов Э.С.	45	Цельмович В.А.....	200, 219, 224
Песков П.А.	185	Чайчук К.Д.	96
Петренко Д.Б.....	259	Чевычелов В.Ю.....	61, 68
Пхон Т.Ч.	136, 185	Черткова Н.В.	263
Редькин А.Ф.	102	Чуканов Н.В.	96
Рязанцев К.М.....	153	Шапошникова О.Ю.	45
Салаватова Д.С.	253	Шорников С.И.....	113, 117, 121
Сапега В.Ф.....	121	Щекина Т.И.	28
Сафонов О.Г.....	55, 263	Яковлев О.И.	194

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ**ЕДИНЫЙ ДЛЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ И БЕЗВОДНЫХ СИСТЕМ ОЛИВИНОВЫЙ
ЛИКВИДУСНЫЙ КОМПОЗИТОМЕТР**

Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. 5

**СОСТАВ СЛЮД КАК ОТРАЖЕНИЕ УЧАСТИЯ КОРОВОГО СУБСТРАТА В ПРОЦЕССАХ
МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА**

Горнова Е.С., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Спивак А.В. 10

**ГЕОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ НЕФТЕЙ НА БОЛЬШИХ ГЛУБИНАХ
В ЖЁСТКИХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Левшунова С.П., Карташов А.А., Иванова С.Р. 14

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ**РЕДОКС УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ
ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ
КИСЛОРОДА И МИНЕРАЛЬНОЙ ОКСИБАРОМЕТРИИ**

Луканин О.А., Жаркова Е.В. 17

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНТАМИНАЦИИ СУЛЬФАТОНОСНЫМИ
МЕРГЕЛЯМИ БАЗАЛЬТОВ МОКУЛАЕВСКОЙ СВИТЫ (НОРИЛЬСК)**

Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Горбачев Н.С. 24

**КРИОЛИТ КАК ИНДИКАТОР РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С ПОЗИЦИИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ФТОРОМ**

Казакова А.А., Щекина Т.И. 28

**РАСТВОРИМОСТЬ ГАФНОНА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ
ТЕМПЕРАТУРАХ 800°C, 1000°C И ДАВЛЕНИИ 400 МПА**

Коржинская В.С., Сук Н.И., Котельников А.Р., Новиков М.П., Ван К.В. 34

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛЬБИТИЗАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕКотельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Криночкина О.К.,
Дрожжина Н.А., Ван К.В. 39**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ
ДАВЛЕНИЯХ МЕТАН-ВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)**Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Султанов Д.М.,
Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. 45**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МОЛИБДЕНИТА В
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ**

Сук Н.И., Котельников А.Р., Некрасов А.Н., Неретина А.Н. 51

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ
ГРАФИТСОДЕРЖАЩЕГО СЛАНЦА ПРИ 1.0-1.5 ГПА И 900°C**

Ходоревская Л.И., Сафонов О.Г., Тушканова С.А., Некрасов А.Н., Спивак А.В. 55

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА МЕЖДУ БИОТИТОМ, АПАТИТОМ И РАСПЛАВОМ
ВОДОНАСЫЩЕННОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО БИОТИТОВОГО ГРАНИТА**

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А. 61

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ БИОТИТА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ИЗ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА	
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.	68

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ (FE, NI, CU, ZN, PB) ВОДОЙ И ОБРАЗОВАНИЕ ОРЕОЛОВ РАССЕЙНИЯ	
Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р., Сук Н.И.	74
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ВОЛЬФРАМА ВОДНО- СОЛЕВЫМИ ФЛЮИДАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ РТ-ПАРАМЕТРАХ	
Котельников А.Р., Сук Н.И.	77
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ФЛЮИДЫ, ПЕРЕНОС И НАКОПЛЕНИЕ РУДНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б., Ахмеджанова Г.М.	82
ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ Nb_2O_5 , ПИРОХЛОРА И КОЛУМБИТА В РАСТВОРАХ HF И KF	
Коржинская В.С., Котова Н.П.	88
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ Nb_2O_5 В РАСТВОРАХ HCl ПРИ 550°C, 50 – 500 МПА.	
Котова Н.П.	93

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ	
Ковальский Г.А., Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ермолаев Д.Н., Варламов Д.А., Чайчук К.Д., Бехелев Д.Б., Пеков И.В.	96
СОСТАВ, СВОЙСТВА И ЭВОЛЮЦИЯ ОКСИ-ФТОРИДОВ НАТРИЯ И НИОБИЯ ПРИ ВЫСОКИХ Т И Р	
Редькин А.Ф., Некрасов А.Н., Неретина А.Н., Дрожжина Н.А.	102
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛЮДЫ $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$	
Спивак А.В., Сеткова Т.В., Кузюра А.В., Захарченко Е.С., Горнова Е.С., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Вайтиева Ю.А., Аксенов С.М.	106

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

САМОРОДНЫЙ АЛЮМИНИЙ И МАГНИЙ: ПРИРОДНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ ИЛИ ИСКУССТВЕННОЕ?	
Воронин М.В., Осадчий Е.Г.	111
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАНКИНИТА	
Шорников С.И.	113
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$	
Шорников С.И., Голяпа Е.С.	117
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $MgO-Al_2O_3-TiO_2$	
Шорников С.И., Сапега В.Ф.	121

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ**К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВА ГЕОЛОГО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЕНЕРЫ**

Базиловский А.Т., Хэд Дж.У. 126

ОБЪЯСНЕНИЕ КЛЮЧЕВЫХ СОБЫТИЙ ПРОТЕРОЗОЯ ГАЛАКТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ

Баренбаум А.А. 131

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИМИТАТОРА ЛУННОГО ГРУНТА И ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИЭФИРИМИДА

Булкатов Д.П., Целуйкин М.В., Пхон Т.Ч., Сторожук И.П., Уварова А.В., Слюта Е.Н. 136

РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КОРОН ВЕНЕРЫ

Гусева Е.Н., Иванов М.А. 139

МАТЕРИКОВЫЕ ПОРОДЫ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ СЕРИИ В ОБРАЗЦЕ РЕГОЛИТА «ЛУНЫ-16»

Демидова С.И., Аносова М.О., Лахманова Л.А. 144

ВЛИЯНИЕ ИНСОЛЯЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ КОМЕТНЫХ ЯДЕР В ПОСТПЕРИГЕЛЬНЫЙ ПЕРИОД

Дудченко В.А., Дорофеева В.А. 149

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЙ ОЛИВИН В МЕТЕОРИТЕ VACA MUERTA: ПЕРВАЯ НАХОДКА В МЕЗОСИДЕРИТАХ

Камашева С.К., Рязанцев К.М., Лоренц К.А. 153

ОЦЕНКА ФАКТОРА СМЕШЕНИЯ МЕСТНОГО И ПРИВНЕСЁННОГО ВЕЩЕСТВА В ВЫБРОСАХ КРАТЕРА ЛАНГРЕН, КАВАЛЬЕРИ И ТЕОФИЛ

Красильников А.С., Иванов М.А. 159

ПОПУЛЯЦИИ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ В ЛУННОМ МАТЕРИКОВОМ МЕТЕОРИТЕ DNOFAR 280

Лахманова Л.А., Демидова С.И., Зиновьева Н. Г., Коротаева Н.Н., Давыдова В.О. 165

ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ФОРМ И МОРФОЛОГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Максе Л.П. 170

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КОРНИ И ЭНЕРГЕТИКА МЕТАБОЛИЗМА

Маракушев С.А. 178

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИМИТАТОРА ЛУННОГО ГРУНТА И БИСМАЛЕИМИДОВ

Пхон Т.Ч., Песков П.А., Булкатов Д.П., Уварова А.В., Слюта Е.Н., Сторожук И.П. 185

КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА И ИЗБЫТКОВ ИЗОТОПОВ ^{128}Xe И ^{129}Xe В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИЯХ МЕТЕОРИТОВ

Фисенко А.В., Семенова Л.Ф. 188

ДИССОЦИАЦИЯ ОЛИВИНА И ПИРОКСЕНА В УДАРНЫХ И АБЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Хисина Н.Р., Яковлев О.И., Камашева С.К. 194

ОБНАРУЖЕНИЕ ВОДОРОДА В АРХЕОЛОГИЧЕСКОМ АРТЕФАКТЕ

Цельмович В.А., Камышов А.Н. 200

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В СТРОЕНИИ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ АЛМАЗОНОСНЫХ РАЙОНОВ ПО ДАННЫМ ГСЗ	
Кузин А.М.	205
О ПРИРОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕПЕСТКОВЫХ СТРУКТУР КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ	
Кузин А.М.	212
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНО ОКИСЛЕННЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ В ДИАГНОСТИКЕ ПАЛЕОМАГНИТНЫХ ДАННЫХ	
Цельмович В.А., Афиногенова Н.А.	219
ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД КУВИНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ КАВКАЗ)	
Цельмович В.А., Голованова Л.В., Дороницева Е.В., Дороничев В.Б., Куражковский А.Ю.	224

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА И СЕЛЕНА В ВОДАХ КРЫМА И СЕВЕРНОГО КАВКАЗА	
Головин М.Л., Колмыкова Л.И.	230
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОД ВЛИЯНИЕМ ИНСОЛЯЦИИ	
Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.	234
ОЦЕНКА КОЛЛОИДНОГО ПЕРЕНОСА АКТИНИДОВ НА УЧАСТКЕ «ЕНИСЕЙСКИЙ»	
Жариков А.В., Мальковский В.И.	238
ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИГИДРИТА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
Карасева О.Н., Ханин Д.А., Лакштанов Л.З.	243
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНВЕКЦИИ SE(IV) В БЕНТОНИТЕ	
Мартынов К.В., Волков И.Н., Захарова Е.В.	248
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГИДРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МАЛЫХ РЕК ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА Р. МОСКВА	
Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.	253

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ ФТОРА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ПОЧВ И ГОРНЫХ ПОРОД	
Денисова А.С., Петренко Д.Б., Тумурова Л.В.	259
ПРИМЕНИМОСТЬ БОРАНА АММИАКА КАК ИСТОЧНИКА ВОДОРОДА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ЯЧЕЙКОЙ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ	
Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Сафонов О.Г.	263

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2026)**

Москва, 2026 г.

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. О.А. Луканин.

Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественный редактор В.Е. Куликовский.

Технический редактор Е.Л. Тихомирова.

Корректор: И.В. Бурмистрова.

Компьютерная верстка произведена
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 05.10. 2026 г. Формат 60х84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 31,6
Тираж 30 экз. Заказ № 26-1.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.