

**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-2021)**



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 - 2021)**



Moscow

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

**Ответственный редактор**  
проф. дгмн О.А. Луканин

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

**Ответственный секретарь**  
Е.Л. Тихомирова

---

**Редакционная коллегия**

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

проф. дхн Ю.А. Литвин  
дхн Е.Г. Осадчий  
дгмн Ю.Н. Пальянов  
дхн Б.Н. Рыженко  
кгмн О.И. Яковлев  
кхн Е.В. Жаркова

---

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2021. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2021, 278 с.

ISBN 978-5-905049-26-2.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2021 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  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.V. Bobrov  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov

Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin  
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii  
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov  
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko  
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev  
Cand.of Chem.Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry.  
Moscow 2021 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2021, 278 p.

ISBN 978-5-905049-26-2.

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2021.

**ISBN 978-5-905049-26-2**

© Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2021

УДК 550.4, 552

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$ , В ПРИСУТСТВИИ ГРАФИТА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ**

**Русак А.А., Луканин О.А., Кононкова Н.Н., Каргальцев А.А.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва  
(aleks7975@yandex.ru, lukanin@geokhi.ru)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE MELTING OF THE  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$  MODEL COMPOSITION, IN THE PRESENCE OF GRAPHITE AND CALCIUM CARBONATE, AT HIGH THERMODYNAMIC PARAMETERS**

**Rusak A.A., Lukanin O.A., Kononkova N.N., Kargaltsev A.A.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow  
(aleks7975@yandex.ru, lukanin@geokhi.ru)*

**Abstract.** The first experiments were carried out in the  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$  system in the presence of calcium carbonate and graphite phases at a temperature of 1500–1600 °C and pressures of 2,5 – 3,5 GPa. The experiments were carried out on a high-pressure unit NL-13T with a toroidal seal of the "anvil with a hole" type with an exposure time of 40 minutes. The zonal structure of the samples was found in the experimental products. The central zone is composed of basic glass and small quartz crystals, and the marginal zone is composed of calcium pyroxene crystals and rounded graphite crystals. At a higher pressure, the central part is depleted of quartz crystals. There is a direct dependence of the  $\text{SiO}_2$ – $\text{FeO}$  concentrations at  $T = 1600$  °C and  $P = 3$  GPa. In glass without quartz, the  $\text{FeO}$  content is less than in glass with small quartz crystals. No separate metallic iron droplets were formed in the system, since the oxygen volatility was higher than the iron-wustite buffer ( $f\text{O}_2 > \text{IW}$ ). This result is a case of crystallization in the region of instability of the metal phase.

*Keywords: basic composition glass, quartz, pyroxene, graphite, reducing system, iron, redox conditions, buffer, graphite buffer, iron-wustite buffer*

**Введение.** Во многих гипотезах происхождения Земли предполагается, что формирование Земли происходило в результате аккреции смеси силикатных и металлических частиц, подобных хондритовым метеоритам (Виноградов, 1961, Birch, 1965, Elsasser, 1963, Urey, 1962 и др.). Существуют две гипотезы образования ранней Земли: гомогенная и гетерогенная. Согласно *гомогенной гипотезе*, образовавшаяся Земля в процессе аккреции была сложена однородным веществом, которое представляло собой смесь металлической и силикатной фаз. Аккреция Земли продолжалась довольно длительное время ( $10^7$ - $10^8$  лет) (Рингвуд, 1982). Внутри Земли происходило постепенное нагревание, за счет энергии распада долгоживущих радиоактивных изотопов, что постепенно привело к плавлению металлической фазы железа и постепенной сегрегации её в ядро. Согласно *гетерогенной гипотезе*, предполагается, что металлическое ядро формировалось в процессе аккреции первым, потом при понижении температуры начала формироваться силикатная оболочка.

Остаются вопросы о судьбе *летучих компонентов*. А.Е. Рингвуд (1978) считал, что часть летучих диссипировало еще в процессе аккреции, потом на более позднем этапе летучие выделялись из пород, подобных углистым хондритам. Одним из предположений является медленная аккреция в «холодных» условиях, в процессе которой летучие сохранялись в Земле. Летучие соединения ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) накапливались и постепенно образовывали гидросферу и атмосферу Земли.

Независимо от гомогенного или гетерогенного сценария аккреции Земли, на заключительных этапах большую роль в формировании планетного вещества играли импактные события. Под действием импактной бомбардировки мантийное вещество плавилось, что привело к образованию магматического океана.

Проблемы, связанные с *дифференциацией исходного планетного вещества* в условиях ранней Земли при формировании магматического океана, последующей его кристаллизации, в настоящее время остаются предметом активного обсуждения. Одним из путей их решения является экспериментальное изучение процессов плавления и кристаллизации модельных силикатных

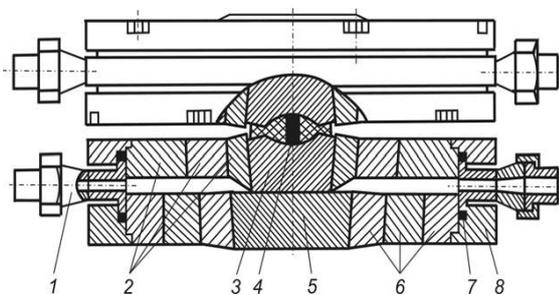
систем в широкой области РТ параметров при различных окислительно-восстановительных условиях.

Изучение влияния летучих компонентов (С-О-Н летучие) остается весьма актуальной темой для экспериментального исследования. За последнее время было сделано много экспериментов в окислительной области при летучести кислорода «современной мантии» ( $fO_2 > IW$ ). Мало исследований, касающихся процессов дифференциации магм в восстановительных условиях, характерных для ранних этапов формирования Земли, с образованием металлической фазы ( $fO_2 < IW-1$ ).

В этой работе получены данные по влиянию углерода на фазовые равновесия при плавлении и кристаллизации состава, отвечающего составу ранней Земли до отделения ядра (McDonough, 2017) с упрощенным составом  $SiO_2$ - $MgO$ - $FeO$ , в окислительной области при летучести кислорода  $fO_2 > IW$ .

В работе ставились следующие **цели**: изучить плавления и кристаллизации в системе  $SiO_2$ - $MgO$ - $FeO$  состава в присутствии графитовой фазы (графитовая капсула) и фазы карбоната кальция («тороид») при высоких температурах и давлениях. Для реализации целей ставились следующие **задачи**: провести серии экспериментов при температурах 1600 °С и 1500 °С и давлении 2,5 ГПа и при температуре 1600 °С и давлении 3 и 3,5 ГПа.

**Методика экспериментов.** Исходная смесь по содержанию главных петрогенных компонентов состояла из измельченного в порошок кварца ( $SiO_2$ ), оксида магния ( $MgO$ ) и оксалата железа ( $FeC_2O_4$ ), из которого потом при нагревании выделился углекислый газ и остался оксид железа (II). Тщательно перемешанная смесь в виде порошка засыпалась в кварцевые ампулы. При температуре 1505 °С и атмосферном давлении плавилась в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 в ГЕОХИ РАН. Отобранное стекло (без налипшего кварца) перетиралось в яшмовой ступке до однородного состояния в атмосфере этилового спирта. Готовая смесь засыпалась в графитовую капсулу (нагреватель), уплотнялась, прикрывалась сверху графитовой крышкой и вставлялась в «тороид» из карбоната кальция, который служил средой, передающей давление. Собранный ансамбль помещался внутрь наковален установки высокого давления «наковальня с лункой» (НЛ-13Т) с тороидальным уплотнением (рис. 1), и в течение 40 минут проводился эксперимент.

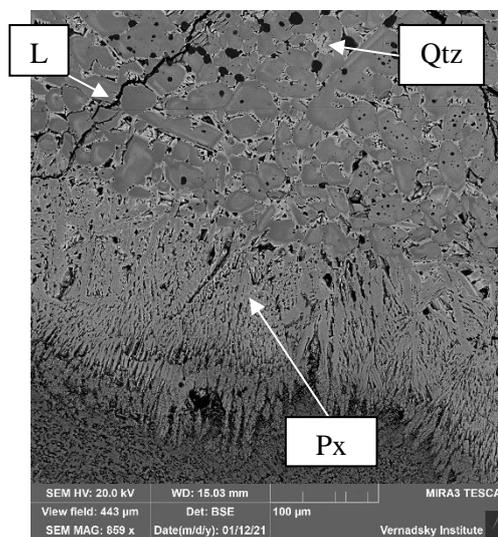
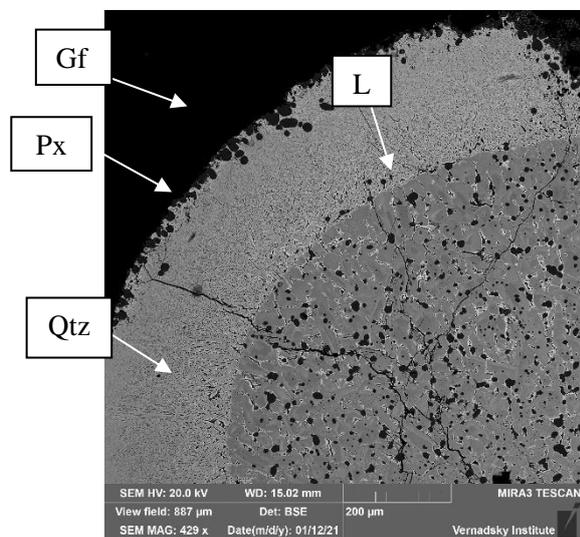


**Рис. 1.** Твердофазовый аппарат типа «наковальня с лункой» – тороид. 1 – штуцер системы охлаждения; 2 – кольца, поддерживающие наковальню; 3 – наковальня; 4 – реакционный объем; 5 – подставка; 6 – система поддержки подставки; 7 – уплотнение; 8 – корпус.

Для определения химического состава твердых продуктов опытов использовался микроанализатор Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 в ГЕОХИ РАН. Для настройки прибора и анализа фаз использовались международные стандарты Смитсоновского института (Glass XF2), соответствующие стеклу основного состава. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE): ускоряющее напряжение – 15 кВ и ток – 30 нА. Для изучения фазовых отношений и химического состава использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan MIRA 3 в ГЕОХИ РАН. Растровые изображения в BSE получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочей дистанцией – 15 кВ (0,8 нм) и интенсивности пучка – 14 мА.

**Результаты экспериментов.** Полученные фазы в хорошо воспроизводимых опытах характеризовались структурно-текстурной и химической однородностью ( $T = 1600$  °С и  $P = 2,5$  и 3 ГПа), что говорит о достижении равновесия в проведенных опытах. Продукты опытов представлены закаленным стеклом светло-серого цвета с кавернами цилиндрической формы (~1,5x1,5 мм) темно-серого цвета. Некоторые серии опытов, проведенные при 1500 °С и 2,5 ГПа и 1600 °С и 3,5 ГПа, не сформировали положенный цилиндр, а закристаллизовались в виде белого минерального агрегата внутри графитовой капсулы. Продукты экспериментов представлены

зональным строением. В центральной зоне образца при температуре 1600 °С и давлении 2,5 ГПа образуется закаленное стекло основного состава, внутри которого округлые кристаллы кварца (~15-20 мкм) (рис. 2а). Краевая зона представлена кальциевым силикатом, пироксеном, который образует удлиненные игольчатые и шестоватые кристаллы, а также по краям образца кристаллизуется графит округлой и овальной формы (~30 мкм) (рис. 2б).



**Рис. 2а.** Контакт краевой и центральной зон образца (Т=1600 °С, Р=2,5 ГПа). Центральная зона: L – стекло основного состава, Qtz – кварц; краевая зона: Px – пироксен, Gf – графит.

**Рис. 2б.** Краевая зона образца (Т=1600 °С, Р=2,5 ГПа). Удлиненные кристаллы пироксена (Px).

В экспериментах при 1600 °С и 3 ГПа фазовые отношения остались прежними, но в центральной зоне кварц не превышает 10 мкм. Кальциевый пироксен, по-видимому, мог образоваться в процессе диффузии между «тороидом» и образцом. Графитовые округлые кристаллы (до 30 мкм в диаметре) могли захватиться от графитового нагревателя. Средние значения и стандартные отклонения SiO<sub>2</sub>, MgO и FeO по исходному стеклу, полученному в вертикальной трубчатой печи, и по продуктам опытов указаны в таблице 1. При изучении химического состава образцов (Т = 1600 °С и Р = 3 ГПа) обнаружена прямая зависимость содержания оксида железа от оксида кремния (II): чем меньше SiO<sub>2</sub> в стекле основного состава, тем меньше концентрация FeO (Табл. 2). На микроанализаторе Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 были получены изображения, на которых отображены концентрации главных породообразующих элементов (Si, Mg, Fe и Ca) в центральной и краевой частях образца (Т = 1600 °С и Р = 3 ГПа).

**Таблица 1.** Средние составы стекол, полученных при 1 атм, в трубчатой печи и средние составы стекол, полученные в экспериментах при Т = 1600 °С и Р = 2,5 и 3 ГПа.

№ оп.	Состав	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Сумма
Исх. стекло (а)	X (10)	51,36	15,48	33,17	100
	S (10)	2,50	0,91	1,59	
138 (b)	X (4)	52,08	20,40	27,47	100
	S (4)	0,60	1,58	2,14	
159 (c)	X (3)	54,24	16,12	29,64	100
	S (3)	0,14	0,15	0,01	

мас.%. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.

Показано обеднение железа на контакте краевой и центральной зон, и обогащение центральной зоны магнием, в отличие от краевой зоны. Кремний равномерно распределен в обеих зонах образца, а кальций преимущественно встраивается в структуру пироксена, т.е. преимущественно находится в краевой зоне. Условные обозначения: а) Средние составы исходных стекол; б) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп. 138); в) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп. 159). Т эксп. =1600 °С, Р = 2,5 и 3 ГПа. Данные значения указаны в

**Таблица 2.** Зависимость концентраций SiO<sub>2</sub> – FeO для эксперимента, поставленного при T = 1600 °C и P = 3 ГПа.

Фазы	Состав	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Total
<b>L по S</b>	X (3)	16.12	<b>54.24</b>	<b>29.64</b>	100
	S (3)	0.14	0.15	0.01	
<b>L по S без Q</b>	X (2)	21.22	<b>52.85</b>	<b>25.93</b>	100
	S (2)	0.26	0.90	0.63	

Условные обозначения. В таблице указаны средние содержания главных породообразующих элементов для оп. 159 в стеклах основного состава с кварцем и без кварца. Данные указаны в мас. %. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.

**Выводы.** Проведенные первые эксперименты в системе SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO в присутствии графита и карбоната кальция показали, что при данных параметрах экспериментов обнаружено три фазы: стекло, кристаллы кварца <10-30 мкм и кальциевый силикат по стехиометрии похожий на Сапироксен. Отдельные капли металлической фазы железа отсутствуют, летучесть кислорода, скорее всего, контролировалась графитовым буфером C-CO-CO<sub>2</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, т. е. выше буфера IW (Fe-FeO). Данный результат является случаем кристаллизации в области нестабильности металлической фазы.

*Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017.*

## Литература

- Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры // Геохимия. – 1961. – Т. 1. – С. 3-29.  
 Рингвуд А.Е. Синтез серии твердых растворов пироп-кноррингит // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука. – 1978. – С. 139-145.  
 Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны: Пер. с англ. – Недра, 1982.  
 Birch F. Speculations on the earth's thermal history // Geological Society of America Bulletin. – 1965. – Т. 76. – №. 2. – С. 133-154.  
 Elsasser W.M. Early history of the Earth // Earth science and meteorites. – 1963.  
 McDonough W.F. Earth's core. Springer International Publishing. AG 2017. W.M. White (ed.), Encyclopedia of Geochemistry, p. 1-13.  
 Urey H.C., MacDonald G.J.F. Origin and History of the Moon // Physics and Astronomy of the Moon. – 1962. – Т. 1. – С. 481.