

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-2022)



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 - 2022)**



Moscow

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

Заместитель ответственного редактора проф. дгмн О.Г. Сафонов	Ответственный редактор проф. дгмн О.А. Луканин	Ответственный секретарь Е.Л. Тихомирова
--	--	---

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко чл.-корр. дхн О.Л. Кусков чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов проф., дгмн А.А. Арискин проф., дгмн А.В. Бобров дгмн А.Р. Котельников	проф. дхн Ю.А. Литвин дхн Е.Г. Осадчий дгмн Ю.Н. Пальянов дхн Б.Н. Рьженко кгмн О.И. Яковлев кхн Е.В. Жаркова
---	--

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2022. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2022, 418 с.
ISBN 978-5-905049-28-6

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2022 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	Executive Secretary E.L. Tikhomirova
Deputy Editor-in-Chief Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov	

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 2022 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2022, 418 p.
ISBN 978-5-905049-28-6

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2022.

ISBN 978-5-905049-28-6

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2022

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ БАЗИТОВОГО СОСТАВА И МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C}$, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА, ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Русак А.А., Луканин О.А.

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

Аннотация. Моделировались процессы формирования в системах ультрабазитового, базитового состава металлической фазы железа, которые в природных условиях реализуются в некоторых базальтовых магмах (например, базальты о-ва Диско), а также могут протекать при плавлении восстановленной мантии Земли и др. планетных тел. Образование жидких металлических глобулей, преимущественно Fe-(Ni) состава, наблюдалось в экспериментах, проведенных с базитовыми расплавами при $T = 1400$ и 1550°C , $P = 1,5$ и 4 ГПа и летучестях кислорода на $1,4$ - $1,9$ и $0,5$ - $2,9$ лог. единиц ниже буфера Fe-FeO в присутствии графита. Кроме того, были проведены эксперименты в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C}$ при 1500 - 1600°C и $2,5$ - 3 ГПа на установке высокого давления с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой». По результатам изучения закалочных образцов металлических капель железа в продуктах опытов не было обнаружено. При $T = 1600^\circ\text{C}$ и $P = 2,5$ и 3 ГПа продуктами экспериментов являлись стекло основного состава, кристаллы кварца и пироксен. При $T = 1500^\circ\text{C}$ и $P=3$ ГПа образовалось стекло с вкрапленниками графита. Летучесть кислорода в экспериментах контролировалась графитовым буфером CCO. Построена трехкомпонентная диаграмма плавкости для системы $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$, на которой намечена область возможного выделения металлических капель железа при ультра-восстановительных условиях.

Ключевые слова: силикатный расплав, металлическая фаза железа, плавление, кристаллизация, восстановленная мантия, высокие давления, летучесть кислорода, буфер CCO, ультра-восстановительные условия.

Введение. Магма – это многокомпонентная система, содержащая петрогенные, редкие и летучие компоненты. Главные факторы, контролирующие перенос и состав летучих компонентов из недр к поверхности Земли, являются растворимость летучих компонентов в магме и редокс-условия их мантийного источника (Кадик и др., 2006). В современных теориях формирования ранней Земли состав газов внешних оболочек планеты связывают с дегазацией магм, образующихся при глобальном плавлении мантии («магматический океан») в присутствии металлической фазы железа (Wetherill, 1990; Walter et al., 2000) при низких значениях фугитивности кислорода. Источник и состав летучих ранней мантии остается дискуссионным вопросом. Согласно гомогенной аккреции, летучие могли накопиться из привнесенного материала углистых хондритов, которые обогащены водой, т.к. CI хондриты преимущественно состоят из водосодержащих силикатов (Wanke et al., 1984). Согласно взглядам (Javoу, 1995) углерод и водород были в силикатной мантии Земли во время всего процесса сегрегации железа в ядро. Присутствие летучих компонентов влияет на P-T условия, состав образующихся мантийных магм (ранних продуктов плавления Земли) и их дифференциацию.

Целью настоящего исследования было проанализировать процессы кристаллизации и дифференциации магматических расплавов при восстановительных условиях, когда в равновесии с силикатным расплавом и кристаллами образуется металлическая фаза железа.

Редокс-условия образования Fe металлической фазы в базальтовой системе, содержащей C-O-H-N летучие компоненты

Образование жидких металлических глобул, преимущественно Fe-(Ni) состава, наблюдалось в экспериментах, проведенных с базитовыми расплавами при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,5\text{ ГПа}$ и летучестях кислорода на 1,4 -1,9 лог. ед. ниже буфера железо-вюстит (Fe-FeO) - IW в присутствии избытка графита C и нитрида кремния (Si_3N_4) – источник азота в системе (рис.1) и при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{ ГПа}$ и 0,5 – 2,9 лог. единиц ниже буфера IW в присутствии графита и карбида кремния (SiC) – источник углерода в системе (Рис. 2).

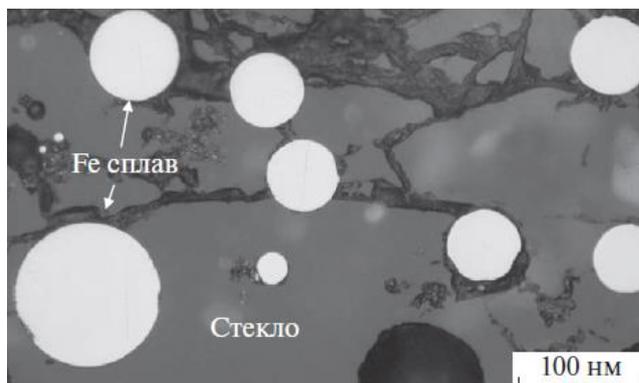


Рис.1. Металлические капли сплава железа в стекле базитового состава (изображение в BSE) (Кадик и др., 2017). Условия эксперимента: $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,5\text{ ГПа}$, $\Delta\text{lg}f\text{O}_2(\text{IW}) = -1,8$; с добавлением Si_3N_4 от 0,4 до 2,8 мас.%.

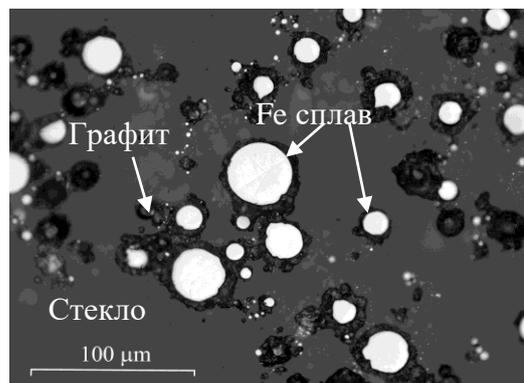


Рис.2. Стекло с каплями металлического железа (Fe сплав) и кристаллами графита (изображение в BSE) (Луканин и др., 2020). Условия эксперимента: $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{ ГПа}$, $\Delta\text{lg}f\text{O}_2(\text{IW}) = -2,9$, $C_{\text{SiC}} = 7\text{ мас. \%}$.

В работах (Кадик и др., 2017; Луканин и др., 2020) были изучены формы растворения летучих компонентов и оценены их соотношения в базальтовых расплавах, равновесных с жидким сплавом железа и графитом методами ИК и КР спектроскопии стекол. Показано, что в процессе экспериментов при $T = 1400, 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1,5; 4\text{ ГПа}$ в расплавах азот, водород и углерод присутствуют в виде комплексов со связями N-H (NH_3 , NH_4^+ и др.), т.к. в систему добавлен нитрид кремния, H-O (вода в молекулярной форме и OH-группа), C-H (CH_4) и др. углеводородных комплексов, а также молекулы водорода и азота. А также показано, что водород растворяется в расплаве основного состава в виде воды и при уменьшении летучести кислорода концентрация воды уменьшается вдвое, при этом увеличивается содержание метана и др. соединений с C-H связями, что говорит о влиянии углерода и водорода на восстановление системы. Уменьшение $f\text{O}_2$ ведет к выделению металлической фазы и соответственно изменению состава расплава по содержанию кремнезема от базальтового к андезитовому.

Эксперименты в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-H}$

Задачи работы: проведение экспериментов в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-H}$ при $T = 1500$ и $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2,5\text{-}3,5\text{ ГПа}$; построение трехкомпонентной диаграммы плавкости для системы $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$.

Методика. В качестве исходной смеси задавался упрощенный модельный валовый состав Земли («All Earth») по данным (McDonough, 2017). Исходная смесь по содержанию главных

петрогенных компонентов состояла из измельченного в порошок кварца (SiO_2) (осч), оксида магния (MgO) (осч) и оксалата железа (FeC_2O_4), из которого путем нагревания выделился CO_2 и остался FeO (II). Смесь из реактивов плавилась в кварцевых ампулах при $T = 1505^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 в ГЕОХИ РАН (Рис. 3). Отобранное чистое стекло без кварца помещалось в ансамбль установки высокого давления «наковальня с лункой» (НЛ-13Т) с тороидальным уплотнением, и в течение 40 минут проводился эксперимент в ГЕОХИ РАН.

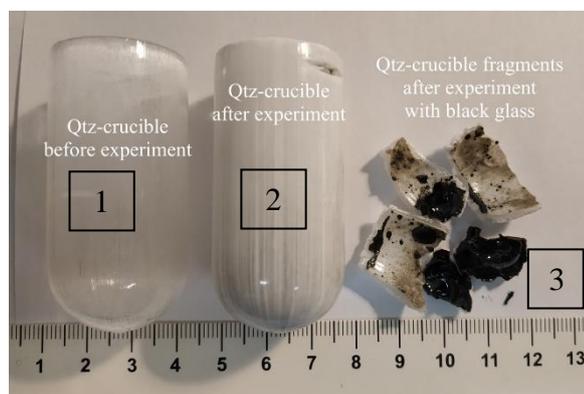


Рис. 3. Продукты плавления исходной смеси $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$, полученные в вертикальной трубчатой печи. 1 – кварцевая ампула до эксперимента; 2 – кварцевая ампула после эксперимента; 3 – фрагменты кварцевой ампулы после эксперимента со стеклом черного цвета.

Для определения элементного состава твердых продуктов опытов использовался микроанализатор Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 в ГЕОХИ РАН. В качестве стандартов использовались образцы стекла основного состава Смитсоновского института (Glass XF2). Микрофотографии в обратно рассеянных электронах (BSE) получены при ускоряющем напряжении – 15 кВ и токе – 30 нА. Для изучения фазовых отношений и химического состава использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп 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 и обсуждения. В экспериментах при температуре 1600°C и давлении 2,5-3 ГПа металлические капли железа отсутствовали, продуктами эксперимента являлись силикатное стекло основного состава, кварц до 25 мкм в длину и 5-10 мкм в ширину, пироксен и графит. Структура образцов зональная, в центре – стекло и кварц, по периферии – пироксен. Графит частично проник в краевую зону. Он встречается в виде округлых кристаллов до 50 мкм черного цвета в BSE. Мы работаем в «открытой» системе на установке «наковальня с лункой», образцы находятся не в платиновой капсуле, а на контакте с графитом, оценить газовую фазу невозможно (ни CO , CO_2 , ни CH_4). Летучесть кислорода в эксперименте контролировалась буфером CCO . При понижении температуры на 100°C и при давлении 3 ГПа, структура образца изменяется, она становится однородной. Пироксен и кварц не образуются, остается пористое стекло (рис. 4), насыщенное CaO , а также встречаются крупные кристаллы графита, которые преимущественно находятся в краевой зоне образца, но и встречаются крупные кристаллы в центральной части (рис. 5). Возможно, кристаллы были захвачены расплавом в процессе эксперимента. Металлические капли железа отсутствуют. При 1500°C CaO мигрирует в образец. Во избежание подобных проблем в дальнейшем экспериментальном исследовании будет методически изменена сборка ансамбля, в которой будет предусмотрена втулка из MgO:BN в массовом соотношении 3:1 (Бобров и др., 2011), помещающаяся между графитовым нагревателем и литографским камнем – тороидом. Средние составы исходного стекла и стекла после проведения экспериментов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Средние составы стекол, полученные при 1 атм в трубчатой печи, и средние составы стекол, полученные в экспериментах при $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2,5$ и 3 ГПа.

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

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). $T=1600^{\circ}\text{C}$, $P = 2,5$ и 3 ГПа. Данные указаны в мас.%. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.

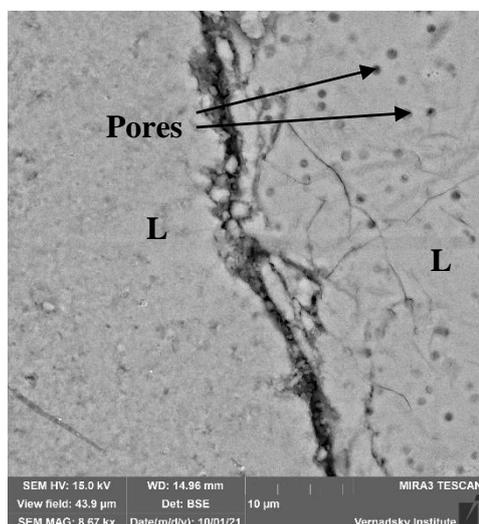


Рис. 4. Пористое стекло ($T=1500^{\circ}\text{C}$, $P=3$ ГПа, буфер ССО). Изображение в BSE.

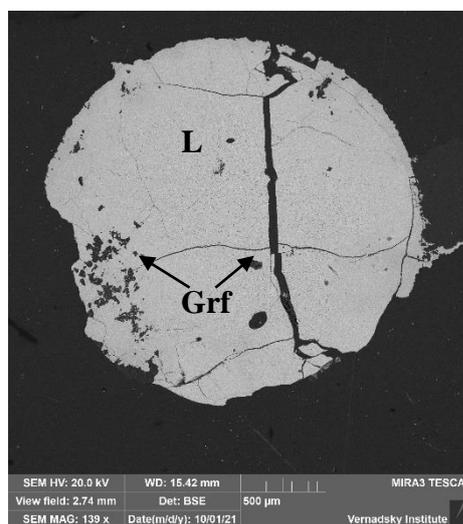


Рис. 5. Стекло, пересыщенное CaO, с крупными кристаллами графита (Grf).

Была построена ликвидусная поверхность тройной диаграммы плавкости для системы SiO₂-MgO-FeO, на которой показана область возможного выделения металлических капель железа при ультра-восстановительных условиях (на Рис. 6 указана заштрихованная область). Для построения диаграммы использовались диаграммы состояния систем периклаз-кварц, вюстит-кварц и периклаз-вюстит при давлении 1 атм. На диаграмме состояния системы форстерит-фаялит показана область устойчивости металлического железа, продукта инконгруэнтного плавления железистого оливина при $T = 1510^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ атм (Йодер, 1979). Это дает возможность приближенно наметить область составов, в которой может образовываться металлическая фаза Fe⁰ в равновесии с расплавом и кристаллами оливина. Отмеченные разноцветными кружками точки экспериментальных составов на диаграмме попадают в область расплава, кристаллов оливина и металлической фазы Fe⁰ (красный – исходный состав; голубой – 1600°C , 3 ГПа; зеленый – 1600°C ; 2,5 ГПа). При увеличении

давления происходило изменение состава расплава в область насыщения системы кремнеземом, т.е. в область андезитового состава.

В природе существуют месторождения, в базальтах которых находятся довольно крупные скопления железа, например, остров Диско. По выражению Э.М. Спиридонова «остров Диско - это природный металлургический процесс». Вопрос происхождения таких месторождений остается дискуссионным. Одна из точек зрения, взаимодействие платобазальтов с угленосной толщей, залегающей на метаморфитах. Такие скопления железа могли образоваться при летучести кислорода близкой к буферу ССО, но при низких давлениях.

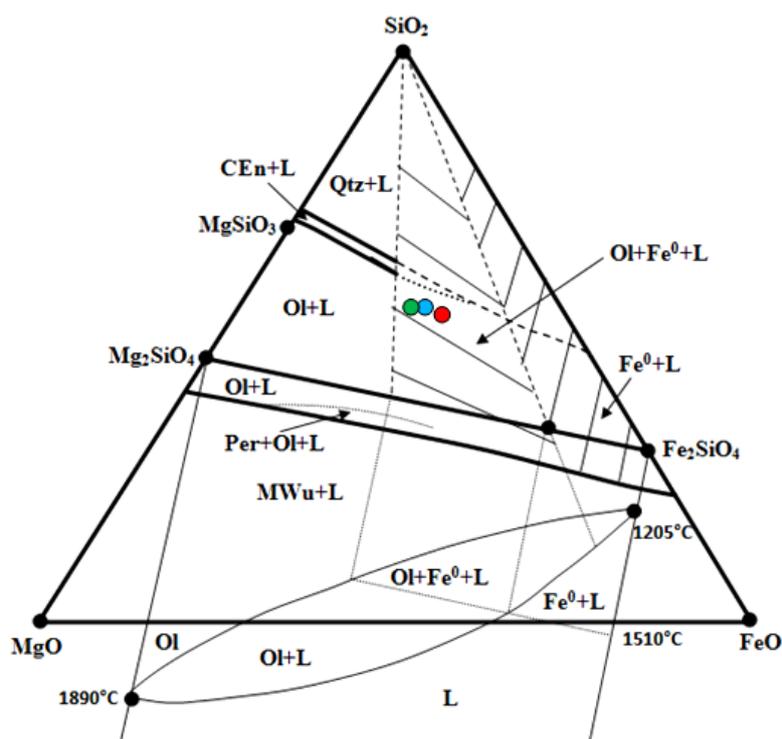


Рис. 6. Диаграмма плавкости для системы $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$, на которой показана область возможного выделения металлической фазы железа при восстановительных условиях. Составы расплавов: красный кружок – исходный состав; голубой – $T=1600^\circ\text{C}$, $P=3$ ГПа; зеленый – $T=1600^\circ\text{C}$, $P=2,5$ ГПа. Условные обозначения: L – расплав, Qtz – кварц (SiO_2), Per – периклаз (MgO), Wu – вюстит (FeO), MWu – магнезиовюстит ($(\text{Mg,Fe})\text{O}$), CEn – клиноэнстатит (MgSiO_3), Ol – оливин (Mg_2SiO_4 (форстерит) – Fe_2SiO_4 (фаялит)), Fe^0 – металлическое железо.

Выводы. Эксперименты, проведенные на установке «наковальня с лункой» в открытой системе без платиновых капсул, не позволяют получить металлические капли при буферировании системы углеродом, потому что эта область находится при $f\text{O}_2$ (ССО), который выше $f\text{O}_2$ (IW). В экспериментах системы $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-H}$ получены стекла, насыщенные оксидом кальция, при $T=1600^\circ\text{C}$ и $P=2,5\text{-}3$ ГПа кристаллизуется фаза кальциевого пироксена по краям образца и графит, в виде вкрапленников, центральная зона представлена стеклом и кристаллами кварца, при $T=1500^\circ\text{C}$ и $P=3$ ГПа структура стекла становится однородной и пористой с крупными вкрапленниками графита. На построенной диаграмме плавкости рассмотренной системы, точки составов экспериментальных образцов попадают в область стабильности расплава, кристаллов оливина и металлической фазы Fe^0 .

Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобров А.В., Литвин Ю.А., Дымшиц А.М. Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования // ГЕОС Москва, 2011, 208 с.
2. Йодер Х. Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979, 239 с.
3. Кадик А.А., Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Кононкова Н.Н. Формирование N-C-O-H молекул и комплексов в расплавах базальт-андезитбазальтового состава при 1,5 ГПа и 1400°C в присутствии жидких сплавов железа // Геохимия, №2, 2017, с. 115-126.
4. Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г. Растворимость водорода и углерода в восстановительных магмах ранней мантии Земли // Геохимия, №1, 2006, с. 38-53.
5. Луканин О.А., Цехоня Т.И., Колташев В.В., Кононкова Н.Н. Влияние C-O-H летучих компонентов на распределение Ni, Co и P между силикатным расплавом и жидким металлическим сплавом железа при 4 ГПа, 1550°C // Геохимия, том 65, №6, 2020, с. 548-565.
6. Javoy M. The integral Enstatite Chondrite model of the Earth // Geophys. Res. Lett. 1995.V. 22. P. 2219-2222.
7. McDonough W.F. Earth's core. Springer International Publishing. AG (2017). W.M. White
8. (ed.), Encyclopedia of Geochemistry, p. 1-13.
9. Walter M.J., Newsom H.E., Ertel W., Holzheid A. Siderophile elements in the Earth and Moon: Metal/silicate partitioning and implications for core formation. In: Origin of the Earth and Moon / Eds. R.M. Canup, K. Righter. The University of Arizona Press, Tucson. 2000. P. 265-289.
10. Wanke H., Dreibus G. Chemistry and Accretion of Earth and Mars // LPC XV. 1984. P. 884-885.
11. Wetherill G.W. Formation of the Earth. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1990. V. 18. P. 205-256.

EXPERIMENTAL STUDY OF SILICATE MELTS OF BASALT COMPOSITION AND SiO₂-MgO-FeO-C MODEL SYSTEM IN EQUILIBRIUM WITH A LIQUID IRON ALLOY

Rusak A.A., Lukanin O.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS

aleks7975@yandex.ru, lukanin@geokhi.ru

Abstract. The processes of formation in systems of ultrabasite, basite composition of the metallic phase of iron, which under natural conditions are realized in some basalt magmas (for example, basalts of the Disco island), and can also occur during melting of the restored mantle of the Earth and other planetary bodies, were modeled. The formation of liquid metal globules, mainly of Fe-(Ni) composition, was observed in experiments conducted with basite melts at temperature 1400 and 1550°C, pressure 1.5 and 4 GPa and oxygen volatiles at 1.4 -1.9 and 0.5 – 2.9 log. units below the Fe-FeO buffer in the presence of graphite. In addition, experiments were carried out in the SiO₂-MgO-FeO-C system at 1500 – 1600°C and 2.5-3 GPa on a high-pressure installation with a toroidal seal of the "anvil with a hole" type. According to the results of the study of quenching samples, no iron droplets were found in the experimental products. At temperature 1600°C and pressure 2.5 and 3 GPa, the products of the experiments were glass of the basic composition, quartz crystals and pyroxene. At temperature 1500°C and pressure 3 GPa, glass with graphite inclusions was formed. The volatility of oxygen in the experiments was controlled by a graphite buffer CCO. A three-component fusibility diagram is constructed for the SiO₂-MgO-FeO system, which outlines the area of possible separation of metallic iron droplets under ultra-reducing conditions.

Keywords: silicate melt, metallic phase of iron, melting, crystallization, reduced mantle, high pressures, oxygen volatility, CCO buffer, ultra-reducing conditions.