

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2019)**



Москва, 16–17 апреля 2019 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
(ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2019)

Москва, 16–17 апреля 2019 г.



Москва

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences**

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

Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2019)**

Moscow, 16–17 April 2019



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. Арискин
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

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16–17 апреля 2019 года. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2019, 438 с. ISBN 978-5-905049-23-1.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2019 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.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

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2019 April 16–17. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2019, 438 p. ISBN 978-5-905049-23-1.

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 2019.

ISBN 978-5-905049-23-1

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2019

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ

УДК 549.74

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ ПРИ 3 ГПа И 750–1100°C

Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Подбородников И.В., Бехтенова А.Е., Литасов К.Д.

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

EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE RELATIONS IN THE K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ SYSTEM AT 3 GPa AND 750–1100 °C

Arefiev A.V., Shatskiy A.F., Podborodnikov I.V., Bekhtenoba A.E., Litasov K.D.

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

Abstract. Subsolidus and melting phase relationships in the system K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ have been studied at 3 GPa and 750–1100°C using a Kawai-type multianvil press. At 750 and 800°C, the system has five intermediate compounds: dolomite, $Ca_{0.8}Mg_{0.2}CO_3$ Ca-dolomite, $K_2(Ca_{\geq 0.84}Mg_{\leq 0.16})_2(CO_3)_3$, $K_2(Ca_{\geq 0.70}Mg_{\leq 0.30})(CO_3)_2$ buetschliite, and $K_2(Mg_{\geq 0.78}Ca_{\leq 0.22})(CO_3)_2$. At 850°C, the system is complicated by an appearance of additional intermediate compound, $K_2(Ca_{\geq 0.96}Mg_{\leq 0.04})_3CO_3)_4$. The $K_2Mg(CO_3)_2$ compound disappears near 900°C via incongruent melting to produce magnesite and a liquid. $K_2Ca(CO_3)_2$ buetschliite melts incongruently at 1000°C to produce $K_2Ca_2(CO_3)_3$ and a liquid. $K_2Ca_2(CO_3)_3$ and $K_2Ca_3(CO_3)_4$ remain stable in whole studied temperature range. The liquidus projection of the studied ternary system has nine primary solidification phase regions for magnesite, dolomite, Ca-dolomite, calcite-dolomite solid solutions, $K_2Ca_3(CO_3)_4$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$, $K_2Ca(CO_3)_2$ buetschliite, $K_2Mg(CO_3)_2$, and K_2CO_3 solid solutions containing up to 24 mol% $CaCO_3$ and less than 2 mol% $MgCO_3$. The system has six ternary peritectic reaction points and one minimum on the liquidus at $825 \pm 25^\circ C$ and $53K_2CO_3 \cdot 47Ca_{0.4}Mg_{0.6}CO_3$. We constrained isopleths of the K_2CO_3 content in the melt coexisting with Ca-Mg carbonates. We found that the typical cratonic geotherm crosses the isopleths so that the carbonatite melt percolation upward via the continental mantle lithosphere should become progressively more K-rich, evolving from alkali-poor dolomitic composition at depths exceeding 200 km toward potassic dolomitic with K_2CO_3 content of 53 mol% at 100 km depths.

Keywords: K_2CO_3 - $CaCO_3$ - $MgCO_3$, K-Ca carbonates, buetschliite, carbonatite, mantle metasomatism, continental lithosphere, high-pressure experiments

Карбонаты являются наиболее вероятными фазами-концентраторами углерода в окисленных мантийных доменах. О присутствии карбонатов в мантии свидетельствуют находки кальцита (Sobolev, 1997), арагонита (Logvinova et al., 2018), магнезита (Wang et al., 1996), доломита (Stachel et al., 1998) и сидерита (Stachel et al., 2000) в виде моно- и полиминеральных включений в алмазах из кимберлитов. На глубинах более 150 км температуры солидусов мантийных пород (эклогитов и перидотитов) на сотни градусов превышают температуры мантийной адиабаты (Ito and Kennedy 1967; Yasuda et al. 1994). Присутствие карбонатов и щелочей (K, Na) понижает температуры солидусов этих пород и обеспечивает частичное плавление с образованием щелочных карбонатных расплавов (Dasgupta, Hirschmann, 2007; Litasov et al., 2013). Многочисленные находки подобных расплавов во включениях алмазов из кимберлитов (Schrauder, Navon 1994; Klein-BenDavid et al., 2009; Zedgenizov et al., 2011) и в самых глубинных ксенолитах деформированных гранатовых лерцолитов (Golovin et al., 2018) являются прямым свидетельством существования щелочных карбонатных расплавов в мантии. В тоже время, продукты кристаллизации Na-K-Ca-Mg карбонатитового расплава были найдены во включении ильменита из ксенолита шпинелевого гарцбургита эксгумированного с глубин 110–115 км, что указывает на более широкую область существования карбонатитовых расплавов в мантии (Giuliani et al. 2012). Таким образом, изучение щелочных карбонатных систем вне поля стабильности алмаза являются актуальной задачей мантийной петрологии.

Диаграммы, построенные на основании фазовых взаимоотношений, установленных в системе K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ при 3 ГПа и 750–1100°C представлены на рис. 1. При 750 и 800°C, система содержит 5 промежуточных соединений: доломит, $Ca_{0.8}Mg_{0.2}CO_3$ Ca-доломит, $K_2(Ca_{\geq 0.84}Mg_{\leq 0.16})_2(CO_3)_3$, $K_2(Ca_{\geq 0.70}Mg_{\leq 0.30})(CO_3)_2$ бючлиит, и $K_2(Mg_{\geq 0.78}Ca_{\leq 0.22})(CO_3)_2$. При 850°C система осложняется появлением дополнительного соединения $K_2(Ca_{\geq 0.96}Mg_{\leq 0.04})_3CO_3)_4$. Соединение $K_2Mg(CO_3)_2$ исчезает около 900°C в результате инконгруентного плавления с образованием магнезита и жидкости. Соединение $K_2Ca(CO_3)_2$ со структурой бючлиита плавится инконгруентно при 1000°C с образованием $K_2Ca_2(CO_3)_3$ и жидкости. Фазы $K_2Ca_2(CO_3)_3$ и $K_2Ca_3(CO_3)_4$ являются стабильными во всем исследованном температурном интервале.

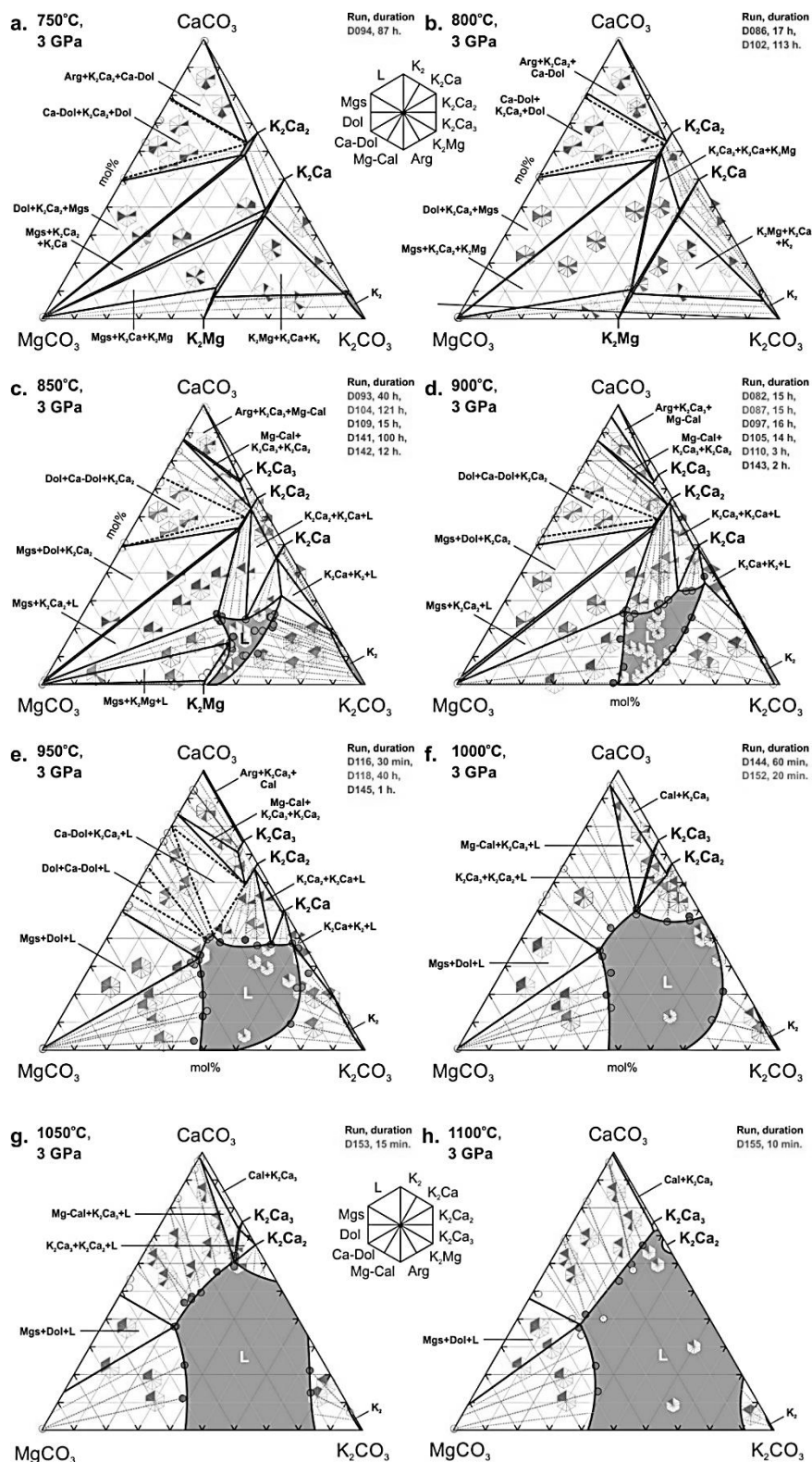


Рис. 1. Изотермические сечения тройной K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ T - X диаграммы при 3 ГПа.

(a) 750⁰C, (b) 800⁰C, (c) 850⁰C, (d) 900⁰C, (e) 950⁰C, (f) 1000⁰C, (g) 1050⁰C, and (h) 1100⁰C. K_2 = Mg-Ca-содержащий K_2CO_3 ; K_2Ca = $K_2Ca(CO_3)_2$ ($Ca\# \geq 70$), K_2Ca_2 = $K_2Ca_2(CO_3)_3$ ($Ca\# \geq 83$), K_2Ca_3 = $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ($Ca\# \geq 96$), K_2Mg = $K_2Mg(CO_3)_2$ ($Ca \# \leq 21$), Arg = арагонит, Mg-Cal = Mg-содержащий кальцит, Ca-Dol = Ca-обогащенный доломит, Dol = доломит, Mgs = магнезит, L = расплав. Цветные многоугольники обозначают экспериментальные точки. Закрашенные сегменты обозначают присутствующие фазы.

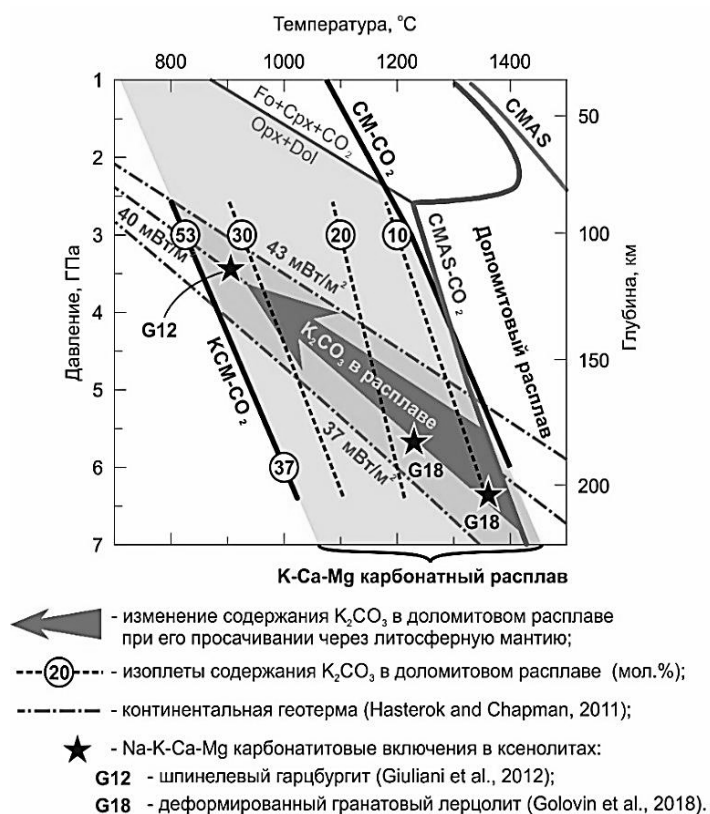


Рис. 2. P-T диаграмма, иллюстрирующая изменение содержания K_2CO_3 в доломитовом расплаве в процессе его просачивания через литосферную мантию.

Пунктирные линии показывают содержание K_2CO_3 в расплаве (мол.%). Сплошные линии – солидусы систем: CM-CO₂ (Byrnes and Wyllie 1981; Shatskiy et al. 2018); KCM-CO₂ – (данное исследование); CMAS (Gudfinnsson and Presnall 1996); CMAS-CO₂ (Gudfinnsson and Presnall 2005). Звезды: G12 – P-T оценки кристаллизации шпинелевого гарцбургита (Giuliani et al., 2012). G18 – P-T оценки кристаллизации деформированных гранатовых лерцолитов и гарцбургитов (Golovin et al., 2018). 37, 40, и 43 mW/m² континентальные геотермы (Hasterok and Chapman, 2011).

Среди ликвидусных фаз установлены: магнезит, доломит, Са-доломит, твердые растворы кальцит-доломит, $K_2Ca_3(CO_3)_4$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$, $K_2Ca(CO_3)_2$, бючлиит, $K_2Mg(CO_3)_2$ и твердые растворы K_2CO_3 , содержащие до 24 мол.% $CaCO_3$ и менее 2 мол.% $MgCO_3$. Система имеет шесть тройных перитектических точек и один минимум на ликвидусе при 825 ± 25 °C и $53K_2CO_3 \cdot 47Ca_{0.4}Mg_{0.6}CO_3$. Точка минимума соответствует эвтектике, контролируемой четырехфазной реакцией, в результате которой при охлаждении жидкость превращается в три твердые фазы: $K_2(Mg_{0.78}Ca_{0.22})(CO_3)_2$, $K_2(Ca_{0.70}Mg_{0.30})(CO_3)_2$ бючлиит и твердый раствор $K_{1.70}Ca_{0.23}Mg_{0.07}CO_3$. Поскольку при 3 ГПа в системе имеется одна эвтектика, отсутствует термический барьер, препятствующий непрерывному фракционированию жидкости из низкощелочных в сторону доломитовых составов с высоким содержанием К, более щелочных, чем бючлиит.

Используя результаты данной работы при 3 ГПа и новые данные при 6 ГПа, мы построили изоплеты постоянного содержания K_2CO_3 в расплаве, сосуществующем с карбонатами Са-Мг в координатах давление (глубина) и температура (рис. 2). С понижением глубинности континентальная геотерма с тепловым потоком 40 мВт/м² последовательно пересекает изоплеты со все большим содержанием калия в расплаве (Byrnes and Wyllie 1981; Shatskiy et al. 2018).

Таким образом, просачивание карбонатитового расплава вверх через континентальную литосферу должно сопровождаться изменением его состава от низкощелочного доломитового на глубинах ≥ 180 км до ультракалиевого доломитового, содержащего до 53 мол.% K_2CO_3 на глубине 100 км. Наши предварительные результаты и литературные данные (Thibault et al. 1992; Sweeney, 1994) позволяют предположить, что этот расплав может находиться в равновесии с мантийными перидотитами и эклогитами на глубинах 100-200 км. Метасоматическая реакция этого расплава с перидотитом в присутствии воды может объяснить образование горизонта карбонатизированных флогопитсодержащих лерцолитов на глубине 100 км, который был предположен в качестве источника для некоторых калиевых лав, например, в Западном Эйфеле и некоторых других областях (Mertes and Schmincke 1985).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

Литература

- Byrnes A.P., Wyllie P.J., Subsolidus and melting relations for the join $CaCO_3$ - $MgCO_3$ at 10 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1981. - V. 45. - P. 321–328.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // *Amer. Mineral.* - 2007. - V. 92. - P. 370–379.

- Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick, M.A., Wyatt B.A., Goemann K. Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle // *Geology*. - 2012. - V. 40. - P. 967–970.
- Golovin A.V., Sharygin I.S., Kamenetsky V.S., Korsakov A.V., Yaxley G.M. Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: links to kimberlites // *Chem. Geol.* - 2018. - V. 483. - P. 261–274.
- Ito K., Kennedy G.C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kilobars // *Amer. J. Sci.* - 1967. - V. 265. - P. 519–538.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius, Z.V., Weiss, Y., Hauri, E.H., Kaminsky, F.V., Sobolev, N.V., Navon, O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds—a new type of diamond-forming fluid // *Lithos.* - 2009. - V. 112 - P. 648–659.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*. - 2013. - V. 41. - P. 79–82.
- Logvinova A.M., Wirth R., Zedgenizov D.A., Taylor L.A. Carbonate–Silicate–Sulfide Polyphase Inclusion in Diamond from the Komsomolskaya Kimberlite Pipe, Yakutia // *Geochem. Int.* - 2018. - V. 56. - P. 283–291.
- Mertes H., Schmincke H.U. Mafic potassic lavas of the Quaternary West Eifel volcanic field // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 1985 - V. 89. - P. 330–345.
- Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1994 - V. 58. - P. 761–771.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin, D.A., Chanyshv A.D., and Litasov, K.D. Revision of the CaCO_3 – MgCO_3 phase diagram at 3 and 6 GPa // *Amer. Mineral.* - 2018 - V. 103. - P. 441–452.
- Sobolev N. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos.* - 1997 - V. 39. - P. 135–157.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 1998 - V. 132. - P. 34–47.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 2000 - V. 140. - P. 16–27.
- Sweeney R.J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* - 1994 - V. 128. - P. 259–270.
- Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Mineral.* - 1992 - V. 77. - P. 784–794.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O., Dele-Duboi M.L. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.* - 1996 - V. 141. - P. 293–306.
- Yasuda A., Fujii T., Kurita K. Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle // *J. Geophys. Res.* - 1994 - V. 99. - P. 9401–9414.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., and Griffin W.L. Fibrous diamonds from the placers of the northeastern Siberian Platform: carbonate and silicate crystallization media // *Russ. Geol. Geophys.* - 2011 - V. 52. - P. 1298–1309.

УДК 550.4.02

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ФЛОГОПИТОМ И КАРБОНАТОМ ПРИ $P = 2.8$ ГПа, $T = 1250^\circ\text{C}$ **Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Султанов Д.М.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), Черногловка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)***DISTRIBUTION OF ELEMENTS BETWEEN PHLOGOPITE AND CARBONATE AT $P = 2.8$ GPa, $T = 1250^\circ\text{C}$** **Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Soultanov D.M.***D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

Abstract. The distribution of elements between phlogopite and silicate-carbonate melt was studied at $P = 2.8$ GPa, $T = 1250^\circ\text{C}$. Quenched samples with a massive texture consisted of elongated Phl crystals and a carbonate phase (42–44 wt.% CaO) with an admixture of Na_2O (8–9 wt.%), K_2O (4–6 wt.%), SiO_2 (6–7 wt.%), P_2O_5 (4–5 wt.%). No inclusions of Phl in Cb and Cb in Phl were found. The concentration of trace elements in Phl and L_{Cb} was determined by the ICP MS method. The texture and phase composition indicate that in the presence of $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ -containing fluid, the phlogopite-carbonate association melted with the formation of alkaline L_{Cb} with Phl in restite. The distribution coefficients of trace elements between Phl and L_{Cb} ($D^{\text{Phl/LCb}}$) vary from 0,001 to 100 or more. High affinity for Phl, $D^{\text{Phl/LCb}}$ is characterized by highly charged elements Nb, Hf; lower affinity $\sim 5\text{--}8$ – Ta, Zr. REE, P, Na, Ca are among the most incompatible with Phl elements, $D^{\text{Phl/LCb}}$ REE vary in the range of 0,01–0,04. The exceptions are heavy REE, Yb, Lu; their $D^{\text{Phl/LCb}} \sim 0,2\text{--}0,4$. If the $Kd^{\text{La/Sm}}$ ratio is close to 1, then $Kd^{\text{La/Yb}}$ increases to 10. Significant variations in the separation factors of elements between Phl and L_{Cb} suggest that in the metasomatized upper mantle, the formation of microelements can occur during the formation of Phl and L_{Cb} . The ratios of elements with contrast values can serve as indicators of Phl fractionation in carbonate melts.

Keywords: phlogopite, carbonate, distribution of elements, experiment

Введение. Флогопит (Phl) встречается в магматических породах различного генезиса, являясь источником калия, а также хлора, фтора, воды. Он служит также важным индикатором мантийного метасоматоза, о чем свидетельствует широкое его развитие в ксенолитах метасоматизированных перидотитов и эклогитов (O'Reilly, Griffin, 2013). Флогопит в таких ксенолитах образуется в результате взаимодействия с калиевыми водными флюидами (Misra et al., 2004). Обзор реакций, протекающих при таком взаимодействии сделан в работе (Safonov, Butvina, 2016). Результаты экспериментального моделирования образования флогопита при взаимодействии перидотита с калийными флюидами при высоких давлениях приводятся в ряде работ (Brey et al., 2011; Sokol et al., 2017). Установлено, что при 3 ГПа главной фазой, разложение которой приводит к образованию флогопита, является гранат: форстерит + пироп + К-С-О-Н (карбонатный расплав) = флогопит + энстатит + магнезит. Имеются также экспериментальные данные по распределению редких элементов между карбонатным расплавом и породообразующими минералами перидотитов (Hammouda et al., 2009; Gimis et al., 2006). Целью данной работы являлось экспериментальное изучение межфазового распределение главных и второстепенных элементов в системе флогопит–карбонат– $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюид.

Методика. Эксперименты проводились в Pt ампулах на твердофазовом аппарате типа наковальня с лункой НЛ–40 в ИЭМ РАН с использованием закалочной методики. Порошки специально приготовленных смесей состава флогопит + карбонат + дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ флюида помещали в ампулу, которая герметически заваривалась. Карбонатная фракция состояла из 50 мас.% кальцитового карбоната Ковдора, 30 мас.% Na_2CO_3 , 20 мас.% K_2CO_3 с добавлением к карбонатам 10 мас.% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1,15$. Весовое соотношение Phl–Cb 1:1. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла 8 часов. Полированные препараты закаленных образцов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащённом

детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE В ИЭМ РАН с типичной погрешностью менее 2 отн.%. Концентрации микроэлементов в флогопите и карбонатной фракции в экспериментах с H_2O-CO_2 флюидом определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка. PhI и Cb фракции закалочных образцов разделялись химическими методами. Коэффициенты корреляции между измеренными концентрациями в эталоне и эталонными в нем концентрациями элементов, а также между концентрациями, измеренными в 2-х параллельных пробах экспериментального образца больше 0,9.

Результаты. В системе *флогопит-карбонат- H_2O+CO_2* в ходе эксперимента при эвтектическом плавлении флогопит сосуществовал со щелочным силикатно-карбонатным расплавом. Закаленные образцы с массивной текстурой состояли из удлиненных корродированных кристаллов флогопита, слагающих основную массу образца. Межзерновое пространство заполнено карбонатным материалом, продуктом закалки силикатно-карбонатного расплава состава 42–45 мас.% CaO, до 9 мас.% Na_2O , до 6 мас.% K_2O и SiO_2 , отношение $Na_2O/K_2O \sim 1,6$ (рис.1, табл. 1) Флогопит PhI и карбонат Cb однородны, не обнаружено включений флогопита в карбонате и карбоната во флогопите.

В таблице 1 приведены концентрации породообразующих оксидов в сосуществующих флогопите и карбонате (микронзондовые данные), на рис. 2 коэффициенты разделения породообразующих оксидов между ними.

Таблица 1. Химические составы флогопита и карбоната

Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
PhI	39,11	0,68	16,13	0,17	25,73	0,55	1,63	11,13	0,19	94,94
L _{Cb}	6,85	0,26	0,10	0,05	0,23	44,69	7,82	4,17	5,08	69,50
D ^{PhI/LCb}	5,71	2,16	161	3,4	112	0,01	0,18	2,67	0,04	69,68
Состав исходного флогопита										
PhI _{исх}	38,66	0,96	13,75	6,01	23,22	0,13	0,42	10,44	-	93,77

Из рис. 1 видно, что максимальное сродство к флогопиту имеют MgO, Al₂O₃, D^{PhI/LCb} оксидов этих металлов больше 100. Умеренным сродством к флогопиту обладают SiO₂, FeO, TiO₂, K₂O, D^{PhI/LCb}, больше 1, меньше 10. Умеренно несовместим с флогопитом Na₂O, D^{PhI/LCb}, $\sim 0,12$, сильно несовместимы P₂O₅, CaO - D^{PhI/LCb}, меньше 0,1.

На рис. 2 приведены коэффициенты разделения микроэлементов D^{PhI/LCb} между флогопитом PhI и карбонатным расплавом L_{Cb}, в двух пробах одного и того же экспериментального образца, выраженные как отношение весовых концентраций каждого элемента во флогопите к его концентрации в карбонатном расплаве. Так как в ходе эксперимента флогопит мог контаминироваться карбонатом, а карбонат – флогопитом, то при ICP MS анализе PhI и Cb фракций нельзя было исключить искажение анализов из-за контаминации. Однако на микронзонде включения PhI в Cb и Cb в PhI не наблюдались. Кроме того, концентрация Ca, главного компонента Cb, в PhI не превышала концентрации в исходном PhI. Не наблюдалось также повышенных содержаний Ti, типоморфного компонента PhI, в Cb. Следовательно, флогопит и карбонат не содержат в значимых количествах минеральных примесей. В таком случае данные ICP MS анализа можно считать достаточно корректными.

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, для большинства микроэлементов коэффициенты разделения D^{PhI/LCb} варьируют от 0,01 до 10. Высоким сродством к PhI, D^{PhI/LCb} > 1 характеризуются щелочные, щелочноземельные, высокозарядные (Hf, Ta, U) и сидерофильные элементы (Ni, V), а также переходные металлы (Sc, V, Mn). Высоким сродством к карбонату (D^{PhI/LCb} < 1) обладают литофильные элементы (Li, Na, Mg, K, Sr, Ba, Pb). Резко выделяется высокими значениями гафний (198 ± 4) D^{PhI/LCb}. Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуется рядом особенностей. В целом, РЗЭ относятся к числу наиболее несовместимых с флогопитом элементов, D^{PhI/LCb} лежат в пределах 0,01 ± 0,03. Исключения составляют тяжелые РЗЭ, Yb, Lu, D^{PhI/LCb} которых на порядок выше 0,2–0,4. Если отношение легких к средним РЗЭ La/Sm близко к 1, то отношение легких к тяжелым РЗЭ, например, La/Yb возрастает до 10.

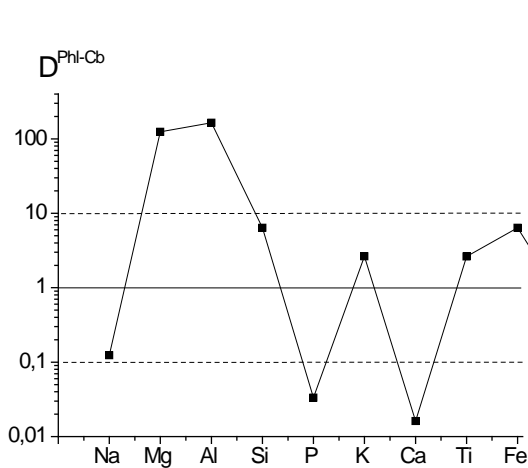


Рис.1. Распределение оксидов между флогопитом и карбонатом.

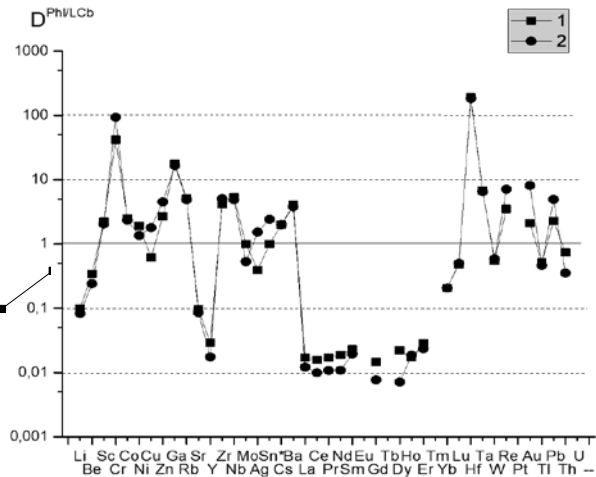


Рис. 2. Коэффициенты разделения элементов между флогопитом и силикатно-карбонатным расплавом в параллельных пробах образца 85 (пробы 1 и 2).

Таким образом, в системе *флогопит–карбонат–(H₂O+CO₂)* в процессе эвтектического плавления флогопит сосуществует с щелочным силикатно-карбонатным расплавом. Флогопит обогащается щелочными и щелочно-земельными, высокозарядными и сидерофильными элементами, обедняется редкоземельными элементами и Y. В качестве индикаторов процессов фракционирования в системе флогопит–карбонатный расплав–флюид представляют интерес пары элементов с контрастным распределением, например, такие как Li/Rb, Rb/Sr, легкие/тяжелые РЗЭ. Высокие коэффициенты разделения Hf по сравнению с Zr и другими высокозарядными элементами – Ta, W, Re должны приводить к обеднению карбонатного расплава гафнием, увеличению в нем Zr/Hf отношения, которое используется в качестве теста карбонатного метасоматоза верхней мантии (Dupuy et al., 1992). В наших экспериментах Zr/Hf отношение в расплаве 77 ± 2 , в карбонатах Ковдора – 20, Тикше-Озера – 102, в высокобарных карбонатах района Тромсе – 16,4 (Шаповалов и др., 2015). Так как коэффициенты распределения легких и средних РЗЭ между флогопитом и карбонатным расплавом изменяются в относительно узких пределах, учитывая также значимые отличиями $D^{Phl/LCb}$ легких и тяжелых РЗЭ, можно ожидать, что в карбонатном расплаве должен наблюдаться пологий тренд концентраций легких и средних РЗЭ с изгибом в сторону более низких значений у тяжелых РЗЭ. В целом же, при давлении до 4 ГПа, температурах до 1300°C, в условиях, близких к мантийной адиабате флогопит остается стабильным в присутствии щелочно-карбонатных флюидов и силикатно-карбонатных расплавов.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590151.

Литература

- Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V. Chem. Geol. 2011. V. 281. P. 333–342.
 Dupuy C., Liotard J.M., Dostal J. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. V. 56. P. 2417–2223.
 Girnits A., Bulatov V., Lahaye Y., Brey G. Petrology. 2006. V. 14. P. 492–514.
 Hammouda T., Moine B., Devidal J., Vincent C. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009. V. 174. P. 60–69.
 Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V. Contrib.Mineral.Petrol. 2004. V. 146. P. 696-714.
 O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Metasomatism and the chemical transformation of rock. 2013. Berlin Heidelberg: Springer. P. 471-533.
 Safonov O.G., Butvina V.G. Geochem. Intern. 2016. V. 54. P. 858–872.
 Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N, Sobolev N.V. Contrib. Mineral. Petrol. 2017. DOI:10.1007/s00410-017-1341-5
 Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. 1991. М. Изд. Наука.
 Шаповалов Ю.Б., Горбачев Н.С., Костюк А.В., Султанов Д.М. ДАН. 2015. Т. 463. № 5. С. 592–597

УДК 550.4.02

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛОГОПИТА С КАРБОНАТОМ ПРИ $P = 4$ ГПа, $T = 1200$ - 1300°C :
ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ФЛОГОПИТА**

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

*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),
Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

**INTERACTION OF PHLOGOPITE WITH CARBONATE AT $P = 4$ GPa, $T = 1200$ - 1300°C :
PHASE RELATIONS AND STABILITY OF PHLOGOPITES**

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Soultanov D.M.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district.
(gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

Abstract. The phase relations in the phlogopite-carbonate system were studied at $P = 4$ GPa, $T = 1200$ and 1300°C . Quenched samples had a zonal structure. The central part was characterized by a massive texture formed by the mineral association of Phl – Grt – Cpx – MgSp – Ap. Table-form of phlogopite contained the inclusion of clinopyroxene. The outer part of the experimental sample consisted of a disintegrated aggregate consisting of varying degrees of oriented elongated Phl crystals overgrown with Ca-carbonate. The peculiarities of the texture and phase composition indicate that under the experimental conditions the phlogopite-carbonate association melted with the formation of a silicate-carbonate melt containing components of phlogopite, as well as restite, the phase composition of which was determined by the reactions of phlogopite with carbonate and melt. T of the solidus of the association Phl-Cb is less than 1200°C . The stability of phlogopite and carbonate is limited by closely solidary reactions like Phl + Cb + melt = Grt, Phl + Cb + melt = Cpx, Phl + Cb + melt = MgSp.

Keywords: phlogopite, carbonate, phase relationships, experiment

Введение. Флогопит (Phl) – самый распространенный темноцветный калий-содержащий силикат в земной коре и верхней мантии. Он является концентратором калия, а также хлора, фтора, воды. Как акцессорный минерал флогопит встречается в магматических породах различного генезиса. В породах платформенных карбонатит-содержащих интрузивных комплексов ультраосновных, основных и щелочных пород, таких как Ковдор, концентрации флогопита настолько высоки, что они представляют собой промышленные месторождения. Флогопит является также важным индикатором мантийного метасоматоза, о чем свидетельствует широкое его развитие в ксенолитах метасоматизированных перидотитов и эклогитов (O'Reilly, Griffin, 2013; Konzett et al., 2000). Появление флогопита в таких ксенолитах объясняется его образованием в результате взаимодействия с калиевыми водными флюидами (Misra et al., 2004). Обзор реакций, протекающих при таком взаимодействии по природным и экспериментальным данным сделан в работе (Safonov, Butvina, 2016). Экспериментальное моделирование образования флогопита при взаимодействии перидотита с калийными флюидами при высоких давлениях приводится в ряде работ (Brey et al., 2011; Sokol et al., 2017). Установлено, что при 3 ГПа главной фазой, разложение которой приводит к образованию флогопита, является гранат. В модельных и природных системах с H_2O или $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ флюидом в интервале $T = 1250$ – 1300°C при $P > 4$ ГПа стабильность флогопита и карбоната ограничена близсолидусными реакциями типа флогопит + энстатит + магнезит = форстерит + пироп + К-С-О-Н (силикатно-карбонатный расплав). Отмечается, что в ассоциации с карбонатами, щелочными и кимберлитовыми расплавами флогопит стабилен до давления больше чем 7 ГПа. Фазовые соотношения флогопита с некоторыми минералами метасоматизированной верхней мантии (такими как энстатит, диопсид, гранат, магнезит, диопсид+энстатит) рассмотрены в работах (Frost, 2006; Enggist, Luth, 2016; Girnig et al., 2006). Целью данной работы является экспериментальное изучение фазовых соотношений и геохимии взаимодействия флогопита с карбонатными расплавами в сухих условиях и при $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ флюиде в интервале 1200 – 1300°C , 3–4 ГПа.

Методика. Эксперименты проводились в Pt ампулах на твердофазовом аппарате типа наковальня с лункой НЛ-40 в ИЭМ РАН с использованием закалочной методики. Порошки специально приготовленных смесей, состоящих из флогопита (Phl) и карбонатной фракции (Cb), состава 90 мас.% кальцитового карбонатита из интрузивного комплекса ультраосновных, основных и щелочных пород Ковдор с добавлением 5 мас.% Na_2CO_3 и 5 мас.% K_2CO_3 помещались в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. Исходное отношение в Cb Na/K = 0,74, весовые соотношения Phl–Cb 1:1 Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах

оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла 6–8 часов. Полированные препараты закаленных образцов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенный детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волно-дисперсионным спектрометром INCA WEVE В ИЭМ РАН с типичной погрешностью менее 2 отн. %.

Результаты. По текстуре и фазовому составу закаленных при 1200 и 1300°C образцов выделяются центральная и краевая зоны с отчетливой границей между ними (рис. 1а, 2а). Центральная зона (I) – реакционная, слагает матрицу образца с массивной текстурой, состоит из сростков кристаллов флогопита, клинопироксена, карбоната, с включениями единичных кристаллов шпинели, граната и апатита (рис. 1б, 2б). В матрице встречаются крупные (100х200 мкм), таблитчатого облика реликты исходного флогопита с включениями клинопироксена. Клинопироксен авгитового состава с высоким содержанием Al_2O_3 (до 13 мас.%) содержит примеси Na_2O , до 0,8, SrO до 0,4, TiO_2 до 0,5 мас.%, $X_{\text{Mg}} = 0,59$. Гранат пироп-альмандин-гроссулярового состава $X_{\text{Mg}} = 0,31$, $X_{\text{Ca}} = 0,58$, $X_{\text{Fe}} = 0,11$, образует срастания с клинопироксеном и карбонатом. Шпинель встречается в виде идиоморфных включений в основной массе образца, содержит FeO 4–5 мас. %.

Краевая, закалочная зона (II) образца, приуроченная к контактам с Pt ампулой, образованная продуктами закалки карбонатного расплава, состоит из изолированных, удлиненных пластин, размером порядка 20х300 мкм, с параллельной ориентировкой, местами образующих решетчатую текстуру. Их фазовый состав зависит от температуры. При 1200°C пластины состоят из обогащенного Ca карбоната, краевые части которых обрастают микрокристаллами флогопита игольчатой формы и изолированными кристаллами апатита (рис. 1в). При 1300°C при сходной текстуре в краевой зоне преобладает флогопит, в интерстициях которого локализован карбонат с кристаллами апатита (рис. 2в).

Особенности текстуры и фазового состава экспериментальных образцов свидетельствуют о том, что в ходе эксперимента в процессе перитектического плавления в результате взаимодействия флогопита (Phl) с расплавом (L) и флюидом (Fl) сформировалась полиминеральная ассоциация состава флогопит–карбонат–клинопироксен–шпинель±гранат и карбонатный расплав (L). Ее образование можно представить реакциями:

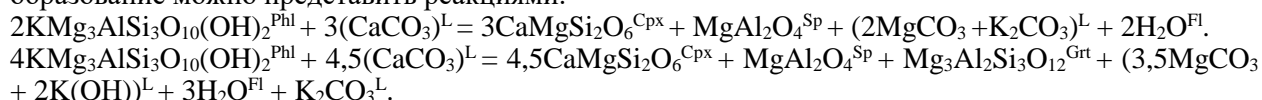


Таблица 1. Химические составы сосуществующих фаз в системе флогопит- при 1200–1300°C

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅	Сумма
1200°C, сухая система											
Phl (I)	38,25	1,31	17,41	0,93	23,53	0,92	0,12	10,02	0,39	0,14	93,20
Phl (II)	25,14	1,40	9,00	1,79	21,91	7,66	0,57	9,06	0,59	2,26	79,35
Cb (I)	0,54	0,12	0,21	0,18	5,94	45,22	0,30	1,19	0,54	0,03	54,63
Cb (II)	3,85	0,22	1,75	0,39	6,69	40,71	0,27	1,75	0,43	0,51	56,69
Cpx (I)	47,28	0,49	12,37	1,60	12,95	23,31	0,68	0,14	0,34	0,10	99,40
Grt (I)	39,96	0,66	21,55	3,52	12,35	19,49	0,11	0,15	0,14	0,03	98,29
Spl (I)	0,87	0,02	66,85	4,66	24,87	0,38	0,20	0,03	0,21	0,00	98,58
Ap (I)	0,53	0,12	0,14	0,99	2,61	43,98	3,06	3,00	1,21	28,36	85,28
L	5,80	0,46	2,35	0,89	9,22	30,19	0,78	3,98	0,32	2,57	57,11
1300°C, сухая система											
Phl (I)	38,70	1,07	14,79	0,22	24,88	2,32	0,20	10,56	0,13	0,06	93,03
Phl (II)	38,52	0,87	16,11	0,63	24,36	1,50	0,09	10,60	0,30	0,1	93,15
Cb (I)	0,22	0,05	0,04	0,00	3,78	49,90	0,00	0,60	0,68	0,06	55,40
Cb (II)	0,42	0,04	0,12	0,21	2,78	48,80	0,47	1,17	0,61	1,35	56,11
Cpx (I)	47,42	0,44	13,17	2,64	12,84	24,19	0,75	0,03	0,17	0,07	101,85
Grt (I)	42,16	0,13	23,82	1,77	16,54	16,98	0,12	0,13	0,00	0,00	101,8
Spl (I)	0,72	0,00	68,64	3,96	26,35	0,23	0,00	0,00	0,42	0,00	100,69
Ap (I)	1,27	0,00	0,03	0,12	1,95	48,80	1,79	1,30	0,95	27,87	84,27
L	14,89	0,72	4,94	0,52	12,81	21,78	1,23	6,71	0,12	1,71	66,20

Примечание. Римскими цифрами у индекса фаз обозначены ее принадлежность к центральной реакционной зоне (I) и закаленному расплаву (II). Phl-флогопит, Cpx-клинопироксен, Spl-шпинель, Ap-апатит, Cb-карбонат, L-расплав.

Во время эксперимента карбонатный расплав мигрирует из кристаллической матрицы и концентрируется на границе со стенками Pt ампулы. При закалке расплава образуются удлиненной

формы кристаллы, представленные при 1200С преимущественно карбонатом, при 1300°С – флогопитом и карбонатом. Путем сканирования по площади образца оценены составы расплавов (таблица 1). С увеличением температуры от 1200 до 1300°С и степени плавления расплав обогащается компонентами флогопита – Si, Ti, Al, Mg, K, и обедняется Ca, компонентом карбоната, при этом отношение K_2O/Na_2O возрастает от 2 до 5,4.

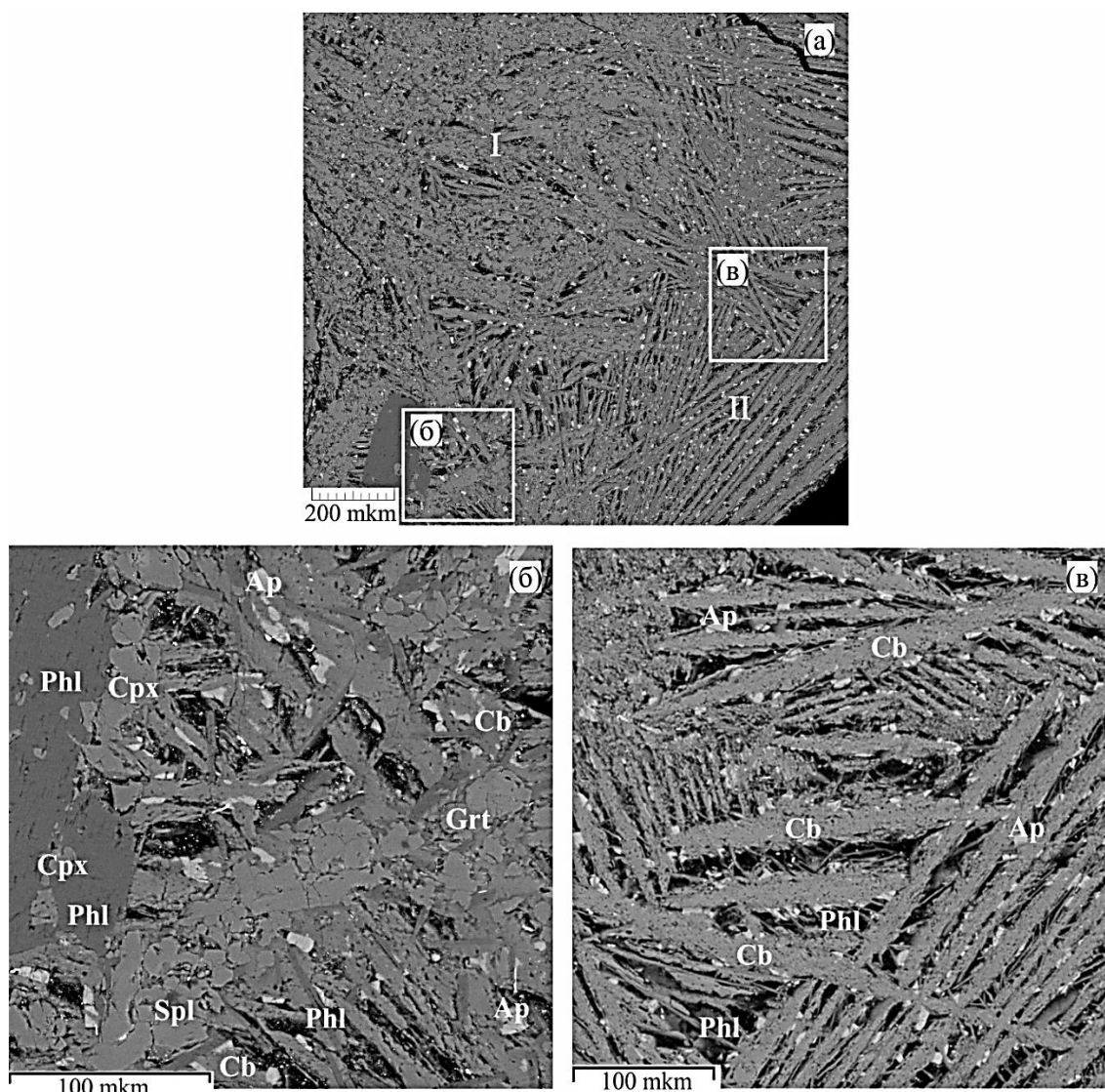


Рис. 1. Микрофотографии экспериментального образца в отраженных электронах в системе флогопит-карбонат при 1200°С.

(а) - общий вид экспериментального образца, I – центральная реакционная зона, II – краевая, закалочная зона; (б) – на рис. (а) и на отдельной врезке участок центральной зоны, реликтовый флогопит (Phl) с включениями клинопироксена (Срх) в полиминеральной матрице; (в) - на рис. (а) и на отдельной врезке краевая зона, закаленный расплав. Ксеноморфные удлиненные кристаллы карбоната (Cb), обрастающие игольчатыми кристаллами флогопита и микрокристаллами апатита (Ap).

Таким образом, в системе флогопит–карбонат в процессе перитектического плавления при взаимодействии флогопита с карбонатным расплавом образуется полиминеральная ассоциация состава флогопит+карбонат+диоксид±гранат+шпинель и карбонатный расплав. При P-T, близких к мантийной адиабате (4 ГПа, 1300°С) флогопит остается стабильным в присутствии щелочно-карбонатных флюидов и силикатно-карбонатных расплавов.

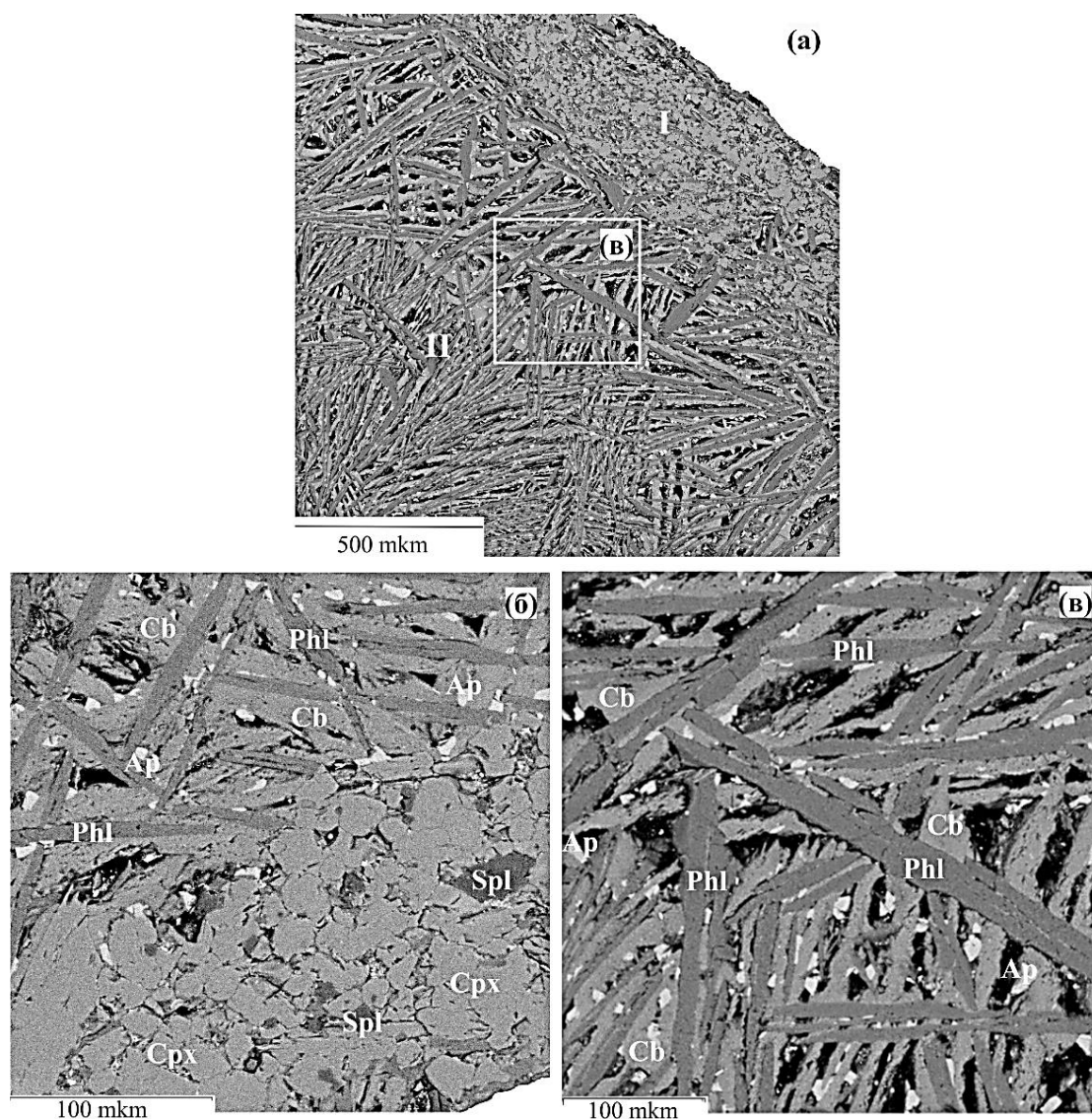


Рис. 2. Микрофотографии экспериментального образца в отраженных электронах в системе флогопит-карбонат при 1300°C.

(а) общий вид экспериментального образца, I – центральная, реакционная зона; II – краевая зона, закаленный расплав; (б) зернистая текстура центральной зоны на контакте с закаленным расплавом краевой зоны; (в) краевая зона, закаленный расплав, удлиненные кристаллы флогопита (Phl), обрастающие карбонатом (Cb).

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590151.

Литература

- Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. *Chem. Geol.* 2011. V. 281. P. 333–342.
 Enggist A., Luth R.W. *Contrib Miner Petrol.* 2016. 171(11):88.
 Frost D.J. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2006. V. 62(1). P. 243–271.
 Girnis A., Bulatov V., Lahaye Y., Brey G. *Petrology.* 2006. V. 14. P. 492–514.
 Konzett J., Armstrong R.A., Günther D. *Contrib.Mineral.Petrol.* 2000. V. 139. P. 704-719.
 Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V. *Contrib.Mineral.Petrol.* 2004. V. 146. P. 696-714.
 O’Reilly S.Y., Griffin W.L. *Metasomatism and the chemical transformation of rock.* 2013. Berlin Heidelberg: Springer. P. 471-533.
 Safonov O.G., Butvina V.G. *Geochem. Intern.* 2016. V. 54. P. 858–872.
 Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N, Sobolev N.V. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017. DOI:10.1007/s00410-017-1341-5
 Литвин Ю.А. *Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли.* 1991. М. Изд. Наука.

УДК 551, 12: 550,424

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА НА ЭТАПЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ЗЕМЛИ

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А.

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

EXPERIMENTAL MODELING OF DIAMOND FORMATION AT THE STAGE OF EARTH DIFFERENTIATION

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Chepurov A.A.

Sobolev institute of Geology and Mineralogy, SB RA, Novosibirsk. (Ezhimulev@igm.nsc.ru)

Abstract: A model of migration of Fe melt through a solid silicate matrix at 5.5 GPa and 1600°C was experimentally studied. The key points of this model are: the presence of free carbon in accretion during the formation of the Earth and good solubility of carbon in the molten iron. The first results of diamond synthesis during the process of migration of iron melt through a solid silicate matrix consisting of olivine crystals with interstices filled with graphite are presented. Experimental results show that diamonds in the Earth's mantle could begin to form at the stage of differentiation.

Keywords: Differentiation of the Earth, iron melt, diamond, experiment

К настоящему моменту сформулировано три гипотезы сегрегации металлического расплава в ядро Земли после аккреции космического вещества: просачивание металлического расплава через силикатную матрицу, дифференциация металлического расплава в магматическом силикатном океане, погружение крупных диапиров через твердую мантию (Rubie et al., 2015). Гипотеза просачивания металлического расплава через силикатную матрицу является более предпочтительной: для ее реализации требуются относительно низкие температуры – ниже плавления силикатных фаз. Сегрегация металлической жидкости в контексте данной модели происходит через интерстиции между твердыми силикатными минералами (Terasaki et al., 2007). Главной проблемой этой гипотезы является большой угол смачивания расплавом железа поверхности силикатных минералов (Otsuka, Karato, 2012). В работе Е.И. Жимулева с соавторами (Жимулев и др., 2015) была предложена и экспериментально апробирована модель просачивания расплава железа через твердую силикатную матрицу, в которой интерстиции между кристаллами оливина заполнены углеродом (графитом). Схематично предложенная модель просачивания представлена на (рис.1).

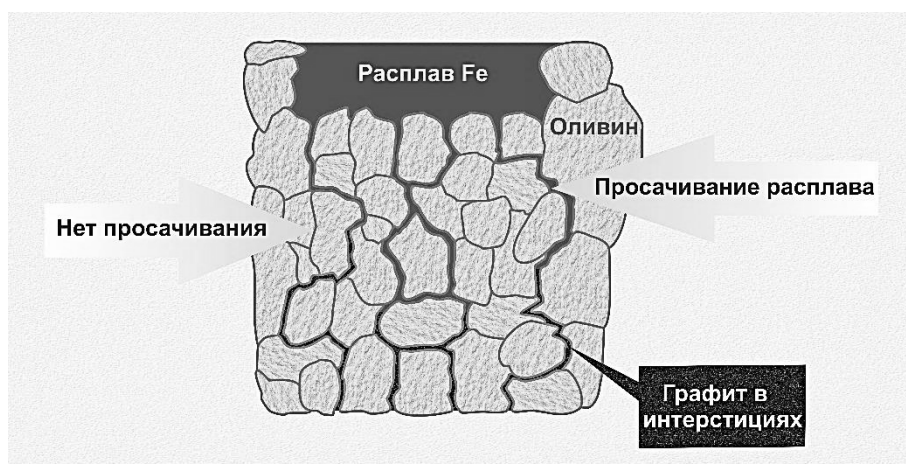


Рис. 1. Модель просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу с интерстициями, заполненными углеродом (графитом) (Zhimulev et al., 2018).

В настоящем исследовании представлены первые экспериментальные результаты исследования, показывающие, что при достижении P-T параметров термодинамической стабильности алмаза в вышеуказанном процессе происходит его образование.

Эксперименты проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 6.5 ГПа и температуре 1600°C и продолжительностью 2 ч по методике, использованной в работе (Жимулев и др., 2015). В опытах использовали ячейку высокого давления (ЯВД) из смеси

тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO , MgO (рис.2). Детальное описание методики приводится в работе (Чепуров и др., 2012).

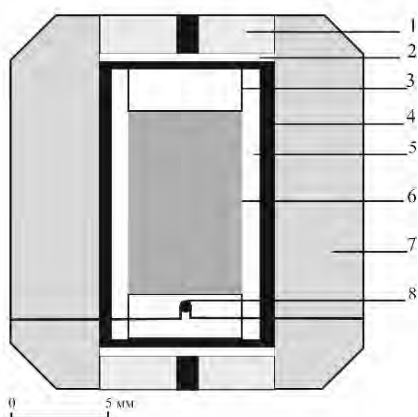


Рис. 2. Схема ячейки высокого давления (ЯВД):

- 1 – торцевая таблетка с молибденовым тоководом;
- 2 – молибденовый токопроводящий диск;
- 3 – таблетка из оксида магния, запирающая втулку с реакционным объемом;
- 4 – графитовый нагреватель с графитовыми крышками;
- 5 – втулка из оксида магния, изолирующая реакционный объем;
- 6 – реакционный объем;
- 7 – контейнер из тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO , MgO ;
- 8 – термопара PtRh (30/6).

В качестве исходных веществ в опытах использовали: порошки (размер частиц ~ 5 мкм) железа, полученного карбонильным методом, графита марки ОСЧ и зерна природного оливина размером 0.5 - 1.5 мм. Оливин был выделен из нодуля шпинелевого лерцолита из базальтоидов Монголии. Состав оливина: SiO_2 – 40.47; TiO_2 – 0.01; Cr_2O_3 – 0.04; FeO – 9.00; MnO – 0.14; MgO – 49.62; CaO – 0.04; NiO – 0.41; сумма - 99.96 (мас.%).

Реакционный объем выполнен по следующей схеме: сверху размещали слой железа (спрессованный порошок) или сплав $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$, выточенный в виде шайбы, внизу – графит, также выточенный в виде шайбы, между ними слой из перемешанных зерен оливина с порошком графита в отношении 9 к 1 по массе. Толщина слоя металла – 2.5 мм, слоя графита – 1.5 мм, слоя оливина с графитом - ~ 2 мм (рис.3.)

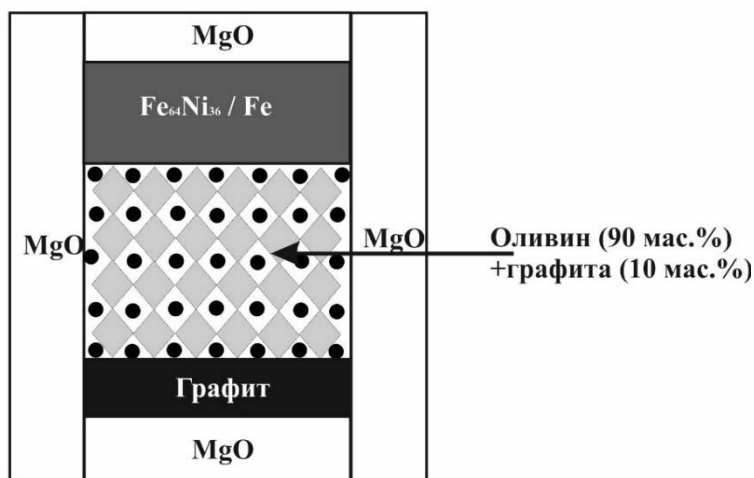


Рис. 3. Схема сборки реакционной ампулы.

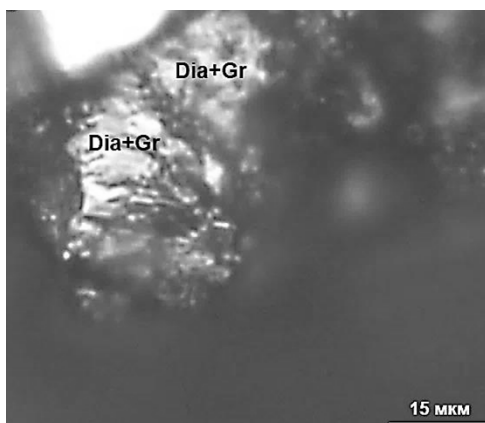


Рис. 4. Микрофотография алмаза с графитом.

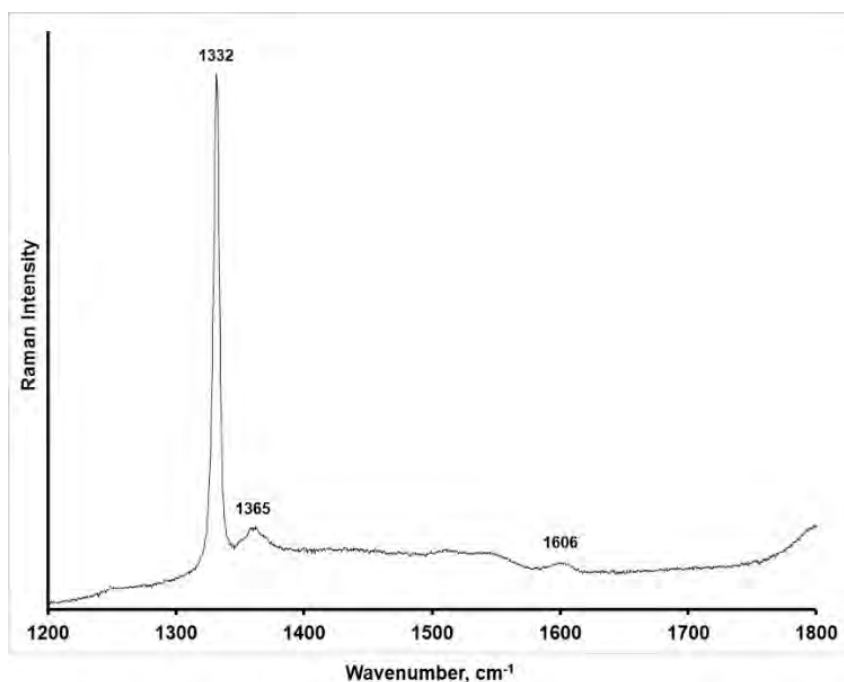


Рис. 5. КР-спектры продуктов опыта: алмаз + графит (алмаз – КР-линия 1332 cm^{-1} ; графит – КР-линии 1365 и 1606 cm^{-1}).

В результате проведенных экспериментов зафиксирована миграция металлического расплава в оливин-графитовую матрицу, аналогично исследованию (Жимулев и др., 2015). В экспериментах расплав металла проник до графитовой шайбы, при этом произошел частичный синтез алмаза (рис.4-5).

Таким образом, представленные данные показывают, что алмазы в мантии Земли могли образоваться ещё на стадии дифференциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-17-01154).

Литература

- Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Похиленко Н.П. // Доклады АН. 2015. Т. 463 (1). С. 72-74.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53 (3). С. 305-320.
- Otsuka K., Karato S. // Nature. 2012. V. 492. P. 243-246.
- Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H.J. // Treatise on Geophysics. - 2nd ed. / Ed. G. Schubert. Oxford: Elsevier, 2015. V. 9. P. 43-79.
- Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C., Langenhorst F. // Phys. Earth Planet. Inter. 2007. V. 161. P. 170-176.
- Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A. // High Pressure Research, 2018, V. 38.Iss.2. – P. 153 -164.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ-БАЗАЛЬТ-(K, Na)₂CO₃-H₂O ПРИ $P = 4$ ГПа, $T = 1400^\circ\text{C}$: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И ФЛЮИДОМ**Костюк А.В., Горбачев Н.С., Султанов Д.М., Некрасов А.Н.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область (nastyua@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru)***EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PERIDOTITE-BASALT-(K, Na)₂CO₃-H₂O SYSTEM AT $P = 4$ GPa, $T = 1400^\circ\text{C}$: PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATIONSHIP BETWEEN MELT AND FLUID****Kostyuk A.V., Gorbachev N.S., Soultanov D.M., Nekrasov A.N.***D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (nastyua@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru)*

Abstract. To obtain new data on the phase relationships in the fluid-containing upper mantle at $P = 4$ GPa, $T = 1400^\circ\text{C}$, partial melting of peridotite-basalt association with an alkaline-carbonate fluid was experimentally studied as a model of the mantle reservoir with protoliths of the subducted oceanic crust. Signs of critical relationships between the carbonated silicate melt and the fluid were observed. The reaction ratios among the minerals of peridotite restite with the substitutions of $Ol \leftarrow Opx \leftarrow Ca-Cpx \leftarrow K-Amf$ indicated a high chemical activity of the supercritical liquid. The results of the experiments suggest that in the fluid-containing upper mantle with supercritical P - T there are areas of partial melting (asthenosphere lenses), containing near-solidus supercritical liquids enriched with incompatible elements, with high reactivity. Mantle reservoirs with supercritical liquids, similar in geochemical terms to the “enriched” mantle, can serve as a source of magma enriched with incompatible elements. The modal and latent metasomatism of the upper mantle under the influence of supercritical liquids leads to the peridotite refertilization due to the enrichment of restite minerals with incompatible elements.

Keywords: peridotite, basalt, fluid, critical relations, experiment

Введение. Субдукция океанической коры является главным механизмом обмена веществом между корой и мантией. Она приводит к эклогитизации базальтов и формированию в перидотитовой мантии резервуаров с протолитами субдуцированной коры, обогащенных летучими и некогерентными элементами. Интерес к исследованию флюидсодержащих силикатных систем при высоких давлениях определяется влиянием флюидов на фазовый состав, температуру плавления пород мантии, состав образующихся силикатных и солевых (карбонатных, хлоридных, сульфидных) расплавов. Важной особенностью флюидсодержащих силикатных систем является существование при высоких давлениях и температурах критических соотношений между силикатным расплавом и флюидом, обусловленных их высокой взаимной растворимостью. При критических параметрах ($P_k T_k$) наблюдается полная смесимость между ними с образованием надкритической жидкости, а выше второй критической точки ($2P_k T_k$) P - T между кристаллическими фазами, флюидом и расплавом, следовательно, солидус в системе силикат-флюид как таковой отсутствует (Wyllie, Ryabchikov, 2000; Kerpler, Audetat, 2005; Litasov, Ohtani, 2007). Для получения новых данных о фазовых соотношениях в верхней мантии в надкритических условиях экспериментально была изучена система перидотит-базальт-(Na, K)₂CO₃-H₂O при 4 ГПа и 1400°C. Исследования флюидсодержащей перидотит-эклогитовой системы в качестве экспериментальной модели мантийного резервуара с протолитами субдуцированной океанической коры представляют интерес для построения петрогенетических моделей магматизма зон субдукции.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке типа наковальня с лункой НЛ-40 с использованием закалочной методики. Применялась многоампульная методика с комбинированной Pt-перидотитовой ампулой (Горбачев, 1989). Перидотитовая ампула заполнялась исходной смесью состава толеитовый базальт СТ-1 (~ 80 мас.%), Na₂CO₃ и K₂CO₃ (марки хч) (~ 10 мас.%), пирротин (~ 10 мас.%) с добавлением дистиллированной H₂O (~ 20 мас.% по отношению к силикату). Снаряженная перидотитовая ампула помещалась в платиновую ампулу, которая герметически заваривалась. Температура измерялась Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ термопарой. Давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность экспериментов составляла от 8 до 24 ч. Полированные препараты экспериментальных образцов

изучались на электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 с YAG детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA Energy.

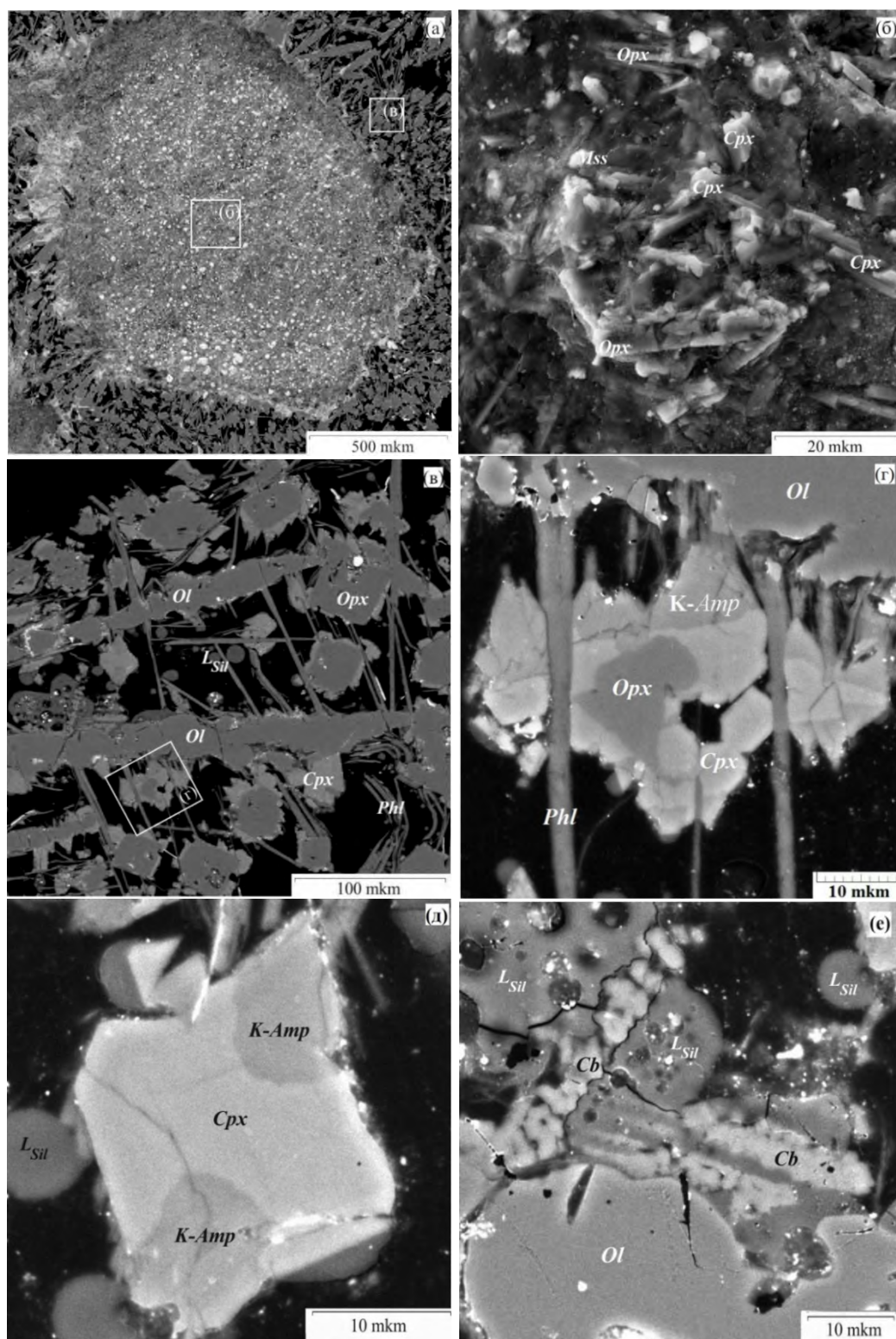


Рис. 1. Микрофотография экспериментального образца в отраженных электронах:

(а) перидотитовая ампула, контакт «перидотит-базальт»; (б) «базальтовая» часть образца, представленная мелкодисперсной смесью закаленных силикатных фаз; (в) дезинтегрированная «перидотитовая» часть образца; (г, д, е) различные области перидотитовой части, характеризующие особенности фазового состава, обусловленные реакционными соотношениями рестита перидотита с замещением ортопироксен (Opx) ← клинопироксен (Cpx) ← К-амфибол (K-Amp) с новообразованными флогопитом (Phl), карбонатом (Cb), глобулами закалочного стекла (Lsil).

Результаты. Микрофотографии образцов после опытов приведены на рис. 1, а химические составы сосуществующих фаз показаны в табл. 1.

Таблица 1. Составы сосуществующих фаз при частичном плавлении в системе перидотит-базальт-(Na, K)₂CO₃-H₂O при *T* = 1400°C, *P* = 4ГПа

Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
<i>Ol</i>	40.23	0.40	0.78	2.36	6.08	0.12	50.20	0.18	0.38	0.04	100.58
<i>K-Amp</i>	41.78	0.85	15.02	0.10	6.56	0.21	14.36	10.87	2.09	1.50	93.37
<i>Срх</i>	45.82	2.04	11.54	0.18	3.77	0.00	11.97	21.69	0.89	0.10	98.16
<i>Орх</i>	54.29	0.28	4.88	1.03	3.54	0.13	33.33	1.69	0.00	0.00	99.17
<i>Phl</i>	40.67	0.35	14.20	0.37	2.89	0.20	21.92	0.06	1.31	6.65	88.89
<i>L_{Slr}-Gl</i>	53.08	0.24	18.60	0.04	0.10	0.12	0.00	0.22	6.81	2.83	82.17
<i>L_{Cb}</i>	2.59	0.17	0.72	0.05	0.88	0.48	3.21	42.89	0.89	0.10	52.07

На поперечном разрезе экспериментального образца (рис. 1а) прослеживаются три зоны: 1) зона дезинтегрированной перидотитовой ампулы (рис. 1в); 2) реакционная зона на границе перидотит-базальт; 3) базальтовая зона (рис. 1б), образованная при закалке надкритической жидкости. Перидотитовая зона закаленного образца состоит из изолированных реликтов или их сростков оливина, ортопироксена и клинопироксена. Наблюдаются реакционные соотношения между ними и новообразованными минералами в последовательности ортопироксен ← клинопироксен ← калийсодержащий амфибол (рис. 1 г, д), образование закалочного флогопита (*Phl*) и карбоната (*Cb*), а также глобулей алюмосиликатного стекла (*Gl*) (рис. 1 е). На рисунках 1 (г-е) показаны типы реакционных соотношений в рестите перидотита, а в таблице 1 – их химический состав. Реакционная зона представлена ассоциацией трудно диагностированных фаз микронного размера. Базальтовая зона состоит из смеси мелкозернистых (до 5 мкм) агрегатов силикатов и карбонатов, сульфидных и алюмосиликатных микроглобулей. В отличие от докритических условий силикатное стекло в перидотите ампулы не образуется.

Обсуждение результатов. Наблюдаются критические соотношения между флюидом и силикатным расплавом. Взаимодействие надкритической жидкости с минералами рестита перидотита приводит к образованию клинопироксена, К-амфибола, флогопита, карбоната, закалочных силикатных глобулей. Новообразованные клинопироксен и К-амфибол находятся в реакционных соотношениях с оливином, ортопироксеном и клинопироксеном. Применительно к условиям верхней мантии модальный метасоматоз под воздействием водосодержащих надкритических жидкостей приводит к вторичному обогащению – «рефертилитизации» деплетированного рестита гарцбургитового состава, замещением гарцбургитовой оливин-ортопироксеновой ассоциации новообразованной флогопит-клинопироксеновой ассоциацией. Особенности текстуры и фазового состава образцов при надкритических условиях позволяют сделать вывод о зональном строении резервуаров с протолитами субдущированной океанической коры: наружная зона – метасоматически измененный под воздействием надкритической жидкости дезинтегрированный рестит гарцбургитового или дунитового состава, претерпевший «рефертилитизацию» в результате образования в нем новых минералов, внутренняя зона – изолированные линзы надкритической жидкости. Дезинтеграция флюидсодержащего мантийного перидотитового субстрата при надкритических давлениях может приводить к формированию тектонически ослабленных зон, путей движения флюидов и верхнемантийных плюмов.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140 и при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00930а.

Литература

- Горбачев Н.С. Флюидно-магматическое взаимодействие в сульфидно-силикатных системах. М.: Наука, 1989. 126 с.
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 312 с.
- Keppler H., Audetat A. Fluid-mineral interaction at high pressure. Mineral behavior at extreme conditions // EMU Notes in Mineralogy. 2005. V. 7. P. 225–251.
- Litasov K.D., Ohtani E. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // Special Paper Geol. Soc. Amer. 2007. V. 421. P. 115–156.
- Wyllie P.J., Rhyabchikov I.D. Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // Journal of Petrology. 2000. V. 41. P. 1195–1206.

УДК 552.4

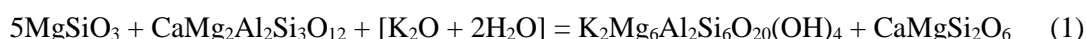
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГРОССУЛЯР–ПИРОП–ЭНСТАТИТ + H₂O–KCl ПРИ 3 И 5°ГПа**Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В.***Институт экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл. (limanov.ev@iem.ac.ru).***EXPERIMENTAL STUDY OF THE GROSSULAR–PYROPE–ENSTATITE + H₂O–KCl SYSTEM AT 3 AND 5°GPa****Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G., Van K.V.***D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow Region (limanov.ev@iem.ac.ru)*

Abstract. The paper presents the experimental results of phlogopite formation in the grossular–pyrope–enstatite + H₂O–KCl system at 3 GPa and 850°C, also at 5 GPa and 1000°C. It was established that an increase of the salt component in the fluid leads to the decomposition of aluminum–containing minerals, such as enstatite and garnet, as well as the formation of phlogopite and diopside. The amount of aluminum in enstatite decreases, and the amount of chlorine in phlogopite increases with increasing X_{KCl} in the fluid. In experiments at X_{KCl} = 0.05, 0.1 T = 1000 °C, and also in experiments at X_{KCl} = 0.1 T = 850 °C, X_{Grs} in garnet increases, which can be explained by the two different reactions: 1/2Prp + 3/2En + [1/2K₂O + H₂O] = Phl and Di + 0.8CaTs + 0.3KCl + 0.2H₂O = 0.6Grs + 0.2Phl + 0.2Cl-Phl. At X_{KCl} = 0.2 X_{Grs} in garnet decreases, which is explained by the reaction 1/2Prp + 1/2Grs + 6En + [2KCl + H₂O] = 1/2Phl + 1/2Cl-Phl + 3/2Di. The established effects are good indicators of KCl activity in the fluid during the process of modal mantle metasomatism.

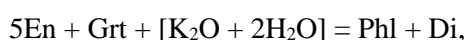
Keywords: mantle metasomatism, experiment, fluid, phlogopite, chloride, KCl

Мантийные породы претерпевают значительные изменения в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного состава и происхождения. Помимо преобразований в ходе позднего метасоматоза в результате воздействия транспортирующих кимберлитовых или базальтоидных расплавов, ксенолиты несут свидетельства более раннего процесса на глубинах мантии – мантийного метасоматоза. Этот процесс ответственен за образование нетипичных для первичного перидотитового парагенезиса минералов, таких как флогопит, амфибол, титанит, ильменит, апатит, карбонаты, сульфиды и других минералов. Различные стадии мантийного метасоматоза приводят к формированию неоднородной по составу мантии, о чем свидетельствуют исследования ксенолитов, вынесенных на поверхность расплавами кимберлитов и щелочных базальтов на всех континентах (Соболев, 1974; Доусон 1993).

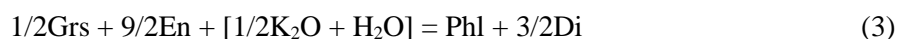
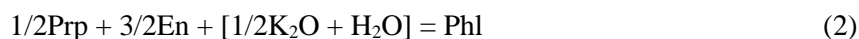
Активности вполне подвижных компонентов играют роль интенсивных параметров, контролирующих метасоматические реакции. Помимо H₂O и CO₂, роль вполне подвижных компонентов в процессе мантийного метасоматоза могут играть K и Na, об активном участии которых свидетельствуют многочисленные минералогические и геохимические данные (Kamenetsky et al., 2013). Щелочные компоненты растворены во флюидах в виде различных солей, среди которых особенно важную роль играют хлориды и карбонаты (Сафонов и Бутвина, 2016). Взаимодействие мантийных пород с щелочными флюидами приводит к изменению состава первичных минералов, а также к образованию K и Na-содержащих минералов, например, флогопита, который является типичным минеральным индикатором модального мантийного метасоматоза. Главной реакцией образования флогопита в мантийных породах в ходе их взаимодействия с K-содержащими флюидами можно считать реакцию (Сафонов и Бутвина, 2013; 2016):



или



которая является комбинацией двух граничных реакций



В этих модельных реакциях щелочной компонент представлен в виде оксида K_2O . В природных же флюидах калий находится в форме различных солей (хлоридов, карбонатов и др.). Реакции воспроизводят процесс постепенного превращения верхних мантийных лерцолитов и гарцбургитов через безгранатовые флогопитсодержащие перидотиты во флогопитовые верлиты. Такие серии ксенолитов хорошо известны в кимберлитах (например, van Achterbergh et al., 2001).

Изучение реакций, ответственных за образование флогопита в мантийных породах в ходе модального мантийного метасоматоза, является ключом к пониманию механизма данного процесса. Экспериментально установленные закономерности изменений минеральных ассоциаций и состава минералов от активностей K и Na во флюидах могут быть использованы для оценки, собственно, активности K и Na , а также составов флюидов.

В данной работе проведено экспериментальное исследование системы гроссуляр – пироп – энстатит + H_2O – KCl . Цель исследования – установление закономерностей изменения минерального и химического состава системы в зависимости от содержания солевой составляющей во флюиде. В качестве исходного материала использовалась смесь из гелей пироба и гроссуляра, а также порошков брусита и кварца. KCl добавлялся в систему в зависимости от необходимого $X_{KCl} = KCl/(KCl + H_2O)$ (0.05, 0.1, 0.2, 0.4). Для моделирования *P-T*-условий верхней мантии были использованы аппараты высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-40, а также «наковальня с лункой – тороид» НЛ-13Т. Было проведено две серии экспериментов при следующих условиях: 1) $P = 3$ ГПа и $T = 850^\circ C$ (выдержка 6 часов), 2) $P = 5$ ГПа и $T = 1000^\circ C$ (выдержка 48 часов). Аналитические исследования экспериментальных продуктов были выполнены с использованием электронного микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), оснащенного EDS INCA Energy 350, и микроскопа Tescan VEGA-II XMU, оснащенного EDS INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Работа выполнена в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН).

При давлении 3 ГПа и $X_{KCl} = 0$ в системе присутствуют гранат с $X_{Grs} = 0.25$ (здесь и далее средние значения), Al-содержащие энстатит и диопсид. При $X_{KCl} = 0.05$ X_{Grs} в гранате немного снижается до значений 0.23 (рис. 1, а), а в продуктах опытов появляются калийсодержащие закалочные фазы. При $X_{KCl} = 0.1$ в системе начинает образовываться флогопит, что приводит к снижению количества граната и энстатита согласно реакциям 2 и 3, а также увеличению X_{Grs} в гранате до 0.31. При $X_{KCl} = 0.2$ количество граната и энстатита вновь снижается, а X_{Grs} падает до значений 0.2, сопровождаясь увеличением количества флогопита и диопсида. При $X_{KCl} = 0.4$ гранат в системе отсутствует, энстатит редок, а флогопит и диопсид резко доминируют. Аналогично экспериментам при 3 ГПа, при давлении 5 ГПа и $X_{KCl} = 0$ в системе присутствуют гранат с $X_{Grs} = 0.03 - 0.04$, Al-содержащие энстатит и диопсид. Диопсид исчезает из продуктов опытов при $X_{KCl} = 0.05$, что отражается в росте X_{Grs} в гранате до 0.24 – 0.26 (рис. 1, а), но он вновь появляется среди продуктов экспериментов при $X_{KCl} = 0.1$. Его образование сопровождается образованием флогопита. При $X_{KCl} = 0.4$ энстатит и гранат отсутствуют, и опять же доминируют флогопит и диопсид. Изменения минерального состава в продуктах опытов в зависимости от X_{KCl} во флюиде представлены в таблице 1. Особо надо отметить, что во всех экспериментах обнаружены закалочные фазы, свидетельствующие о присутствии небольшого количества алюмосиликатного расплава.

Таблица 1. Продукты экспериментов

X_{KCl}	850°C, 3 ГПа, 6 часов	1000°C, 5 ГПа, 48 часов
0	Grt + En + Di + Q*	Grt + Di + Q
0.05	Grt + En + Di + Q	Grt + En + Q
0.1	Grt + En + Di + Phl + Q	Grt + En + Di + Phl + Q
0.2	Grt + En + Di + Phl + Q	Grt + En + Di + Phl + Q
0.4	En + Di + Phl + Q	Phl + Q

*Q – закалочные фазы

Содержание кальция в гранате регулируется несколькими одновременно протекающими или конкурирующими в системе реакциями. Когда количество солевого компонента во флюиде невелико ($X_{KCl} = 0.05 - 0.1$) X_{Grs} в гранате увеличивается (рис. 1, а), что может быть объяснено реакцией 2. Пироповая составляющая разлагается с образованием флогопита, что приводит к увеличению гроссуляровой составляющей в гранате. Увеличение X_{Grs} в гранате может также быть объяснено другой реакцией:



которая при 5 ГПа и $X_{\text{KCl}} = 0.05$ может быть ответственна за исчезновение клинопироксена из продуктов экспериментов, а также за уменьшение количества алюминия в клинопироксене при $X_{\text{KCl}} = 0.05 - 0.1$ в обеих сериях экспериментов (рис. 1, б). С увеличением же X_{KCl} во флюиде в системе начинает доминировать реакция 3, что приводит к уменьшению количества граната в системе и X_{Grs} в самом гранате, а также увеличению количества алюминия в клинопироксене в экспериментах при $X_{\text{KCl}} = 0.2$. При $X_{\text{KCl}} = 0.4$, в экспериментах, проведённых при 3 ГПа, количество алюминия в клинопироксене имеет тенденцию к уменьшению, что может быть связано с увеличением количества флогопита в системе.

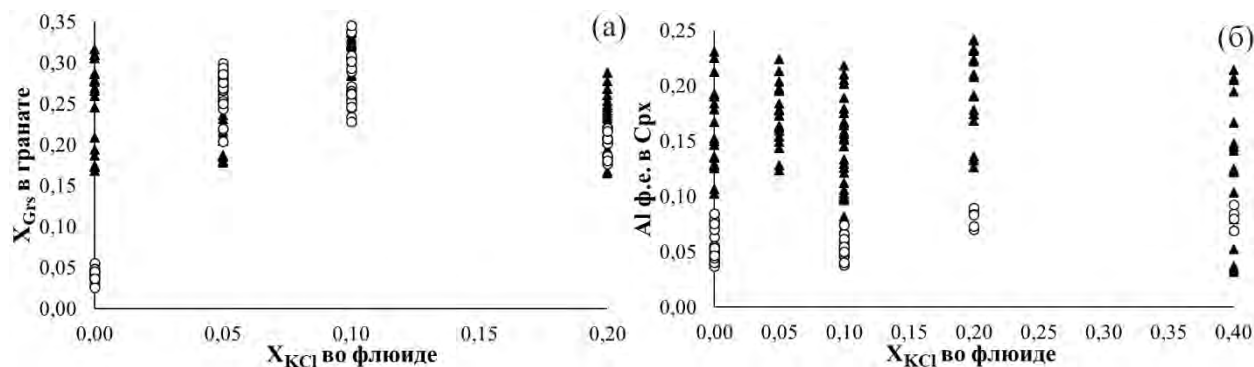
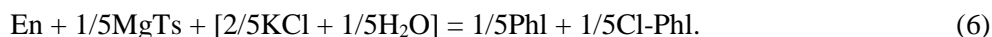


Рис. 1. Графики зависимости: а) X_{Grs} в гранате и б) Al ф.е. в клинопироксене от X_{KCl} во флюиде.

Условные обозначения: чёрные треугольники – результаты экспериментов при 3 ГПа, белые точки – результаты экспериментов при 5 ГПа.

Увеличение X_{KCl} во флюиде сопровождается последовательным разложением богатых алюминием фаз, таких как гранат и энстатит. Полученные отношения указывают на последовательную реализацию следующих реакций:



Реакция 6 демонстрирует уменьшение алюминия в энстатите с увеличением солевой составляющей во флюиде (рис. 2 а).

С увеличением X_{KCl} во флюиде количество флогопита в системах растёт, а в самом минерале содержание Cl увеличивается, достигая значений 3.6 мас. % при $X_{\text{KCl}} = 0.4$ в эксперименте при 5 ГПа и 1000°C (рис. 2 б). Столь высокие значения хлора во флогопите можно объяснить тем, что при данной концентрации соли флогопит равновесен не с водно-солевым флюидом, а с водосодержащим солевым расплавом.

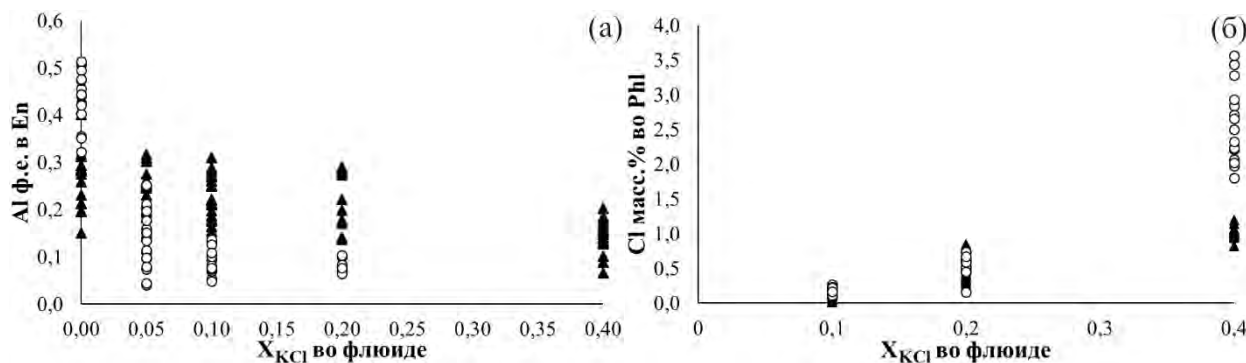


Рис. 2. Графики зависимости: а) содержания Al ф.е. в En и б) Cl мас. % во Phl от X_{KCl} во флюиде.

Условные обозначения: чёрные треугольники – результаты экспериментов при 3 ГПа, белые точки – результаты экспериментов при 5 ГПа.

Итак, богатые алюминием энстатит и гранат нестабильны в присутствии флюида $H_2O - KCl$. С увеличением X_{KCl} во флюиде в системе начинают формироваться флогопит и диопсид, тем самым воспроизводя ранее описанный процесс превращения гранатовых перидотитов во флогопитовые верлиты. При $X_{KCl} = 0.5 - 0.1 X_{Grs}$ в гранате возрастает, а количество алюминия в клинопироксене уменьшается. При $X_{KCl} = 0.2 X_{Grs}$ в гранате уменьшается, а Al в клинопироксене увеличивается, в связи с протеканием в системе нескольких конкурирующих реакций. При $X_{KCl} = 0.4$, $P = 3 ГПа$ и $T = 850^\circ C$ количество алюминия в клинопироксене имеет тенденцию к уменьшению, что может быть связано с увеличением количества флогопита в системе. Также с увеличением солевой составляющей во флюиде происходит уменьшение количества алюминия в энстатите и увеличение содержания хлора во флогопите. Данные эффекты являются хорошими показателями активности KCl во флюиде и могут быть в дальнейшем использованы для ее количественной оценки, а, значит, и концентрации KCl в водно-солевых флюидах и солевых расплавах в процессах модального мантийного метасоматоза.

Работа выполнена при поддержке НИР АААА-А18-118020590148-3.

Литература

- Доусон Дж. 1993. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. 2013. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O-KCl : эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза. //Петрология, Т. 21, № 6. с.599 – 615.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. 2016. Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. //Геохимия, №10, с.893 – 908.
- Соболев Н.В. 1974. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука.
- Kamenetsky, V.S., Grutter, H., Kamenetsky, M.B. & Goman, K. 2013. Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate. //Chemical Geology, 353. p. 96–111.
- van Achterbergh, E., Griffin, W.L. & Stiefenhofer, J. 2001. Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. //Contributions to Mineralogy and Petrology, 141. p. 397-414.

УДК 549.75

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРРИЛЛИТА И Na-ФОСФАТОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Литасов К.Д.¹, Арефьев А.В.¹, Шацкий А.Ф.¹, Грю С.², Ирифуне Т.²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, ²Геодинамический исследовательский центр, Университет Эхиме, Мацуяма, Япония (klitasov@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR HIGH-PRESSURE TRANSFORMATION OF MERRILLITE AND Na-BEARING PHOSPHATES

Litasov K.D.¹, Arefiev A.V.¹, Shatskiy A.¹, Greaux S.², Irifune T.²

¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Geodynamic Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan (klitasov@igm.nsc.ru)

Abstract. Here we provide data on the synthesis of merrillite and some other Na-bearing phosphates at 15-20 GPa and show their relevance to high-pressure phosphates in meteorites. Starting merrillite $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ was synthesized from a mixture of phosphates in the experiment at 1 atm and 1450°C for 3 hours. This merrillite, as well as a mixture of phosphates with the addition of Na-carbonate flux, was studied at pressures of 6, 15 and 20 GPa and 1400-1600°C using multianvil technique. Raman spectroscopic study show that, at 15 and 20 GPa, merrillite has a spectrum similar to tuite, which is consistent with observations in chondrite and iron meteorites. An additional phase in the experiments was phosphate with the composition of buchwaldite $\text{Na}(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{PO}_4$. The Raman spectrum of this phosphate differs from the spectrum of buchwaldite at 1 atm and has poor quality. In runs with a mixture of phosphates and carbonate flux at 15 and 20 GPa, merrillite did not crystallize. The products of the experiments were tuite and Na-phosphate with composition corresponding to brianite $\text{Na}_2\text{MgCa}(\text{PO}_4)_2$. The Raman spectrum of this phase at 15 and 20 GPa correspond to brianite at 1 atm and 6 GPa, which indicates its strong stability at high pressures at least up to 20 GPa.

Keywords: Merrillite, apatite, tuite, brianite, high-pressure experiment, meteorite, shock metamorphism

Введение

Мерриллит и апатит являются наиболее важными фосфатами в метеоритах (Rubin, Ma, 2017). В ударно-расплавных жилах ударно-метаморфизованных хондритовых и марсианских метеоритов апатит часто превращается в фазу высокого давления – туит (Xie et al., 2003; Tomioka, Miyahara, 2017), устойчивый в статических экспериментах с высоким давлением при давлениях выше 12 ГПа (Murayama et al., 1986). На основании данных рамановской спектроскопии и рентгеновский дифрактометрии усиленной синхротронным излучением было установлено, что мерриллит $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ также превращается в фазу со структурой туита (Xie et al., 2002, 2013; Litasov, Podgornykh, 2017). Однако составы и структуры мерриллита и апатита при нормальных условиях существенно различаются, поэтому важно подтвердить стабильность и охарактеризовать кристаллическую структуру высокобарического туита с составом мерриллита. В этой работе мы провели синтез мерриллита и некоторых других Na-содержащих фосфатов при 15-20 ГПа и показали их отношение к фосфатам высокого давления в метеоритах.

Методы исследования

Исходный мерриллит был синтезирован из смеси фосфатов в эксперименте при 1 атм и 1450°C в течение 3 часов. Этот мерриллит, а также смесь фосфатов с добавлением Na-карбонатного флюса изучали при давлениях 6, 15 и 20 ГПа и 1400-1600°C с использованием многопуансонной техники в ИГМ СО РАН и Университете Эхиме. Для исследования использовали ячейки высокого давления на основе полуспеченной керамики из оксида циркония. В качестве нагревателя использовали графит – при 6 ГПа и хромит лантана при 15-20 ГПа. Продукты экспериментов исследованы на сканирующем электронном микроскопе Tescan MYRA 3 LMU с ускоряющим напряжением 15 кВ и током 1 нА. Химический состав минералов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской приставки INCA Energy 450 X-Max 80 Oxford Instruments. Спектры комбинационного рассеяния получены на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR800, оснащённом 1024-пиксельным CCD-детектором с 1800 г/мм решеткой, совмещённом с микроскопом Olympus) и с использованием твердотельного лазера 532 нм. Калибровка спектров проводилась относительно линии кремния $520.5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Результаты исследования и их обсуждение

При 6 ГПа были исследованы составы, соответствующие мерриллиту и ферромеррилиту. Однако синтез при 1200-1400 °С не приводил к образованию мерриллита. Были синтезированы ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, по структуре близкий к апатиту, брианит $\text{Na}_2\text{MgCa}(\text{PO}_4)_2$ и панетит $(\text{Na,Ca})_2(\text{Mg,Fe})_2(\text{PO}_4)_2$. Рамановская спектроскопия полученных фаз отвечала аналогам при атмосферном давлении.

Синтезированный мерриллит, а также смесь фосфатов с добавлением карбонатного флюса исследовалась при давлениях 15 и 20 ГПа и 1600°С. Изучение полученных образцов с помощью рамановской спектроскопии показало, что при 15 и 20 ГПа мерриллит имеет спектр, аналогичный туиту (рис.1), что согласуется с наблюдениями в хондритовых и железных метеоритах (Xie et al., 2002; Litasov, Podgornykh, 2017). Скорее всего, эти фазы являются изоструктурными, а Mg и Na играют роль примесей в туите $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. К сожалению, в этих опытах не удалось получить крупных кристаллов высокобарической фазы мерриллита. Дополнительной фазой в опытах был фосфат с составом бухвальдита $\text{Na}(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{PO}_4$ (рис.2). Спектр комбинационного рассеяния этого фосфата отличается от спектра бухвальдита при 1 атм и имеет низкое качество.

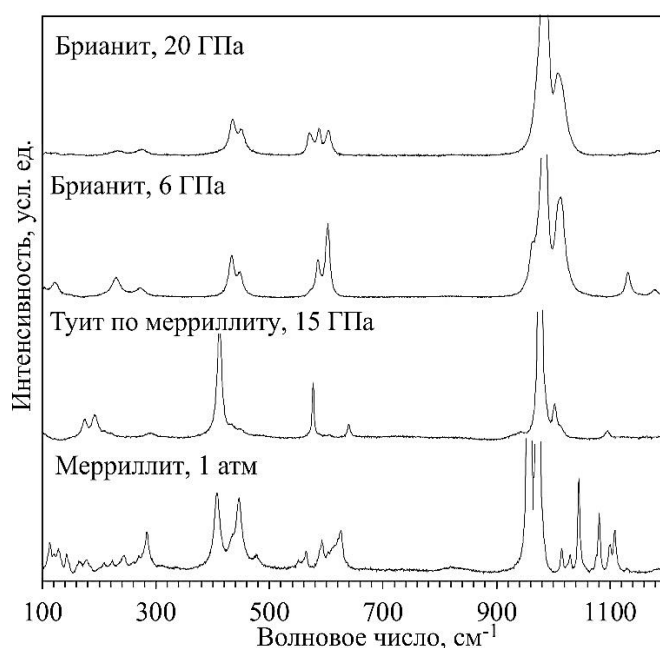


Рис. 1. Рамановские спектры синтезированных туита, мерриллита и брианита.

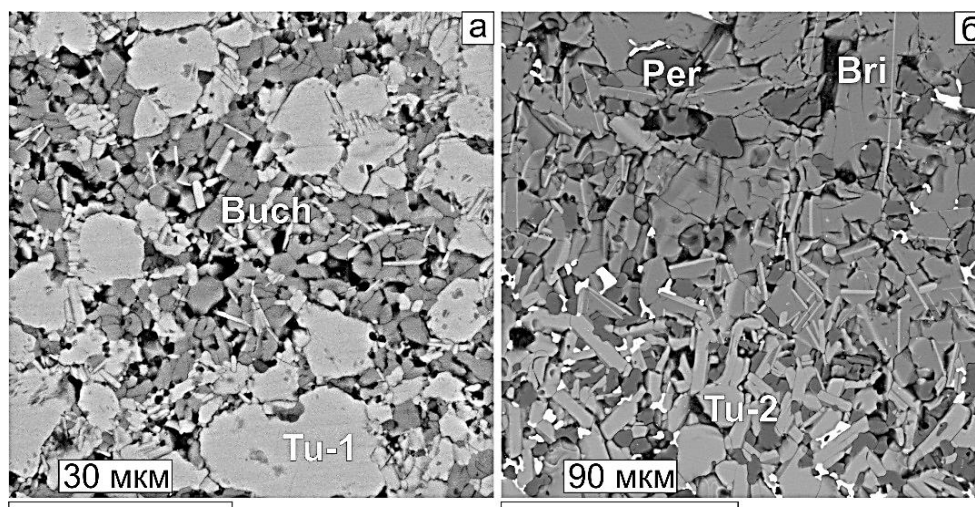


Рис. 2. Изображения продуктов опытов при 20 ГПа и 1600 °С в отраженных электронах:

а) мерриллит; б) мерриллит с флюсом Na-карбоната. Tu-1 – туит с составом мерриллита; Tu-2 – обычный туит с составом ортофосфата кальция, Buch – бухвальдит; Bri – брианит; Per – периклаз.

В образцах смеси фосфатов и карбонатного флюса при 15 и 20 ГПа мерриллит не кристаллизовался (рис.2). Продуктами опытов были туит и Na-фосфат, по составу соответствующий брианиту $\text{Na}_2\text{MgCa}(\text{PO}_4)_2$. Спектр комбинационного рассеяния этой фазы при 15 и 20 ГПа соответствует брианиту при 1 атм и 6 ГПа (рис.1), что свидетельствует о его стабильности при высоких давлениях, по крайней мере, до 20 ГПа. Растворителя в виде щелочно-карбонатного расплава не образовывалось, так как все щелочи связывались в фосфаты.

В результате проведенных опытов было установлено, что Na-карбонатный расплав не является флюсом при кристаллизации высокобарических фосфатов, так как Na связывается в фосфаты. Возможно, хорошим растворителем является карбонат калия, который и планируется использовать в последующих опытах. Вторым важным выводом является разный для исследованных фосфатов характер превращения в высокобарические фазы (рис.3). При 15 ГПа апатит, мерриллит и бухвальдит имеют высокобарическую модификацию, которая сохраняется и при 20 ГПа. Апатит и мерриллит, по-видимому, действительно превращаются в изоструктурную фазу – туит, что было предположено на основании исследований фосфатов из ударно-расплавных жил в метеоритах. В то же время брианит остается неизменным при давлениях до 20 ГПа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№17-05-00851).

Литература

- Konzett J., Rhede D., Frost D.J. The high PT stability of apatite and Cl partitioning between apatite and hydrous potassic phases in peridotite: an experimental study to 19 GPa with implications for the transport of P, Cl and K in the upper mantle // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2012. – V. 163 – P. 277-296.
- Litasov K.D., Podgornykh N.M. Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite // *J. Raman Spectr.* – 2017. – V. 48. – P. 1518-1527.
- Murayama J.K., Nakai S., Kato M., Kumazawa M. A dense polymorph of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: a high pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1986. – V. 44. – P. 293-303.
- Rubin A.E., Ma C. Meteoritic minerals and their origins // *Chemie der Erde-Geochem.* – 2017. – V.77. – P. 325-385.
- Tomioka N., Miyahara M. High-pressure minerals in shocked meteorites // *Meteor. Planet. Sci.*, 2017. – V. 52. – P. 2017-2039.
- Xie X., Minitti M.E., Chen M., Mao H.-K., Wang D., Shu J., Fei Y. Natural high-pressure polymorph of merrillite in the shock veins of the Suizhou meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – V.66. – P. 2439-2444.
- Xie X., Minitti M.E., Chen M., Mao H.-K., Wang D., Shu J., Fei Y. Tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: A new mineral from the Suizhou L6 chondrite // *Eur. J. Mineral.* – 2003. – V.15. – P. 1001-1005.
- Xie X., Zhai S., Chen M., Yang H. Tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, formed by chlorapatite decomposition in a shock vein of the Suizhou L6 chondrite // *Meteor. Planet. Sci.* – 2013. – V.48. – P. 1515-1523.

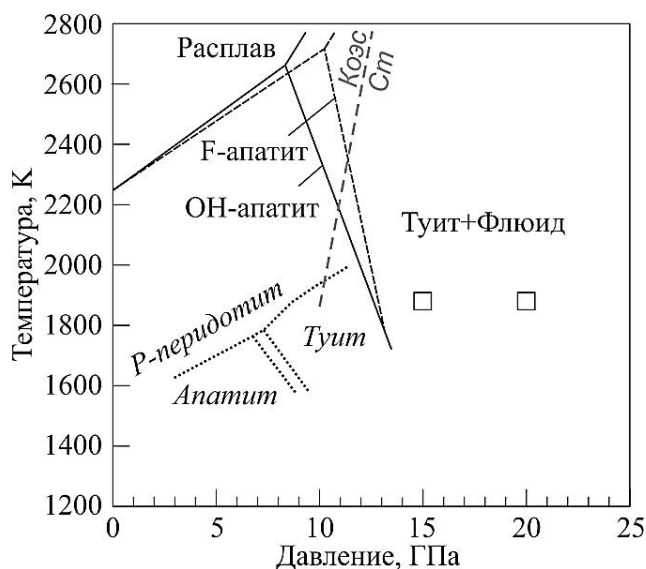


Рис. 3. PT-условия стабильности фосфатов по данным статических экспериментов.

Квадратами показаны условия синтеза высокобарических фосфатов в настоящей работе. Черные сплошные и пунктирные линии – границы стабильности F- и ОН-апатита, соответственно (Murayama et al., 1986); черные точечные линии – поля стабильности апатита и туита в P-содержащем перидотите (Konzett et al., 2012).

УДК 549.6:539.893:535.8

P-T* УСТОЙЧИВОСТЬ СЕРПЕНТИНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ: КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ IN SITU**Лихачева А.Ю.^{1,2}, Горяинов С.В.¹, Рашченко С.В.^{1,2,3}, Сафонов О.Г.^{4,5}, Анчаров А.И.²¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; ²ИЯФ СО РАН, Новосибирск; ³НГУ, Новосибирск; ⁴ИЭМ РАН, Черноголовка; ⁵МГУ, Москва (alikh@igm.nsc.ru)P-T* STABILITY OF SERPENTINE IN THE PRESENCE OF ALKALI CHLORIDES: IN SITU RAMAN SPECTROSCOPY AND DIFFRACTION STUDIES**Likhacheva A.Yu.^{1,2}, Goryainov S.V.¹, Rashchenko S.V.^{1,2,3}, Safonov O.G.^{4,5}, Ancharov A.I.²¹IGM SD RAS, Novosibirsk; ²INP SD RAS, Novosibirsk; ³NSU, Novosibirsk; ⁴IEM RAS, Chernogolovka; ⁵MSU, Moscow (alikh@igm.nsc.ru)

Abstract. The decomposition of serpentine (chrysotile) in the presence of NaCl-H₂O fluid was studied *in situ* at 100-400°C and 10-40 kbar using resistively heated diamond anvil cell. Due to low H₂O activity the temperature of the decomposition onset (irreversible amorphisation) decreases compared to the salt-free system. The temperature shift of 30-250°C depends on the NaCl/H₂O ratio and reaches maximum in ultra-dry conditions of pure NaCl. The temperature of chrysotile dehydration in the presence of saturated NaCl-H₂O fluid is estimated to lie within 200-250°C, i.e. about 150-200°C lower compared to the salt-free system.

Keywords: serpentine, decomposition, alkali chloride fluid, subduction zone, high pressure, high temperature, Raman spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Дегидратация серпентина рассматривается как ключевой этап метаморфического преобразования гидратированных ультраосновных пород в зонах субдукции, вызывающий обильное отделение флюидов и, как следствие, плавление пород мантийного клина (Rupke et al., 2004). При давлении 5-40 кбар линия реакции «серпентин (хризотил) → форстерит + тальк» расположена в области 450-550°C (Ulmer, Trommsdorf, 1999). В условиях низкой активности H₂O, обусловленной присутствием щелочных хлоридов в водном флюиде, температура дегидратации может снижаться до нескольких сотен градусов, как показано на примере реакции «брусит → периклаз + H₂O» (Agranovich, Newton, 1996, 1997). Поскольку концентрированные водно-солевые флюиды играют значительную роль в процессах метаморфизма в зоне субдукции (Kendrick et al., 2017), важно оценить смещение температуры дегидратации серпентина в присутствии щелочных хлоридов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Природный хризотил Mg_{2.91}Fe_{0.06}Si_{1.98}Al_{0.02}O₅(OH)₄ (м-ние Сэтфорд, Канада) в смеси с насыщенным водным раствором NaCl (с добавлением или без твердой соли) подвергался ступенчатому нагреву от 100°C до 400°C при давлении 10-40 кбар в алмазной ячейке резистивного нагрева (EasyLab). Давление в ячейке оценивалось с помощью люминесцентного стандарта Sm²⁺: SrB₄O₇ (Rashchenko et al., 2015), помещенного в соседнее с образцом отверстие в металлической прокладке (гаскете) между наковальнями. Температура на контакте алмазной наковальни и гаскеты измерялась термопарой К-типа. КР-спектры хризотила и продуктов его разложения возбуждались неодимовым лазером в линии 532 нм и записывались CCD детектором в области 10-3800 см⁻¹ с разрешением 2.5 см⁻¹ на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. В сравнительных экспериментах хризотил загружался в смеси с дистиллированной водой или без среды (сухая загрузка). Один дифракционный эксперимент с сухой загрузкой проведен на 4-м канале ускорителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (λ=0.3685 Å, детектор MAR345 (Piminov et al., 2016)) при 300-650°C и 20-50 кбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В сухих условиях образованию новых фаз – продуктов дегидратации хризотила, предшествует его аморфизация. Это является следствием замедленной кинетики разложения и взаимных превращений магнезиальных силикатов, особенно в системах без избытка воды (Калинин, Зубков, 1981). В экспериментах без флюида аморфизация наступает в области 30-40 кбар при 400°C, а новые фазы (форстерит + талькоподобная фаза) образуются после 440°C (рис. 1). С учетом данных Ulmer, Trommsdorf (1999), разрыв между аморфизацией хризотила и кристаллизацией новых фаз составляет 50-100°C.

Присутствие воды стабилизирует кристаллическое состояние хризотила вплоть до зарождения новых фаз. При 15 кбар и 380°C в КР-спектре появляются новые полосы в области 100, 300-400, 550 и 900 см^{-1} (рис. 2). Полоса на 100 см^{-1} характерна для слоистых силикатов с тальковой упаковкой (Fumagalli et al., 2001), тогда как остальные полосы близки спектру островного силиката со структурой граната. Интенсивная полоса 910 см^{-1} отвечает валентным колебаниям в изолированной группировке SiO_4^{4-} (Kolesov, Geiger, 2000). Наблюдаемые изменения в КР-спектре можно интерпретировать как появление островного (форстерит) и слоистого (тальк) силикатов – конечных продуктов разложения хризотила.

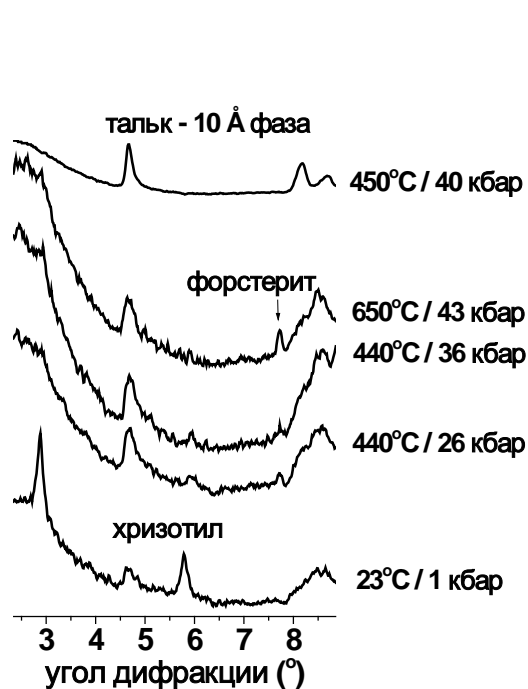


Рис. 1. Дифрактограммы исходного хризотила (сухая загрузка) и новообразованных талькоподобной фазы и форстерита, в сравнении с дифрактограммой 10 Å фазы, синтезированной из талька (верхний спектр).

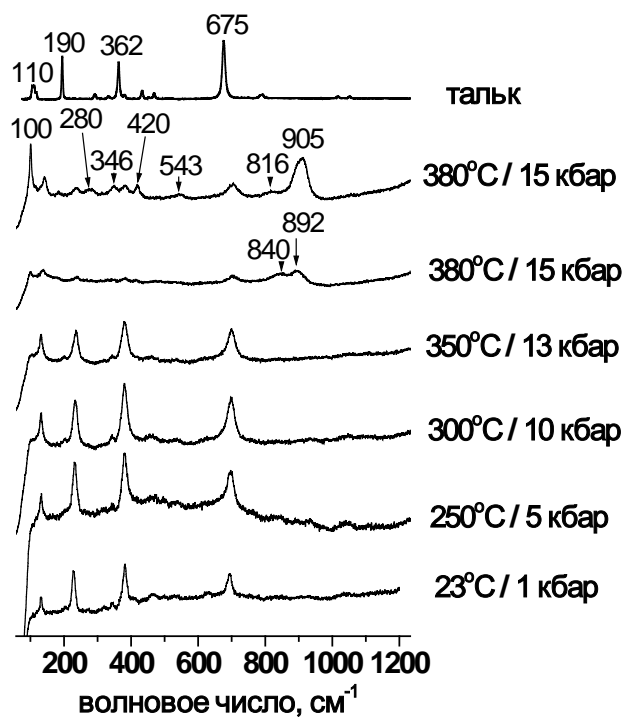


Рис. 2. КР-спектры хризотила и продуктов его разложения в водной среде. Верхний спектр талька приведен для сравнения.

В присутствии насыщенного (при комнатной температуре) водного раствора NaCl КР-спектр хризотила сохраняется в области 30 кбар до 250°C (рис. 3). В интервале 300-370°C спектр исчезает при одновременном росте люминесценции и затем частично восстанавливается, что, вероятно, соответствует перекристаллизации хризотила. Подобное явление наблюдалось и в экспериментах с антигоритом (Perrillat et al., 2005). После выдержки при 370°C в течение 20 мин в КР-спектре появляются новые полосы, отвечающие высокобарической гидратированной модификации талька – 10 Å фазе (Fumagalli et al., 2001). Таким образом, в растворе NaCl рост новых фаз идет более активно по сравнению с чистой водой. Однако в целом поведение хризотила в этих средах сходно. Это касается как температуры начала кристаллизации новых фаз, так и стабилизации кристаллического хризотила во всем температурном интервале, предшествующем разложению.

Температура начального этапа разложения хризотила (аморфизации) резко снижается в присутствии твердого NaCl. В присутствии сухого NaCl она снижается до 150°C при 10 кбар, а в смеси твердой соли и насыщенного раствора NaCl – до 200°C при 15-40 кбар. Аморфизованное состояние сохраняется до 380°C, когда в КР-спектре проявляются слабые пики, отвечающие новообразованным форстериту, энстатиту и кварцу, а также, вероятно, аморфному кремнезему с широким гало в области 400 см^{-1} (рис. 4). Эта неравновесная ассоциация безводных фаз, очевидно, возникает вследствие крайне низкой активности H_2O в системе, пересыщенной солью.

Таким образом, в присутствии твердого NaCl температурный диапазон между наступлением аморфизации и кристаллизацией новых фаз максимален и составляет 200-250°C. Увеличение доли воды в системе стабилизирует кристаллический хризотил. Однако во всех случаях кристаллизация новых фаз начинается не ниже 370°C. Очевидно, это связано с достаточно высоким энергетическим порогом зародышеобразования, характерным для магнезиальных силикатов. Непосредственное наблюдение реакции разложения хризотила по наличию в образце исходной и конечных кристаллических фаз возможно только в разбавленном солевом растворе. В присутствии твердого NaCl реакция сильнее смещена в область низких температур, где кинетика превращений заторможена, и определить ее положение с достаточной точностью проблематично.

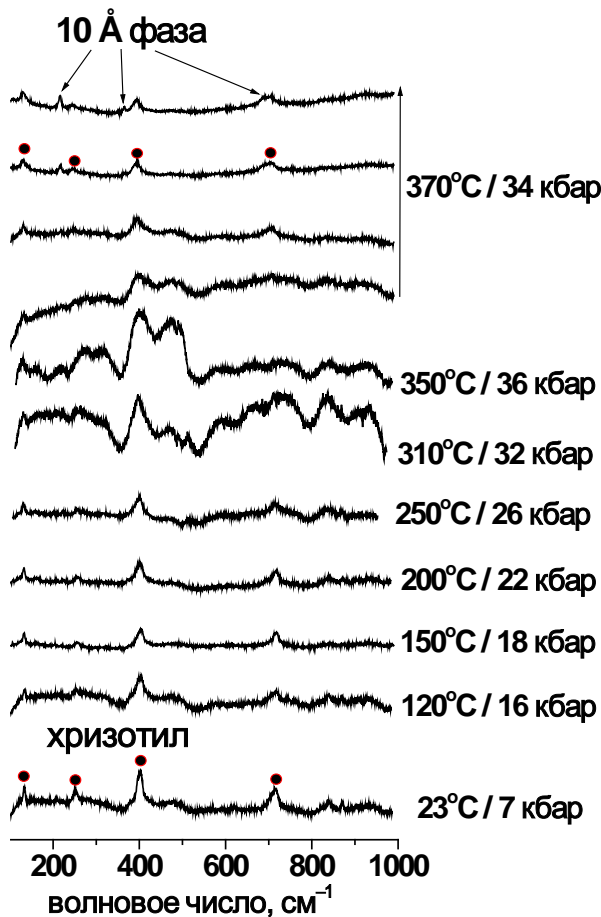


Рис. 3. КР-спектры хризотила и новообразованной 10 Å фазы в присутствии NaCl-H₂O флюида.

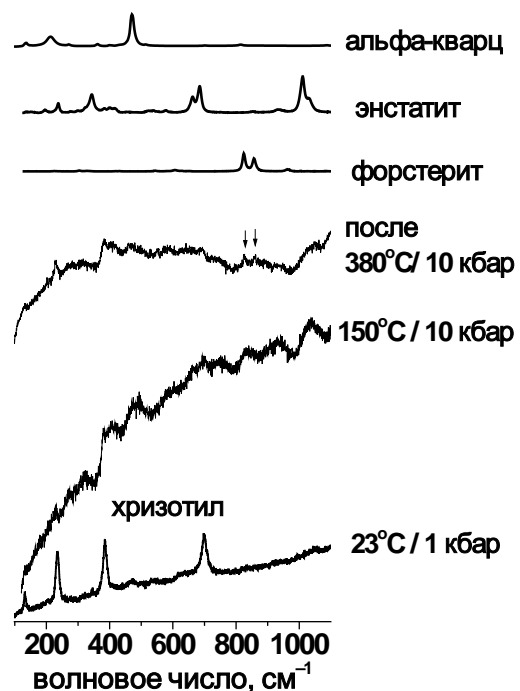


Рис. 4. КР-спектры хризотила до и после выдержки при 10 кбар / 380°C в присутствии NaCl, в сравнении с КР-спектрами форстерита, энстатита и кварца (база данных RRUFF). Стрелками отмечены пики форстерита.

Солевой раствор с мольной долей $X_{\text{NaCl}}/(X_{\text{NaCl}}+X_{\text{H}_2\text{O}}) \approx 0.1$, насыщенный при комнатной температуре, в условиях эксперимента отвечает относительно разбавленному высокотемпературному флюиду. В системе «MgO-NaCl-H₂O» для такой концентрации установлено снижение температуры дегидратации брусита на 30°C (Agranovich, Newton, 1996), что сопоставимо с нашими данными и позволяет предполагать сходный эффект и в области насыщенного флюида, где температурный сдвиг максимальный. Для реакции «брусит-периклаз» при давлении 15 кбар он составляет около 190°C (Agranovich, Newton, 1996). Учитывая существование температурного интервала между аморфизацией и кристаллизацией новых фаз, можно предполагать, что в присутствии насыщенного NaCl-H₂O флюида температура дегидратации хризотила лежит в области 200-250°C ($P = 10-40$ кбар), т.е. примерно на 150-200°C ниже по сравнению с системой, не содержащей соль.

ВЫВОДЫ

При давлении 10-40 кбар снижение температуры дегидратации хризотила на 150-200°C по сравнению с системой, не содержащей соль, наблюдается только в присутствии насыщенного NaCl-H₂O флюида. Аналогичный эффект можно предполагать и для антигорита, участвующего в метаморфических процессах в зонах субдукции. Учет вклада щелочно-хлоридных флюидов может скорректировать существующие модели тепловых градиентов и зон дегидратации внутри серпентинитового слоя субдуцирующей плиты.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект 0330-2016-0004), поддержана РФФИ (грант 18-05-00312). Дифракционные измерения выполнены при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ.

Литература

- Aranovich L.Y., Newton R.C. (1996) Contrib. Mineral. Petrol. 125(2), 200-212.
Aranovich L.Y., Newton R.C. (1997) Contrib. Mineral. Petrol. 127(3), 261-271.
Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D. (2001) Earth. Planet. Sci. Lett. 186, 125-141.
Калинин В.Д., Зубков М.Ю. (1981) Геол. геофиз. 9, 73-82.
Kendrick M.A., Hémond C., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L., Devey C.W., Rodemann T., Perfit M.R. (2017) Nature Geoscience. 10(3), 222-228.
Kolesov B.A., Geiger C.A. (2000) Phys. Chem. Mineral. 27, 645-649.
Perrillat J.-P., Daniel I., Koga K.T., Reynard B., Cardon H., Crichton W.A. (2005) Earth Planet. Sci. Lett. 236, 899– 913.
Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., et al. (2016) Phys. Proc. 84, 19-26.
Rashchenko S.V., Kurnosov A., Dubrovinsky L., Litasov K.D. (2015) J. Appl. Phys. 117, 145902.
Rupke L.H., Morgan J.P., Hort M., Connolly J.A.D. (2004) Earth. Planet. Sci. Lett. 223(1), 17-34.
Ulmer P., Trommsdorf V. (1999) in: Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation. N. 6. Washington. The Geochemical Society, 259-281.

УДК 552.08

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 ПРИ ДАВЛЕНИИ 10–24 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 1600°C**Матросова Е.А.¹, Бобров А.В.^{1,2}, Бинди Л.³, Ирифуне Т.⁴**¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ³Университет Флоренции, Италия, ⁴Университет Эхиме, Мацуяма, Япония. (ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)**HIGH-PRESSURE TRANSITIONS IN THE SYSTEM MgAl_2O_4 – MgCr_2O_4 AT 10–24 GPa AND 1600°C****Matrosova E.A.¹, Bobrov A.V.^{1,2}, Bindi L.³, Irifune T.⁴**¹Vernadsky institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia, ²Geological Faculty, Moscow State University, Moscow, Russia, ³Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, Florence, Italy, ⁴Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan (ekaterina.a.sirotkina@gmail.com).

Abstract. MgCr_2O_4 and MgAl_2O_4 are the most important end-members of chrome spinel inclusions in natural diamonds and mantle-derived peridotite (Sobolev, 1974). In addition, spinel and Cr-spinel are widespread in igneous and metamorphic rocks as accessory minerals, and are considered as an important indicator for petrogenesis (e.g., Sack, Ghiorso, 1991). The MgCr_2O_4 (Ishii et al., 2015) and MgAl_2O_4 (Irifune et al., 1991; Akaogi et al., 1999 etc) systems have been deeply studied experimentally. However, high-pressure and high-temperature phase relations in the MgAl_2O_4 – MgCr_2O_4 join have not been studied yet. Our experiments were aimed on the study of phase relations, synthesis of post-spinel phases (with a calcium titanate- and calcium ferrite-type structures) and their solid solutions in the MgAl_2O_4 – MgCr_2O_4 system at 10–24 GPa and 1600°C.

Keywords: chromium, aluminium, spinel, postspinel phases, high-pressure experiment, phase relations, Earth's mantle

Введение

В наибольшей степени обогащенными хромом и алюминием фазами мантии Земли являются хромшпинель и её высокобарные полиморфные модификации. MgCr_2O_4 и MgAl_2O_4 являются наиболее важными миналами хромшпинели из включений в природных алмазах и мантийных перидотитов (Sobolev, 1974). Для хромшпинели устанавливается обратная зависимость между содержаниями алюминия и хрома. Для Sp из включений в алмазах характерно содержание магнезиохромита (MgCr_2O_4) более 80 мол. % (Meyer, Boyd, 1972; Sobolev, 1974 и др.). Содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 изменяются в довольно узких пределах и достигают 63–68 мас. % и 4–8 мас. %, соответственно. Хромиты из включений в алмазах и ксенолитов гранатовых перидотитов, в основном, имеют высокую хромистость (86–91 % и 80–86 %, соответственно) (Sobolev et al., 1997; Davies et al., 2004 и др.). Наименьшее содержание хрома (25–38 мас. % Cr_2O_3) характерно для шпинелей из ксенолитов шпинелевых перидотитов в кимберлитах и щелочных базальтах (Gregoire et al., 2006). Хромит встречается практически во всех типах метеоритов и характеризуется достаточно высокой хромистостью (> 83%) (Snetsinger et al., 1967; Bunch, Keil, 1971 и др.).

К настоящему времени накоплен большой объем информации по экспериментальному изучению систем MgCr_2O_4 (Ishii et al., 2015) и MgAl_2O_4 (Irifune et al., 1991; Akaogi et al., 1999) в широком диапазоне температур и давлений. Однако фазовые отношения в системе MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 до сих пор не изучались. Для восполнения этого пробела и выявления закономерностей, присущих формированию глубинных минеральных ассоциаций с участием постшпинелевых фаз, нами было проведено экспериментальное исследование модельной системы MgO – Cr_2O_3 – Al_2O_3 при Р-Т параметрах, соответствующих широкому диапазону мантийных условий.

Методика экспериментов и изучения образцов

Эксперименты по исследованию системы MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 проводились на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Эхиме (Япония). В многопуансонном аппарате октаэдрическая ячейка высокого давления сжимается восемью равновеликими пуансонами с треугольными рабочими площадками. В опытах использовались

кубические пуансоны, изготовленные из WC с треугольной рабочей поверхностью, размер которой составлял 3,0–4,0 мм. Трубчатый LaCrO_3 нагреватель помещался в $(\text{Mg},\text{Co})\text{O}$ октаэдр с длиной ребра 8–10 мм. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO .

Температура в опытах контролировалась с использованием $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{--W}_{75}\text{Re}_{25}$ термопары. Термопара помещалась во время каждого проводимого опыта в центр нагревателя и изолировалась трубкой BN. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах $\pm 10^\circ\text{C}$. Нагрузку пресса выбирали с учетом калибровки. Фазовые переходы в реперных веществах диагностировались с использованием рамановской спектроскопии. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi , ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов $\alpha\text{--}\beta$ и $\beta\text{--}\gamma$ оливина (Katsura, Ito, 1989). Вариации давления составляют ~ 0.5 ГПа (Irifune et al., 1991).

Результаты

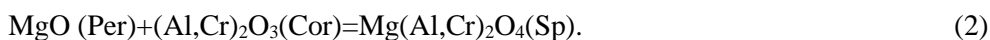
Фазовые отношения

При 10–24 ГПа и 1600°C был изучен полный диапазон стартовых составов в ряду MgCr_2O_4 (MChr)– MgAl_2O_4 (Sp) с шагом 10–20 мол. % MChr и 3 ГПа, что позволило синтезировать постшпинелевые фазы широкого разнообразия составов. Основными фазовыми ассоциациями, полученными в опытах, являются $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ со структурой шпинели (при 10–16 ГПа); $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людвига (mLd) с $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ эсколаитом/корундом и фазой $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ со структурой типа титаната кальция или периклазом (при 14–23 ГПа); $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ со структурой типа титаната кальция (при давлении более 17 ГПа); $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ со структурой типа феррита кальция (при давлении >23 ГПа).

На рис. 1 показана типичная структура полученных образцов. При давлении 12 ГПа и существенных содержаниях хрома в стартовом составе (~ 50 мол. % MChr) стабильна $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ шпинель, которая представляет собой сплошной массивный агрегат с размерами отдельных зерен до 200 мкм (Рис. 1а). Увеличение давления до 15 ГПа приводит к образованию ассоциации фаз $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ (mLd) и корунда (Cor) в результате следующей реакции:



Структура образцов характеризуется небольшими вытянутыми кристаллами mLd и относительно крупными изометричными кристаллами корунда размером до 100 мкм (рис. 1б). При давлении >18 ГПа в относительно узком диапазоне стартовых составов (40–60 мол. % MChr) наблюдается образование ассоциации $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4(\text{Ct})+\text{mLd}+\text{Cor}$ по реакции (1). Уменьшение содержания хрома в стартовом составе (0–40 мол. % MChr) приводит к образованию парагенезиса $\text{mLd}+\text{Cor}+\text{Per}$. Появление этой ассоциации контролируется реакцией



Типичная структура полученных образцов показана на рис. 1в: крупные кристаллы корунда размером >30 мкм в мелкозернистой массе удлинённых зерен MChr и mLd. Увеличение давления в области системы богатой хромом, приводит к образованию монофазового поля $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ (Ct). Образование Ct контролируется реакцией (1). $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ представляют собой крупные кристаллы с размерами отдельных зерен до 150 мкм (Рис. 1г).

Обсуждение

Результаты наших опытов имеют прямое приложение к происхождению хромититов офиолитового комплекса района Luobusa (Ю.Тибет, Китай). Для пород этого комплекса в целом ряде публикаций устанавливаются признаки ультравысокобарической природы, не характерные для большинства подформных хромититов. К их числу относятся: присутствие алмаза (Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007), коэсита (Yang et al., 2007; Yamamoto et al., 2009), стишовита (Yang et al., 2007), рингвудита (Robinson et al., 2004). В последнее время для иллюстрации высокобарической природы хромититов Luobusa привлекаются данные по особенностям состава и взаимоотношений хромсодержащих фаз. P-T параметры образования хромититов Luobusa обсуждаются петрологами в течение длительного времени.

Для хромшпинели из подформных хромититов в офиолитах Тибета характерно наличие структур распада коэсита, моноклинного и ромбического пироксенов (Yamamoto et al., 2009).

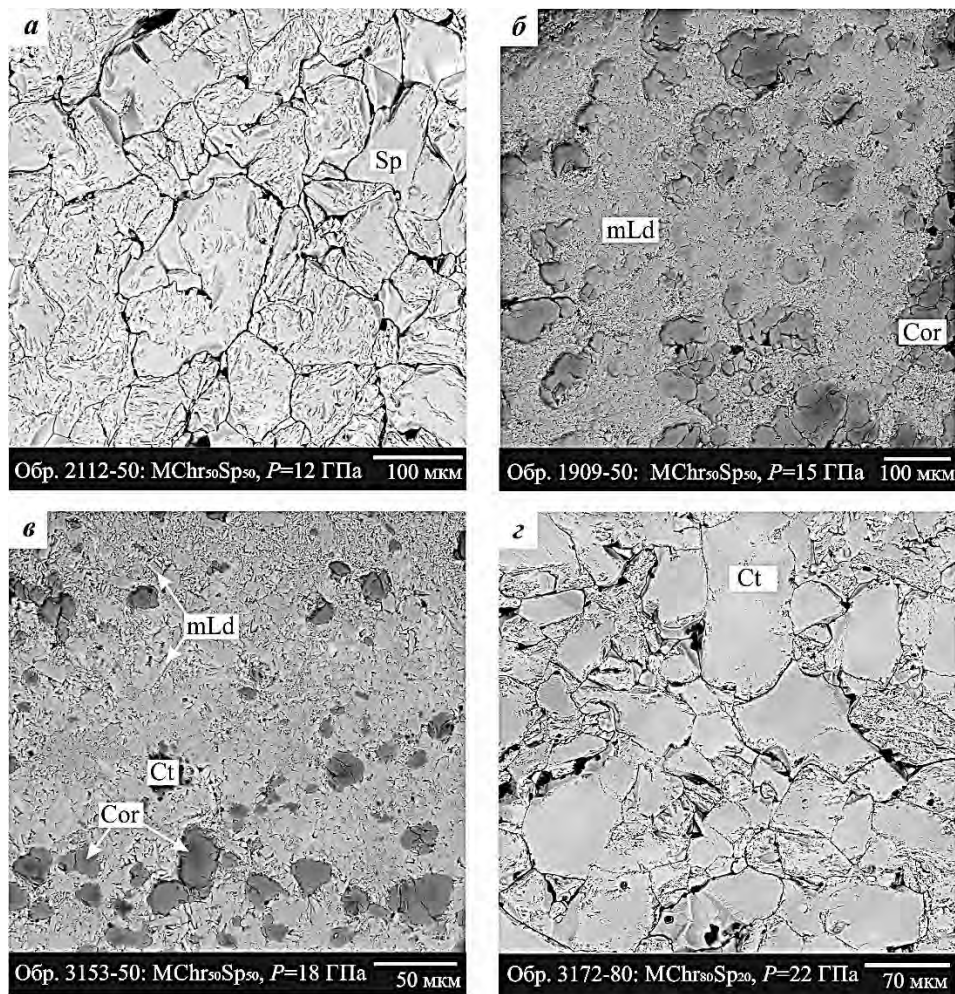


Рис. 1. Результаты изучения фазовых отношений в системе $MgAl_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ при 10–24 ГПа.

Наличие этих пластинок наряду с микровключениями моноклинного пироксена требуют высокой растворимости SiO_2 и CaO в протофазе хромита в виде $CaCr_2O_4$ (Kaminskiy et al., 2014), $CaAl_2O_4$ и Mg_2SiO_4 . По мнению авторов работ, (Yamamoto et al., 2009; Yang et al., 2007), структуры распада силикатных фаз в хромитах являются результатом декомпрессионного разложения более высокобарической фазы со структурой кальциферрита ($CaFe_2O_4$) стабильной при давлении более 12,5 ГПа, обогащенной кремнием и кальцием.

В результате изучения простых систем $MgCr_2O_4$ и $FeCr_2O_4$, Ishii et al. (2015) сделали вывод о максимальном давлении образования хромитов Luobusa. Авторы цитируемой работы считают, что отсутствие в хромитах Лобозы фазовой ассоциации $(Mg,Fe)_2Cr_2O_5 + Cr_2O_3$, устойчивой при 12–18 ГПа, указывает на более низкие давления их образования (< 12 ГПа).

В этой дискуссии важное значение имеет успешно проведенный Bindi et al. (2015) синтез новой фазы $Mg(Mg,Cr,Si)_2O_4$ с искаженной структурой титаната кальция в простой модельной системе Fo – $MChr$. Данная фаза присутствует в широком интервале давлений (12–18 ГПа) и охватывает широкий диапазон стартовых составов, однако имеет узкий диапазон изменения составов (58–63 мол. % Fo). Обнаружение данной фазы ставит под сомнение вывод японских исследователей ((Yamamoto et al., 2009)) и, в свою очередь, ограничивает максимальные давления образования хромитов Luobusa уровнем ~ 12 ГПа, выше которого располагается поле стабильности mCt .

Однако, авторы рассматривали системы без алюминия. Добавление Al к стартовым составам позволило нам более точно смоделировать состав подформных хромитов в офиолитовых комплексах. В связи с этим, становятся необходимыми дальнейшие экспериментальные исследования для оценки конкурирующей реакции между Al и Cr , для изучения структурных особенностей постшпинелевых фаз и P - T параметров их стабильности.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-17-01169).

Литература

- Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. High pressure transitions in the system $MgAl_2O_4$ – $CaAl_2O_4$: a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. // *Phys Earth Planet Inter.* 1999. V. 115(1). P. 67-77.
- Bunch T.E., Keil K. Chromite and ilmenite in non-chondritic meteorites. // *Amer Mineral.* 1971. V. 56. P. 146-157.
- Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E. Inclusions in diamond from the K14 and K10 kimberlites, Buffalo Hills, Alberta, Canada: diamond growth in a plume // *Lithos.* 2004. V. 77. P. 99–111.
- Gregoire M., Bell D.R., Le Roex A.P. Garnet Iherzolites from the Kaapraal Craton (South Africa): Trace element evidence for a metasomatic history // *J Petrol.* 2006. V. 44. P. 629–657.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E. A new high- pressure form of $MgAl_2O_4$. // *Nature.* 1991. V. 349. P. 409–411.
- Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. P. 593–600.
- Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M. High-pressure high-temperature transitions in $MgCr_2O_4$ and crystal structures of new $Mg_2Cr_2O_5$ and post-spinel $MgCr_2O_4$ phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites. // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 59–65.
- Kaminsky F., Wirth R. Microinclusion of lower-mantle rock in diamond // *Geophysical Research Abstracts.* 2014. V. 16. EGU2014-preview.
- Katsura T., Ito E. The system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 at high pressure and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. P. 15663–15670.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds. // *Geoch. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 59. P. 110-119.
- Robinson P.T., Bai W.-J., Malpas J., Yang J.-S., Zhou M.-F., Fang Q.-S., Hu X.-F., Cameron S., Standigel H. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. // In: Malpas, J., Fletcher, C.J.N., Ali, J.R., Aitchison, J.C. (Eds.), *Aspects of the Tectonic Evolution of China.* Geological Society of London. 2004. P. 247–271.
- Sack R. O., Ghiorso M. S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. // *Amer Mineral.* 1991. V 76(5-6). P. 827-847.
- Snetsinger K. G., Keil K., Buncii T. E. Chromite from 'equilibrated' chondrites. // *Amer. Mineral.* 1967. V. 52. P. 1322-1331
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Efimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos.* 1997. V. 39. P. 135–157.
- Sobolev N.V. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the Upper Mantle composition. 1974.
- Yamamoto S., Komiya T., Hirose K., Maruyama S. Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites: In-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. // *Lithos.* 2009. V. 109. P. 314-322.
- Yang J.-S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.-J., Fang Q.-S., Robinson P.T., Zhang J., Green H.W. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. // *Geology.* 2007. V. 35. P. 875–878.

УДК 551.16:546.72

КАРБИДЫ ЖЕЛЕЗА ПРИ P-T ПАРАМЕТРАХ ЯДРА ЗЕМЛИ

Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Инербаев Т.М., Литасов К.Д.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск (sagatovnye@igm.nsc.ru)***IRON CARBIDES AT THE EARTH'S CORE P-T CONDITIONS**

Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Inerbaev T.M., Litasov K.D.

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

Abstract. Based on *ab initio* calculations within the density functional theory and structure prediction algorithms, iron carbides to be stable at the Earth's core conditions were determined. The prediction revealed two new structures $\text{Fe}_3\text{C-C2/m-II}$ and $\text{Fe}_7\text{C}_3\text{-C2/m}$. The former becomes energetically favorable than the known structures of cementite and $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$ at pressures above 302 GPa. The latter stabilizes relative to the $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$ at pressures above 340 GPa. Using a quasi-harmonic approximation, iron carbide Fe_7C_3 was shown to decompose into a mixture of Fe_2C and Fe_3C at pressures above 280 GPa. Thus Fe_7C_3 is not stable over the entire range of pressures and temperatures of the Earth's inner core. It has been established that the temperature stabilizes Fe_3C relative to decomposition reaction $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe}$ over the entire studied pressure range.

Keywords: crystal structure prediction, phase transition, iron carbides, density functional theory

Введение

В силу своего значения для металлургии, система Fe-C детально исследована экспериментально при давлениях от 0 до 15 ГПа. В этом интервале давлений известно два стабильных промежуточных соединения Fe_3C и Fe_7C_3 (Chabot et al., 2008; Nakajima et al., 2009). Fe_3C при стандартных условиях имеет структуру цементита (*Pnma*), стабильность которого экспериментально показана вплоть до 250 ГПа (Takahashi et al., 2012). Карбид железа Fe_7C_3 представлен в виде двух модификаций, ромбической *o-Fe* $_7\text{C}_3$ (*Pbca*) и гексагональной *h-Fe* $_7\text{C}_3$ (*P63mc*). Фаза *o-Fe* $_7\text{C}_3$ устойчива при малых давлениях. В эксперименте она была синтезирована в интервале давлений 7-15 ГПа при нагреве до 2000 К (Prescher et al., 2015). На основе результатов этого синтеза авторы предположили устойчивость *o-Fe* $_7\text{C}_3$ при условиях ядра Земли. Однако, расчеты в рамках теории функционала плотности свидетельствуют, что при 100 ГПа и 0 К, *o*-фаза переходит в более стабильную при этих P-T-параметрах *h*-фазу (Raza et al., 2015; Das et al., 2017).

При давлениях ядра Земли, помимо Fe_3C и Fe_7C_3 , был исследован ряд промежуточных составов системы Fe-C (Fe_3C , Fe_3C_2 , Fe_5C_2 , Fe_7C_3 и Fe_2C) (Chabot et al., 2008; Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009; Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012). В этих работах поиск структур карбидов железа устойчивых при давлениях ядра Земли, осуществлялся двумя различными методами предсказания, методом случайной выборки (программный пакет AIRSS) и эволюционным методом (программный пакет USPEX). С помощью пакета AIRSS была выявлена новая структура Fe_3C с симметрией *Стт*, более выгодная, чем цементит при давлениях выше 326 ГПа (Weerasinghe et al., 2011). В рамках того же исследования установлено, что при давлениях внутреннего ядра Земли Fe_7C_3 распадается на Fe_3C и Fe_2C . С помощью кода USPEX, была обнаружена энергетически более выгодная структура Fe_3C с симметрией *I-4* (Бажанова и др., 2012). Также была обнаружена структура Fe_2C с симметрией *Pnma*. На настоящий момент структуры Fe_2C , найденные с помощью программных пакетов AIRSS и USPEX, имеют одинаковое обозначение $\text{Fe}_2\text{C-Pnma}$. Так как сравнения двух этих структур не проводилось, остаётся непонятным имеют ли они существенные отличия или же являются структурными аналогами. Ниже по тексту фазу, предсказанную с помощью программы AIRSS (Weerasinghe et al., 2011), мы будем называть $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-I}$, а фазу, предсказанную программой USPEX (Бажанова и др., 2012), - $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$. Необходимо отметить, что все описанные результаты относятся к температуре 0 К.

В данной работе нами был проведен детальный поиск новых структур карбидов железа Fe_2C , Fe_3C и Fe_7C_3 , а также проанализировано влияние температуры на устойчивость, как новых, так и уже известных фаз карбидов железа.

Методы исследования

Поиск структур осуществлялся с помощью программных пакетов USPEX (Glass et al., 2006; Oganov et al., 2006a, 2006b; Lyakhov et al., 2010; 2013) и AIRSS (Pickard, Needs, 2006; 2011). Расчёты

электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) методом псевдопотенциала, в программном пакете VASP (Kresse, 1996; Kresse, Joubert, 1999). Для учета температурного эффекта был использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении.

Результаты и их обсуждение

В ходе поиска структур с низкой энтальпией, были найдены новые структуры Fe_3C и Fe_7C_3 . Обе структуры имеют симметрию $C2/m$. Структура $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m-II$ - это моноклинный аналог структуры $Стст$, предсказанной в работе (Weerasinghe et al., 2011). В данной структуре координационное число углерода равно 9, координационный многогранник представляет собой трехшапочную тригональную призму. При 300 ГПа и 0 К, разница энтальпий $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m$ и $\text{Fe}_3\text{C}-Стст$ составляет ~ 18 мэВ/ф.е и сохраняется постоянной вплоть до давления 400 ГПа. Фаза $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m-II$ стабилизируется относительно цементита при 292 ГПа и 0 К и термодинамически стабильна до ~ 305 ГПа. Выше этого давления $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m$ переходит в $\text{Fe}_3\text{C}-I-4$. Из рассчитанной Р-Т диаграммы (рис. 1) видно, что $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m$ является низкотемпературной фазой, а фазой, стабильной при Р-Т параметрах внутреннего ядра Земли, является $\text{Fe}_3\text{C}-I-4$.

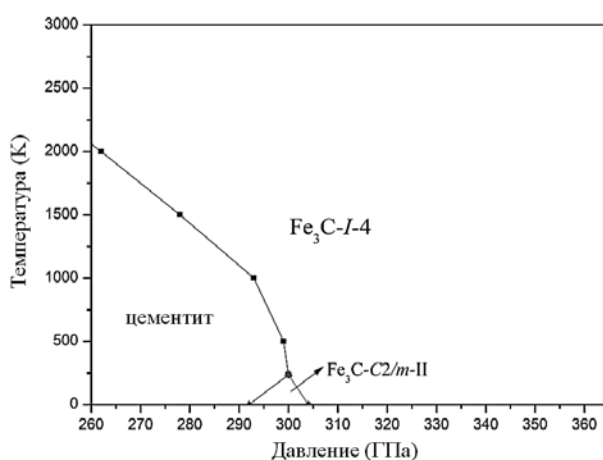


Рис. 1. Фазовая диаграмма карбида железа Fe_3C .

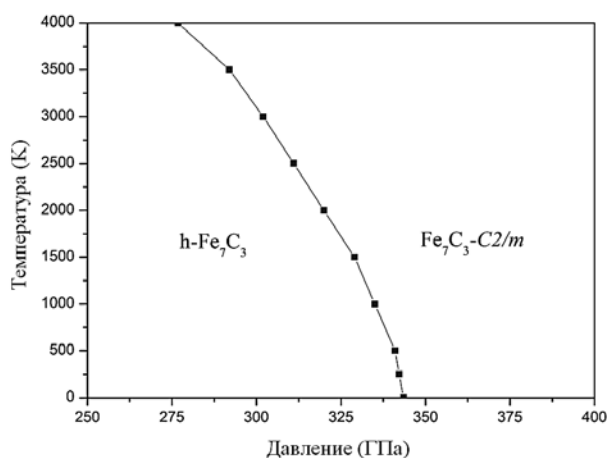


Рис. 2. Фазовая диаграмма карбида железа Fe_7C_3 .

В структуре $\text{Fe}_7\text{C}_3-C2/m$ атомы углерода окружены семью или восемью атомами железа, координационные многогранники – куб и одношапочная тригональная призма. Эта структура стабилизируется относительно $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ выше ~ 340 ГПа и 0 К. Расчет энергий Гиббса показал, что она остаётся стабильной и в высокотемпературной области (рис. 2).

Для Fe_2C новых структур выявлено не было. Как отмечалось выше, в предыдущих теоретических работах были найдены две структуры Fe_2C с одинаковой симметрией $Pnma$. Проведенный нами топологический анализ показал, что это разные структуры, характеризующиеся различными координационными многогранниками и их взаимным расположением. В структуре $Pnma-I$ атомы углерода окружены девятью атомами, а в структуре $Pnma-II$ – восемью атомами железа. Координационный многогранник в первом случае трехшапочная, а во втором – двухшапочная тригональная призма. Согласно проведенным расчетам $\text{Fe}_2\text{C}-Pnma-I$ является низкотемпературной фазой, и при нагреве выше 600 К переходит в $Pnma-II$ (рис. 3).

На рис. 4 приведена выпуклая оболочка (convex hull), которая свидетельствует, что карбид железа Fe_7C_3 при давлениях внутреннего ядра нестабилен относительно реакции распада $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$. В свою очередь структуры Fe_3C и Fe_2C стабильны относительно распада на механическую смесь железа и углерода. Таким образом, согласно теоретическим расчетам методом функционала плотности карбиды Fe_2C и Fe_3C являются стабильными при Р-Т условиях внутреннего ядра Земли.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-17-01177).

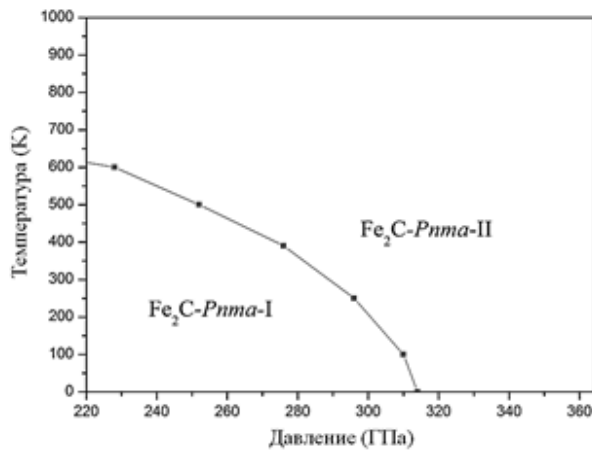
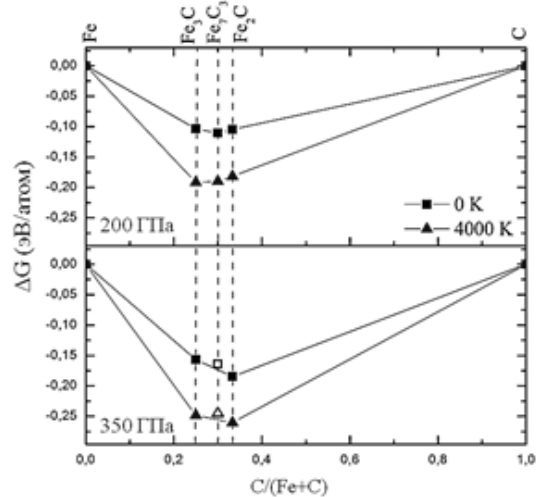
Рис. 3. Фазовая диаграмма карбида железа Fe_2C .

Рис. 4. Выпуклая оболочка системы Fe-C при 200 и 350 ГПа.

Литература

- Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О. Системы Fe-C и Fe-H при давлениях внутреннего ядра Земли // *Успехи физических наук*, 2012, Т. 182, С. 521-530.
- Das T., Chatterjee S., Ghosh S., Saha-Dasgupta T. First-principles prediction of Si-doped Fe carbide as one of the possible constituents of Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2017, V. 44, P. 8776-8784.
- Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction // *Comp. Phys. Comm.*, 2006, V. 175, P. 713-720.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. // *Comp. Mater. Sci.* – 1996. – V. 6. – P. 15-50.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*, 1999, V. 59, P. 1758.
- Lord O., Walter M., Dasgupta R., Walker D., Clark S. Melting in the Fe–C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, V. 284, P. 157-167.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comp. Phys. Comm.*, 2013, V. 184, P. 1172-1182.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M. How to predict very large and complex crystal structures // *Comp. Phys. Comm.*, 2010, V. 181, P. 1623-1632.
- Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K.-i. “Carbon in the core” revisited // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, V. 174, P. 202-211.
- Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.*, 2006, V. 124, P. 244704.
- Oganov A.R., Glass C.W., Ono S. High-pressure phases of $CaCO_3$: crystal structure prediction and experiment // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, V. 241, P. 95-103.
- Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A. The Fe–C system at 5 GPa and implications for Earth's core // *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 2008, V. 72, P. 4146-4158.
- Pickard C.J., Needs R. High-pressure phases of silane // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, V. 97, P. 045504.
- Pickard C.J., Needs R. Ab initio random structure searching // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, V. 23, P. 053201.
- Raza Z., Shulumba N., Caffrey N.M., Dubrovinsky L., Abrikosov I.A. First-principles calculations of properties of orthorhombic iron carbide Fe_7C_3 at the Earth's core conditions // *Phys. Rev. B*, 2015, V. 91, P. 214112.
- Takahashi S., Ohtani E., Sakai T., Hirao N., Ohishi Y. *AGU Fall Meeting Abstracts* (San Francisco: American Geophysical Union, 2012) MR11B-2489.
- Weerasinghe G.L., Needs R., Pickard C.J. Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core // *Phys. Rev. B*, 2011, V. 84, P. 174110.

УДК 551.16:546.72

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-N ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВНУТРЕННЕГО ЯДРА ЗЕМЛИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Сагатова Д.Н., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д.

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

FIRST PRINSIPLES STUDY OF THE Fe-N SYSTEM AT PRESSURES OF THE EARTH'S INNER CORE

Sagatova D.N., Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Litasov K.D.

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

Abstract. Based on the calculations within the density functional theory the intermediate stoichiometries in the Fe–N system were predicted. Three new iron-rich structures namely Fe₃N, Fe₂N and FeN were found at pressures of 300–400 GPa. FeN undergoes structural transitions from orthorhombic (*Pnma*) to cubic (*P2₁3*) modification at pressures above 263 GPa. Fe₂N is isostructural to Fe₂C-*Pnma*, while Fe₃N-*C2/m* does not have structural analogues among carbides. Fe₄N₃ nitride is stable at pressures up to 306 GPa, above this pressure it decomposes into a mixture of Fe₂N+FeN.

Keywords: Density functional theory, iron nitrides, crystal structure prediction, high pressure

Введение

Азот не входит в список классических кандидатов на роль легкого элемента в ядре Земли. Однако находки нитридов железа в железных метеоритах и во включениях в сверхглубинных алмазах из кимберлитов указывают на возможность их кристаллизации в мантии и ядре Земли (Sugiura, 1998; Kaminsky and. Wirth, 2018). Сверхпроводящие свойства нитридов железа FeN₂ и FeN₄ и возможность изоморфизма углерода и азота при условиях ядра Земли и планет, привлекли внимание исследователей в области кристаллохимии (Chen et al., 2017; Wu et al., 2018), а также физики минералов высоких давлений (Litasov et al., 2017; Minobe et al., 2015; Bykov et al., 2018). Имеющиеся в настоящее время теоретические результаты по изучению стабильности нитридов железа Fe_xN при $x > 1$ ограничиваются давлением 100 ГПа. Обогащенная азотом часть системы Fe-N (Fe_xN, $x \leq 1$) исследована до более высоких давлений, вплоть до 300 ГПа.

Промежуточные составы системы Fe-N, обогащенные железом, и их структуры необходимы для получения оценок концентрации азота во внутреннем ядре Земли. В настоящей работе представлены результаты расчетов по поиску промежуточных составов и структур в системе Fe-N, устойчивых до 400 ГПа.

Методы исследования

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности, в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) (Kresse, 1996; Kresse, Joubert, 1999) с использованием базиса плоских волн (PAW) и обобщенного градиентного приближения (GGA) в виде обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew et al., 1996). Энергия обрезания плоских волн была равна 800 эВ. Разбиение зоны Брюллиэна происходило по схеме Монкхорста-Пака (Monkhorst, Pack, 1976) с плотностью k-точек 0.2 Å⁻¹.

Для предсказания структур использованы эволюционные методы и метод случайной выборки, реализованные в программных пакетах USPEX (Glass et al., 2006; Oganov et al., 2006a, 2006b; Lyakhov et al., 2010; 2013) и AIRSS (Pickard, Needs, 2006; 2011). Использование двух разных программ позволяет провести более тщательный поиск структур с наименьшей энтальпией. Программой USPEX проводился поиск структур переменного состава при 100, 200, 300 и 400 ГПа. Количество структур начального поколения в расчетах методом USPEX было равно 50. После их оптимизации, отбиралось 60% структур с наименьшей энтальпией, которые использовались для генерации нового поколения. Общее количество поколений было равно 55. С помощью программы AIRSS проводились расчеты фиксированного состава в соответствии с результатами программы USPEX. В этом случае было сгенерировано 1000-1200 структур для двух и четырех формульных единиц.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена выпуклая оболочка (convex hull) нитридов железа в интервале давлений 100-400 ГПа. При 100 и 200 ГПа единственным нитридом устойчивым относительно механической смеси конечных членов в ряду Fe-FeN является Fe_4N_3 . При 300 ГПа, помимо Fe_4N_3 , стабилизируются составы Fe_3N и Fe_2N . При 400 ГПа Fe_3N и Fe_2N сохраняют стабильность, в отличие от Fe_4N_3 . Ниже приводится описание структур и стабильности этих соединений.

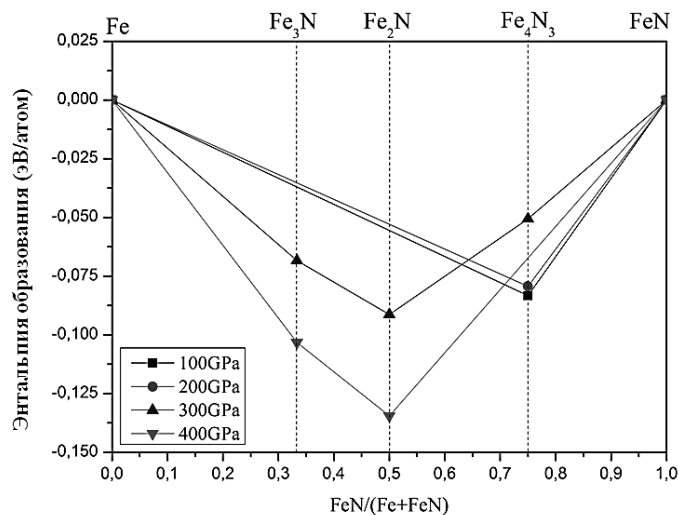


Рис. 1. Выпуклая оболочка (convex hull) нитридов железа на интервале давлений 100-400 ГПа.

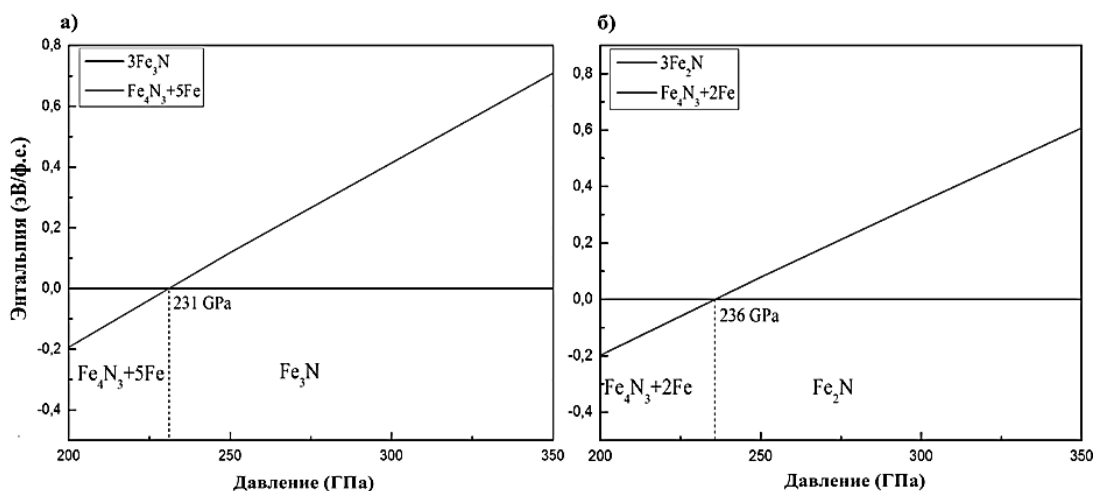


Рис. 2. Зависимости энтальпий Fe_3N (а) и Fe_2N (б) и механической смеси Fe_4N_3 и Fe от давления.

Fe_3N имеет структуру, характеризующуюся пространственной группой $C2/m$. Атомы азота в этой структуре окружены девятью атомами железа, расположенными по вершинам трехшапочной тригональной призмы. Fe_3N-C2/m стабилизируется относительно реакции распада $3 Fe_3N \rightarrow Fe_4N_3 + 5 Fe$ выше 231 ГПа (Рис. 2а). Фаза $Fe_2N-Pnma$ изоструктурна карбиду $Fe_2C-Pnma$, она стабильна относительно реакции распада $3 Fe_2N \rightarrow Fe_4N_3 + 2 Fe$ выше 263 ГПа (Рис. 2б). До 306 ГПа стабилен нитрид Fe_4N_3 с пространственной группой $Imm2$ (Рис. 3а), при более высоких давлениях энергетически выгодной является реакция его распада $Fe_4N_3 \rightarrow Fe_2N + 2 FeN$. В структуре $Imm2$ -фазы атомы железа представлены в тригонально-призматической координации. Для FeN наблюдается фазовый переход от ромбической модификации ($Pnma$) к кубической ($P2_13$) выше 263 ГПа (Рис. 3б). Помимо вышеуказанных нитридов, также был предсказан ряд метастабильных структур Fe_4N , Fe_5N_2 и Fe_7N_3 , по энергии отличающихся от основных фаз не более чем на ~ 30 мэВ/атом. Можно предположить стабилизацию этих структур при нагревании, за счёт вклада энтропийного члена.

Таким образом, согласно полученным данным, при давлениях внутреннего ядра Земли устойчивыми соединениями являются Fe_2N и Fe_3N .

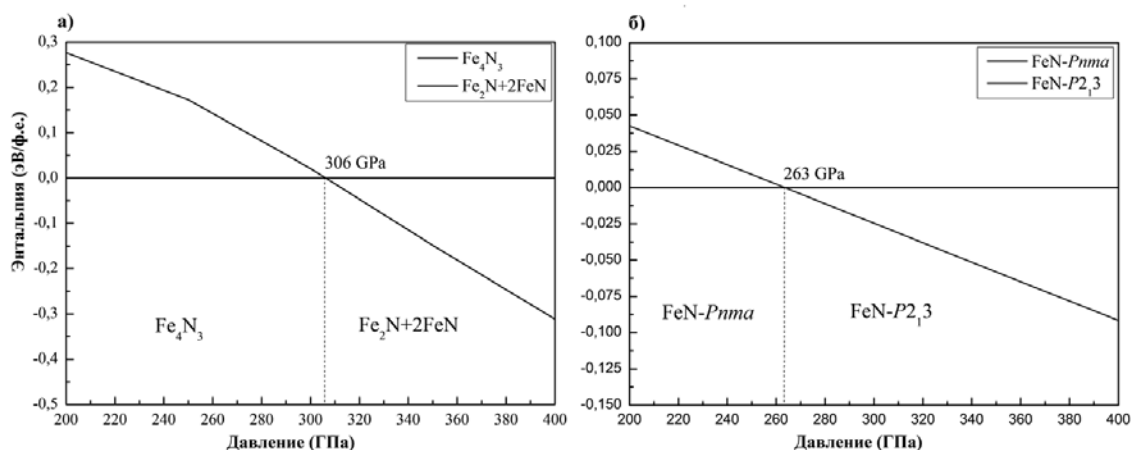


Рис. 3. а) Зависимость энтальпии механической смеси ($\text{Fe}_2\text{N}+2\text{FeN}$) и Fe_4N_3 от давления; б) Зависимость энтальпии полиморфных модификаций FeN от давления.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-17-01177).

Литература

- Bykov M., Bykova E., Aprilis G., Glazyrin K., Koemets E., Chuvashova I., Kupenko I., McCammon C., Mezouar M., Prakapenka V., Liermann H.-P., Tasnadi F., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A., Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L. Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains // *Nature Comm.* – 2018. – V. 9. – P. 2756.
- Chen Y., Cai X., Wang H., Wang H., Wang H. Novel triad-like N 4 species of iron nitride compounds under high pressure // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 10670.
- Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction // *Comp. Phys. Comm.* – 2006. – V. 175. – P. 713-720.
- Kaminsky F., Wirth R. Nitrides and carbonitrides from the lowermost mantle and their importance in the search for Earth's "lost" nitrogen // *Amer. Mineral.* – 2017. – V. 102. – P. 1667-1676.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. // *Comp. Mater. Sci.* – 1996. – V. 6. – P. 15-50.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 1758-1775.
- Litasov K. D. Shatsky A., Ponomarev D.S., Gavryushkin P.N. Equations of state of iron nitrides $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ and $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_y$ to 30 GPa and 1200 K and implication for nitrogen in the Earth's core // *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* – 2017. – V. 122. – P. 3574-3584.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comp. Phys. Comm.* – 2013. – V. 184. – P. 1172-1182.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M. How to predict very large and complex crystal structures // *Comp. Phys. Comm.* – 2010. – V. 181. – P. 1623-1632.
- Minobe S., Nakajima Y., Hirose K., Ohishi Y. Stability and compressibility of a new iron-nitride $\beta\text{-Fe}_7\text{N}_3$ to core pressures // *Geophys. Res. Lett.* – 2015. – V. 42. – P. 5206-5211.
- Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 5188.
- Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 244704.
- Oganov A.R., Glass C.W., Ono S. High-pressure phases of CaCO_3 : crystal structure prediction and experiment // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2006. – V. 241. – P. 95-103.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865.
- Pickard C.J., Needs R. High-pressure phases of silane // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 045504.
- Pickard C.J., Needs R. Ab initio random structure searching // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 053201.
- Sugiura N. Ion probe measurements of carbon and nitrogen in iron meteorites // *Meteor. Planet. Sci.* – 1998. – V. 33. – P. 393-409.
- Wu L., Tian R., Wan B., Liu H., Gong N., Chen P., Shen T., Yao Y., Gou H., Gao F. Prediction of stable Iron nitrides at ambient and high pressures with progressive formation of new polynitrogen species // *Chemistry of Materials.* – 2018. – V. 30. – P. 8476-8485.

УДК 552.18, 552.113

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ ОКСИД-СИЛИКАТ-КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ 15 ГПа**Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С.***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), Черногловка (spivak@iem.ac.ru)***EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING RELATIONS OF MULTICOMPONENT DIAMOND-FORMING OXIDE-SILICATE-CARBONATE SYSTEM AT 15 GPa****Spivak A.V., Litvin Yu.A., Zakharchenko E.S.***D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences (IEM RAS), Chernogolovka (spivak@iem.ac.ru)*

Abstract. A preliminary experimental study of phase relationships of MgO – FeO – SiO₂ – Na₂O – CaO – K₂O – CO₂ system has been carried out at 15 GPa. It was determined that eutectic reaction of wadsleyite is crucial for processes of melting-crystallization of substance of the transition zone (at depths of ~ 400-450 km). The eutectic mechanism saves wadsleyite in magmatic and diamond-forming systems of the transition zone until the completion of the crystallization of ultrabasic melts.

Keywords: transition zone of the Earth's mantle, diamond-forming systems, melting relations, physico-chemical experiment, high pressures

Изучение фазовых отношений при плавлении многокомпонентных магматических и алмазообразующих систем позволяет обосновать физико-химические механизмы процессов глубинного магматизма и закономерности мантийного генезиса пород и минералов. В оценке общего химического и фазового состава алмазообразующих сред переходной зоны мантии особое значение имеют минералогические данные исследований сингенетических включений в алмазах, генезис которых связан с соответствующими глубинами мантии Земли. Во включениях в природных алмазах, образованных на глубинах переходной зоны, главные минералы представлены вадслеитом и рингвудитом (высокобарными полиморфами оливинового состава (Mg, Fe)₂SiO₄) и мэйджоритовым гранатом. Обнаруживаются также оксидные минералы – магнезиовюстит (Fe, Mg)O и стишовит SiO₂, и карбонаты Na, Mg, Fe, Ca и K (Kaminsky, 2012). По минералогическим данным ультрабазитовые и базитовые оксидно-силикатные, а также карбонатитовые ассоциации были классифицированы как исходный материал нижней мантии. Ранее обосновано участие компонентов коренных силикат-оксидных пород переходной и других зон мантии в формировании алмазообразующих силикат-оксид-карбонатных расплавов на всех глубинах мантии (Litvin et al., 2016). Экспериментально подтверждено, что алмазообразующими средами могут являться как ультрабазитовые, так и базитовые частично расплавленные оксид-силикат-карбонатные системы (Litvin, 2016; Spivak, Litvin, 2019). В результате экспериментальных исследований реакционного взаимодействия рингвудита в силикат-карбонатной системе при 20 ГПа обоснована перитектическая реакция рингвудита с образованием базитовой ассоциации магнезиовюстита и стишовита как в граничной системе Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄, так и в алмазообразующей с участием силикат-карбонатного расплава (Спивак и др., 2019).

Цель экспериментальных исследований при 15 ГПа состоит в изучении фазовых отношений при плавлении псевдотройной многокомпонентной оксид-силикат-карбонатной системы (MgO+Carb*) – (FeO+Carb*) – (SiO₂+Carb*) для определения физико-химических механизмов формирования соответствующих субсолидусных минеральных ассоциаций.

Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении системы MgO–FeO–SiO₂–CaO–Na₂O–K₂O–CO₂ выполнялись при 15 ГПа и 1000–1500°C. Эксперименты выполнены с использованием многопуансонного кубического аппарата высоких давлений и температур в Баварском институте геохимии и геофизики Университета Байройта (БГИ), Германия. Использовались четыре стартовых состава: (I) Mg₂SiO₄ – 66.50, Fe₂SiO₄ – 3.50, CaCO₃ – 10.20, Na₂CO₃ – 9.90, K₂CO₃ – 9.90; (II) Mg₂SiO₄ – 56.00, Fe₂SiO₄ – 14.00, CaCO₃ – 10.20, Na₂CO₃ – 9.90, K₂CO₃ – 9.90; (III) Mg₂SiO₄ – 49.00, Fe₂SiO₄ – 21.00, CaCO₃ – 10.20, Na₂CO₃ – 9.90, K₂CO₃ – 9.90; (IV) Mg₂SiO₄ – 28.00, Fe₂SiO₄ – 42.00, CaCO₃ – 10.20, Na₂CO₃ – 9.90, K₂CO₃ – 9.90 (мас.%).

Экспериментальные образцы изучались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в Институте экспериментальной минералогии РАН (операторы – Д.А. Варламов и А.А. Вирюс).

Для идентификации фаз Раман-спектры экспериментальных образцов измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одноимодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН.

Проведено экспериментальное при 15 ГПа изучение фазовых отношений при плавлении в системе $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4-CaCO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$. Необходимо подчеркнуть, что система $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ представляет собой политермический разрез ключевого значения для породообразующей системы периклаз *Per* – стишовит *Sti* – вюстит *Wus* коренного вещества переходной зоны мантии Земли. В экспериментальных образцах при 15 ГПа и температурах 1500-1000°С установлены следующие фазы: оливин, вадслеит, рингвудит, энстатит, клинопироксены (авгит, пижонит), магнезиовюстит, карбонаты (магнезит, Са-магнезит, Са, Na, К-карбонаты), расплав (рис.1).

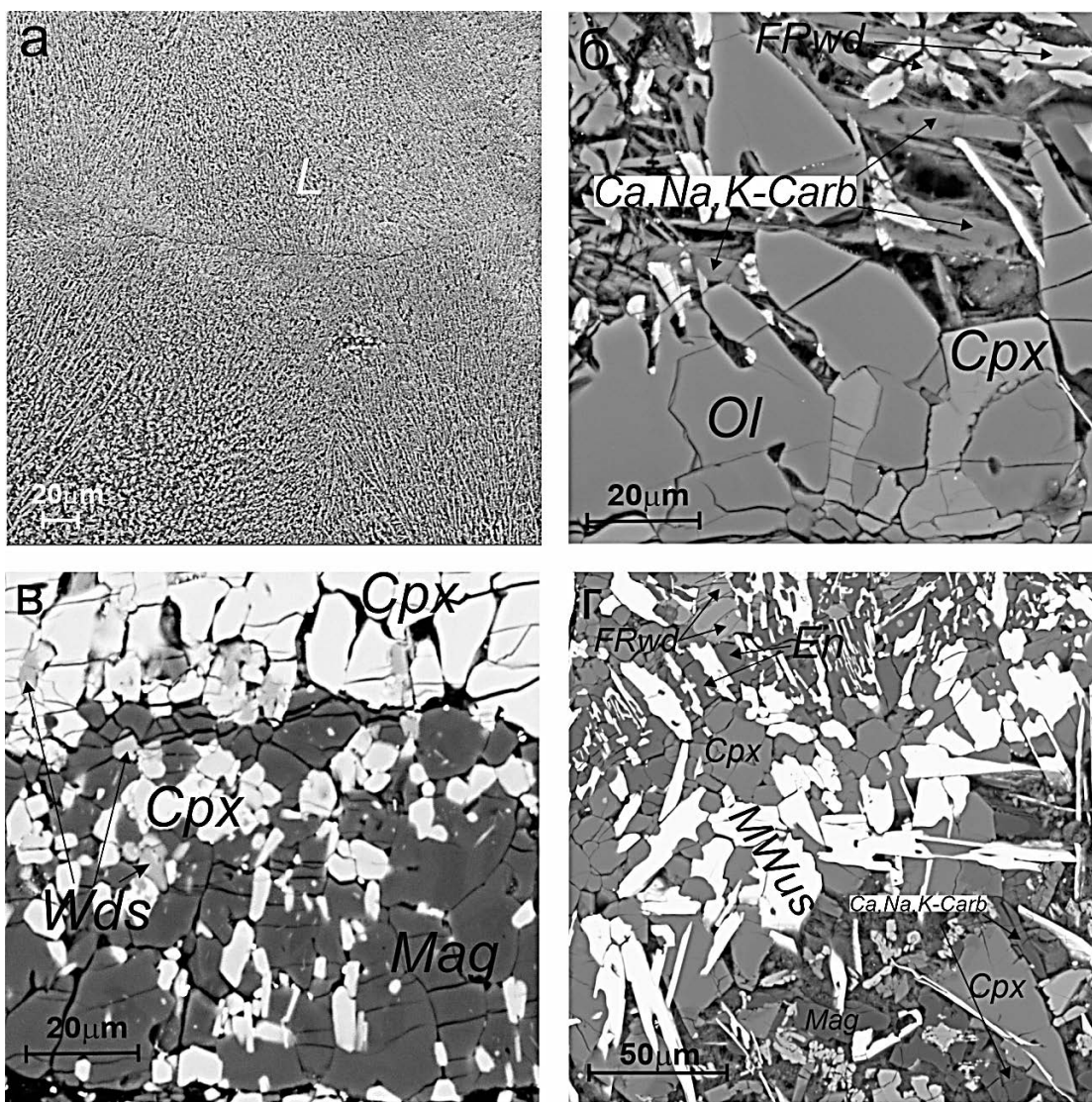


Рис. 1. СЭМ снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении $(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30} - (Fe_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30}$ при 15 ГПа после закалки:

(а) $(Mg_2SiO_4)_{49.0}(Fe_2SiO_4)_{21.0}(Carb^*)_{30.0}$ при 1500°С; (б) $(Mg_2SiO_4)_{28.0}(Fe_2SiO_4)_{42.0}(Carb^*)_{30.0}$ при 1300°С; (в) $(Mg_2SiO_4)_{56.0}(Fe_2SiO_4)_{14.0}(Carb^*)_{30.0}$ при 1300°С; (г) $(Mg_2SiO_4)_{28.0}(Fe_2SiO_4)_{42.0}(Carb^*)_{30.0}$ при 1300°С.

Символы: *L* – расплав, *Ol* – оливин, *Wds* – вадслеит, *FRwd* – рингвудит, *Cpx* – клинопироксен, *Mag* – магнезит, *Ca, Na, K-Carb* – карбонат, *MWus* – магнезиовюстит,

Кристаллы составов $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ являются твердыми растворами компонентов Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 и представлены тремя полиморфными модификациями: оливин, вадслеит и рингвудит. Идентификация фаз проведена с помощью Раман-спектроскопии. Магнезиальность оливина колеблется в пределах 0.74-0.98, вадслеита – 0.57-0.65, рингвудита – 0.49-0.42. Компоненты Ca, Na и K для оливина, вадслеита и рингвудита являются примесными и определяются на пределе обнаружения. Кристаллы энстатита *En* присутствуют в экспериментальных образцах со всеми стартовыми составами. Клинопироксены представлены двумя разновидностями – авгитом *Aug* и пижонитом *Pgt*. Фазы отличаются по составу и Раман спектрам. Щелочные компоненты вошли в состав в качестве примесей: пижонит - $\text{Na}_2\text{O} - 3.80$, $\text{K}_2\text{O} - 0.21$, авгит - $\text{Na}_2\text{O} - 4.99$, $\text{K}_2\text{O} - 0.22$ мас.%. Магнезиовюстит *MWus* присутствует в экспериментальных образцах IV стартового состава и представляет собой твердые растворы периклаза и вюстита. При этом значение $\#fe$ магнезиовюститов достигает в среднем 0,95. Среди карбонатных фаз *Carb** первыми образуются магнезит *Mag* и Са-магнезит *Ca-Mag*, затем Са,К-карбонат *Ca,K-Carb*, с понижением температуры к ним присоединяются Са,К,Na-карбонаты *Ca,K,Na-Carb*.

Предварительное экспериментальное изучение при 15 ГПа фазовых реакций полиморфных фаз переходной зоны с составом $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ показало, что при плавлении системы Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 – CaCO_3 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 обнаруживается сосуществование трех полиморфных фаз – оливина, вадслеита и рингвудита. Железосодержащий оливин $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ при данных *PT*-параметрах является метастабильной фазой. Ранее было показано, что при давлении 15 ГПа присутствие оливина в рамках системы Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 возможно только в случае граничного состава Mg_2SiO_4 (Fei et al., 1991; Fabrichnaya et al, 2004). При этом следует отметить, что минеральная фаза с составом оливина $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ была обнаружена среди микровключений в глубинных алмазах, в ассоциации с бриджменитом и Са-перовскитом. Магнезиальность данной фазы варьируется в широком интервале, включая железистые составы 0.79-0.89 несвойственные мантийному оливину (Kaminsky, 2012). Образование этих «оливинов» связывалось с ретроградным превращением более высокобарной фазой или с ретроградной реакцией ферропериклаз *FPer* + ферробриджменит *FBrd* = оливин *Ol*. Ассоциация магнезиовюстита и стишовита как результат перитектического разложения рингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Литвин и др, 2017) не обнаружена. Для сечения Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 при 15 ГПа определяющее значение в процессах плавления-кристаллизации имеет эвтектическая реакция вадслеита и рингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Эвтектический механизм сохраняет вадслеит и рингвудит в магматической и алмазообразующей системах вплоть до полного завершения кристаллизации ультрабазитовых расплавов. Таким образом, ультрабазит-базитовая мантийная эволюция не может происходить даже в режиме фракционной кристаллизации. Данный механизм не лимитируется участием в системе карбонатных минералов и метасоматического клинопироксена. Карбонаты и клинопироксены проявляют себя в данном случае как сопутствующие компоненты, дополняя фазовый состав алмазообразующей системы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.08.П, и соответствует теме исследований АААА-А18-118020590140-7 НИР ИЭМ РАН.

Литература

- Akaogi M. (2007) Phase transformations of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., ed.): Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 421, 1-13.
- Fabrichnaya O., Saxena S.K., Richet P., Westrum E.F. Jr (2004) Thermodynamic data, models, and phase diagrams in multicomponent oxide systems. New York: Springer, 198 p.
- Fei Y., Mao H.-K., Mysen B.O. (1991) Experimental determination of element partitioning and calculation of phase relations in the MgO-FeO-SiO_2 system at high pressure and high temperature. // *J. Geophys. Res.* 96 (B2), 2157–2169.
- Kaminsky F.V. (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. // *Earth Sci. Rev.* 110, 127-147.
- Spivak A.V., Litvin Yu. A. (2019) Evolution of Magmatic and Diamond-Forming Systems of the Earth's Lower Mantle. Cham, Switherland: Springer Nature, 95 p.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. // *Геохимия* (10), 873-892.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции ниже-мантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). // *Доклады РАН* 473(5), 596-599.

УДК 549.6+552.16:552.48

ИНИЦИАЦИЯ СУБДУКЦИИ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА

Федькин В.В.¹, Шчипанский А.А.²

¹Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского РАН, Черногловка;

²Геологический институт РАН, Москва (vfedkin@iem.ac.ru, shchipansky@mail.ru)

SUBDUCTION INITIATION OF THE MAKSYUTOV ECLOGITE-GLAUCOPHANE SCHIST COMPLEX (SOUTH URALS)

Fedkin V.V.¹, Shchipansky A.A.²

¹Korzinsky's Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka); ²Geological Institute RAS,

Moscow (vfedkin@iem.ac.ru, shchipansky@mail.ru)

Abstract. The new geodynamic concept of the “Subduction initiation rule” (SIR) (Whattam and Stern, 2011) connects the processes of formation of collision zones of the junction of lithospheric plates with the formation of ophiolitic complexes, pre-arc basins and the processes of initiation of subduction (SI). This concept predicts that most ophiolites were formed during SI and the diagnostic chemostratigraphic progression for SIR ophiolites is from less to more HfSE-depleted and LILE-enriched compositions. The Maksyutov eclogite-glaucophane high-pressure complex (MC) in the Southern Urals is a unique object for studying the phenomenon of subduction initiation. The main reason is related to the fact that along with the diagnostic magmatic chemostratigraphic sequence of SI and ophiolites, the reconstructed HP-UHP subduction channel, which is MC, was also discovered here. To understand the geodynamics of the SI process, this is of paramount importance, since the time of HP-UHP metamorphism of the MC coincides with the appearance of the Magnitogorsk intraoceanic island arc in the early Devonian. In this work, on the basis of precision XRF and ICP MS, analyzes of bulk composition of representative samples of garnet-bearing mafic rocks MC attempted to identify the temporal, tectonic and geochemical features (indicators) of the SI process and assess their role in the geodynamic development of the complex. The issues of the chemical composition and genesis of the protoliths of the complex, the geodynamic setting of their source, the participation in the subduction process of the mantle-plume mechanism and crustal contamination, as well as the role and importance of boninite-bearing ophiolites in the subduction initiation of are considered.

Keywords: Maksyutov complex, Ural Mountains, UHP metamorphism, protolith, eclogite, subduction, XRF and ICP MS bulk-rock chemistry

Новая геодинамическая концепция «Правило инициации субдукции», недавно выведенная Whattam and Stern (2011) создает соблазнительные предпосылки для пересмотра большого фактического материала по геологии, геохимии, петрологии, геохронологии и геодинамике Максютковского эклогит-глаукофансланцевого комплекса высокого/сверхвысокого (HP/UHP) давления на Южном Урале - одного из ярких представителей фанерозойских плейт-тектонических образований. Правило инициации субдукции рассматривает процессы зарождения субдукции во взаимосвязи с формированием офиолитовых комплексов, развитием преддуговых бассейнов и позволяет на основе геохимических индикаторов установить закономерности субдукционного процесса, оценить его параметры: временные, пространственные, петрологические. Максютовский эклогит-глаукофансланцевый комплекс является уникальным объектом для изучения явления инициации субдукции, поскольку наряду с диагностической магматической хемотратиграфической последовательностью и офиолитами, здесь обнаружен восстановленный канал HP-UHP субдукции, и время его HP-UHP метаморфизма совпадает с появлением Магнитогорской внутриокеанической островной дуги в раннем девоне (Brown et al., 2006; Puchkov, 2010).

Более чем 50-летняя история изучения комплекса и большой фактический материал, накопившийся за это время, создает хорошую основу для апробации новых геодинамических идей, анализа причин возникновения и условий развития субдукционных структур. Хорошо известны минералогические критерии и характерные фазы сверхвысокого давления: псевдоморфозы кварца по коэситу, графитовые кубоиды по алмазу, микровключения алмаза в гранате и других минералах. Имеются многочисленные публикации, отражающие различные интерпретации геодинамических условий, возраста, геохимического состава пород и P-T условий образования комплекса. Тем не менее, некоторые геодинамические аспекты развития террейна остается спорным из-за сложности

субдукционного процесса и разнообразия геохимических характеристик его пород. В данной работе предпринята попытка на основе прецизионных анализов валового состава представительных образцов гранат-содержащих мафитовых пород МК выявить временные, тектонические и геохимические особенности (индикаторы) процесса инициации субдукции и оценить с учетом новой концепции их роль в геодинамическом развитии комплекса.

Максютовский комплекс расположен в зоне Главного Уральского Разлома, в зоне сочленения Восточно-Европейской платформы и западной окраины Сибирского кратона. В составе комплекса выделяют три структурно-вещественные (литолого-тектонические) единицы (Lennykh et al., 1995; Beane and Leech, 2007): **(1) нижняя «субконтинентальная» эклогит-глаукофансланцевая:** глаукофановые и полевошпат-сланцевые сланцы, кварциты с линзами, будинами и прослоями эклогитов, гранат-пироксеновых и реже оливин-энстатитовых пород; **(2) верхняя метаофиолитовая**, состоит из пород океанической коры, связанных с ними графитовых кристаллических сланцев и метаграувакков, иногда включает тела и линзы серпентинитов, мраморов и metabазальтовых пород и **(3) промежуточная Юмагузинская единица** - метаосадочные породы (кварциты и слюдястые сланцы, без эклогитов).

Наибольший петрологический интерес представляет нижняя единица комплекса, в которой кроме многочисленных линз, тел, будин и прослоев эклогитовых пород описаны фазы сверхвысокого давления - алмаз и коэсит, а также другие минералогические и петрологические индикаторы HP/UHP метаморфизма: ассоциации лавсонита, жадеита с кварцем, оливин-энстатитовых ультрамафитов (Dobretsov et al., 1996; Lennykh et al., 1995; Beane, Connelly, 2000; Leech, Ernst, 2000; Вализер и др., 2015).

1. Химический состав протолита. Предыдущие работы по геохимии пород Максютковского комплекса (Volkova et al., 2004; Beane and Sorensen, 2007; Вализер и др., 2015, Kovalev et al., 2015) показали широкое разнообразие их валового состава. В данной работе приведены новые данные по валовому составу 18 представительных образцов мафитовых эклогитов на породообразующие, редкие, и редкоземельные элементы, полученные в аналитической лаборатории Вашингтонского университета методами XRF и ICP MS анализа. По основным породообразующим компонентам большинство изученных образцов показывают широкий разброс составов, но в целом попадают в область низко-калиевых базальтов с содержанием $\text{SiO}_2 \sim 47-52$ вес.%, за исключением одного - базальтового андезита с содержанием $\text{SiO}_2 \sim 61$ вес. %. По индексу магнезиальности $\text{Mg}\# = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ мафические разности обнаруживают сильную фракционированность в пределах от 0.37 до 0.59-0.65. Индекс кальциевости $\text{Ca}\# = \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ эклогитовых пород показывает, что отношения модалных количеств магматических клинопироксена и плагиоклаза находились, примерно, в равных пропорциях. На диаграмме AFM Максютовские эклогиты образуют единый тренд толеитовой и известково-щелочной серий, включая как деплетированные, так и обогащенные составы. Это подчеркивает происхождение их протолитов из различных мантийных источников – N-MORB и OIB, соответственно. Тем не менее, простая диаграмма $\text{FeO}^*/\text{MgO} - \text{SiO}_2$ (Miyashiro, 1974) регистрирует изменение состава от толеитовых базальтов до известково-щелочных базальтов, базальтовых андезитов и андезита. Крайне важно отметить, что сдвиг в составе происходит даже в одном блоке эклогита, $5 \text{ м} \times 30 \text{ м}$, детально изученном Волковой и др. (2004). Такая химическая картина характерна для вулканических серий островной дуги или тектонических обстановок OIB, но не для MORB или BAAB (Zimmer et al., 2010). Валовый состав пород не показывает заметных тенденций фракционирования, а разнообразие их составов не позволяет однозначно идентифицировать единый магматический источник предшественников. Протолиты мафитовых HP/UHP пород комплекса, были получены либо в контрастных плейт-тектонических обстановках, либо из общего источника, но под воздействием разной степени метасоматических процессов.

2. Генезис протолита. Большинство проанализированных эклогитовых пород Максютковского комплекса не обнаруживают положительных аномалий Eu и Sr на спектрах РЗЭ, характерных для среднекоровых габбровых интрузий, претерпевших метаморфизм эклогитовой фации, что доказывает их происхождение путем трансформации базальтов. Поведение редких элементов (Sr/Sr^* , Eu/Eu^* , Gdpm , $(\text{La}/\text{Sm})\text{pm}$), нормированных к примитивной мантии, также подтверждает вулканогенное происхождение протолитов из базальтового расплава. Повышенные значения Sr/Sr^* относительно значений Eu/Eu^* в эклогитах Максютковского комплекса указывают

на то, что их протолиты произошли из вулканогенного магматического источника в обстановке островных дуг IAB, а не во время фракционной кристаллизации интрузивных пород MORB (Niu and O'Hara, 2009). Основная масса точек на диаграммах Gdpm – MgO и (La/Sm)pm - MgO ложится над трендом фракционной кристаллизации MORB, либо в поле обогащенных мантийных расплавов. Исключение составляет лишь один образец (235/236) с наивысшими показателями Mg #, 0.65 и Ca #, 0.57, что указывает на наиболее примитивный состав, полученный из мантийной плавильной колонны. Спектр РЗЭ этого образца показывает хорошо выраженную положительную аномалию Sr ($Sr/Sr^*=1,8$), которая больше характерна для обстановки IAB, чем для MORB. В сочетании с максимально высокими показателями магнезиальности и кальциевости это может указывать на кумулятивную природу исходного габбро или диабаза.

3. Источники протолита. Долгое время считалось, что Максютковский комплекс образовался во время субдукции континентального края Восточно-Европейской плиты на восток (Beane and Connelly, 2000; Brown et al., 2006; Puchkov, 2010) при столкновении ее с Магнитогорской вулканической дугой. Однако распределение высоко-зарядных малых элементов в эклогитах комплекса показывает, что их составы обнаруживают деплетированные ($La/YbN \sim 0.5-1.5$) и обогащенные ($La/YbN \sim 2-4.7$) разности, что говорит о происхождении их протолитов **из разных мантийных источников: N-MORB и OIB**, соответственно. Кроме того, большая часть эклогитов МК оказалась очень необычной по геохимии - Nb-обогащенными базальтами (NEB). Этот фактор является показателем субдукции океанических хребтов и интерпретация эклогитов в качестве силлов и дайковых тел в рифовом бассейне на краю кратона требует, по крайней мере, уточнения.

На диагностической диаграмме $MnO^*10-P_2O_5^*10-TiO_2$ валовые составы UHP пород МК перекрывают поля базальтов океанических островов, островодужных толеитов, N-MORB и E-MORB базальтов. По REE выделяются две группы образцов, профили которых либо близки к спектру N-MORB либо явно ими обогащены. Кроме того, половина образцов первой группы обнаруживает отрицательные аномалии Nb ($Nb/Thpm=0,5-0,7$ ppm), что свидетельствует об их принадлежности к IAT, а не к N-MORB, и положительные пики Sr, также типичные для IAT. Вторая группа, с более крутыми спектрами REE ($La/Ybpm \sim 2-5$) имеет отрицательные аномалии Sr, характерные для MORB и отрицательные пики элементов группы HFSE (Nb, Zr, Ti), свойственные зонам супрасубдукции SSZ.

Весьма похожее разделение спектров REE на две группы наблюдается и для высоко-Nb образцов: (1) группа, примыкающая к стандарту OIB, с положительными аномалиями Nb и отсутствием признаков аномального поведения Zr и Ti, и (2) группа, промежуточная между OIB и E-MORB, с отрицательными пиками Nb и слабыми возмущениями Zr и Ti. Таким образом, разнообразные геохимические индикаторы показывают, по крайней мере, двойственный источник протолитов мафитовых эклогитов Максютовского комплекса: деплетированные базальты срединно-океанических хребтов E-MORB типа и обогащенные базальты океанических островов OIB.

4. Явления коровой контаминации и мантийно-плюмового взаимодействия вносят определенный вклад в развитие субдукционного процесса, хотя, возможно, в меньшей степени, чем окружающая плейт-тектоническая обстановка. Наиболее ярко эти процессы отражаются в соотношениях высокозарядных элементов исходных пород: $TiO_2/Yb - Nb/Yb$ и $Th/Yb - Nb/Yb$, детально рассмотренных в работе Пирса (Pearce, 2008). Составы Максютовских эклогитов хорошо интерпретируются **моделью взаимодействия мантийно-плюмового источника OIB-типа и источника деплетированной мантии MORB**. В координатах $TiO_2/Yb-Nb/Yb$ обедненные составы мафитовых пород МК лежат внутри массива MORB, обогащенные – напротив, располагаются вдоль кривой полибарического плавления от глубинной Grt-перидотитовой мантии до менее глубокой Sp-лерцолитовой мантии, определяя интервал барических условий возможной магмогенерации для пород МК от 3,5 до 1,5 ГПа. Источником мантийных плюмов - фрагментов палеопротерозойской примитивной мантии - могли служить глубинные магматические очаги, связанные с горячими точками. Наличие в нижней структурно-вещественной пачке комплекса древних (нижнекембрийских – ≥ 533 млн. лет) UHP ультрамафитовых (Ol-En) пород, структурно и пространственно связанных с эклогитами (Вализер и др., 2015), подтверждает участие на раннем этапе формирования комплекса тектонических мантийно-коровых включений древнего субстрата региона.

5. Бониниты как признак ИС. Еще одним важным признаком инициации субдукции и мантийно-корового взаимодействия является появление среди пород офиолитов - бонинитов или вулканитов серии бонинитов, которые были сформированы *in situ* путем частичного плавления

перидотита. В структуре Южно-Уральских палеозоид широко распространены офиолиты, состав которых указывает, что они формировались в надсубдукционной обстановке и относятся к бонинитовой серии. Такие сведения приводятся для Каледонского островодужного комплекса Сакмарской зоны, для Бурибайского района на западе Магнитогорской зоны. Тектоническая структура Максютковского комплекса, пространственная связь и временная близость бонинитовых офиолитов подчеркивает влияние активности мантийного плюма на инициацию ранне-девонской субдукции и указывают на то, что офиолиты МК формировались в надсубдукционной обстановке.

б. Коровая контаминация или вклад субдукционной компоненты. Переменные аномалии Nb в составе UHP пород Максютковского комплекса, указывают как на отсутствие коровой или субдукционной контаминации (при $Nb/Th_N > 1$), так и на ее наличие (при $Nb/Th_N < 1$). Чувствительным индикатором коровой контаминации (вклада субдукционной компоненты) в петрогенезисе мафических вулканитов является соотношение элементов $Th/Yb - Nb/Yb$ (Pearce, 2008), которое раскрывает наличие еще одного компонента в источнике генерации протолитов. Согласно модельным расчетам большая часть эклогитовых составов МК, как деплетированных, так и обогащенных, попадает в поле **MORB-OIB**, что, с одной стороны, подтверждает их **океаническую (не дуговую) принадлежность, а с другой, определяет вклад субдукционной компоненты от 1 до 4%, который** происходит за счет поступления субдукционного материала. Возможно, это связано с тем, что формирование раннедевонского P-MORB хребта на Южном Урале происходило на океанической литосфере, претерпевшей надсубдукционные изменения в ордовикское время (Ryazantsev et al., 2008).

Некоторые выводы и рассуждения.

Геохимия базитовых эклогитов Максютковского комплекса показывает, что их **протолитом являлись толеитовые и субщелочные базальты, как обогащенного (типа OIB), так и деплетированного (типа N- и E-MORB) типов** с унаследованными признаками субдукционной компоненты и последующих метасоматических изменений.

Большинство изученных образцов эклогитов МК не обнаруживают когерентных положительных аномалий Eu и Sr, типичных для внутрикоровых габбровых интрузий, что доказывает их **происхождение за счет кристаллизации базальтового расплава, а не трансформации кристаллического габбро.**

Коровая контаминация и необычный (**Nb-обогащенный**) состав базальтов являются **показателями субдукции океанических хребтов.**

Присутствие в регионе бонинитовых офиолитов предполагает **участие в субдукционном процессе мантийно-плюмового механизма, который развивался в надсубдукционной обстановке островодужного комплекса.**

Геохимия базитовых эклогитов Максютковского комплекса показывает, что формирование их протолитов происходило при участии трех различных источников: деплетированной мантии N-MORB типа, обогащенной мантии OIB, унаследованного вклада субдукционного компонента и, возможно, некоего мантийного источника.

Авторы благодарят проф. Г. Эрнста (prof. W.G. Ernst), Стэнфордский университет, проф. М. Лич (prof. M. Leech), Государственный Университет Сан-Франциско, за инициирование данного проекта, поддержку и помощь в работе. Авторы весьма признательны доктору П.М. Вализеру (Ильменский государственный заповедник УрО РАН за помощь в организации полевых работ и доктору А.В. Рязанцеву (Геологический институт РАН) за ценные советы и дискуссии по геологии Урала.

Литература

- Вализер П.М. и др. (2015) // Литосфера, № 5, с. 51–70
- Beane, R.J., and Connelly, J.N. (2000) // Geological Society [London] Journal, v. 157, p. 811–822.
- Beane, R.J., and Leech, M.L. (2007) // In: Convergent Margin Terranes and Associated Regions: A Tribute to W.G. Ernst: Geological Society of America Special Paper no. 419, p. 153-169
- Beane, R., and Sorensen, S.S., (2007) // Russia: Inter. Geol. Review, v. 49, p. 52-72.
- Brown, D. et al. (1998) // Tectonics, v. 17, p. 158–171.
- Brown, D. et al. (2006) // Earth-Science Reviews, v. 79, p. 261–287.
- Dobretsov N.L. et al. (1996) // Jnt. Geol. Rev., 1996, v. 38, p. 136—160.
- Kovalev, S.G. et al., (2015) // Inter. Geochemistry, v. 53(4), p. 285-213.
- Leech M.L., Ernst W.G. (2000) // Lithos, v. 52, p. 235—252.
- Lennykh V.I. et al., (1995) // Int. Geol. Rev., v. 37, p. 584-600.
- Miyashiro, A. (1974) // Am. J. Sci., v 274, p. 321-325.
- Niu, Y., and O'Hara, M.J. (2009) // Lithos, v. 112, p. 1-17.
- Pearce, J.A. (2008) // Lithos, v. 100, p. 14-48.
- Puchkov, V.N. (2010) // Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny): Ufa: DesignPoligraphService Publ. 280 pp. (in Russian).
- Ryazantsev, A.V. et al. (2008) // Geotectonics, v. 5, p. 368-395.
- Volkova, N.L. et al. (2004) // J. As. Earth. Sci., v. 23, p. 745-759.
- Whattam, S.A., and Stern, R.J. (2011) // Contrib. Mineral. Petrol. p. 1031–1045.
- Zimmer, M. M. Et al. (2010) // Journal of Petrology, v. 51, p. 2411-2444.

УДК 549.621.95

**ЗОНАЛЬНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СУБКАЛЬЦИЕВЫХ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ**
Чепуров А.А., Лин В.В., Ишутин И.А.

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

**DISTRIBUTION OF MAIN ELEMENTS IN ZONED SUBCALCIC Cr-RICH GARNETS:
AN EXPERIMENTAL STUDY**

Chepurov A.A., Lin V.V., Ishutin I.A.

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

Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the crystallization of zoned subcalcic Cr-rich garnets in a model ultramafic system during the interaction of natural serpentine, chromite and corundum with Ca-carbonatite. The experiments were performed on a multi-anvil high-pressure apparatus of “split sphere” type (BARS) at the Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The experiments were carried out at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300°C. After the experiments, the composition of the phases in the samples was close to natural dunite-harzburgites: high-Mg olivine, orthopyroxene and chrome-spinel. Garnet which crystallized in the experiments is close in composition to the most common inclusions of the Cr-rich pyropes of the harzburgite paragenesis in diamonds. The distribution of MgO and FeO in garnets is almost uniform. The concentrations of chromium and aluminum correlate very well. The zonation is most clearly observed by CaO — this demonstrates the transportation of calcium by fluid to the garnet crystallization zone during the experiment. The obtained experimental results showed the important role of carbonatite as a source of CaO during the crystallization of pyrope garnets which are typical for harzburgitic inclusions in natural diamonds.

Keywords: Cr-rich garnet, serpentine, chromite, experiment, high pressure

Многочисленные исследования, проведенные в последние десятилетия (Sobolev et al., 1973; Kesson, Ringwood, 1989; Klein-Ben David, Pearson, 2009) позволяют считать, что образование высокохромистых гранатов происходит в условиях истощенных перидотитов верхней мантии, при этом метасоматическим преобразованиям отводят значительную роль. Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены в работах (Pearson et al., 1995; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013). Что касается исходных хромистых гранатов из истощенных дунитов и гарцбургитов, то данные по геохимическим модификациям находят отражение как в изменении содержания главных петрогенных компонентов, в первую очередь CaO, так и в распределении редкоземельных элементов (Stachel et al., 1997, 1998). Последовательные изменения химического состава граната отражают комплекс сложных геологических процессов, которые могли быть значительно разделены во времени.

В качестве источника метасоматических флюидов часто рассматривают расплавы карбонатитов (Shu, Vrey, 2015). Их роль велика с точки зрения транспортировки как основных петрогенных компонентов, в первую очередь CaO, так и всего набора редкоземельных элементов. Метасоматические процессы в мантийных условиях значительно изменяют геохимический состав пород, при этом, гранат является очень чувствительным минералом к изменению химического состава среды. В данной работе нами представлены результаты экспериментального исследования кристаллизации крупных зональных зерен высокохромистых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с природным карбонатитом.

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). Ячейки высокого давления кубической формы изготовлены из смеси на основе ZrO₂ (ХЧ). Схема сборки ячейки показана на Рис. 1. Параметры опытов: давление 5 ГПа, температура 1300°C, длительность 25 часов. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной ±0.2 ГПа и ±25°C, соответственно. Нагревание образцов производили путем плавного повышения

температуры в ячейке, а охлаждение образцов осуществляли закалкой. Методические особенности и детали приведены в работе (Чепуров и др., 2012).

Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита) и хромита. Природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна (Россия) имел

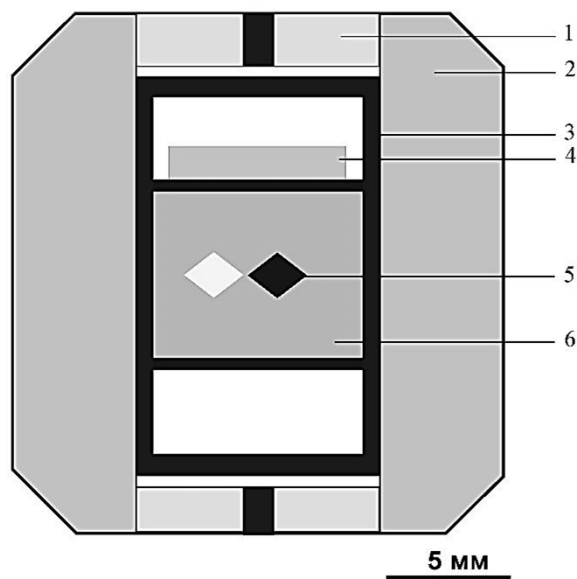


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:

- 1 – торцевая шайба с электрическим контактом;
- 2 – контейнер; 3 – нагреватель; 4 – карбонатит;
- 5 – хромит и корунд; 6 – серпентин.

следующий состав (мас. %): SiO_2 — 41.53; TiO_2 — 0.02; Al_2O_3 — 0.95; FeO — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na_2O — 0.30; K_2O — 0.02; P_2O_5 — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Серпентин для экспериментов был подготовлен в виде тонкозернистого порошка с размером зерен около 5 мкм. Серпентин в качестве модельной среды был выбран из следующих соображений. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит – типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$, для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих P-T условиях в гарцбургит – дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец представлял собой модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно водного состава, который

присутствовал в межзерновом пространстве. В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1-2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Состав хромита (мас. %): SiO_2 — 0; TiO_2 — 0.67; Al_2O_3 — 6.10; Cr_2O_3 — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29. Зерна корунда (Al_2O_3) размером 0.1-0.2 мм были добавлены в исходную систему для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al_2O_3 в хромите. В качестве источника CaO в систему был добавлен природный мантийный карбонатит из алмазоносного кимберлита дайки Snap Lake. Состав карбонатита (мас. %): SiO_2 — 3.74; TiO_2 — 0.12; Al_2O_3 — 0.95; FeO — 2.86; MnO — 0.19; MgO — 18.86; CaO — 31.88; Na_2O — 0; K_2O — 0.24; P_2O_5 — 4.51; п.п.п. — 36.82; сумма — 100.17. Составы новообразованных фаз после экспериментов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

После экспериментов в образцах были обнаружены оливин, ортопироксен, новообразованный гранат и шпинель. Во всех образцах оливин занимал большую часть объема. Оливин представлен в виде хорошо раскристаллизованных удлиненных зерен размером до 1 мм в нижней зоне образца. Исходные хромит и корунд сохранились после опытов, но были частично замещены новообразованным гранатом. Шпинель наблюдалась в образце в качестве аксессуарного минерала с размером зерен не более 0.1 мм. Новообразованный гранат был обнаружен практически только в нижней части образца – здесь наблюдался слой крупных, размером до 1 мм, зерен с ярким пурпурным цветом. Зерна граната повсеместно имеют хорошую огранку. Наиболее представительные составы синтезированных гранатов приведены в Таблице 1. Содержание TiO_2 не превышает 0.10 мас.%, а MnO 0.47 мас.%. Гранаты характеризуются переменным содержанием CaO (до 3.55 мас.%), при этом их хромистость очень высокая и достигает 14.25 мас.% Cr_2O_3 .

Крупные зерна синтезированных гранатов демонстрируют ярко выраженную зональность химического состава (Рис. 2). Ярче всего зональность проявлена по CaO : его практическое отсутствие в центре зерна компенсируется плавным увеличением к периферии – это демонстрирует привнос кальция в зону кристаллизации граната в ходе всего эксперимента. Ядро зерен состоит из субкальциевого хромистого пироба. Содержание хрома также плавно увеличивается от центра, хотя

на последних стадиях роста наблюдается зона небольшого понижения содержания хрома; при этом, Cr_2O_3 и Al_2O_3 хорошо коррелируются между собой, и наблюдается обратное увеличение содержания Al_2O_3 в этой зоне. По содержанию MgO в кристалле можно наблюдать небольшое обогащение центральной зоны по сравнению с периферией. Распределение FeO в гранате практически однородное.

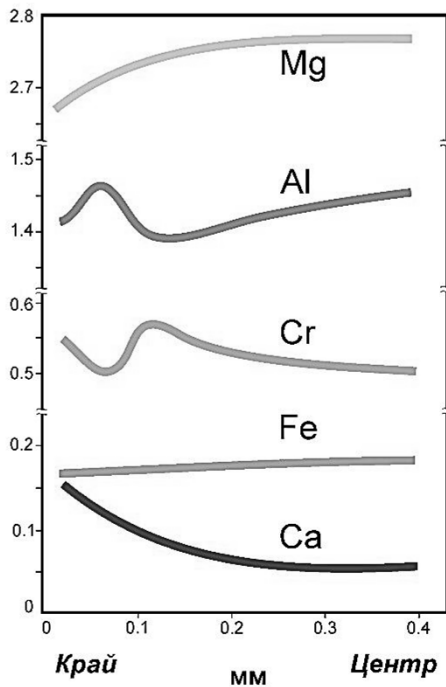


Рис. 2. Распределение катионов в зерне зонального граната.

Результаты проведенного исследования продемонстрировали кристаллизацию хромистого субкальциевого пироба в ассоциации с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах был близок к природным гарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хром-шпинелью. Гранат, кристаллизующийся в экспериментах, по составу очень близок к природным образцам: на диаграмме $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ их составы отвечают полю наиболее распространенных включений гранатов гарцбургитового парагенезиса в алмазах с содержанием CaO около 3 мас.% (Туркин, Соболев, 2009). Очень высокая хромистость новообразованных гранатов (до 14.25 мас.% Cr_2O_3) позволяет сравнивать полученные гранаты с мантийными пиробами из алмазоносных перидотитов, а использование природного карбонатита в наших опытах моделировало его роль в качестве источника, приносящего в систему кальций. Наиболее ярко зональность в гранате проявлена по CaO . Таким образом, изученная зональность крупных зерен синтезированного граната свидетельствует о том, что водный флюид реагировал с исходным карбонатитом и продукты разложения карбонатита постепенно в течение всего эксперимента приносились в зону кристаллизации граната.

Таблица 1. Представительные анализы граната после экспериментов (мас.%)

Образец	4-16/G-2	4-16/G-3	4-16/G-4	4-18/G-5	4-18/G-6	4-18/G-7	4-18/G-8	4-18/G-9	4-18/G-10
SiO_2	42.64	42.75	42.27	42.06	42.16	42.07	42.36	42.29	42.56
TiO_2	0.04	0.03	0.05	0.08	0.04	0.07	0.05	0.02	0.10
Al_2O_3	16.21	16.90	12.79	15.15	14.46	14.51	14.55	14.93	18.44
Cr_2O_3	10.03	9.68	14.25	11.66	12.42	12.76	12.28	11.96	6.89
FeO	2.80	2.82	2.86	3.20	2.97	3.04	3.13	3.15	4.08
MnO	0.37	0.28	0.25	0.36	0.37	0.32	0.31	0.33	0.47
MgO	25.34	25.26	24.41	23.53	24.31	24.45	24.50	25.02	24.53
CaO	2.24	2.15	3.12	3.55	2.69	2.33	2.15	1.82	2.35
Na_2O	0	0	0.02	0.03	0.01	0	0.03	0	0
Сумма	99.67	99.87	100.02	99.62	99.43	99.55	99.36	99.52	99.42

Благодарности: экспериментальные работы были выполнены при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-17-01154).

Литература

- Чепуров А. И., Томиленко А. А., Жимулёв Е. И., Сонин В. М., Чепуров А. А., Ковязин С. В., Тимина Т. Ю., Сурков Н. В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких Р-Т параметрах в процессе разложения антитерита. //Геология и геофизика, 2012, 53, № 3, 305-320.
- Туркин А.И., Соболев Н.В. Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов. //Геология и геофизика, 2009, 50, № 12, 1506-1523.

- Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. //Lithos, 2013, 160-161, 201-215.
- Kesson S.E., Ringwood A.E. Slab-mantle interactions. 2. The formation of diamonds. //Chemical Geology, 1989, 78, 97-118.
- Klein-BenDavid O., Pearson D.G. Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids—Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe).//Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73, 837-855.
- Pearson D., Shirey S., Carlson R., Boyd F.R., Pokhilenko N., Shimizu N. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. //Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, 959-977.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75, 355-421.
- Shu Q., Brey G.P. Ancient mantle metasomatism recorded in subcalcic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism. //Earth and Planetary Science Letters, 2015, 418, 27-39.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. //Contributions to Mineralogy and Petrology, 1973, 40, №1, 39-52.
- Stachel T., Harris J.W. Diamond precipitation and mantle metasomatism - evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. //Contributions to Mineralogy and Petrology, 1997, 129, 143-154.
- Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism.// Science, 1995, 268, № 5212, 858-861.

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 552.11: 553.21:550.89:552.351.2

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ РАССЛОЕННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РУДООБРАЗУЮЩИХ ТРЕНДОВ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ**Безмен Н.И., Горбачев П.Н.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Московской обл.**(bezmen@iem.ac.ru; p.gor@mail.ru)***PETROCHEMICAL TYPES OF LAYERED MAGMATIC COMPLEXES AND MODELING ORE-FORMING DIFFERENTIATION TRENDS****Bezmen N.I., Gorbachev P.N.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (bezmen@iem.ac.ru)*

Abstract. As the main classification feature of igneous complexes, features of the intra-chamber evolution of igneous melts were taken. The rocks of the stratified massifs are combined into differentiation trends, the combination and location of which on the petrochemical diagram determine the type of differentiation. Each differentiation trend corresponds to its own ore specialization. The number and location of array differentiation trends depends not only on the composition of the initial igneous melts, but also on the physicochemical conditions of formation, with the fluid components having a special role.

Keywords: melt, differentiation, experiment, gabbro-syenite, differentiation melts, contrast, cryptic

ВВЕДЕНИЕ

Многие полезные ископаемые связаны с массивами магматического происхождения, в частности сульфидные медно-никелевые руды, хромитовые и титано-магнетитовые месторождения, месторождения элементов платиновой группы (ЭПГ) и др., поэтому многие аспекты петрологии, в частности петрохимического анализа строения и дифференциации массивов, приобретают, кроме петрологического, также экономическое значение. В настоящей статье разработана петрохимическая систематизация магматических комплексов, которая легла в основу петролого-металлогенической классификации дифференцированных интрузивов с выделением массивов, перспективных на содержание рудной минерализации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ***Методика построения петрохимических диаграмм***

Весь спектр пород расслоенных массивов (ультраосновных, основных, кислых, щелочных и даже рудных) сопоставляется на диаграмме. Она основана на разделении фемических компонентов, силикатных и кремнезема. Поскольку роль кальция двойственна: с одной стороны, он концентрируется совместно с алюминием, связываясь в составе основного плагиоклаза, с другой - накапливается совместно с железом в клинопироксенах, общее содержание кальция разделялось путем расчета:

$$\text{Ca}^{\text{Pl}} = 0.5(\text{Al} + \text{Na} + \text{K}), \text{Ca}^{\text{Px}} = \text{Ca} - 0.5(\text{Al} + \text{Na} + \text{K})$$

На диаграмме $(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{C}^{\text{Px}} + \text{Cr} + \text{Ti} + \text{P}) - (\text{Na} + \text{K} + \text{Ca}^{\text{Pl}} + \text{Al}) - \text{Si}$ (в ат.%) наглядно выделяются петрохимические отличия пород, так как используются все главные породообразующие элементы.

Методика эксперимента

Наиболее интересные тренды жидкостной нано-кластерной дифференциации подтверждали экспериментально. Как правило, флюидная фаза массивов содержит воду, водород, фтор и другие флюидные компоненты, поэтому опыты проводились в установке высокого газового давления при контролируемых фугитивностях газов в системе Н-О-С-Ф-Cl, основных компонентов магматогенного флюида. Особенность экспериментальной методики заключалась в непосредственном дозировании водорода в составе флюида путем его диффузии через стенки платиновых ампул с использованием усовершенствованной методики мембраны Шоу (Безмен и др., 2016) и контроля фугитивностей других газов в системе Н-О-С буферными реакциями с участием углерода или Ni-Fe в присутствии водородсодержащего вюстита. Схема водородной ячейки с заряженной ампулой подробно описана в работах (Безмен, 2001; Безмен и др., 2016). В качестве исходной силикатной навески использовали приготовленный из окислов порошок стекла, соответствующий средневзвешенному составу пород тренда. Чтобы избежать диффузии железа в платиновую ампулу из расплава во время опыта, опыты проводили в тиглях из стеклографита, или Ni-Fe сплава, которые одновременно являлись

индикаторами активности углерода или фугитивности кислорода. Фтор и хлор вводили в виде раствора кислот. Тигель вставляли в платиновую ампулу диаметром 8 мм, высотой 50 мм с толщиной стенки 0.2 мм. Затем в ампулу заливали воду, вес которой определялся температурой и давлением. Присутствие воды в реакционной ампуле после опыта считали обязательным условием надежности эксперимента. Заваренную ампулу вставляли в Re-реактор, который заполняли под давлением 100 атм аргон-водородной смесью с заданной мольной долей водорода.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПЫТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стратиформные комплексы. Экспериментально было показано (Безмен, 2001; Bezmen, 1992), что состав флюидной фазы оказывает существенное влияние на дифференциацию расплавов. Присутствие во флюидной фазе углеродсодержащих газов, особенно CH_4 , стимулирует обособление ультраосновных расплавов в верхних частях образца. В качестве примера приведем результаты экспериментального моделирования базальной зоны Бушвельдского комплекса в Южной Африке. Основная роль в этой части разреза принадлежит дунитам и оливиновым бронзитам, содержащих небольшое количество плагиоклаза. Средний состав этой зоны (рис. 1а) близок к плагиоклаз-содержащему оливиновому бронзиту. В качестве исходного состава для экспериментального моделирования было синтезировано из окислов в вакуумной высокотемпературной печи при 1700°C стекло следующего состава (мас. %): SiO_2 -49.1; TiO_2 -0.2; Al_2O_3 -7.56; Fe_2O_3 -9.48; FeO -5.36; MnO -0.16; MgO -22.79; CaO -4.52; K_2O -0.11; Na_2O -0.71. Опыты проводились под давлением сложных газовых смесей системы Н-О-С-S при $P = 4$ МПа и $T = 1350^\circ\text{C}$. Мольная доля водорода в эксперименте контролировалась аргон-водородной смесью и составляла

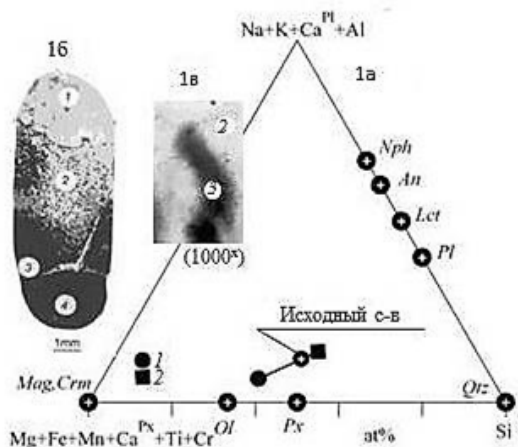


Рис. 1. Экспериментальное моделирование базальной зоны Бушвельдского комплекса.

Надликвидусные температуры были подтверждены опытами под давлением чистой воды ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1200$ бар), равным парциальному давлению в смесях ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.31$). После 3 суток эксперимента верхняя перидотитовая зона представлена закристаллизовавшимися во время закалки крупными (до 1 мм) идиоморфными кристаллами оливина, между которыми почти отсутствует межзерновая жидкость. Эта зона имеет следующий состав (мас. %): SiO_2 - 42.76; TiO_2 - 0.2; Al_2O_3 - 4.2; FeO - 17.41; MnO - 32.69; CaO - 2.14; K_2O - 0.007; Na_2O - 0.44. Нижняя зона, прозрачное стекло, имеет состав близкий к плагиоклазовому бронзиту: SiO_2 - 50.80; TiO_2 - 0.2; Al_2O_3 - 9.99; FeO - 14.34; MnO - 0.15; MgO - 17.61; CaO - 5.78; K_2O - 0.18; Na_2O - 0.95.

В этой зоне (2) наблюдается новое жидкостное расслоение в виде пакетов или сфероидов скоплений макромолекул, рис. 1б,с (3), которые гравитационно смещаются в низ образца, где формируют жидкость, обогащенную бронзитом: SiO_2 - 51.09; TiO_2 - 0.2; Al_2O_3 - 9.37; FeO - 15.13; MnO - 0.15; MgO - 18.36; CaO - 4.71; K_2O - 0.17; Na_2O - 0.84. После закалки она имеет спутанно - волокнистую структуру, характерную для затвердевших, коллоидных, макромолекулярных жидкостей (Стрепихеев, Деревицкая, 1976). Еще ниже обособился расплав сульфида, рис. 1б (3), состав которого использовался для определения фугитивностей H_2S и S_2 . В целом, исходный флюид в эксперименте обусловил антидромный тип дифференциации. Антидромная дифференциация характерна для массивов Уральско-Аляскинского типа, Елань-Вязовского и Подколдновского массивов Воронежского кристаллического щита, Бурпалинского массива в Сибири. В результате миграции летучих компонентов в верхнюю часть массива меняется состав флюида, что влияет на содержание и

$X_{\text{H}_2} = 0,2$. Фугитивности других газов определялись присутствием элементарного углерода, из которого был изготовлен тигель, и расплавом пирротина. Флюидная фаза при параметрах эксперимента имела следующий состав: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.31$; $X_{\text{H}_2} = 0.2$; $X_{\text{H}_2\text{S}} = 0.003$; $X_{\text{CO}_2} = 0.077$; $X_{\text{CO}} = 0.19$; $X_{\text{CH}_4} = 0.218$; $\lg f_{\text{O}_2} = -9.9$; $\lg f_{\text{S}_2} = -3.71$. Заданные параметры максимально приближены к условиям формирования Бушвельдского комплекса, в породах которого присутствует элементарный углерод (Touyinhthiphonexou и др., 1984), в газовой-жидких включениях минералов обнаружены восстановленные газы, в том числе C_2H_4 (Ballhaus, Stuppfl, 1985), кроме того, окислительно-восстановительные условия образования пород также близки к природным (Elliott и др., 1982).

Под давлением водородсодержащих флюидов в отсутствии термального градиента исходный расплав расслаивается с аккумуляцией жидкости близкой к дуниту в верхней зоне тигля, рис. 1б (1).

специализацию флюидных компонентов в расплавах кластерных оболочек (Безмен, 2001). Как следствие в отдельных частях разреза сложно стратифицированных комплексов на фоне гомодромного развития пород может возникать антидромный тип дифференциации (например, в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове).

Габбро-анортозитовые, габбро-гранитные и габбро-сиенитовые массивы. Эти массивы характеризуются близкими трендами дифференциации плагиоклаз – железистое габбро – ильменит-титано-магнетитовые руды. Они сформировались в зонах активации платформ в относительно спокойной тектонической обстановке и поэтому контрастно расслоены с отделением богатых титано-магнетитовых и ильменитовых руд (до 15 мас. % TiO_2). В работе было экспериментально изучено расслоение в Новомиргородском (Украина) габбро-анортозитовом и в габбро-сиенитовом массиве Северный Тиман (Кольский п-ов).

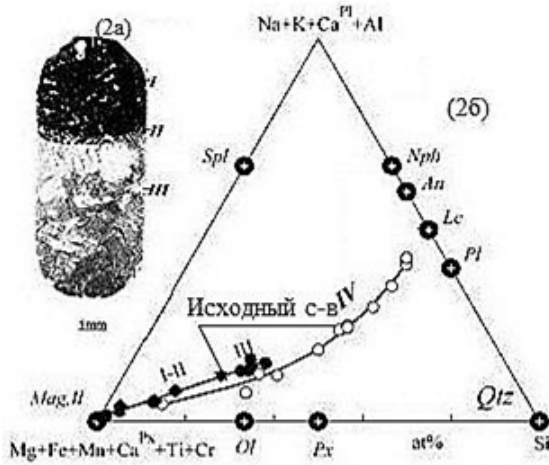


Рис. 2. Надликвидное кластерное расслоение расплава рудно-силикатного габбро с содержанием анортозитового габбро и ильменита, соответствующего породам Новомиргородского массива (I – III – экспериментальные данные, IV – породы массива).

Новомиргородский габбро-анортозитовый массив. Надликвидное кластерное расслоение расплава рудно-силикатного габбро с содержанием анортозитового габбро (33 мас. %) и ильменита (67 мас. %), соответствующего породам Новомиргородского массива показано на рис. 2а. Пироксениты этого массива содержат вкрапленники атомарного углерода, что свидетельствует о восстановительной среде образования выбранной ассоциации пород массива. Опыты проводились при 1250°C и при давлении 400 МПа. Навеска гомогенного расплава (210 мг) запрессовывалась в тигель из стеклогуглерода, который помещался в платиновую ампулу \varnothing 7 мм. Затем в ампулу заливался раствор (150 мг) кислот (HF – 0,25 мас. %, HCl – 0,25 мас. %, H_3PO_4 – 0,15 мас. % и H_3BO_3 – 0,15 мас. %) и добавляли парафин C_nH_{n+2} (50 мг). Состав флюидной фазы контролировался мольной долей водорода ($X_{H_2}=0,18$) в аргон водородной ячейке реактора и атомарным углеродом тигля (Bezmen, Gorbachev, 2017). В течение 3 суток расплав расслоился на три состава: ильменитовый (I), рутиловый (II) и анортозитовое габбро (III). Полученные данные (I – III) практически совпадают с природным трендом дифференциации изучаемого массива (IV).

Габбро-сиенитовый массив Северный Тиман. При экспериментальном взаимодействии магматического флюида, близкого к природному щелочному габбро-сиенитовому расплаву массива Северный Тиман, образовались несколько стратифицированных жидкостей разного состава, рис. 3(2), которые на петрохимической диаграмме совпадают с трендом дифференциации пород массива (1). Ti-Mag оруденение в виде глобулей в эксперименте приурочено к габбро-пироксенитам (9.19 мас. % TiO_2) и сиенитовым линзовидным обособлениям (5.03 мас. % TiO_2).

Хромитовые руды стратиформных комплексов. Они входят в различных сочетаниях с гипербазитами в разрезе массивов и отражают их неоднородность, обусловленную магматической жидкостной дифференциацией. Оруденение представлено автономными мощными слоями или пачками массивных мономинеральных пород. Очень часто руды входят в ритмическое переслаивание с базитами (дунитами, пироксенитами, а иногда с анортозитами). В целом, развиваясь от дунит-гарцбургитовых офиолитовых формаций к дунит-клинопироксенитовой рифтовых зон, а затем к стратиформному магматизму платформ, оруденение сменяется от хромитового к хромит-платиноидному (самородному) и далее к хромит-платиноидному (сульфидному).

Экспериментальное изучение жидкостного отщепления хромитового расплава от силикатного в присутствии сульфидной платиноидной жидкости проводилось при 1250°C под давлением флюида системы H-O-C-S. В качестве исходной навески использовалось гомогенное стекло, рис. 4 (1) анортит-ортопироксенитового состава, $An_{80}Ab_{20}$ (30 мас. %) - $En_{75}Fs_{25}$ (70 мас. %), с первоначальным содержанием 0.5 мас. % Cr_2O_3 , что близко к валовому составу Меренского рифа Бушвельдского комплекса. Опыты проводились в стеклографитовых тиглях, т. е. при активности углерода, равной единице. В качестве индикатора фугитивности серы использовался пирротин (3).

На рис. 4 видно, что после 3 дней выдержки хромитовая жидкость (17.85 мас. % Cr_2O_3) обособилась в нижней части тигля в виде бурого стекла овальной формы, рис. 4а (2), или образует неправильной формы скопления стекла (3.87 мас. % Cr_2O_3), неравномерно распределенные по разрезу силикатного столбика (рис. 4 б).

Хромсодержащие обособления помещены в полупрозрачную стекловатую матрицу силикатного состава и обогащены серой (0.8 мас. %) по отношению к силикатной матрице (0.1-0.2 мас. %). Сульфидные расплавы (3) обогащаются платиноидами и золотом (4), однако коэффициенты разделения между силикатной и хромититовой жидкостями по данным нейтронно-активационного анализа (Bezmen и др., 1994) на несколько порядков ниже ($K_D = n \cdot 10^{-2}$), чем для сульфидно-силикатного разделения ($K_D = n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5}$).

ВЫВОДЫ

Надликвидусная дифференциация магматических расплавов, кристаллизация магм на различных уровнях разреза, отделение летучих, обогащенных рудными компонентами, и взаимодействие их с вышележащими магмами или породами представляют собой сложную петрогенетическую систему эволюции магматических камер. На различных этапах этого процесса возникают концентрации флюидов, приводящие к отделению рудных магм, закономерно приуроченных к определенным зонам разреза массивов. Поскольку флюидные компоненты мигрируют как сами по себе, так и одновременно со флюидосодержащими оболочками мигрирующих кластеров, эффекты стратификации далее развиваются под влиянием притока флюидов в верхнюю часть магматической камеры. В нижних частях магматической камеры снизу-вверх активируются процессы кристаллизации, обусловленные образованием температур солидуса, как результат диссипации флюидных компонентов из расплава.

Литература

- Безмен Н.И. (2001) Надликвидусная дифференциация флюидных магматических расплавов в восстановительных условиях как возможный механизм формирования расслоенных массивов (экспериментальные исследования). // *Петрология*. **9** (4), 398-416.
- Безмен Н.И., Горбачев П.Н., Мартыненко В.М. (2016) Экспериментальное изучение влияния воды на буферные равновесия магнетит-вюстит и вюстит-металлическое железо. // *Петрология* **24** (1), 93-109.
- Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. (1976) Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 437 с.
- Ballhaus C.G., Stumpf E.F. (1985) Fluid inclusions in the Merensky and Bastard reefs western Bushveld complex (abstract). // *Can. Mineral.* **23**, 294.
- Bezmen N.I. (1992) Hydrogen in magmatic systems. // *Experiment in geosciences* **1** (2), 1-33.
- Bezmen N.I., Gorbachev P.N. (2017) Experimental study of gabbro-syenite melt differentiation in superliquidus conditions on the example of Northern Timan massife. // *Experiment in Geosciences*. **23**, (1), 114-117.
- Elliott W.C., Grandstaff D.E., Ulmer G.C., Buntin T., Gold D.P. (1982) An. Intrinsic oxygen fugacity study of platinum-carbon associations in layered intrusions. // *Econ. Geol.* **77**, 1439-1510.
- Touyinhthiphonexay Y., Gold D.P., Deines P. (1984) Some properties of graphite from the Stillwater complex, Montana and the Bushveld igneous complex, // *South Africa Geol. Soc. Am. Abst. Progr.* **16**, 677.

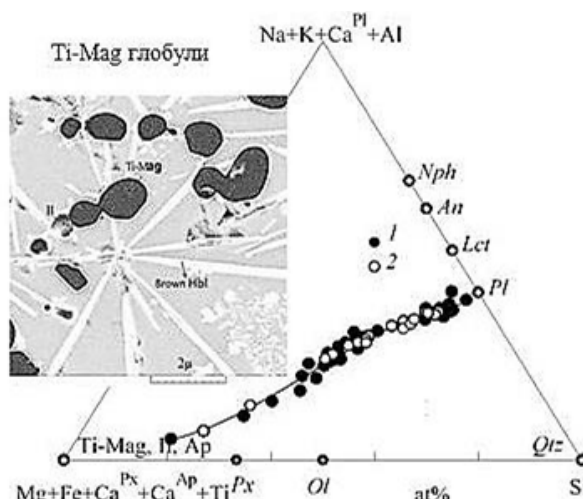


Рис. 3. Ti-Mag оруднение в виде глобулей в породах Новомиргородского массива (Украина), 1 – экспериментальные данные, 2 – породы массива.

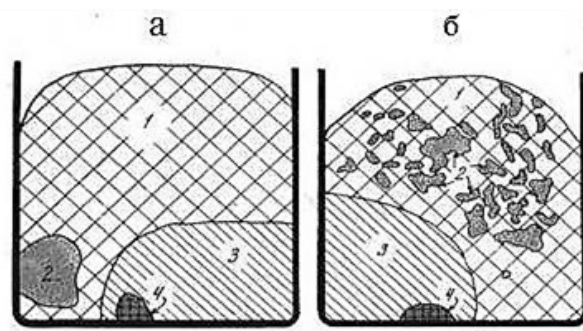


Рис. 4. Экспериментальное изучение надликвидусного нанокластерного расслоения хромит-силикат.

1 – силикатное стекло, 2 – хромит-содержащее стекло (17.85 мас. % Cr_2O_3), 3 – сульфидный расплав, 4 – платиноиды.

УДК 552.111: 550.41

ВЫСОКОТОЧНЫЙ АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЫ-СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ, НЕ НАКАПЛИВАЮЩИЙ ПОГРЕШНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ СЧЁТА**Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.***Геол. ф-т МГУ, Москва (dmibychkov@gmail.com)***A HIGH-PRECISION ALGORITHM FOR SOLVING THE PROBLEM OF EQUILIBRIUM MINERALS-SILICATE MELT, NOT ACCUMULATING ERROR DURING THE COMPUTATION PROCESS****Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V.***Geol. ft. MSU, Moscow (dmibychkov@gmail.com)*

Abstract. A new algorithm for finding the equilibrium mineral - melt has been developed. On the one hand, it is focused on the use of thermobarometers developed by us for rock-forming and ore minerals, on the other hand, it is independent of the specific type of thermobarometer. Its other advantage is the presence of a clearly defined objective function, which makes it possible to calculate the equilibrium without relying on the previous state of the system and, accordingly, without accumulating errors.

The sum of squared deviations of the current concentrations of the minerals from the concentrations of the minerals calculated using thermobarometers was chosen as the target function. Analysis of the shape of the surface of the objective function for a simplified system showed that it has a pronounced ravine character. An attempt to apply methods known from the literature to search for the optimum of the objective function in the complete system failed, apparently due to the appearance of local minima. This forced us to develop our own algorithm for finding the optimum of the objective function.

Keywords: simulation, algorithm, thermobarometer, silicate melt, equilibrium

Главной целью нашего исследования является реконструкция процессов образования крупных расслоенных базит-гипербазитовых интрузивов. Эта задача является весьма актуальной для современной петрологии в связи с тем, что с крупными расслоенными интрузивами связано большое количество месторождений полезных ископаемых – ЭПГ, сульфидных полиметаллических руд, хромита, магнетита и ильменита. Крупнейшие из них это Бушвельд, Стилутер, Великая Дайка Зимбабве, Скаергаард, Волковское месторождение.

Кроме того, исследование процессов формирования расслоенных интрузивов способно пролить свет на проблему магматической эволюции. С одной стороны, в настоящее время не вызывает сомнений, что ведущим процессом магматической эволюции является кристаллизационная дифференциация. Но динамика этого процесса остаётся остро дискуссионной.

На наш взгляд наиболее перспективным путём реконструкции процессов, происходящих в камерах расслоенных интрузивов, является математическое моделирование. Для построения последовательной модели магматического объекта необходимо сочетание:

- термодинамического описания равновесия минерал – расплав;
- алгоритма нахождения фазового состава магматической системы для заданного состава, температуры, давления и летучести кислорода
- математического описания потоков тепла и вещества в кристаллизирующемся массиве и вмещающих его породах.

В настоящее время в нашей научной группе разработаны термобарометры, описывающие состав оливина, плагиоклаза, ортопироксена, клинопироксена, пижонита, магнетита, ильменита и хромшпинелидов в равновесии с силикатным расплавом (Арьяева и др., 2016; Арьяева и др., 2018; Коптев-Дворников, Бычков, 2007; Черных, 2017). Кроме того, разработан термобарометр, позволяющий определить температуру и содержание в расплаве сульфидной серы при отделении от него сульфидной жидкости (Коптев-Дворников и др., 2012). Имеющиеся термобарометры в сочетании с реалистичной моделью (Арьяева и др., 2016), построенной с помощью программного комплекса КОМАГМАТ (Ariskin, Varmina, 2004) позволили с высокой точностью рассчитать высоту появления в Бураковском интрузиве кумулятивного хромшпинелида (Рис. 1).

Таким образом, с одной стороны, задачу термодинамического описания равновесия минерал – расплав для главных пороодообразующих и рудных минералов можно считать решённой. С другой

стороны, известные нам современные программы не позволяют находить равновесие минерал – расплав с произвольными термобарометрами.

Кроме того, в единственной программе, позволяющей описывать динамику кристаллизации интрузива алгоритм поиска равновесия построен таким образом, что на каждом шаге расчёта накапливается вычислительная ошибка. Такое положение дел привело нас к решению разработать собственный алгоритм нахождения фазового состава магматической системы.

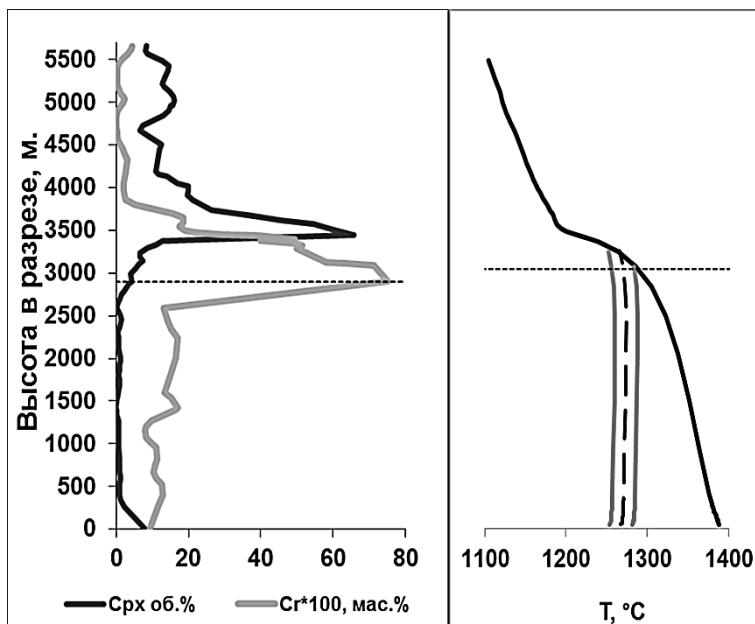


Рис. 1. Сопоставление распределения содержаний Cr_2O_3 и клинопироксена в вертикальном разрезе Бураковского интрузива с модельной температурой и расчётной температурой ликвидуса хромшпинелида (Арьяева и др., 2016).

Построение алгоритма решения задачи поиска равновесия, неизбежно разбивается на две подзадачи: определение равновесного фазового состава системы и вычисление состава и количества каждой из сосуществующих фаз. Очевидно, что набор сосуществующих фаз ограничен числом принятых к рассмотрению минералов (числом ликвидусных термобарометров). В реализуемом нами подходе для определения положения минимума поверхности термодинамического потенциала необходимо решить систему уравнений термобарометров при условии сохранения валового состава системы при заданных температуре и давлении. Решение такой системы уравнений предполагает определение набора фаз, их масс и составов. Это решение не может быть найдено аналитически, а для численного решения необходимо сформулировать такую функцию состояния системы, экстремум которой отвечает состоянию равновесия.

Выбранная нами целевая функция для системы в целом является суммой целевых функций для отдельных минералов. Вид целевой функции для минерала станет понятен из последовательности её расчёта. Начальными условиями для расчёта целевой функции являются заданные температура, давление и фазовый состав системы, в том числе, состав рассматриваемого минерала (X_m^j – мольная доля минала m в заданном минерале j) и жидкой фазы. Согласно ликвидусному термобарометру, рассчитываем состав минерала, равновесный с заданным расплавом (X_m^j – мольная доля минала m в равновесном с расплавом минерале j , рассчитанная по термобарометру). Сумма квадратов разностей мольных долей миналов между заданным составом минерала и составом минерала, равновесным с заданным расплавом и является искомым частным значением целевой функции $F_{целев}^j$ для j -того минерала:

$$F_{целев}^j = \sum_{m=1}^M (X_m^j - X_m^j)^2$$

Анализ формы поверхности целевой функции для минералов – твёрдых растворов показал, что она носит овражный криволинейный характер. Нахождение минимума целевой функции с

помощью распространённых алгоритмов оказалось неэффективным. В связи с этим для решения задачи равновесия минерал-расплав нам пришлось разработать оригинальный алгоритм.

За начальное состояние системы принимается гомогенный расплав, отвечающий валовому составу системы. Расчёт производится для постоянной массы системы. Уравновешивание системы начинается с наиболее пересыщенного минерала. Наиболее пересыщенным считаем минерал с наивысшей температурой ликвидуса. Температура ликвидуса минерала находится путём подбора такой температуры, при которой сумма миналов минерала, рассчитанная по уравнениям ликвидусных термобарометров, оказывается равной 1.

Поиск равновесия минерал – расплав осуществляется итеративным методом. Каждая итерация состоит из двух этапов: сначала оценка количества минерала и затем уточнение его состава.

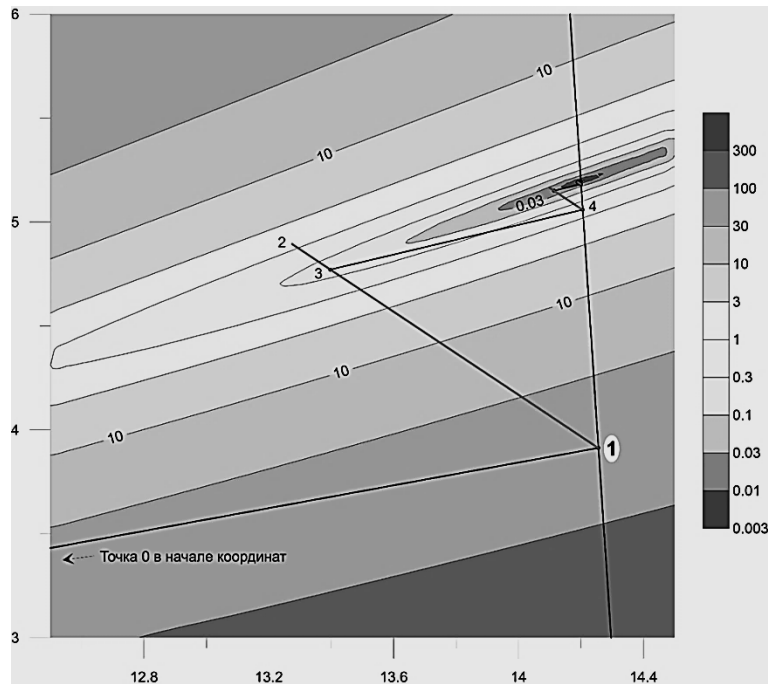


Рис. 2. Графическое представление поиска равновесия минерал-расплав.

По осям отложено мольное количество миналов. Цветом показано значение целевой функции.

На первом этапе рассчитывается количество минерала, при котором сумма найденных содержаний миналов будет отличаться от 1 не больше, чем заданная погрешность расчётов количества (ε_1). Для этого от исходного количества компонентов расплава отнимаются количества оксидов, входящих в неравновесную фазу. Они отнимаются в пропорции, отвечающей соотношению миналов в минерале и стехиометрическим коэффициентам при соответствующих оксидах. Например, для плагиоклаза состава $An_{80}Ab_{20}$ эта пропорция составляет: $SiO_2:AlO_{1.5}:CaO:NaO_{0.5}$ как 2.2:1.8:0.8:0.2. Общее количество минерала с погрешностью, не превышающей ε_1 , находится методом Ньютона. На этом заканчивается первый этап итерации (отрезок 0-1 на рисунке 2).

В точке 1 состав минерала отвечает составу расплава в точке 0, а состав расплава в точке 1 рассчитан, исходя из условия баланса масс. Таким образом эти две фазы не согласованы.

Содержание второго этапа итерации состоит в изменении найденного на предыдущей итерации состава минерала таким образом, чтобы он минимально отличался от равновесного с расплавом, при сохранении его количества, найденного на предыдущей итерации. Для этого с помощью термобарометров рассчитывается состав минерала, равновесный с расплавом в точке 1. Затем, сохраняя сумму молей миналов минерала, соотношение миналов изменяется в соответствии с найденными концентрациями. В результате, фигуративная точка твёрдой фазы перемещается в точку 2. Для завершения второго этапа очередной итерации нужно на отрезке 1-2 найти положение минимума целевой функции. Перед каждым новым вычислением целевой функции составы минерала и расплава пересчитываются в соответствии с условием баланса масс. Поиск минимума выполняется хорошо известным методом золотого сечения. Минимум считается найденным, если максимальная погрешность оценки количеств миналов не превышает ε_1 . Точка 3 отвечает минимуму целевой функции

на отрезке 1-2. На этом выполнение второго этапа очередной итерации завершается. Прежде чем перейти к следующей итерации нужно проверить, не найдено ли уже решение поставленной задачи, то есть не найден ли искомый минимум целевой функции. Решение считается найденным, если полученное на очередной итерации значение целевой функции меньше ε_2 .

Аналогичным образом находится равновесие между другими неравновесными минералами и расплавом.

Преимуществами разработанного алгоритма являются его независимость от вида термобарометров, описывающих термодинамическое равновесие минерал – расплав, возможность рассчитать новое состояние системы, не возвращаясь к исходному состоянию гомогенного расплава, и независимость решения от предыдущего состояния системы, то есть отсутствие накопления ошибок.

Литература

- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. 2016. № 4. С. 30–39.
- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит-расплав // Вестник Московского университета. 2018. № 1. С. 70–79.
- Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 1–18.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов // Материалы международной конференции «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей». Иркутск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.
- Черных Н.С. Влияние физико-химических параметров на отделение рудных фаз от базитовых магм (по результатам математического моделирования): дис. канд. геол.-мин. наук.- М., 2017.- Режим доступа: <https://istina.msu.ru/download/31973484/1gt8NA:AAIr7ogU29Rp0d-8y3Jqv9TrURs/>
- Ariskin A.A., Barmina G.S. COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications // *Geochemistry International*. 2004. Vol. 42, no. 1. P. 1–157

УДК 550.843 (543.559)

ЭКСПЕРИМЕНТЕЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ОЛИВИНОВ И БАЗАЛЬТОВ КАМЧАТКИ**Жаркова Е.В., Луканин О.А., Цехоня Т.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (zharkova@geokhi.ru)***THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF THE OLIVINES AND BASALTS FROM THE KAMCHATKA****Zharkova E.V., Lukanin O.A., Tsekhonia T.I.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (zharkova@geokhi.ru)*

Abstract. We used an electrochemical method based on two solid electrolytic cells to measure the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of basalts and olivines from Kamchatka in the temperature range of 800-1100°C. The measurements were performed for the three basalt samples (two high-magnesian and one high-alumina compositions) and three samples of olivine from allivalites. The fO_2 values of basalts are between wustite-magnetite (WM) and quartz-fayalite-magnetite (QFM) buffers, increasing with increasing temperature. The fO_2 of basalts become $\geq fO_2(QFM)$ at subliquidus temperatures of the beginning of their crystallization (1150-1250°C). Olivines from allivalites as compared to basalts have lower intrinsic fO_2 values, which are close to or practically coincide with $fO_2(WM)$ in the entire temperature range.

Keywords: intrinsic oxygen fugacity, basalts, olivine, allivalite, electrochemical method, solid cell

Определение окислительно-восстановительных условий формирования базальтовых магм и продуктов их химической дифференциации является одной из актуальных задач петрологии. Для этой цели используются, главным образом, термодинамические расчетные методы оценки летучести кислорода (fO_2) по минеральным равновесным ассоциациям пород или по соотношению Fe^{2+}/Fe^{3+} в магматических расплавах (вулканических стеклах). В настоящей работе был использован электрохимический метод с двумя твердыми электролитическими ячейками, обладающими при повышенных температурах избирательной способностью пропускать ионы кислорода, и, таким образом, позволяющий напрямую определять собственную летучесть кислорода (intrinsic oxygen fugacity) минералов и минеральных ассоциаций. Измерения проводились в интервале температур от 800 до 1100°C по процедуре детально описанной в (Кадик, Жаркова и др., 1988).

Экспериментальные определения собственной летучести кислорода проводились для базальтов и оливинов из вулканических пород действующих вулканов Камчатки. Для исследования были выбраны два образца базальта из Толбачинской вулканической зоны высокомагнезиального (Т-6) и высокоглиноземистого (ГЛ-10-08-76) состава и один образец высокомагнезиального базальта вулкана Ключевской (Л-21). Химический состав базальтов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав базальтов Камчатского региона

Окислы (мас.%)	Т – 6	ГЛ - 10-08-76	Л – 21
SiO ₂	51,2	51,20	52,05
TiO ₂	1,40	1,71	0,82
Al ₂ O ₃	16,30	17,60	15,16
Fe ₂ O ₃	3,59	2,58	4,48
FeO	6,53	8,21	5,16
MnO	0,17	0,16	0,10
CaO	6,78	7,94	9,29
MgO	9,26	4,50	9,48
Na ₂ O	2,00	3,26	2,46
K ₂ O	1,56	2,00	0,89
P ₂ O ₅	0,40	0,63	0,13
H ₂ O ⁻	-	0,07	0,03
H ₂ O ⁺	0,13	0,13	0,06
Сумма	99,32	99,99	100,11

Измерения собственной летучести кислорода были выполнены для трех образцов оливинов, отобранных из алливалитовых включений в низкокальциевых известково-щелочных базальтах вулканов Ильинский (Си-41), Мутновский (Б-621а), и Ксудач (Ка-77/7). Алливалиты, крупнозернистые оливин-анортитовые породы, генетически связаны с вмещающими базальтовыми породами и представляют собой продукты ранней кристаллизации магм в вулканических очагах на разных глубинах (Бурикова, Парфенова, 2013). Химический состав оливинов представлен в табл. 2.

Таблица 2. Микронзондовый анализ оливинов из алливалитов Камчатского региона (коллекция Т.И. Фроловой)

Оксиды (мас.%)	Си-41	Б-621 а	Ка-77/7
SiO ₂	39,93	39,15	39,33
MgO	44,94	41,74	41,44
Al ₂ O ₃	0,01	нпо	нпо
CaO	0,17	0,21	0,22
TiO ₂	0,01	0,03	0,02
FeO	16,39	19,64	19,60
MnO	0,29	0,31	0,27
Cr ₂ O ₃	нпо	нпо	нпо
V ₂ O ₃	нпо	нпо	0,03
NiO	0,15	0,01	0,08
CoO	нпо	0,01	0,09
Сумма	101,90	101,10	101,08
FM	17,71	21,15	21,20
Fo	82,17	78,84	78,74
Fa	17,83	21,16	21,26

нпо - ниже предела обнаружения

Результаты определения собственной летучести кислорода базальтов при различных температурах представлены на рис. 1. Температурная зависимость fO_2 для всех базальтов подчиняется закону Нернста и может быть описана линейным уравнением следующего вида (табл.3):

$$\lg fO_2 = A - B/T^{\circ}K$$

Значения $\lg fO_2$ исследованных образцов базальтов в диапазоне 800-1100°C располагаются в области между буферными равновесиями вюстит-магнетит (WM) и кварц-фаялит-магнетит (QFM), приближаясь с повышением температуры к линии буфера QFM. Экстраполяция температурной зависимости к температурам кристаллизации субликвидусных минеральных фаз (1150-1250°C) показывает, что fO_2 для базальтов Л-21 и ТЛ-10-08-76 становится равной или превышает $fO_2(QFM)$, а для базальта Т-6 может достигать значений буфера Ni-NiO (рис.1, табл. 3). Полученные относительно высокие fO_2 для высокомагнезиального базальта Т-6 Толбачинского извержения 1975 г. при субликвидусных температурах хорошо согласуются с оценками fO_2 для этих базальтов, сделанных на основании состава вкрапленников оливина и соотношения FeO/MgO в расплаве (Луканин и др., 1980), а также с использованием оксидометра Cr-шпинель - оливин (Миронов, Портнягин, 2018).

Таблица 3. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\lg fO_2 = A - B/T^{\circ}K$ для базальтов Камчатского региона

Образец	А	В	г	п	$\lg fO_2$ при 1250°C	$\Delta QFM = \lg fO_2(\text{обп}) - \lg fO_2(QFM)$
Л - 21, базальт, вулкан Ключевской	11,553	29484	0,988	11	-7,81	-0,05
ТЛ - 10-08-76, базальт, вулкан Толбачек	13,02	31358	0,994	9	-7,57	-0,19
ТЛ - 6, базальт, вулкан Толбачек	16,663	35762	0,979	11	-6,82	0,94

R – коэффициент корреляции; n – количество экспериментальных точек.

Таблица 4. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\lg fO_2 = A - B/T^\circ K$ для оливинов Камчатского региона

Образец	A	B	r	n	$\lg fO_2$ при 1250°C	$\Delta QFM = \lg fO_2(\text{обр}) - \lg fO_2(\text{QFM})$
Си – 41, оливин, вулкан Ильинский	15,488	36540	0,993	8	-8,50	-0,74
Б – 621 а, оливин, вулкан Мутновский	15,603	36591	0,995	8	-8,42	-0,66
Ка – 77/7, оливин, вулкан Ксудац	16,184	37832	0,983	7	-8,66	-0,9

R – коэффициент корреляции; n – количество экспериментальных точек.

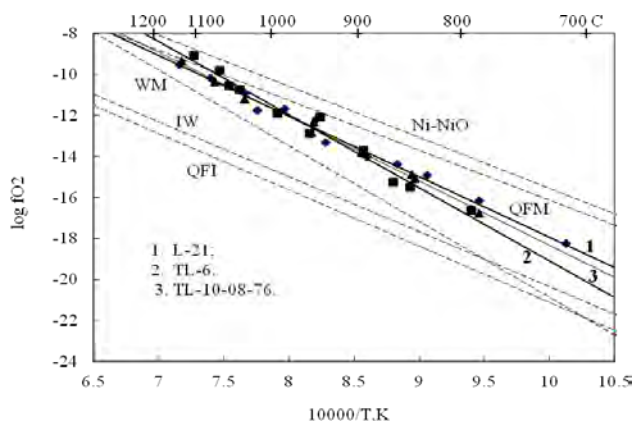


Рис. 1. Зависимость $\lg fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для базальтов Камчатского региона.

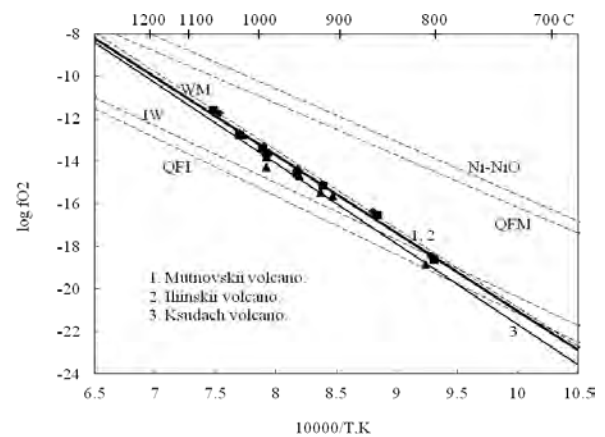


Рис. 2. Зависимость $\lg fO_2 - 10^4/T^\circ K$ для оливинов Камчатского региона.

Измерения собственной летучести кислорода оливинов также демонстрирует четкую линейную зависимость $\lg fO_2 = A - B/T^\circ K$ (рис. 2, табл.4). По сравнению с базальтами изученные образцы оливинов имеют более низкие значения fO_2 , которые близки (Ка-77/7) или практически совпадают (Си-41, Б-621) с буфером WM во всем интервале температур. При субликвидусных температурах различие в fO_2 оливинов и базальтов составляет ~1-2 лог. единицы, что отражает, по-видимому, более восстановительные условия при кристаллизации алливалитов в глубинных магматических камерах.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ № 17-05-00713 и Программы Президиума РАН № 17.

Литература

- Бурикова И.А., Парфенова О.В. (2013). Алливалиты – как показатель фракционной кристаллизации низкокальциевых известково-щелочных серий островодужного типа. //Геохимия. № 1, С. 38-49.
- Кадик А.А., Жаркова Е.В., Коваленко В.И., Ионов Д.А. (1988). Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перidotитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия). //Геохимия. № 6. С.783-793.
- Луканин, О.А. Кадик А.А., Биггар Г.М., Федотов С.А. (1980). Физико-химические условия кристаллизации базальтов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. //Вулканология и сейсмология, №3, с. 16-50.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В. (2018). Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержаний меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола (Камчатка) и хребта Хуан де Фука (Тихий океан). //Петрология, **26** (2), 140-162.

УДК 552.111: 550.41

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} В РЯДУ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ КОМАТИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ ДО ДАЦИТОВ

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.

Геол. ф-м МГУ (ekoptev@geol.msu.ru)EQUATION FOR THE CALCULATION OF Fe^{3+}/Fe^{2+} TO A RANGE OF SILICATE MELTS FROM THE KOMATIITIC BASALTS TO DACITES

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

Dep. Geol. MSU, Moscow (ekoptev@geol.msu.ru)

Abstract. In a recent publication by A. A. Borisov and co-authors, the most comprehensive electronic bank of experimental data characterizing Fe^{3+}/Fe^{2+} in silicate melts of a wide range of compositions (435 experiments) was presented and a new form of linear relative to $\lg(X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO})$ equation to calculate this ratio was proposed:

$$\lg(X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO}) = k \lg f_{O_2} + h/T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c \quad (1)$$

We reduced the sample to 370 experiments, limiting it to the compositions of the normal series of mafic rocks, and obtained the coefficients by optimizing the power equation:

$$X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO} = 10^{k \lg f_{O_2} + h/T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c} \quad (2)$$

Equation (2) reproduces Fe^{3+}/Fe^{2+} in experimental melts better than equation (1). In the range of relations from 0 to 2.6, with a 95% probability, the calculated ratio of iron forms differs from the unknown true by an amount not exceeding ± 0.02 .

Keywords: valence forms of iron, silicate melt, equation, calculation

Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в силикатных расплавах оказывает существенное влияние на появление на ликвидусе хромшпинели, магнетита, ильменита, а также на ликвационное отделение сульфидной жидкости от силикатного расплава, тем самым определяя вероятные уровни накопления этих рудных минералов в расслоенных мафит-ультрамафитовых расслоенных интрузивах (Арьяева Н.С. и др., 2016; Арьяева Н.С. и др., 2018; Коптев-Дворников Е.В. и др., 2012). Это отношение определяется, прежде всего, летучестью кислорода в расплаве и составом расплава.

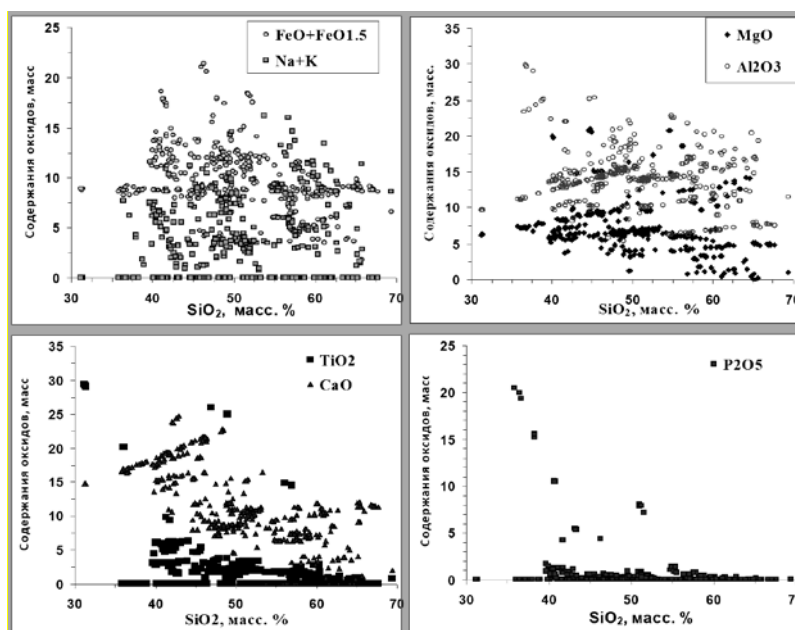


Рис. 1. Содержания оксидов в экспериментальных расплавах. 435 экспериментов в выборке.

К настоящему времени предложен ряд уравнений, связывающих Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве с его составом и летучестью кислорода [Sack RO et al., 1980; Kilinc A et al., 1983; Николаев Г.С. и др., 1996 и др.]. Эти уравнения были получены путём статистической обработки экспериментальных данных и, следовательно, сильно зависят от вовлечённой в обработку выборки экспериментальных данных.

В недавно опубликованной работе А.А.Борисова [Alexander Borisov et al., 2018] критически рассмотрены предыдущие подходы и на основе наиболее полной на сегодня выборки экспериментальных данных (результаты 435 экспериментов) предложено новое уравнение для расчёта Fe^{3+}/Fe^{2+} , имеющее вид:

$$\lg(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) = k \lg f_{O_2} + h / T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; $k, h, d_i, d_{SiAl}, d_{SiMg}$ – коэффициенты при соответствующих переменных, c константа и X_i – мольная доля i -ого компонента расплава.

Однако эта выборка включает много составов, выходящих за пределы природных магматических систем. Два обстоятельства нас насторожили:

1) судя по составам экспериментальных расплавов (рис. 1), существует вероятность ложных корреляций при оптимизации коэффициентов при X_{TiO_2} и $X_{P_2O_5}$ в уравнении (1);

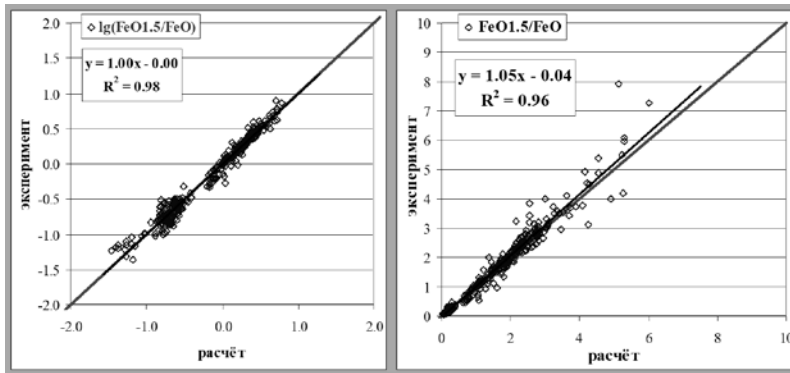


Рис. 2. Корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями $\lg(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO})$ (слева, расчёт по уравнению (1)) и между самими значениями отношений (справа). Линия равных значений малинового цвета. 435 экспериментов в выборке.

использовать модифицированное уравнение при моделировании динамики формирования мафит-ультрамафитовых дифференцированных комплексов. При моделировании равновесий силикатный расплав – твёрдые фазы в этих системах для определения активностей компонентов расплавов мы используем двухрешёточную модель силикатной жидкости (Nielsen, Drake, 1979; Nielsen, Dungan, 1983), поэтому мы удалили составы с отрицательными значениями Al-Na-K.

В выборке остались результаты **370** экспериментов.

Многогранник составов расплавов в координатах концентраций оксидов для выборки из 370 экспериментальных значений, характеризуется следующими величинами (в массовых процентах): SiO_2 от 36 до 68, TiO_2 от 0 до 10, Al_2O_3 от 6 до 30, FeO^* от 2 до 22 (FeO^* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0 до 21, CaO от 0 до 25, Na_2O от 0 до 8, K_2O от 0 до 9, P_2O_5 от 0 до 2. Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 3. Характер их распределения исключает вероятность наличия ложных корреляций.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется: температурой от 1195 до 1635° С, одноатмосферным давлением для всей выборки, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -9.97 до -0.68 (на воздухе) (от QFM-3.45 до QFM+7.56).

2) после оптимизации линейного уравнения МНК, несмотря на практически идеальную корреляцию между расчётными и экспериментальными логарифмами отношений, корреляция между самими значениями Fe^{3+}/Fe^{2+} не столь хороша (рис. 2). Применение критерия согласия показало ненормальное распределение остатков.

Мы ограничили выборку составами базитов нормального ряда от коматиитовых базальтов до дацитов, убрав составы с экстремальными содержаниями TiO_2 и P_2O_5 . Мы полагаем

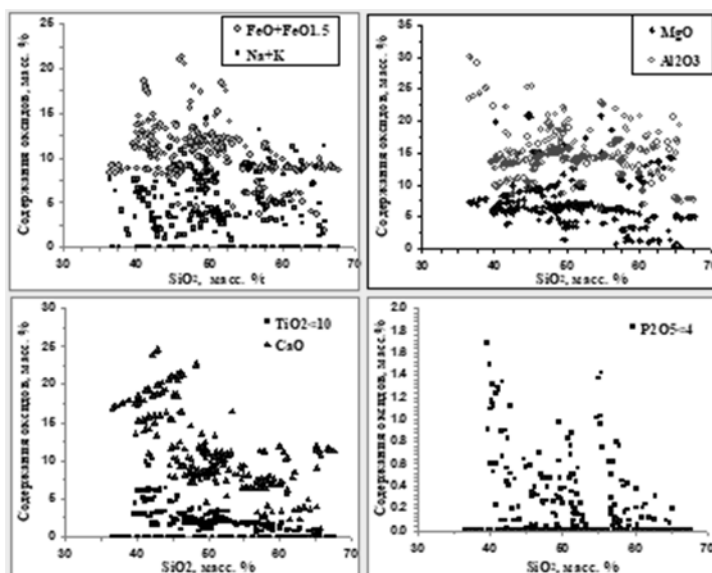


Рис. 3. Содержания оксидов в экспериментальных расплавах. 370 экспериментов в выборке.

сульфидной жидкостью и твёрдыми фазами (Коптев-Дворников Е.В. и др., 2012; Арьяева Н.С. и др., 2016; Арьяева Н.С. и др., 2018). Для преодоления этой ситуации мы, сохранив предложенный А.А.Борисовым набор переменных в уравнении (1), искали коэффициенты путём оптимизации не линейного относительно $\lg(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO})$ уравнения, а степенной функции:

$$X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO} = 10^{k \lg f_{O_2} + h/T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c} \quad (2)$$

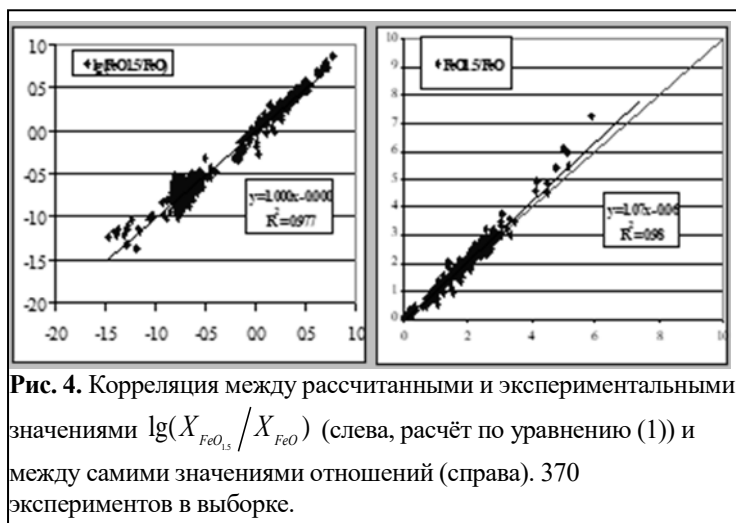


Рис. 4. Корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями $\lg(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO})$ (слева, расчёт по уравнению (1)) и между самими значениями отношений (справа). 370 экспериментов в выборке.

Таблица 1. Значения коэффициентов при переменных и константы в уравнении (2)

k (при $\lg f_{O_2}$)	0.215865	$dTiO_2$	7.24868	$dMgO$	9.33415	dK_2O	12.1616
h (при $1/T$)	4832.951	dAl_2O_3	9.90056	$dCaO$	8.08305	$dSiAl$	-7.39484
$dSiO_2$	7.57506	$dFeO^*$	7.55480	dNa_2O	9.94092	$dSiMg$	-4.14444
				c			-9.85265

Судя по гистограмме на рисунке 5, распределение остатков является нормальным. Это подтверждается и критерием согласия. Нормальность распределения остатков позволяет рассматривать их как случайные отклонения от расчетных величин, вызванные аналитическими

Как и для большой выборки, определение коэффициентов и константы в уравнении (1) методом многомерной регрессии для сокращённой выборки продемонстрировало прекрасную корреляцию между логарифмами расчётных и экспериментальных отношений $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$, однако корреляция между самими отношениями стала даже хуже (рис. 4). Применение критерия согласия показало, что распределение остатков не является нормальным.

Мы уже сталкивались с подобными обстоятельствами при выводе уравнений, описывающих равновесие силикатных расплавов с

Оптимизация заключается в минимизации суммы квадратов остатков отношений $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel. Результат представлен на рис. 5. Значения коэффициентов и константы приведены в таблице 1.

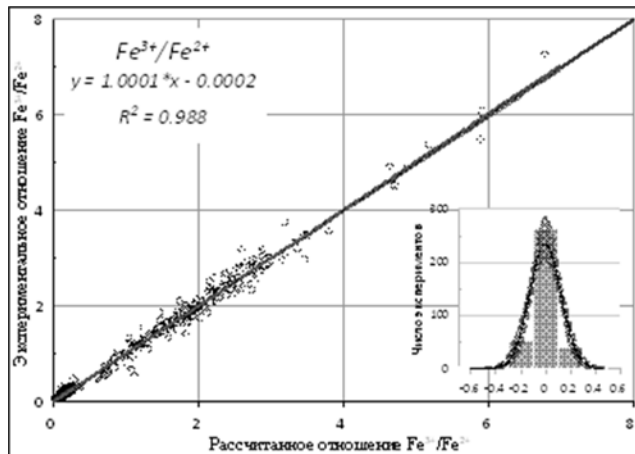


Рис. 5. Корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ (расчёт по уравнению (2)). На врезке – гистограмма остатков, аппроксимированная теоретическим нормальным распределением. 370 экспериментов в выборке.

погрешностями, отклонениями от равновесия, погрешностями измерения экспериментальных параметров и т.п. и использовать для оценки качества уравнения (2) доверительные интервалы.

Преимуществом доверительных интервалов является их нацеленность, в отличие от дисперсии, не на оценку качества единичного измерения, а на определение отклонения расчётной величины от истинного значения при заданной вероятности границ. Полезными свойствами доверительных интервалов являются возможность их определения для зависимостей (в случае нормального распределения остатков) и возможность их сужения путем увеличения числа измерений.

На рис. 5 голубым цветом выделен доверительный коридор для уровня надёжности 95%. В диапазоне отношений $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ от 0 до 2.6 с вероятностью 95% расчётное отношение форм железа отличается от неизвестного истинного на величину, не превышающую ± 0.018 . В области более высоких отношений доверительный интервал постепенно растёт, достигая величины ± 0.08 при отношении $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ равном 7. На всём интервале значений $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ линия равных значений лежит внутри доверительного коридора.

Благодарности. Авторы благодарят Александра Александровича Борисова (ИГЕМ РАН) и его соавторов за публикацию наиболее полной на сегодня выборки экспериментальных данных, которая легла в основу нашего исследования.

Литература

- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. 2016. № 4. С. 30–39.
- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит-расплав // Вестник Московского университета. 2018. № 1. С. 70–79.
- Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 1–18.
- Николаев Г. С., Борисов А. А., Арискин А. А. Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий // Геохимия. 1996. № 8. С. 713–722.
- Kilinc A, Carmichael ISE, Rivers ML, Sack RO (1983) The ferric/ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 83. P. 136–140.
- Alexander Borisov, Harald Behrens, Francois Holtz. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: a new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2018. V. 173. P. 98–113.
- Nielsen R. L., Drake M. J. Pyroxene–Melt Equilibria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. 43. P. 1259–1272.
- Nielsen, R.L., Dungan, M.A. Low-pressure mineral–melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. // Contrib. Mineral. Petrol. 1983. 84. P. 310–326.
- Sack RO, Carmichael ISE, Rivers ML, Ghiorso MS (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1980. V. 75. P. 369–376.

УДК 550.89:553.062

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕЗА

Котельников А.Р.¹, Шаповалов Ю.Б.¹, Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.², Коржинская В.С.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область; ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва (kotelnik@iem.ac.ru; shap@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; kotelnik@igem.ac.ru)

LIQUID IMMISCIBILITY AND PROBLEMS OF ORE GENESIS

Kotelnikov A.R.¹, Shapovalov Yu.B.¹, Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.², Korzhinskaya V.S.¹

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

Abstract. The results of an experimental study of phase relations and distribution of elements in the systems of silicate melt – salt (carbonate, phosphate, fluoride, chloride) melt, silicate melt I – silicate melt II, as well as in fluid-magmatic systems in the presence of alkali metal fluorides are presented. Salt extraction of a number of ore elements (Y, REE, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) was studied in liquid immiscibility processes in a wide temperature range of 800–1250°C and pressure of 1–5.5 kbar. It is shown that the partition coefficients are sufficient for the concentration of ore elements in the quantity necessary for the genesis of ore deposits. In the fluid-saturated trachyrhyolite melt, separation into two silicate liquids was obtained, and the partition coefficients for a number of elements (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) between phases L1 and L2 were determined. The processes of interaction of a heterophase fluid in the granite (quartz) - ore mineral - heterophase fluid (Li, Na, K-fluoride) system were studied at 650–850°C and P = 1 kbar. The formation of a phase of a highly alkaline fluid-saturated silicate melt — a Ta and Nb concentrator — is shown as a result of the reaction of the fluid with the rock and ore minerals.

Keywords: liquid immiscibility, silicate melt, salt melt, experiment, ore genesis

Проблема жидкостной несмесимости в природных эндогенных процессах исследовалась многими выдающимися учеными петрологами (Ф.Ю. Левинсоном-Лессингом, А.А. Маракушевым, Д.С. Коржинским, В.А. Жариковым, Э. Редером и др.). К настоящему времени накоплен обширный петрологический и геохимический материал, который свидетельствует о фазовой неоднородности природных расплавов и растворов. Однако вопрос связи этой неоднородности с процессами магматизма и рудообразования остается актуальным. Решением этой проблемы посвящены работы, например, (Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983; Граменицкий, 1986).

Согласно многочисленным экспериментальным данным магмы являются концентраторами рудных металлов относительно равновесных с ними водных флюидов самого различного состава. Данные изучения предельной растворимости ряда рудных компонентов (REE, Nb, Ti) в силикатных расплавах свидетельствуют о низком их содержании, в зависимости от состава расплава, как правило, не превышающем первые проценты (Бородулин и др., 2009; Чевычелов и др., 2010; Сук, Котельников, 2008, Сук и др., 2013). Таких содержаний недостаточно для формирования богатых месторождений путем прямой кристаллизации из расплава. Жидкостная несмесимость позволяет объяснить механизм концентрирования рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации.

Ранее жидкостная несмесимость была выявлена многочисленными экспериментальными исследованиями в системах различных типов. В статье приводятся результаты экспериментальных исследований фазовых отношений и распределения элементов в системах силикатный расплав – солевой расплав, силикатный расплав I – силикатный расплав II, а также во флюидно-магматических системах в присутствии фторидов щелочных металлов.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления и на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором в запаянных платиновых и золотых ампулах, куда помещалась навеска и при необходимости заливалась вода. Продолжительность опытов составляла от нескольких часов до 1 суток, затем осуществлялась изобарическая закалка.

Составы полученных образцов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием следующих приборов (ИЭМ РАН): рентгеновского микроанализатора Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным

спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия); сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega TS5130MM (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром Link INCA Energy (Oxford Instruments, Англия); сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

СИЛИКАТНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Исследована жидкостная несмесимость в различных силикатно-солевых системах (с участием карбонатов, фосфатов, фторидов, хлоридов, сульфатов).

Силикатно-фторидные системы. Силикатно-фторидная жидкостная несмесимость была получена в различных системах: гранитный расплав – фторидный расплав различного состава (задаваемый K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $CaSiF_6$, NaF , CaF_2 , LiF в различных сочетаниях) при $960^\circ C$ и 1 кбар (Маракушев, Шаповалов, 1994, 1996); алюмосиликатный (гранитный) расплав – фторидный солевой расплав при 800, 900 и $1200^\circ C$ и 1–2 кбар (рис. 1) (Котельников и др., 2019а); а также при плавлении трахириолитов Центральной Монголии (при $T = 1250^\circ C$ и $P = 5.5$ кбар), аномально обогащенных CaO и F до 15–20 и 10–15 мас.% соответственно (Сук и др., 2017).

Исследование межфазового распределения рудных элементов позволяет констатировать, что фторидная экстракция в гранитных системах исключительно эффективна как фактор концентрации рудного вещества, способного к формированию рудных месторождений. Устанавливается принципиальное разделение рудных металлов по их способности к солевой экстракции в изученных гранит-фторидных системах. Фторидными расплавами эффективно экстрагируются из гранитных магм вольфрам, молибден, свинец, а также лантан и в меньшей мере другие редкоземельные элементы. В противоположность этим элементам ниобий, тантал и олово индифферентны по отношению к фторидной рудной экстракции, они остаются в гранитных расплавах. Цинк занимает промежуточное положение. Проведенные исследования закладывают основы для металлогенической систематики рудных металлов по отношению к фторидной солевой экстракции.

Силикатно-фосфатные системы. В изученных системах при $T=1250^\circ C$ и $P=2$ кбар установлена жидкостная несмесимость между силикатным и щелочно-фосфатным расплавами. В результате происходит разделение элементов между фазами, так что Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении PЗЭ, Ti, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения ($K = C^{фосф.}/C^{сил.}$) для PЗЭ всегда много больше единицы, для: Ti составляют 2–3.4, Nb – от 4 и выше, Ta – 1.8–3.1, Sn – 1.36–4.63 (Сук, 1997, 2017). Характер распределения Zr между несмесимыми расплавами зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ($K_{Zr} = C_{Zr}^{фосф.}/C_{Zr}^{сил.}$) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $Ca/(Na+K)$ и $Ca/(Si+Al)$ и ростом апгаитности ($(Na+K)/Al$) силикатного расплава.

Силикатно-хлоридные системы. Опыты проводились при $960^\circ C$ и 1 кбар, а также при 1200 и $1250^\circ C$ и 2 кбар. В экспериментах систематически наблюдалось разделение исходных расплавов на две жидкости – силикатную и солевую (хлоридную).

Установлено, что в хлоридной системе только кремний и алюминий имеют коэффициенты разделения меньше единицы, а все другие порообразующие металлы (Mg, Ca, Na, K, Fe) гранитов распределяются преимущественно в хлоридную фазу.

Эксперименты показывают, что хлоридная экстракция металлов, как любая другая солевая экстракция, имеет избирательный характер. Ti, Zr, PЗЭ, Nb и Ta практически не экстрагируются из алюмосиликатных расплавов хлоридными расплавами. Однако, при $1200^\circ C$ и 2 кбар наблюдается высокая эффективность хлоридной экстракции в отношении вольфрама, так что он практически полностью переходит в хлоридный расплав (Сук, 1997).

Силикатно-карбонатные системы. Экспериментальное исследование при $T = 1100$ и $1250^\circ C$ и $P = 2$ кбар выявило широкую область расслоения силикатно-карбонатных расплавов на силикатную и карбонатную жидкости (рис. 2). Наблюдается гетерогенность карбонатных жидкостей, проявляющаяся в разделении карбонатной фазы на преимущественно натровую и щелочно-известковую фракции. Изучение распределения PЗЭ между силикатным и карбонатным расплавами показало, что их коэффициенты разделения зависят от исходного состава системы и

коррелируют с составом силикатного расплава (Сук, 2001, 2017). Наблюдается увеличение $K_{PЗЭ}$ с ростом отношения $(Al+Si)/(Na+K+Ca)$ и с уменьшением отношений $Ca/(Na+K)$ и $Ca/(Si+Al)$ в силикатном расплаве. При 1100°C и 2 кбар в щелочных силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $Ca/(Na+K) < 0.5$, а $Ca/(Si+Al) < 0.25$) легкие РЗЭ (La, Ce) накапливаются в карбонатных фазах ($K = C_{карб.}^{PЗЭ} / C_{сил.}^{PЗЭ} > 1$). РЗЭ преимущественно концентрируются в кальциевых расплавах, в то время как натровые расплавы практически не содержат РЗЭ. В известковых силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве $Ca/(Na+K) > 0.5$, а $Ca/(Si+Al) > 0.25$) РЗЭ концентрируются в силикатном расплаве. Для Y (который рассматривается в качестве модели тяжелых редкоземельных элементов), коэффициенты разделения становятся больше единицы только в системах, где $Ca/(Na + K)$ ниже ~ 0.05 , а $Ca/(Si + Al)$ ниже ~ 0.03 .

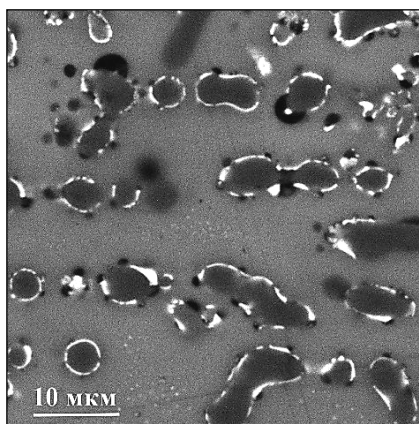


Рис. 1. Обособления фторидного расплава в алюмосиликатной матрице в системе гранитный расплав–фторид натрия ($T=1200^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар).

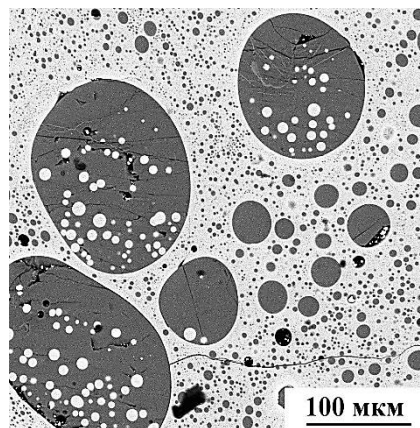


Рис. 2. Жидкостное расслоение силикатно-карбонатных расплавов ($T=1100^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар).

Выявляется обратная зависимость коэффициента разделения редких земель от температуры: при близких исходных составах систем ее повышение от 1100 до 1250°C ведет к перераспределению РЗЭ в пользу силикатной фазы. Это согласуется с данными Д.Л. Гамильтона и др. (Hamilton et al., 1989). Nb и Ta в изученных системах концентрируются в силикатном расплаве, а Ba и Sr накапливаются в карбонатных фазах.

ЩЕЛОЧНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ С РУДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Эксперименты проводились в алюмосиликатных щелочных системах (состава $Ab_{60}Ne_{40}$), содержащих Ti, РЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb при 1200 и 1250°C и 2 кбар без участия летучих компонентов и под давлением водного или щелочного водно-солевого флюидов.

В сухих системах наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице. В этих же системах под давлением флюида было получено расслоение расплава на алюмосиликатную жидкость, образующую матрицу, и богатую Ti, РЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb с примесью силикатной составляющей, образующую капли размером от 1 до 3 мкм (Сук, 2012, 2017). Расплав в каплях резко обогащен Ti, РЗЭ и Nb и обеднен Si и Al. Для TiO_2 коэффициенты разделения ($K = C_{кап.} / C_{сил.}$) больше 5, для SiO_2 – меньше 0.35, для Nb_2O_5 приблизительно составляют 10–20, а для РЗЭ – больше 15. Для SrO коэффициенты разделения варьируют от 2.3 до 7.6.

Титанатно-силикатное расслоение было также обнаружено при плавлении малиньита (породы, с которой в Ловозерском массиве связаны наиболее богатые лопаритовые руды) при 1250°C и 3 кбар в присутствии 15 мас.% H_2O . После опыта получено силикатное стекло, в котором наблюдались участки с микроэмульсионной структурой (рис. 3), а также округлые выделения рудного расплава.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Экспериментальное изучение гетерогенизации во флюидно-магматических системах проводилось, исходя из предположения о возможности сосуществования двух кислых силикатных расплавов, главным различием в составе которых являлось содержание воды (Котельников и др., 2017, 2019). В качестве исходного материала был использован трахириолит (СК-325-5, Yanev, 2003)

состава (мас.%): Na₂O – 2.97, MgO – 0.15, Al₂O₃ – 11.51, SiO₂ – 72.78, K₂O – 5.53, CaO – 1.05, TiO₂ – 0.13, FeO – 0.80, SrO – 0.60.

Эксперименты проводили в специальных условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. с понижением температуры и давления, характерных для процесса подъема и извержения магмы (1200°C и 5 кбар → 1000°C и 1 кбар) в присутствии 14–15 мас.% H₂O. При 1200°C и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°C и 1 кбар возникла жидкостная несмесимость с образованием капель (фаза L₂) размером 100–120 мкм в расплаве (фаза L₁) (Котельников и др., 2017, 2019б). Было изучено распределение различных групп малых («индикаторных») элементов (La, Nb, Sr, Rb, Cs, Cr, Fe, Mo, W) между фазами L₁ и L₂.

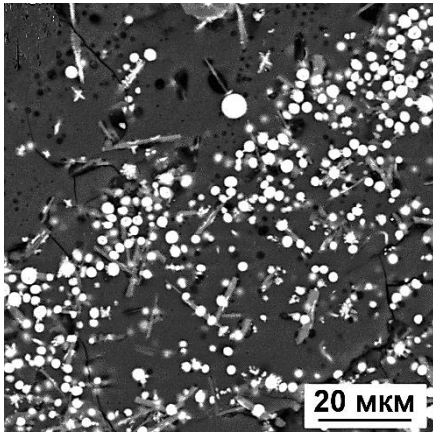


Рис. 3. Капельное расслоение, полученное при плавлении малиньита при T=1250°C и P=3 кбар в присутствии 15 мас.% H₂O.

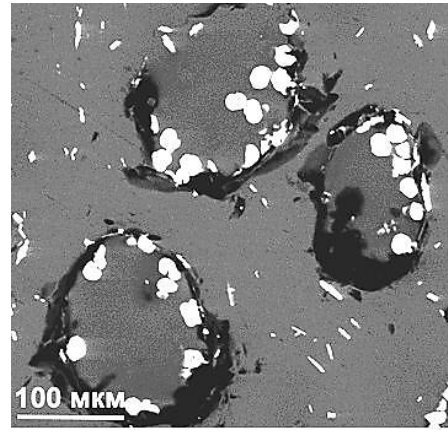


Рис. 4. Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками La, Nb, Sr (1200°C и 5 кбар → 1000°C и 1 кбар).

При наличии La и Nb капли (L₂) включают в себя изометричные кристаллы ниобатов лантана (рис. 4) состава (Ca_{0.08}Fe_{0.16}La_{1.08})_{1.36}(Ti_{0.11}Nb_{0.75})_{0.86}O₄. В основной массе (L₁) присутствуют удлиненные кристаллы состава LaNbO₄. Стекло фазы L₂ обогащено лантаном и ниобием по сравнению с фазой L₁. Коэффициенты разделения между этими фазами с учетом валового содержания лантана и ниобия (включая кристаллические фазы) в расплавах L₁ и L₂ составляют для Nb₂O₅ ≈ 10, а для La₂O₃ ≈ 29. При этом наблюдается преимущественное концентрирование лантана в L₂ относительно ниобия. Экспериментами выявлено обогащение фазы капель K, Fe, Rb и Cs (коэффициенты разделения оксидов этих элементов равны 1.26, 2.01, 1.97 и 2.15, соответственно). Исследование распределения Fe и Cr показало, что коэффициенты разделения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на Cr₂O₃) равны 4.25 и 7.43 соответственно, т.е. эти элементы обогащают L₂. Состав кристаллов рудной фазы соответствует хромиту (Mg_{0.02}Mn_{0.03}Fe_{0.95})_{1.00}(Al_{0.09}Fe_{0.31}Cr_{1.60})_{2.00}O₄. Опыты с добавками солей Na₂MoO₄ × 2H₂O и Na₂WO₄ × 2H₂O показали, что Mo и W обогащают капли L₂, коэффициенты распределения которых в пересчете на MoO₃ и WO₃ равны 1.11 и 1.20 соответственно. Рудная фаза определена как молибдошеелит Ca_{1.01}(Mo_{0.33}W_{0.66})_{0.99}O₄. Его кристаллы присутствуют как в основной массе (L₁), так и в L₂, где их относительно больше. Таким образом, установлено, что состав капель сходен с таковым основной массы, отличаясь только содержанием воды, концентрацией индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов.

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Для объяснения генезиса редкометалльных месторождений тантала было исследовано взаимодействие фторидных растворов (LiF, NaF, KF) с рудно-силикатными системами (Qz±гранит±Tnt±Pchl). Было показано, что при температуре 550 - 850°C и давлении ≤1кбар в условиях существования расслоенного флюида, образуется алюмосиликатное (силикатное) щелочное стекло – низкотемпературный расплав (Котельников и др., 2018), который может содержать до 17 мас.% щелочных оксидов (Na₂O+K₂O). Такой низкотемпературный высокощелочной (K_{агр}~2) расплав является концентратом тантала и ниобия. Содержание Nb₂O₅ в стекле составляет до 8 мас.% (650°C) и до 6 мас.% (850°C). Концентрация Ta₂O₅ (в опытах с

танталитом) в стекле достигает 2.6 мас.% (750°C) и 6.1 (850°C). Этот щелочной низкотемпературный расплав содержит до ~10 мас.% летучих (F+H₂O) и может служить фазой – концентратом редкометалльных элементов (Ta, Nb) на самых поздних стадиях кристаллизации литий-фтористых гранитов калиевой специализации. Благодаря концентрированию редких металлов данной фазой образуются рудные скопления минералов тантала и ниобия в верхних частях массивов литий-фтористых гранитов – так называемые апограниты (Беус и др., 1962).

ВЫВОДЫ

1. Заложены экспериментальные основы для построения геохимических моделей поведения элементов в процессах жидкостной несмесимости.
2. Сделан вывод о ведущей роли процессов жидкостной несмесимости для концентрирования рудных элементов и образования месторождений полезных ископаемых на магматическом этапе.
3. Представлены опытные данные изучения солевой экстракции ряда рудных элементов (Y, PЗЭ, Sr, Ba, Ti, Nb, Ta, Mo, W, Pb) в силикатно-солевых системах при температуре 850-1250°C и давлении 1-5.5 кбар. Показано, что коэффициента межфазового разделения достаточны для образования рудных месторождений.
4. Изучены процессы жидкостной несмесимости во флюидонасыщенном расплаве трахириолита. Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты межфазового разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, W, K, Rb, Cs).
5. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц)–рудный минерал–гетерофазный флюид (Li, Na, К-фторид) при 650–850°C и 1 кбар. Продемонстрировано образование высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава, который является концентратом Ta и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами. Такая фаза является ответственной за концентрацию рудных компонентов и одновременно является средой рудоотложения (образование рудных «апогранитов» и кварцевых жил).

Литература

- Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Ф.Ф., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М. Из-во АН СССР. 1962. 196 С.
- Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами. //Докл. АН. 2009. Т. 427. № 2. С. 233–238.
- Граменицкий Е.Н. К познанию эволюции гидротермально-магматической систем. //Вест. Моск. ун-та. Сер. геология. 1986. № 2. С. 3–17.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.В. Изучение жидкостной несмесимости во флюидно-магматических системах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. 2017. М: ГЕОХИ РАН. С. 64–67.
- Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И., Шаповалов Ю.Б. Растворимость танталита и пироклора во фторидных растворах при T=650-850°C и P=1 кбар в присутствии силикатного вещества. В сб. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 года». М: ГЕОХИ РАН. 2018. С. 160-163.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б. Межфазовое разделение редких и редкоземельных элементов в силикатно-фторидных системах при T=800–1200°C и P=1–2 кбар (экспериментальные исследования). //Докл. АН. 2019а. Т. 484. № 5. С. 595-599.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.А. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование). //Петрология. 2019б. Т. 27. № 2. С. 206-224.
- Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М: Наука. 1979. 262 с.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования. //Геология рудных месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.

- Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах. // Петрология. 1994. Т. 2. № 1. С. 4–23.
- Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Поведение молибдена, свинца и цинка в процессах фторидной солевой экстракции. // Докл. Академии Наук. 1996. Т. 351. № 5. С. 670–672.
- Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. // Петрология, 1997. Т. 5. N 1. С. 23–31.
- Сук Н.И. Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем. // Петрология. 2001. т. 9, N 5, с. 547–558.
- Сук Н. И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). // Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах. // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 4. С. 543–546.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А. Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным). // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 569–588.
- Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. Экспериментальное исследование плавления трахириолитов Центральной Монголии. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. С. 80–83.
- Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In “Carbonatites. Genesis and evolution”. Bell K., Ed., London: Unwyn Hyman, 1989. P. 405–427.
- Yanev Y. Petrology of Golobradovo perlite deposit, Eastern Rhodopes. *Geochem. Mineral. Petrol.* Sofia. 2003. V. 40. P. 1–20.

УДК 550.4

РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ В $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–FeO–Na}_2\text{O}$ РАСПЛАВАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ ВОДОРОДА ПРИ 1.5 ГПа и 1400°C

Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва (Kurum46@mail.ru)

SOLUBILITY AND SPECIATION OF N–C–H–O VOLATILES IN $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–FeO–Na}_2\text{O}$ MELTS IN DEPENDENCE ON HYDROGEN FUGACITY AT 1.5 GPa AND 1400°C

Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Ignatjev Yu.A., Kononkova N.N., Kryukova E.B.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (Kurum46@mail.ru)

Abstract. An experimental investigation of N–C–H–O volatile species equilibria with model $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–FeO–Na}_2\text{O}$ melts was conducted at 1.5 ГПа, 1400° C and controlled hydrogen fugacity ($f\text{H}_2$). The aim of this research was to estimate the $f\text{H}_2$ effect on the solubility and relationships of N–C–H–O volatile species in studied melts. The present work is conducted in addition to earlier authors researches in ferrobaltic melts at the same $t\text{–}P\text{–}f\text{H}_2$ experimental conditions. Experiments were performed in a piston-cylinder apparatus. Starting material was a powdered mixture of the synthetic albitic glass $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (80 wt. %) and iron oxide FeO (20 wt. %) to which powdered Si_3N_4 as a source of nitrogen in investigated systems was added. The $f\text{H}_2$ was controlled at values defined by solid oxygen buffers (Fe–FeO, W– WO_2 , Co–CoO and Ni–NiO) together with H_2O . Double Pt capsules were used with studied specimen in the upper cell of the capsule and solid oxygen buffer in the lower cell. Experimental products are glasses containing globules of Fe–alloy. They were investigated by of electron microprobe and FTIR spectroscopy methods. The $f\text{H}_2$ was calculated from the constant of the thermal dissociation ($2\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2+\text{O}_2$) and fugacity of H_2O (Mysen, 2008) and the oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) defined by these buffers at the T and P of conducted experiments. The $\log f\text{H}_2$ was varied in the range of 1.75 (buffer NiNiO) to 3.69 (buffer FeFeO). The oxygen fugacity ($\Delta\log f\text{O}_2(\text{IW})$) in experiments is insignificantly decreased from -1.3 (buffers NiNiO, CoCoO) to -1.4 (buffers FeFeO, W WO_2). The FeO content in silicate melts are decreased from ~18 to ~14 mas.% with decreasing of $f\text{H}_2$ from 3.69 (buffer FeFeO) to 1.75 (buffer NiNiO). The summary H_2O content is decreased with increase of $f\text{H}_2$ from 8.2 (buffer NiNiO) to 5.5 mas.% (buffer FeFeO). IR spectra evidences the formation in silicate melts except H_2O and OH also N–H (NH_2^- , NH_4^+ , NH_2^+ , NH_3), C=O, CO_3^{2-} compounds and molecular CO_2 , CH_4 .

Keywords: experiment, silicate melts, volatiles, solubility, $f\text{O}_2$ and $f\text{H}_2$ fugacities, high temperature and pressure, FTIR spectroscopy

Проведена серия экспериментов для определения влияния летучести водорода ($f\text{H}_2$) на растворимость и формы нахождения N–C–H–O летучих компонентов в восстановленных силикатных расплавах модельной системы $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–FeO–Na}_2\text{O}$, находящихся в равновесии с жидким сплавом железа, при 1.5 ГПа и 1400°. Данная работа является продолжением исследования, выполненного авторами ранее с расплавами природного ферробазальта при аналогичных $t\text{–}P\text{–}f\text{H}_2$ условиях экспериментов (Куровская и др., 2018) и имеющего главную цель – выяснение особенностей поведения летучих при плавлении ранней мантии Земли и сегрегации металлической фазы.

Эксперименты были выполнены на установке типа цилиндр–поршень (Слущкий, 1962). Для регулирования $f\text{H}_2$ в системе, как и в предыдущей работе, использовались двухкамерные Pt капсулы с исследуемым образцом и графитовым диском в верхней камере и кислородным буфером с добавкой воды в нижней камере (Кадик и др., 2013; Куровская и др., 2018). В качестве кислородных буферов использовались FeFeO, W WO_2 , CoCoO и NiNiO. Исходный материал представлял собой тонкодисперсную смесь синтезированного альбитового стекла $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (80 мас.%) и оксида железа FeO (20 мас.%). В качестве источника азота в систему добавляли порошкообразный нитрид кремния Si_3N_4 (5 мас.%). Источником углерода служил графитовый диск, который помещался на дно верхней камеры. Стенки верхней камеры футеровались W фольгой для исключения взаимодействия железа образца с Pt стенками камеры. Длительность опытов составляла 60 минут. Исследуемые составы и $t\text{–}P\text{–}f\text{H}_2(f\text{O}_2)$ условия экспериментов представлены в табл. 1.

Продукты экспериментов, представляющие собой прозрачные темнокоричневые стекла с включениями глобулей сплава железа, анализировались методами электронного микронзондового анализа и Фурье–ИК спектроскопии. Предварительные результаты анализа методом электронного

микронзонда представлены в табл. 2. Азот и углерод в стеклах и каплях металла проанализировать пока не удалось.

Таблица 1. Исследуемые составы и t - P - f_{H_2} (f_{O_2}) условия экспериментов

Опыт	Исследуемые составы	t , °C	P , ГПа	$\log f_{\text{H}_2}$	$\Delta(IW)^*$
58S	(80% Ab+20% FeO)+5% Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер FeFeO)	1400	1.5	3.69	-1.39
51S	(80% Ab+20% FeO)+5% Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер WWO ₂)			2.95	-1.45
52S	(80% Ab+20% FeO)+5% Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер CoCoO)			2.45	-1.27
50S	(80% Ab+20% FeO)+5% Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер NiNiO)			1.75	-1.29

Примечание. Ab – альбит NaAlSi₃O₈; $\Delta(IW)^*$: $\Delta \log f_{\text{O}_2}(IW) = \log f_{\text{O}_2}^{\text{эксп.}} - \log f_{\text{O}_2}(IW)$.

Таблица 2. Химический состав продуктов экспериментов после закалки (мас.%)

Стекло											
Опыт	Буфер	$\log f_{\text{H}_2}$	$\Delta(IW)$	SiO ₂	FeO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	W	Pt	Сумма	
58S	FeFeO	3.69	-1.39	57.68(72)	15.48(88)	4.12(30)	15.55(16)	0.74(11)	0.06(9)	93.63	
51S	WWO ₂	2.95	-1.45	56.71(47)	14.44(88)	6.30(14)	14.98(23)	2.02(50)	0.09(15)	94.48	
52S	CoCoO	2.45	-1.27	55.24(51)	17.96(59)	5.53(28)	15.27(20)	0.68(25)	0.09(12)	94.79	
50S	NiNiO	1.75	-1.29	56.13(98)	18.63(39)	4.51(15)	15.00(45)	0.24(7)	0.16(14)	94.67	
Капли металла											
Опыт	Буфер	$\log f_{\text{H}_2}$	$\Delta(IW)$	Si	Fe	Al	W	Pt	Сумма		
58S	FeFeO	3.69	-1.39	0.04(1)	81.3(16)	0.01(1)	4.75(88)	0.03(5)	86.13		
51S	WWO ₂	2.95	-1.45	н/а (капли металла очень мелкие)							
52S	CoCoO	2.45	-1.27	0.04(2)	76.5(13)	0.02(1)	5.9(14)	0.02(4)	82.48		
50S	NiNiO	1.75	-1.29	н/а (капли металла очень мелкие)							

Примечание. н/а – не анализировались; в скобках указаны стандартные отклонения от среднего (2 последние значащие цифры).

Летучесть водорода в опытах рассчитывалась, используя значения константы термического разложения воды и летучести воды (Mysen, 2008) при 1400°C и 1.5 ГПа, а также летучести кислорода кислородных буферов при параметрах экспериментов (1400°C, 1.5 ГПа). Значения f_{O_2} буферов при 1 бар были рассчитаны из соотношений ($f_{\text{O}_2} - t$), определенных (O'Neill and Pownceby, 1993) электрохимическим методом. Поправка f_{O_2} на давление рассчитывалась по (Eugster and Wones, 1962).

Летучесть кислорода (f_{O_2}) в опытах определяется реакциями окисления Si₃N₄ и восстановления FeO в исходной смеси, взаимодействием смеси с графитом, а также водородом, генерируемым в нижней камере двойной капсулы. Летучесть кислорода в экспериментах представлена относительно буферного равновесия Fe-FeO (IW) и рассчитывалась из соотношения (Drake et al., 1989):

$$\Delta \log f_{\text{O}_2}(IW) = 2 \log(a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}) = 2 \log(X_{\text{FeO}}/X_{\text{Fe}}) + 2 \log(\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{Fe}}),$$

где a_{FeO} и a_{Fe} – активности FeO в силикатном расплаве и Fe в жидком металлическом сплаве, X_{FeO} и X_{Fe} , γ_{FeO} и γ_{Fe} – мольные доли и коэффициенты активности FeO и Fe соответственно. Значения γ_{Fe} были приняты равными единице исходя из того, что при содержании Fe в жидком сплаве более ~80 мас. %, его поведение подчиняется закону Рауля. В опытах 50S и 51S, в которых состав металлической фазы из-за малого размера капель определить не удалось, значения X_{Fe} и γ_{Fe} также были приняты равными 1, предполагая, что состав образующейся металлической фазы близок к чистому железу. Значения γ_{FeO} приняты равными 1.3 (Kadik et al., 2013).

С повышением f_{H_2} от 1.75 лог. ед. (буфер NiNiO) до 3.69 (буфер FeFeO) содержание FeO в расплавах уменьшается от ~18 до ~14 мас. % вследствие восстановления Fe²⁺ и перехода его в металлическую фазу, а также увеличения содержания SiO₂ в расплаве, образующегося в результате

окисления Si_3N_4 (табл. 2, рис. 1). При этом летучесть кислорода в экспериментах уменьшается незначительно: от IW-1.3 (буферы CoCoO , NiNiO) до IW-1.4 (буферы FeFeO , WVO_2).

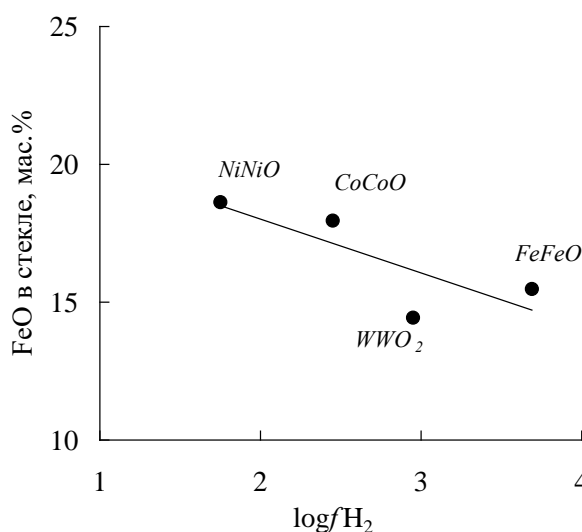


Рис. 1. Влияние $f\text{H}_2$ на восстановление FeO в расплаве.

ИК спектры закалочных стекол после опытов (рис. 2) свидетельствуют о присутствии в силикатных расплавах OH^- - групп и молекулярной H_2O (полосы на 3500 и 1635 cm^{-1}), соединений со связями N–H (полосы на 3370 , 3280 , 3180 и 1440 cm^{-1}), C=O (полоса на 1780 cm^{-1}), возможно, CO_3^{2-} (полоса на 1440 cm^{-1}), а также молекул CO_2 (полоса на 2330 cm^{-1}) и CH_4 (полоса на 2917 cm^{-1}). По предварительным оценкам суммарное содержание воды ($\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$) с увеличением $f\text{H}_2$ уменьшается от 8.2 (буфер NiNiO) до 5.5 мас.% (буфер FeFeO). Азот, очевидно, содержится преимущественно в виде комплексов и молекул со связями N–H. Более точное определение их количественных соотношений в расплаве и влияния $f\text{H}_2$ требует дополнительного анализа с разложением спектров.

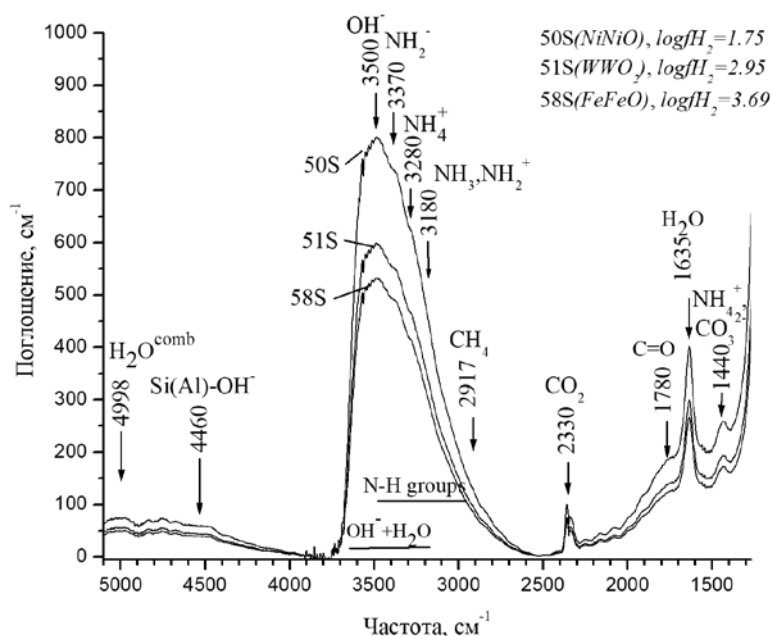


Рис. 2. ИК спектры закалочных стекол после экспериментов ($P=1.5$ ГПа, $t=1400^\circ\text{C}$): опыт 50S: буфер NiNiO, $\log f\text{H}_2=1.75$; 51S: буфер WVO₂, $\log f\text{H}_2=2.95$; 58S: буфер FeFeO, $\log f\text{H}_2=3.69$.

В целом полученные данные демонстрируют возможность формирования относительно высоких концентраций воды (в виде OH^- - групп и в молекулярной форме) в восстановленных расплавах, находящихся в равновесии с жидкими сплавами железа, в широком диапазоне изменения

f_{H_2} . При этом четко проявляется тенденция понижения содержания воды с увеличением f_{H_2} и уменьшением f_{O_2} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00713.

Литература

- Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатъев Ю.А., Крюкова Е.Б., Колташев В.В., Кононкова Н.Н. (2013) Использование платиновых капсул для исследования растворимости углерода и водорода в силикатных расплавах, равновесных с жидкими сплавами железа при высоких давлениях и температурах. // *Геохимия*. №12. С.1130-1135.
- Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. (2018). Влияние летучести водорода (кислорода) на растворимость и формы нахождения N-C-O-H летучих в ферробазальтовых расплавах при 1400°C и 1.5ГПа. В кн. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 18–19 апреля 2018 года. ред. О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. С.120-124.
- Слущкий А.Б. (1962) Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. Сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во Академии наук СССР. С. 212–215.
- Drake M.J., Newsom H.E., Capobianco C.J. (1989) V, Cr and Mn in the Earth, Moon, EPB and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. // *Geochim.Cosmochim. Acta* **53**, 2101-2111.
- Eugster H.P., Wones D.R. (1962). Stability Relations of the Ferruginous Biotite, Annite. *Journal of Petrology*, V. 3, Part 1, pp. 82-125.
- Kadik A.A., Litvin Yu.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. (2013) Solution behavior of reduced N-H-O volatiles in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. // *Phys. Earth Planet. Inter.* **214**. P. 14-24.
- Mysen B.O., Yamashita S., Chertkova N. (2008). Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature—amine groups and hydrogen fugacity.// *American Mineralogist*, Volume 93, pages 1760–1770, 2008
- O'Neill H.St.C., Pownceby M.I. (1993). Thermodynamic data from redox reaction at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes with revised values for the Fe-“FeO”, Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O oxygen buffers, and new data for the W-WO₂ buffer. // *Contrib. Mineral. and Petrology*. 114: 296-314.

УДК 552.11

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ, СКАНДИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H

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

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (aleks7975@yandex.ru; t-shchekina@mail.ru)

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON PHASE RELATIONS AND THE DISTRIBUTION OF YTTRIUM, SCANDIUM AND RARE EARTH ELEMENTS IN GRANITIC SYSTEM Si-Al-Na-K-Li-F-O-H

Rusak A.A.¹, Schekina T.I.¹, Alfereva Ya.O.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Kotelnikov A.R.², Zinovieva N.G.¹, Bychkov A.Yu.¹, Akhmedzhanova G.M.²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru)

The distribution of rare-earth elements, Y and Sc between aluminosilicate (L) and aluminofluoride (LF) melts in a granite system with limiting fluorine concentrations at a temperature of 600, 700 and 800°C, a pressure of 1 and 2 kbar, and a water content of 0 to 50 wt.% was experimentally studied. It is shown that, starting from 700°C, 1 kbar, the phase relations in the system change. In globules of fluoride melt saturated with rare elements, crystals of KNa-aluminofluorides are isolated, and when the temperature decreases to 600°C from the silicate melt, quartz begins to crystallize, which proves the approximation to the solidus of the system while maintaining both immiscible melts. It is shown for the first time that the distribution of REE, Y, Sc between coexisting aluminofluoride (salt) and aluminosilicate melts depends on the pressure.

Keywords: granite system, rare earth elements, lithium, separation coefficient, aluminosilicate, aluminofluoride, salt melts, water content, pressure effect

Целью данной работы являлось изучение фазовых отношений в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H и распределения главных породообразующих и редкоземельных элементов между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным солевым (LF) расплавами и водным флюидом (Fl) при температуре от 800 до 600°C, давлении от 1 до 2 кбар и содержании воды от 2,5 до 48,96 мас. % H₂O.

Составы твердой шихты для опытов задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с определенными соотношениями Si, Al, Na+K+Li и фторидной солевой фазы (криолита) в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава. Исходный состав силикатного расплава отвечал гранитной эвтектике системы Qtz-Ab-Ort при 690°C, 1 кбар H₂O, 1 мас. % F (Manning, 1981) и содержал 1,5 мас. % Li.

Для приготовления исходных составов использовались следующие реактивы: LiF, K₂SiF₆, NaF, AlF₃, Al₂SiO₅, Al₂O₃, SiO₂ и дистиллированная вода. Редкоземельные элементы (РЗЭ) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также иттрий (Y) и скандий (Sc) вводились в виде оксидов по 0,5 мас. % элемента. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке (ИЭМ РАН) в платиновых ампулах. Размер ампул в длину составлял до 25 мм, внешний диаметр - 3 мм, толщина стенок - 0,2 мм. Точность контроля и регулировки температуры составляла ±5°C; давления ±50 бар. Для каждой ампулы проводился контроль массы до и после проведения опыта. Опыт считался удачным, если расхождение массы было не больше 0,001г. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ. Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при токе 0,7 нА. Концентрации редкоземельных

элементов и лития определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS в лаборатории кафедры геохимии МГУ.

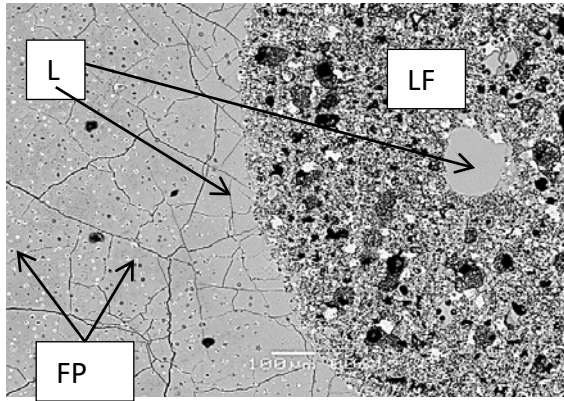


Рис. 1. Закалочный солевой глобуль (LF) в силикатной матрице (L) с мелкими закалочными фазами (FP) и включением силикатного стекла. Изображение в обратно-рассеянных электронах (в BSE).

силикатном стекле. Они свидетельствуют о высоком содержании флюида в обеих фазах и, особенно, в солевой. При снижении температуры до 700°C изменялись фазовые отношения, и система переходила в субсолидусную область. Равновесными оставались алюмосиликатный и солевой расплавы, но из алюмофторидного расплава начинал кристаллизоваться Li-K-Na криолит (Crl) (рис.2). При данной температуре и давлении 1 и 2 кбар в системе наблюдались три типа глобулей. Все фториды в глобулях первого типа распределены неравномерно, представляя участки, группы мелких кристаллов, более обогащенные либо фторидами алюминия, либо фторидами редких земель. Второй тип глобулей представлен менее крупными выделениями овальной (длина до 180, ширина до 80 мкм) или округлой формы (50-100 мкм в диаметре) с более равномерно распределенными мелкими закалочными фазами фторидов. Их валовой состав близок к составу глобулей первого типа. В некоторых образцах встречены глобули третьего типа (рис.2), главной особенностью которых является присутствие в их центральной части округлых кристаллов K-Na алюмофторидов до 100 мкм, вероятно, и содержащих литий, судя по дефициту суммы щелочей в формуле этой фазы.

Они заключены в центре солевого глобуля и, вероятно, представляют собой монокристалл, который при кристаллизации из солевого расплава оттеснял его к границам глобулей. Солевой расплав обогащался при этом фазами редких земель. Увеличение воды до 50 мас.% при T=700°C и P=2 кбар повлияло на форму глобулей и увеличение размера пор в обоих расплавах. Глобули стали овальные, линзовидные, серповидные и др. При максимальном содержании воды в системе расплав приобретает «флюидальность». Поры часто находятся около глобулей. Мелкие удлиненные выделения солевого фазы «обтекают» крупные глобули.

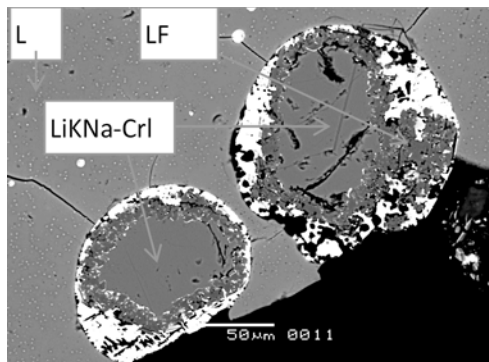


Рис.2. Глобули солевого расплава, из которого начинают кристаллизоваться Li-K-Na кристаллы криолита (LiKNa-CrI), вокруг которых находится остаточный алюмофторидный расплав (LF), концентрировавший фториды PЗЭ.

В результате проведенных экспериментов были получены твердые продукты опытов, представленные закаленным полупрозрачным стеклом (матрицей) и закаленными округлыми глобулями белого цвета, состоящими из мелких закалочных кристаллов алюмофторидов щелочей и фторидов PЗЭ, Y, Sc. Начиная с содержания ~10 мас.%, в системе появлялся свободный водный флюид.

Полученные данные по фазовым отношениям в системе, показаны на рис. 1-3 по мере уменьшения температуры от 800 до 600°C. При температуре 800°C и давлении 1 и 2 кбар система находилась в ликвидусной области. Независимо от содержаний введенной воды в систему равновесными являлись фазы: алюмосиликатный (L) и алюмофторидный солевой (LF) расплавы и водный флюид (рис.1). При 15 мас. % H₂O видны крупные поры в солевом расплаве, достигающие 20 мкм, и более мелкие в

силикатном стекле. Они свидетельствуют о высоком содержании флюида в обеих фазах и, особенно, в солевой. При снижении температуры до 700°C изменялись фазовые отношения, и система переходила в субсолидусную область. Равновесными оставались алюмосиликатный и солевой расплавы, но из алюмофторидного расплава начинал кристаллизоваться Li-K-Na криолит (Crl) (рис.2). При данной температуре и давлении 1 и 2 кбар в системе наблюдались три типа глобулей. Все фториды в глобулях первого типа распределены неравномерно, представляя участки, группы мелких кристаллов, более обогащенные либо фторидами алюминия, либо фторидами редких земель. Второй тип глобулей представлен менее крупными выделениями овальной (длина до 180, ширина до 80 мкм) или округлой формы (50-100 мкм в диаметре) с более равномерно распределенными мелкими закалочными фазами фторидов. Их валовой состав близок к составу глобулей первого типа. В некоторых образцах встречены глобули третьего типа (рис.2), главной особенностью которых является присутствие в их центральной части округлых кристаллов K-Na алюмофторидов до 100 мкм, вероятно, и содержащих литий, судя по дефициту суммы щелочей в формуле этой фазы. Они заключены в центре солевого глобуля и, вероятно, представляют собой монокристалл, который при кристаллизации из солевого расплава оттеснял его к границам глобулей. Солевой расплав обогащался при этом фазами редких земель. Увеличение воды до 50 мас.% при T=700°C и P=2 кбар повлияло на форму глобулей и увеличение размера пор в обоих расплавах. Глобули стали овальные, линзовидные, серповидные и др. При максимальном содержании воды в системе расплав приобретает «флюидальность». Поры часто находятся около глобулей. Мелкие удлиненные выделения солевого фазы «обтекают» крупные глобули.

При снижении температуры ещё на 100°C система осталась в субсолидусной области, но изменялись фазовые отношения. Равновесными фазами при 600°C и 1 кбар являлись алюмосиликатный расплав, кварц, алюмофторидный солевой расплав и Li-K-Na CrI (рис.3). Последняя фаза кристаллизовалась из солевого расплава. Размеры кристаллов CrI достигали ~ 200 мкм.

Еще одной из задач работы было изучить влияние температуры и давления на распределение редкоземельных элементов, скандия и иттрия, а также на главные породообразующие элементы. В работе (Граменицкий и др., 2005) показано, что Si, Al, K и O преимущественно распределяются в алюмосиликатный

расплав, а Al, Na, F – в алюмофторидный солевой расплав. В рамках этой работы поведение главных элементов было изучено при $T=700^{\circ}\text{C}$, $P=1$ и 2 кбар. Видна прямая зависимость коэффициентов разделения (K_r) между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами (LF/L) от содержания воды в системе: $K_r\text{K}$ и $K_r\text{Si}$ при 1 кбар слегка увеличиваются, тогда как $K_r\text{Al}$ снижаются на 0,8. $K_r\text{Na}$ и $K_r\text{F}$ монотонно снижаются. При увеличении давления до 2 кбар поведение Na, Al и F изменяется. Коэффициенты разделения Na и F при концентрации воды до 30 мас.% дают наименьшие значения (5 и 6,8), а при 50 мас.% воды – колеблются около 9. $K_r\text{Al}$ начинает монотонно увеличиваться до значения 1,6. $K_r\text{K}$ и $K_r\text{Si}$ уменьшились на 0,1. Вероятно, это связано с началом кристаллизации K-Na криолита из алюмофторидного расплава. А также, возможно, что при увеличении давления и содержания воды изменяется структура силикатного расплава, способствуя переходу части Al из тетраэдрической в октаэдрическую координацию.

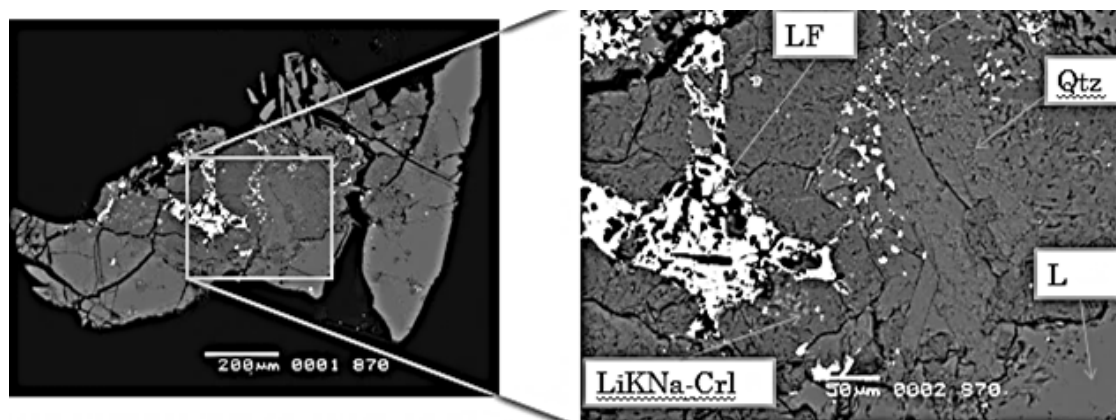


Рис. 3. Участок образца. Минеральные равновесные фазы, полученные при 600°C и 1 кбар.

Кристаллизация Li-K-Na криолита из солевого расплава (LF) и кварца (Qtz) из силикатного расплава (L) – изображение в BSE.

Поведение РЗЭ зависит от температуры, давления и содержания водного флюида в расплаве. По данным экспериментов, проведенных при 800°C наблюдается уменьшение $K_r\text{PЗЭ}$ (LF/L) от легким к тяжелым, как при 1 так и при 2 кбар (рис. 4а,б). Sc всегда распределяется в пользу алюмофторидного расплава, однако его невысокие значения K_r по сравнению с редкими землями, свидетельствуют об относительно более высоком сродстве Sc к алюмосиликатному расплаву, по сравнению с большинством РЗЭ. А коэффициенты разделения у иттрия больше единицы, что говорит о его большем сродстве к солевому расплаву. Также, замечена тенденция, что при увеличении концентрации воды в системе увеличиваются $K_r\text{PЗЭ}$ (LF/L). При уменьшении температуры до 700°C коэффициенты разделения увеличиваются (рис.4 в,г). Имеются различия K_r в зависимости от введенной в систему воды, но они не являются закономерными. Сохраняется обнаруженная при 800°C тенденция уменьшения коэффициентов разделения РЗЭ при повышении давления от 1 до 2 кбар. Экспериментально получено, что все редкоземельные элементы, иттрий, скандий и литий распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава, независимо от заданных условий эксперимента. Коэффициенты разделения (K_r) между солевым и алюмосиликатным расплавами при 2 кбар существенно уменьшаются по сравнению с таковыми для 1 кбар. По данным ICP MS водный флюид является наиболее обедненной фазой по Li, РЗЭ, Sc и Y.

В результате новых полученных данных при более низких температурах показано, что, солевая фаза, обогащенная редкоземельными элементами, остается в равновесии с силикатным расплавом и флюидом вплоть до температуры 600°C при давлении 1 кбар. Из силикатного расплава начинает кристаллизоваться кварц, а из солевого – фаза LiNaK- криолита. Редкоземельные элементы при закалке солевого расплава образуют фториды состава LnF_3 или комплексные фториды с щелочными элементами.

В результате полученных данных в работе были сделаны следующие выводы:

- 1) Показано, что при понижении температуры от 800 до 600°C изменяется фазовый состав системы: при 700°C , $P = 1$ и 2 кбар происходит частичная кристаллизация солевого расплава с образованием крупных кристаллов алюмофторидов, практически не содержащих редких земель. Остаточный солевой расплав, еще более обогащенный редкоземельными элементами и литием, сохраняется в системе вплоть до 600°C . При содержании воды больше 10 мас. % в

системе находился свободный водный флюид.

- 2) При $T = 600^{\circ}\text{C}$ и $P = 1$ кбар из алюмосиликатного расплава (L) кристаллизуется кварц, и фазовый состав системы становится следующим: $L+LF+CrI+Qtz$.
- 3) Независимо от заданных условий эксперимента все редкоземельные элементы и литий с большими коэффициентами разделения (в несколько раз) распределяются в солевой алюмофторидный расплав.
- 4) Коэффициенты разделения РЗЭ между солевым и алюмосиликатным расплавами зависят от температуры, давления и содержания летучих (воды) в системе.
- 5) Экспериментальные данные подтверждают предположения (Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011, Щекина и др., 2013) об образовании криолитсодержащих гранитов на поздних стадиях формирования крупных гранитных массивов в результате отделения от магмы солевых щелочноалюмофторидных расплавов, богатых редкими элементами, и способных кристаллизоваться значительно позже алюмосиликатного расплава при меньших температурах.

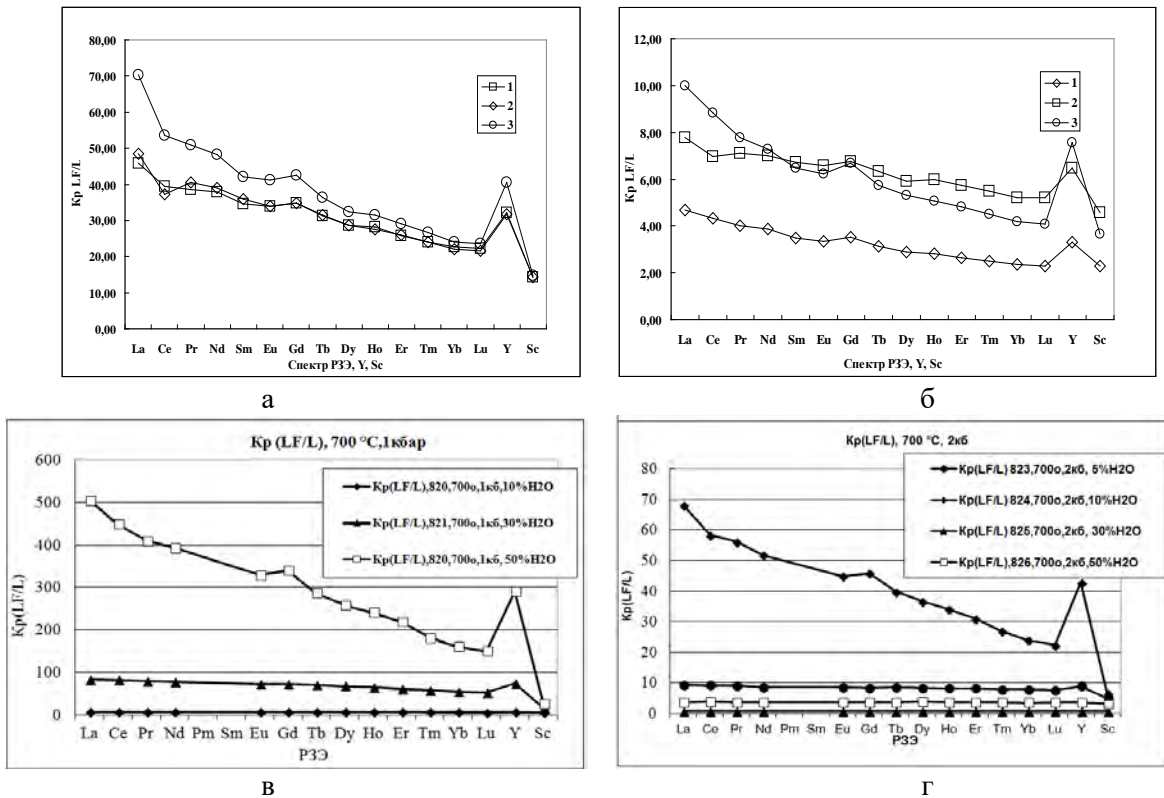


Рис. 4. Коэффициенты разделения РЗЭ, Y и Sc $K_p(LF/L)$ между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами:

а - 800°C , 1 кбар, 1 - 2% H_2O , 2 - 5,4% H_2O , 3 - 10,3% H_2O ; **б** - 800°C , 2 кбар, 1 - 2,5% H_2O , 2 - 5,2% H_2O ; 3 - 12,5% H_2O , **в** - 700°C , 1 кбар, 1 - 10% H_2O , 2 - 30% H_2O , 3 - 50% H_2O ; **г** - 700°C , 2 кбар, 1 - 5% H_2O , 2 - 10% H_2O , 3 - 30% H_2O , 4 - 50% H_2O .

Работа выполнена в рамках проекта: грант РФФИ, номер 16-05-00859.

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. (2011) Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей, богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе. //Геохимия (7), 713-728 с.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 186 с.
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. (2013). Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. //Петрология, 21 (5), 499–516 с.
- Manning D. (1981) The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral. Petr. V. 76, pp. 206-215.

УДК 550.89:553.062

МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Сук Н.И.

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

INTERPHASE DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN SILICATE-PHOSPHATE SYSTEMS

Suk N.I.

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

Abstract. The results of an experimental study of liquid immiscibility occurring in alkaline silicate-phosphate systems at $T = 1250^\circ\text{C}$ and $P=2$ kbar under water pressure are presented. The experiments were carried out in high gas pressure vessel. The distribution of petrogenic and ore elements between silicate and phosphate melts was studied. It is shown that the phosphate melt concentrates Ca, Mg and Na, the nature of the separation of Al and K between silicate and phosphate melts depends on the initial composition of the system, decreasing with increasing ratios $(\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Na} + \text{K})$ and $(\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Si} + \text{Al})$ of silicate melt. High efficiency of phosphate extraction was revealed in relation to REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn. The partition coefficients of zirconium vary from 2.15 to 0.76, decreasing with an increase in the ratio $\text{Ca} / (\text{Na} + \text{K})$ and $\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al})$ and an increase in aluminosity $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$ of silicate melt.

Keywords: liquid immiscibility, silicate melt, phosphate melt, experiment, elements distribution

Экспериментально исследована жидкостная несмесимость, возникающая в щелочных силикатно-фосфатных системах, и распределение петрогенных и рудных элементов между силикатным и фосфатным расплавами.

Опыты проводились на установке высокого газового давления при $T=1250^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар в сухих условиях и в присутствии воды (12 мас.% от навески). Составы модельных систем задавались смесями природных минералов (нефелина, альбита, диопсида, калиевого полевого шпата, апатита) и NaPO_3 . Рудные компоненты добавлялись в виде оксидов редкоземельных элементов, Ti, Zr, Nb, Ta, а также Na_2SnO_4 и Na_2WO_4 . Полученные образцы анализировались на рентгеновском микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия).

В изученных системах установлены широкие области расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы – силикатный и щелочно-фосфатный расплавы, которые образуют либо капли одного расплава в другом, либо выделяются в виде слоя с четкой фазовой границей между расплавами (рис. 1). Эксперименты, проведенные в сухих и водосодержащих системах, демонстрируют инверсию плотностей: растворение флюида в фосфатном расплаве приводит к уменьшению его удельного веса по сравнению с силикатным расплавом, в результате чего наблюдается «всплывание» солевого расплава, который в этом случае располагается в верхней части образца (рис. 1).

Составы сосуществующих жидкостей хорошо иллюстрируются диаграммой в координатах $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$. На рис. 2 приводятся области жидкостной несмесимости расплавов для различных изученных систем (Сук, 1993). Приведенные данные отражают сужение области жидкостного расслаивания при добавлении к щелочному расплаву CaO и MgO в составе диопсида, что свидетельствует о возрастании взаимной растворимости фосфатного и алюмосиликатного расплавов (рис. 2а, в) и согласуется с данными (Делицына и др., 1989). Такая же тенденция наблюдается и при добавлении в систему первых процентов TiO_2 (рис. 2б). Наблюдается закономерное изменение составов сосуществующих расплавов: чем больше солевого компонента содержит система, тем более кислый состав имеет отщепляемая силикатная фаза.

В результате происходит разделение элементов между фазами, при этом Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве.

В системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ фосфатный расплав обогащается глиноземом (Сук, 1991). Коэффициент разделения ($K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}} / C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} > 1$), в зависимости от состава системы варьирует от 1.1 до 13.6.

Добавление в систему Ca, Mg и Ti способствует перераспределению Al в силикатную жидкость ($K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}} / C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} < 1$). Коэффициент разделения в зависимости от состава системы варьирует от 0.98 до 0.1. Таким образом, выявляется зависимость коэффициента разделения Al_2O_3

между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na+K)$ и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ силикатного расплава (рис. 3), а также с ростом апгаитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$K_{Al} = \exp(1.28687(\pm 0.044) - 20.01268(\pm 1.578) * X),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Na+K)$, а погрешность оценки K_{Al} этим уравнением составляет $E_x = 0.053$;

$$K_{Al} = \exp(1.57304(\pm 0.041) - 119.42(\pm 11.374) * X), \text{ где } X = (Ca+Mg)/(Si+Al), E_x = 0.078.$$

Эти уравнения хорошо работают при значимых содержаниях CaO и MgO, до $K_{Al} \approx 5$.

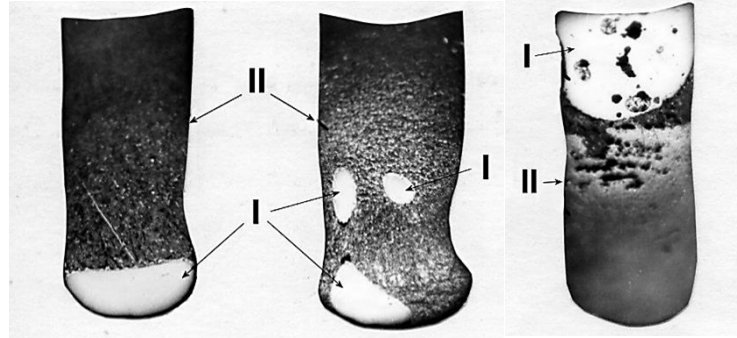


Рис. 1. Жидкостная несмесимость в силикатно-фосфатной системе ($T=1250^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар) с образованием слоев: а – под давлением воды; б – в сухой системе. I – силикатный расплав, II – фосфатный расплав. Толщина образца 2.8 мм.

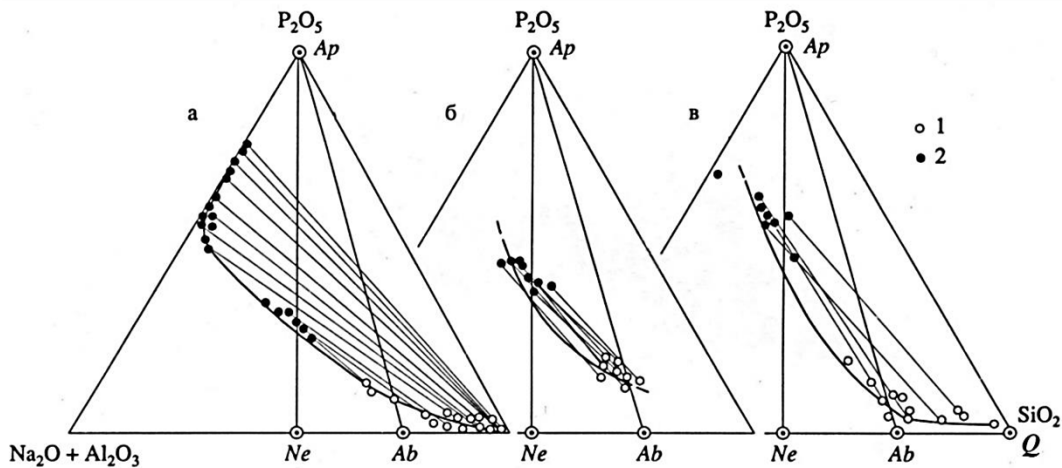


Рис. 2. Область жидкостной несмесимости в системах:

(а) – альбит – апатит – $\text{NaPO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; (б) – альбит – апатит – $\text{TiO}_2 - \text{NaPO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;
(в) – альбит – диопсид – $\text{NaPO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ по экспериментальным данным при $T=1250^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар (мас. %).
1, 2 – составы сосуществующих расплавов.

Концентрация Al_2O_3 в силикатной жидкости сопровождается увеличением относительного содержания в ней Na_2O и некоторым снижением количества SiO_2 . Такой характер разделения, по-видимому, связан со структурной позицией Al в сосуществующих расплавах: в силикатном расплаве Al, замещая Si в кремнекислородном тетраэдре, находится в четверной координации, а в фосфатном расплаве он также присутствует и в шестерной (Делицына, Делицын, 1991).

В калийсодержащих системах наблюдается закономерное разделение K и Na между сосуществующими расслоенными фазами (Сук, 1991). При расщеплении исходного расплава на силикатную и фосфатную составляющие (в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, когда $K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}}/C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} > 1$) происходит концентрация K и Na в фосфатном расплаве ($K = C_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{ф}}/C_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{с}}$ и $K = C_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{ф}}/C_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{с}} > 1$). В системах, содержащих Ca, Mg и Ti, где $K = C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{ф}}/C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{с}} < 1$, калий преимущественно переходит в алюмосиликатную жидкость (с коэффициентом разделения $K = C_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{ф}}/C_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{с}} < 1$), а Na – в фосфатную, где $K = C_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{ф}}/C_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{с}} > 1$. Таким образом, натрий во всех случаях преимущественно концентрируется в фосфатном расплаве, а характер разделения калия зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся

несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na+K)$ и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ силикатного расплава (рис. 4), а также с ростом агпаитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$K_K = 35.75413(\pm 5,047) \cdot \exp[X/(-0,01296)(\pm 0.001)] + 0,4748(\pm 0.170),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Na+K)$, $E_x = 0.411$;

$$K_K = 8.31295(\pm 0.561) \cdot \exp[X/(-0.0043)(\pm 0.0007)] + 0.68958(\pm 0.248),$$

где $X = (Ca+Mg)/(Si+Al)$, $E_x = 0.176$. Эти уравнения применимы при значимых содержаниях CaO и MgO, до $K_K \approx 5$.

Изучение распределения вольфрама и олова между расслоенными фазами проводилось при $T = 1100$ и 1250°C и $P = 2$ кбар в присутствии воды (12 мас.% от массы навески). Результаты показывают, что фосфатный расплав отличается более высокими содержаниями W (рис. 5), чем силикатный (Сук, 1997). Коэффициент разделения W в зависимости от исходного состава системы варьирует от 7.7 до 28.8.

В распределении Sn между фазами наблюдаемая контрастность не такая резкая, как в случае W: коэффициент разделения $K = C_{SnO_2}^{\text{фосф.}}/C_{SnO_2}^{\text{сил.}}$ составляет 1.36-4.63.

Исследование поведения титана в расслаивающихся силикатно-фосфатных системах при $T = 1250^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар в «сухих» и водосодержащих системах показывает преимущественное извлечение титана в фосфатный расплав (рис. 6). По экспериментальным данным $K = C_{TiO_2}^{\text{ф.}}/C_{TiO_2}^{\text{с.}}$ составляет 2-3.4, что подтверждает тесную парагенетическую связь фосфора с титаном.

Данные по распределению редкоземельных элементов между несмешивающимися силикатной и фосфатной фазами при $T = 1250^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар показывают, что редкие земли (La, Ce) концентрируются в фосфатном расплаве (рис. 7а) (Сук, 1997). При этом их коэффициенты разделения ($K = C_{\text{REE}}^{\text{фосф.}}/C_{\text{REE}}^{\text{сил.}}$) много больше единицы.

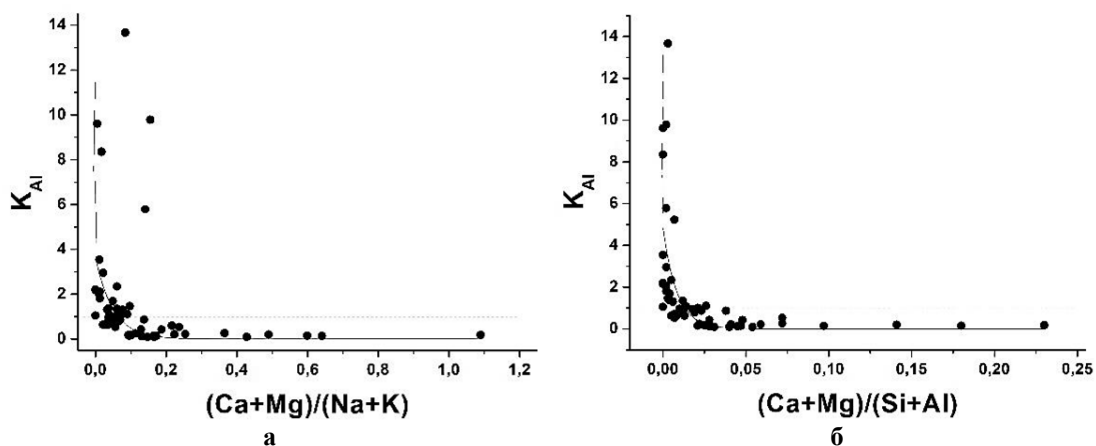


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения алюминия (K_{Al}) от $(Ca+Mg)/(Na+K)$ (а) и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ (б) силикатного расплава.

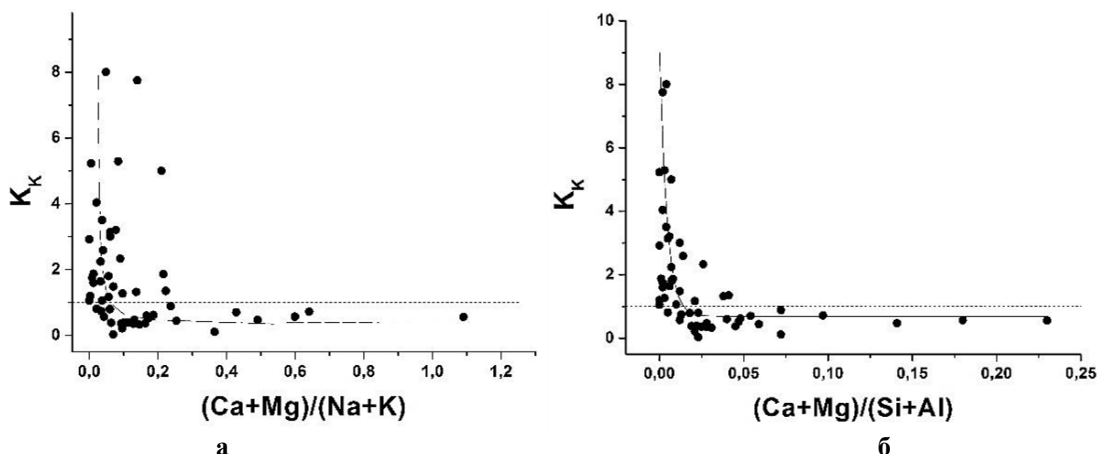


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения калия (K_K) от $(Ca+Mg)/(Na+K)$ (а) и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ (б) силикатного расплава.

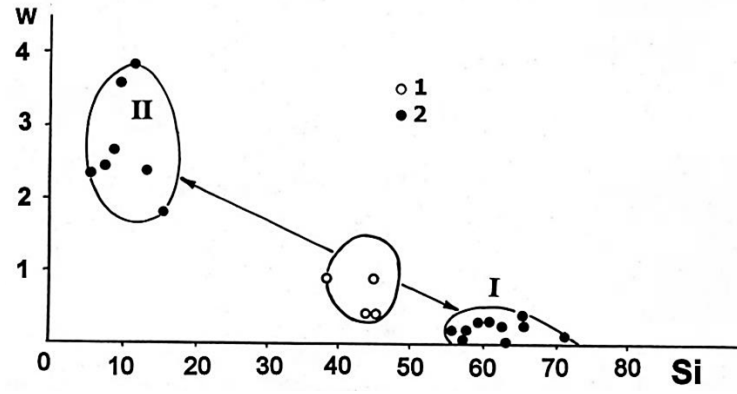


Рис. 5. Распределение вольфрама и кремния между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (ат.%).

1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз.

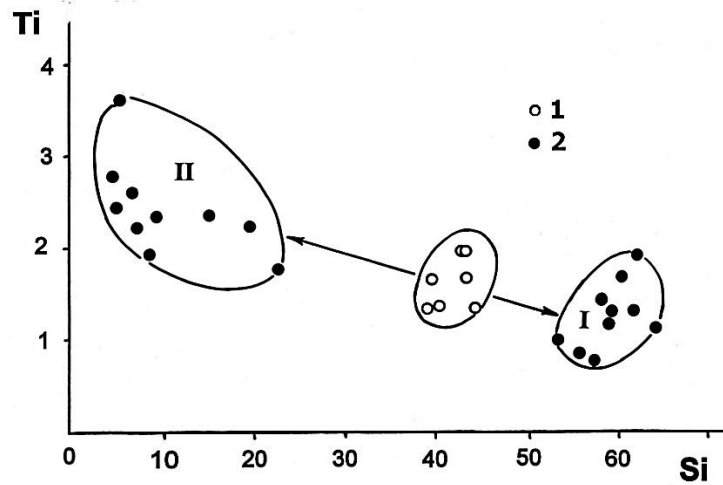


Рис. 6. Распределение титана и кремния между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (ат.%).

1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз.

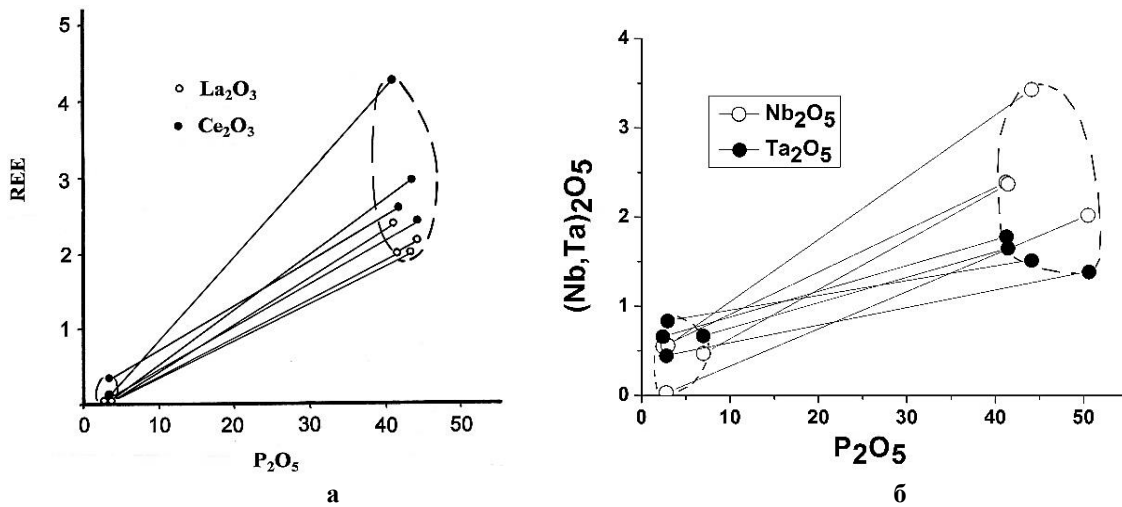


Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов и фосфора (а) и ниобия, тантала и фосфора (б) между расслоенными фазами в силикатно-фосфатных системах (мас %).

Распределение ниобия и тантала изучалось в «сухой» системе $Ab - Di - NaPO_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$ при $T=1250^\circ C$, $P=2$ кбар. Результаты экспериментов показывают, что ниобий и тантал

преимущественно концентрируются в фосфатной фазе (рис. 7б), коэффициенты их разделения ($K=C^{\text{фосф.}}/C^{\text{сил.}}$) всегда больше единицы (Сук, 1998а): для Nb – от 4 и выше, для Ta – 1.8-3.1.

Распределение циркония изучалось в «сухой» системе $Ab - Di - NaPO_3 - ZrO_2$ при $T=1250^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар при различных соотношениях минералов в исходной шихте. Выявляется зависимость коэффициента разделения Zr между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ($K_{Zr} = C_{Zr}^{\text{фосф.}}/C_{Zr}^{\text{сил.}}$) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $Ca/(Na + K)$ и $Ca/(Si + Al)$ и ростом апатитности $((Na + K)/Al)$ силикатного расплава. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями (Сук, 2017):

$$K_{Zr} = 2.84376(\pm 0.236) - 37.06152(\pm 6.618) * X, \text{ где } X = Ca/(Na+K),$$

а погрешность оценки K_{Zr} этим уравнением составляет $E_x=0.154$;

$$K_{Zr} = 2.7646(\pm 0.136) - 138.78862(\pm 15.063) * X, \text{ где } X = Ca/(Si+Al), \text{ а } E_x=0.094.$$

Выводы

1. Показано, что фосфатный расплав концентрирует Ca, Mg и Na, характер разделения Al и K между силикатным и фосфатным расплавами зависит от исходного состава системы, уменьшаясь с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na + K)$ и $(Ca+Mg)/(Si + Al)$ силикатного расплава.

2. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения циркония варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений $Ca/(Na + K)$ и $Ca/(Si + Al)$ и ростом апатитности $((Na + K)/Al)$ силикатного расплава.

Литература

- Делицына Л.В., Делицын Л.М., Павлов Е.Г. и др. Несмесимость жидких фаз в системе $Ca_5(PO_4)_3F - SiO_2 - NaF - CaO - MgO$ и ее значение в генезисе апатитовых руд. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 162-166.
- Делицына Л.В., Делицын Л.М. Несмесимость жидких фаз в системе $Ca_5(PO_4)_3F - SiO_2 - NaF - Al_2O_3$ и ее значение в генезисе апатитовых месторождений. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 963-967.
- Сук Н.И. Экспериментальные исследования жидкостной несмесимости фосфорсодержащих фельдшпатоидных расплавов. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. N 6, С. 1461-1464.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в фосфорсодержащих расплавах в связи с генезисом апатитовых месторождений (экспериментальные исследования). // Петрология. 1993. Т. 1. N 3. С. 282-291.
- Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. // Петрология, 1997. Т. 5. N 1. С. 23-31.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

УДК 552.11; 550

РОЛЬ ЛИТИЯ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВОВ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СОДЕРЖАНИЯМИ ФТОРА И РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ ОТ 1 ДО 5 КБАР**Щекина Т.И.¹, Русак А.А.¹, Алферьева Я.О.¹, Граменицкий Е.Н.¹, Котельников А.Р.², Зиновьева Н.Г.¹, Бычков А.Ю.¹, Ахмеджанова Г.М.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)**THE ROLE OF LITHIUM IN THE DIFFERENTIATION OF GRANITE MELTS WITH FLUORINE CONTENT AND THE DISTRIBUTING OF RARE-EARTH ELEMENTS AT PTESSURE FROM 1 TO 5 KBAR****Shchekina T.I.¹, Rusak A.A.¹, Alferyva Ya.O.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Kotelnikov A.R.², Zinovieva N.G.¹, Bychkov A.Yu.¹, Akhmedzhanova G.M.²**¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow*, ²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka* (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)

Abstract. Lithium introduction into the model granite system SI-AL-NA-K-F-O-H in an amount of about 1 wt.% at 800° C and 1 kbar results in a wide area of immiscibility between aluminosilicate (L) and LiKNa-alumino fluoride (LF) melts in the system. It is shown that the salt melt (LF), enriched in lithium as compared with silicate, is stable at 800 ° C in the pressure range from 1 to 5 kbar. Rare-earth elements, yttrium, scandium and lithium, accumulate with large partition coefficients $K_d > 1$ in a salt melt with these parameters. It is shown that the distribution of REE, Y and Sc is directly related to the behavior of lithium: the higher the $K_d \text{ Li (LF / L)}$, the higher the $K_d \text{ REE, Y, Sc (LF / L)}$. The largest partition coefficients REE, Y and Sc are characteristic of experiments at 1 kbar. New results have been obtained indicating a decrease in the partition coefficients of REE, Y, Sc and Li between salt and silicate melts with an increase in pressure in the system.

Keywords: differentiation, lithium, aluminosilicate and aluminofluoride melts, distribution, rare-earth elements, pressure effect

Главным механизмом дифференциации в магматическом процессе, рассматриваемом в петрологии и геохимии элементов, является механизм кристаллизационной дифференциации с фракционированием кристаллических фаз. Этот механизм не объясняет ряд процессов, происходящих в гранитных расплавах на наиболее поздних стадиях их дифференциации. Имеются в виду расплавы, из которых формируются онгониты, эльваны, Li-F и криолитсодержащие граниты и их пегматиты. Они обогащены фтором и нередко литием – несовместимыми элементами, несомненно влияющими на образование этих пород. Наши эксперименты направлены на объяснение генезиса подобных пород и связанных с ними рудоконцентраций редких элементов. На первом этапе проведения экспериментальных работ в модельной гранитной системе, Si-Al-Na-K-Li-F-O-H (Граменицкий и др., 2005), мы ставили своей задачей получение силикатного расплава, насыщенного водой и фтором как аналога пегматитовой магмы в предположении, что он будет отделяться от гранитной магмы по механизму жидкостной несмесимости. Такой силикатный расплав нами не был получен. При возрастании в системе содержания фтора более 3 мас.% мы стабильно получали на ликвидусе системы щелочноалюмофторидные фазы, отвечающие по составу K-Na криолиту (CrI или CrU). Лишь в узкой высокоглиноземистой области составов системы был найден солевой фторидный расплав, равновесный с силикатным, близкий по составу к хиолиту. Введение в систему Li (в количестве более 1 мас.%) привело к существенному расширению поля солевого расплава в системе за счет уменьшения поля криолита (Алферьева и др., 2011). Аллюмофторидный расплав, имеет переменный состав в зависимости от части системы. Отношение Al/Na в нем колеблется пределах от 20/80 до 40/60. Нами была околонтурена обширная область несмесимости в системе Si-Al-Na-Li-F-O-H. Экспериментальные исследования системы показали, что для объяснения происхождения пегматитов и лейкократовых, богатых фтором и литием пород, неизбежно привлечение физико-химических систем с участием не только флюидных (летучих), но и солевых компонентов. При этом механизм жидкостной несмесимости в природных системах способен играть существенную роль при дифференциации гранитных расплавов. В 2000-х годах к экспериментальным работам в этой области возрос интерес в связи с обнаружением солевых расплавов в расплавных включениях в минералах гранитоидов

(Badanina et al., 2006; Андреева и др., 2007; Соловова и др., 2010). В работе (Перетяжко и др., 2010) во включениях описаны расплавы криолитового и флюоритового состава. Включения силикатно-солевых расплавов были получены также в искусственных включениях в минералах (Котельникова, Котельников, 2008). Во многом благодаря исследованию расплавных включений к магматическим ныне относят крупные редкометальные месторождения Зашихинское и Катугинское, которые приурочены к криолитсодержащим гранитам. Ранее их полностью или частично причисляли к метаморфогенно-метасоматическим. Мы полагаем, что все проявления криолитсодержащих гранитов, в том числе и эксклюзивное месторождение Ивигтут и более мелкие образования, следует относить к магматическим с участием фторидных расплавов в ходе их дифференциации (Щекина Т.И. и др., 2013). Солевым и, в частности, высокофтористым водным флюидам и фторидным расплавам придают особое значение при объяснении характера распределения редкоземельных элементов при дифференциации гранитных магм и последующем метасоматозе и рудообразовании в гранитах (Irber, 1999, Гусев А.И., Гусев А.А., 2011).

В настоящей работе особое внимание уделено *поведению лития* в силикатно-солевой высокофтористой системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H. Наряду с фтором, литий проявляет себя как важнейший элемент, влияющий на фазовые отношения в системе и обеспечивающий проявление ликвационного отделения солевого расплава от алюмосиликатного. Известно его влияние на распределение редкоземельных элементов между расплавами (Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler, 2005). Перед данной работой ставилась задача исследовать *влияние давления* на характер распределения Li между силикатной и солевой фазой и на *распределение между ними редкоземельных элементов*.

Условия и методика проведения опытов. Исходными материалами для опытов были фторидно-силикатная смесь, состоящая из химических реактивов SiO₂, NaF, LiF, AlF₃, Al₂O₃, K₂SiF₆, и дистиллированная вода. Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc вводились в систему в виде оксидов количестве 0,5 мас.% элемента. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом. Длительность опытов составляла 5-7 суток. В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм. *Условия проведения экспериментов: температура 800°C и давление 1, 2, 3 и 5 кбар.* Опыты проведены с определенным опорным составом модельного гранита, близким по составу гранитной эвтектике при 1 кбар и 4 мас.% F (Manning D., 1981), в условиях насыщения H₂O. Опыты отличались также содержанием введенной воды от 2 до 50%. Изучение фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных элементов и фтора в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным Oxford X-Max^N и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 kV, ток 0,7 nA. Точность оценки главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2 – 5 отн.%. Приборная погрешность при измерении фтора составила ±1% от концентрации элемента. В ряде образцов главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония). Анализ редкоземельных элементов, Y, Sc и Li проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Измерения проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2. Погрешность измерения составляла 1-3 отн.%.

Результаты. Изучение фазовых отношений показало, что при температуре 800°C, давлении 1-5 кбар и различном содержании воды от 2 до 50 мас.% осуществляется равновесие двух расплавов - алюмосиликатного (L) и алюмофторидного (солевого LF). При содержании воды более 10 мас.% в равновесии с двумя расплавами находится флюидная фаза, т.е. система переходит к 3-х фазному равновесию. Макроскопически видно, что увеличение содержания воды способствует существенному увеличению пористости и увеличению размеров самих пор, особенно, в силикатных расплавах. Повышение давления до 5 кбар приводит к более однородному распределению закалочных фторидов REE в глобулях солевой фазы. Содержания Li в силикатной фазе составляют от ~ 1 до 1,5 мас.%, а солевой - от 1 до 11 мас.%. Коэффициенты разделения во всех опытах превышают 1, т.е. Li всегда распределяется преимущественно в солевую фазу (рис. 1а). В опытах, проведенных при 1кбар, наблюдаются наиболее высокие (8,5-11,2 мас.%) концентрации Li в

солевой фазе по сравнению с опытами при более высоких давлениях при содержаниях воды в системе от 2,06 до 9,34 мас.%. Концентрации Li в алюмосиликатном стекле в опытах при 1 кбар не выше 1 мас.%, в то время как в образцах, полученных при более высоких давлениях, она достигает 1,5-2 мас.% (рис. Li L-LF). Соответственно, коэффициенты разделения лития $Kd_{Li}^{(LF/L)} = C_{Li}^{(LF)} / C_{Li}^{(L)}$, где $C_{Li}^{(LF)}$ концентрация Li в солевом расплаве, а $C_{Li}^{(L)}$ - концентрация Li в силикатном расплаве, значительно выше для образцов, полученных при давлении 1 кбар (от 9,23 до 13,24), чем при более высоких давлениях. Точки, отвечающие давлениям 2, 3 и 5 кбар (рис. 1а), перекрываются и занимают поле в промежутке между $Kd=1$ до $Kd=4$. Таким образом, было обнаружено, что коэффициенты разделения Li уменьшаются с увеличением давления (рис. 1б).

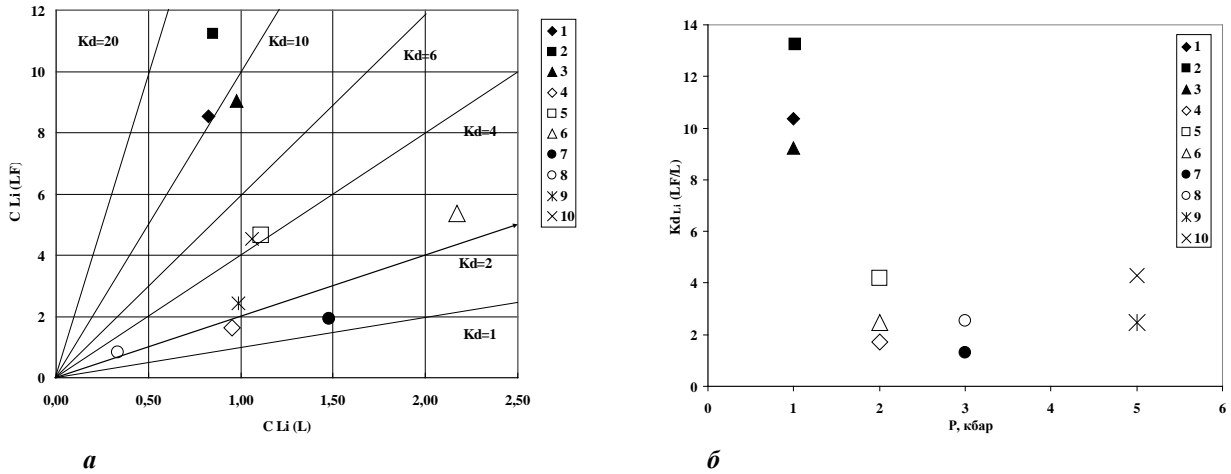


Рис. 1. а. Распределение Li (мас.%) между алюмосиликатным (L) и соевым (LF) расплавами при 800⁰ С, 1-5 кбар. Условные обозначения: номера опытов при давлении 1 кбар – 1 - 776, 2 – 778, 3 – 777 с 2,06, 5,12 и 9,3мас.% H₂O, соответственно; при давлении 2 кб – 4 – 785, 5 – 786, 6 – 787 с 2,4, 4,9, 11,1мас.% H₂O соответственно; при давлении 3 кб – 7 - 817, 8 – 718 с 30 и 50мас.% H₂O соответственно; при давлении 5 кб – 9- 811, 10 - 812 с 5 и 10.% H₂O, соответственно. Линии соответствуют коэффициентам разделения (LF/L), равным от 1 до 16. **б.** Зависимость коэффициентов разделения лития $Kd_{Li}^{(LF/L)}$ между соевым и силикатным расплавами от давления от 1 до 5 кбар при T=800⁰ С. Обозначения те же, что на рис. а.

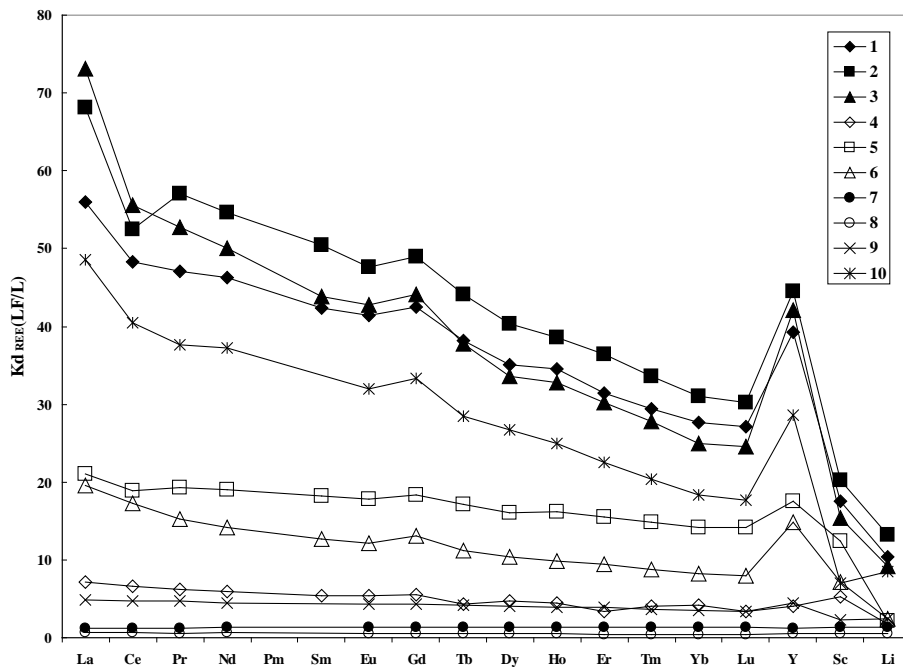


Рис. 2. Зависимость коэффициентов разделения $Kd_{REE,Y,Sc}^{(LF/L)}$ и $Kd_{Li}^{(LF/L)}$ между соевым и силикатным расплавами от давления при 800⁰ С. Обозначения как на рис.1, а и б.

Изучение коэффициентов распределения редкоземельных элементов, иттрия и скандия между соевым и силикатным расплавами показало, что они имеют прямую связь с характером распределения лития. На рис.2 видно, что *чем выше $Kd_{Li}^{(L/F/L)}$, тем выше $Kd_{REE, Y, Sc}^{(L/F/L)}$.*

Наибольшие коэффициенты разделения REE, Y и Sc характерны для опытов при 1 кбар. Их спектры расположены в верхней части графика (рис.2). Ниже находятся спектры для опыта при 5 кбар и 10% H₂O, затем спектры образцов, полученных при 2 кбар с разными содержаниями воды и спектр при 5 кбар и 5% H₂O и ниже всех – спектры при 3 кбар. Для объяснения этих данных требуются дополнительные исследования. Однако тенденции распределения элементов во всех опытах подобны. Форма спектров REE, Y и Sc имеет большое сходство. Коэффициенты разделения относительно плавно снижаются от легких к тяжелым REE, образуя небольшой максимум в районе Gd. Иттрий проявляет себя подобно легким REE, а Sc – подобно тяжелым. Есть зависимость от содержания воды в системе, но она не закономерная. Следует отметить то, что на фоне слабых изменений состава силикатного и солевого расплавов в зависимости от давления, редкоземельные элементы и литий, реагируют на изменение давления и содержания воды. Наши данные подтверждают, что вхождение Li в гранитную систему действует в том же направлении, как фтор и вода, обеспечивая, по-видимому, уменьшение вязкости расплава и понижение температуры его кристаллизации. *Получены новые результаты, свидетельствующие об уменьшении коэффициентов разделения REE, Y, Sc и Li между соевым и силикатным расплавами при повышении давления в системе.* Предполагается, что присутствие в системе трех составляющих – H₂O, F и Li вызывает изменение структуры силикатного расплава, способствуя переходу части Al из тетраэдрической в октаэдрическую координацию, а это, по-видимому, отражается и на распределении редких элементов. Трехвалентные редкоземельные элементы, Y и Sc охотно входят в состав солевого алюмофторидного расплава, образуя в нем комплексные соединения с F и, вероятно, с Li. Несомненный факт влияния Li на фазовые отношения, а именно, появление широкой области несмесимости между силикатным и соевым расплавами в гранитной системе, определяет и его большое влияние на поведение редких элементов.

Выводы

1. Показано, что равновесие алюмосиликатного и алюмофторидного (солевого) расплавы в модельной гранитной системе, обнаруженное при температуре 800°C и 1 кбар, 4-10 мас.% H₂O, сохраняется вплоть до давления 5 кбар при содержании воды в системе от 2 до 50 мас.%.

2. Коэффициенты разделения редкоземельных элементов, иттрия и скандия между соевым и силикатным расплавами возрастают с увеличением коэффициентов разделения лития.

3. Повышение давления в системе от 1 до 5 кбар приводит к уменьшению коэффициентов разделения REE, Y, Sc и Li между соевым и силикатным расплавами.

Работа выполнена в рамках проекта: грант РФФИ, номер 16-05-00859.

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. (2011) Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей, богатой фтором, гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе. // *Геохимия* (7), 713-728.
- Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмлюк В.В., Листратова Е.Н., Кононова Н.Н. (2007) Несмесимость силикатных и соевых (Li, Na, F) расплавы в комендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений. // *ДАН*, 414 (4), 528-534.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 186 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. (2008) NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800° и P=2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце. // *Геохимия* (1), 54-68.
- Перетяжко И.С., Савина Е. А. (2010) Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах. // *Петрология*, **18** (5), 536–566.
- Соловова И.П., Гирнис Ф.А., Коваленко В.И. (2010) Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав-F-Cl. // *ДАН РАН* 433 (3), 390-393.

- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. (2013). Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. //Петрология **21** (5), 499–516.
- Badanina E.V., Trumbull R.B., Dulski P., Wiedenbeck M., Veksler I.V., Syritso L.F. (2006) The behavior of rare earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia. //Can. Mineral. **44**, 667–692.
- Irber W. (1999). 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, **63** (3/4), 489–508.
- 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. **V. 76**, 1981, pp. 206-215.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetcky 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, **69** (11), 2847–2860

УДК: 552.112

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДНОГО ФЛЮИДА В ВЫСОКОФТОРИСТОМ ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.

Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва (YanaAlf@ya.ru)

SOLUBILITY OF WATER FLUID IN A HIGH FLUOR GRANITE MELT

Alferyeva Ya.O., Gramenitsky E.N., Shchekina T.I.

Geological Faculty of Moscow State University, Moscow (YanaAlf@ya.ru)

Abstract. The water content in the acidic aluminosilicate and equilibrium salt aluminofluoride melts was estimated. The solubility of water in silicate melt reaches 7–8 wt.%, in an alumina fluoride melt 15–19 wt.%. The maximum concentration of water in the aluminosilicate melt increases with increasing fluorine content.

Keywords: water in silicate melt, granite melt, solubility of water

С помощью экспериментального моделирования проведена оценка содержания воды в кислом алюмосиликатном и равновесном солевом алюмофторидном расплавах.

Методика эксперимента и аналитического изучения. Опыты проводили в платиновых ампулах закалочным методом на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором на кафедре петрологии геологического факультета МГУ при температуре 800°C, давлении 100 МПа. Точность поддержания давления составляла ± 3 МПа, температуры $\pm 5^\circ\text{C}$.

Исходные составы задавали, исходя из определенных ранее фазовых отношений таким образом, чтобы при параметрах эксперимента воспроизвести равновесие алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов в богатых водой условиях. Состав силикатного расплава изменялся от кварцнормативного гранитного до сиенитового при преобладании глинозема над щелочами. В качестве исходных веществ для опытов использовали реактивы SiO_2 , NaAlO_2 , AlF_3 , NaF , LiF , гелевую смесь Al_2SiO_5 , дистиллированную воду. Исходное содержание воды в одной серии экспериментов составляло 4%, в другой – 10% от массы сухой навески.

Определение химического состава экспериментальных стекол выполнено в лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии геологического факультета МГУ с использованием энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV», (спектрометр INCA-Energy350).

Содержание воды в алюмосиликатных стеклах определяли в центре геологических исследований г. Потсдам (Германия) методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры записывались при помощи спектрометра «Jobin-Yvon LabRam HR800», оснащенного оптическим микроскопом «Olimpus» с длиннофокусным объективом «LMPlanFI 100x». Излучение создавалось Ar^+ лазером с длиной волн 514 и 488 нм. Каждый спектр снимали 11 раз, с продолжительностью накопления не менее 20 сек. В качестве опорного стандарта использовалось стекло с известным содержанием воды 8.06 мас.%. Расчет количества воды в стеклах проводил докт. Р. Томас по методу, описанному в работах [Thomas, 2000; Thomas, Davidson, 2006].

Содержание воды в расплавах. Полученные образцы состоят из алюмосиликатного стекла, продуктов закалки алюмофторидного расплава, иногда кварца и литийсодержащей разновидности криолита – симмонсита. Подробное описание продуктов экспериментов и полученных результатов приведено в (Алферьева и др., 2018).

Содержание воды в алюмосиликатных стеклах изменяется от 3,2 до 7,4. Максимальные значения характерны для образцов с наиболее высокими содержаниями фтора. Поскольку полученные стекла не содержат в значительных количествах закалочных кристаллов и пор, считаем, что значения концентрации воды в стекле близки к концентрации воды в алюмосиликатном расплаве, стабильном при параметрах эксперимента.

По содержанию фтора (C_F^L) и воды ($C_{H_2O}^L$) в алюмосиликатном стекле серии экспериментов на диаграмме $C_F^L - C_{H_2O}^L$ (рис. 1) образуют две группы точек. Одна, характеризующая составы силикатных стекол с исходным 10%-м содержанием воды в системе, лежит немного ниже продолжения тренда, полученного в работе Ф. Хольтца [Holtz et al., 1993]. Возможно, в этих опытах при параметрах эксперимента было достигнуто насыщение по водному флюиду и реализовалось следующее равновесие: алюмосиликатный (L) и алюмофторидный (LF) расплавы и флюид (fl).

Вторая группа экспериментов с исходным содержанием воды 4% лежит существенно ниже тренда, полученного в работе Ф. Хольтца. Для этой группы не выявлена корреляция между содержанием в алюмосиликатном стекле воды и фтора. По всей видимости, небольшое количество воды не позволило обособиться флюиду в собственную фазу, и вся имеющаяся в ампуле вода была растворена в силикатном и солевом расплавах.

С учетом двухфазного равновесия (L-LF) для этих трех опытов можно, используя метод баланса масс, примерно оценить содержание воды в алюмофторидном расплаве в условиях эксперимента. Для этого на основании известного исходного и измеренного количества Si, Al и других элементов рассчитать массу силикатного и алюмофторидного расплавов. Зная исходное количество воды и ее концентрацию в силикатном расплаве и с учетом отсутствия равновесной флюидной фазы, легко найти содержание воды в алюмофторидном расплаве.

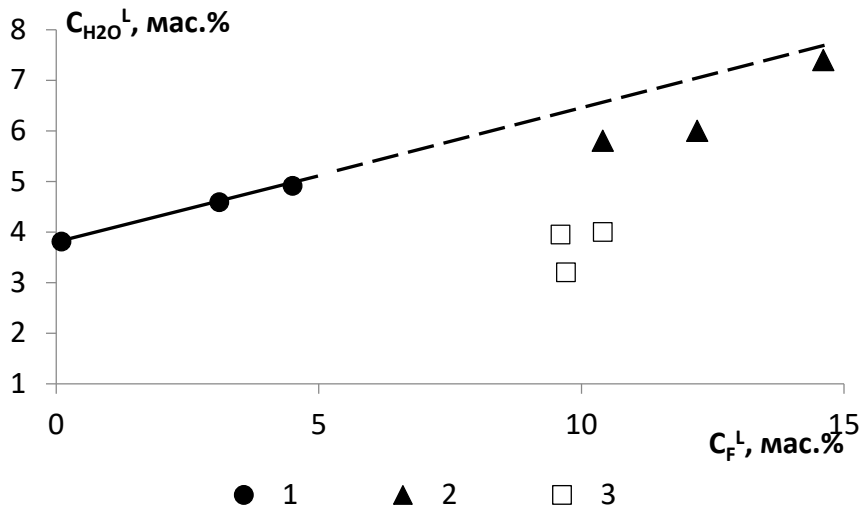


Рис. 1. Зависимость содержания воды от количества фтора в алюмосиликатном расплаве:

1) в гаплогранитной водонасыщенной системе с низким содержанием фтора при $T=850^\circ\text{C}$ $p=1$ кбар по данным [Holtz et al., 1993], 2) - 3) в системе, насыщенной по алюмофторидному расплаву: 2) при исходном количестве воды 10 мас.%, 3) при исходном количестве воды 4 мас.%.

Расчетное содержание воды в LF составляет 8,7 – 9,5 мас.%. На основании этих данных можно получить значения коэффициента разделения воды между двумя расплавами $Kp=C_{H_2O}^L/C_{H_2O}^{LF}$. Для экспериментов W4F9, W4F10 и W4F9-2 полученные значения Kp существенно меньше 1 и равны 0,37; 0,45 и 0,42 соответственно, что свидетельствует о значительном концентрировании воды алюмофторидным расплавом.

Если допустить, что коэффициент разделения практически не зависит от количества воды и состава расплава, и принять среднее значение Kp_{H_2O} равным 0,41, то можно рассчитать примерное содержание воды в алюмофторидном расплаве для оставшихся трех экспериментов, где, возможно, реализовывалось трехфазовое равновесие L-LF-fl. В результате таких расчетов получено, что концентрация воды в алюмофторидном расплаве в экспериментах W10F10, W10F12, W10F14 составляет примерно 15–19 масс.%.

Полученные данные о содержании воды в алюмосиликатных стеклах, сосуществующих с продуктами закалки алюмофторидного расплава, и оценка концентрации воды в алюмофторидном расплаве в условиях эксперимента показывают, что солевой алюмофторидный расплав в водосодержащей гранитной системе может быть приблизительно в 2 раза богаче водой, чем равновесный ему алюмосиликатный расплав. Можно предполагать его большую мобильность в магматических системах и дополнительную способность к растворению и переносу ряда рудных компонентов.

На рис. 2 показано относительное изменение содержания кремния, фтора и воды в силикатном стекле и продуктах закалки алюмофторидного расплава. Увеличение количества фтора в силикатном расплаве приводит к росту возможного содержания воды и, соответственно, к повышению растворимости водного флюида. С другой стороны, содержание фтора, необходимое для формирования высокофтористых фаз в сухих условиях, по-видимому, будет несколько меньше, чем в условиях, богатых водой.

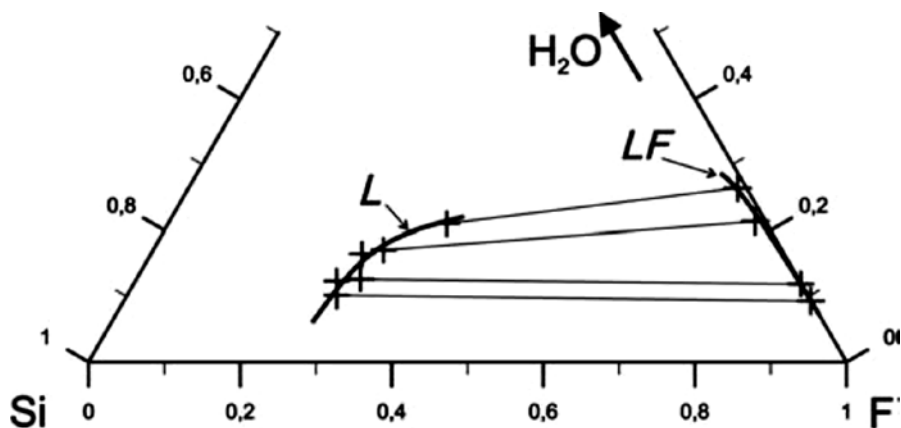


Рис. 2. Соотношение содержания Si, F и воды (ат.% от их суммы) в алюмосиликатных стеклах и продуктах закалки алюмофторидного расплава (содержание воды в LF расчетное).

Выводы:

1. Количество воды в алюмосиликатном расплаве в условиях равновесия его с фторидными фазами (алюмофторидным расплавом) в модельной гранитной системе при 800°C и 100 МПа может достигать 7,4 масс.% при содержании фтора в расплаве 14,6 масс.%.
2. Содержание воды в солевом алюмофторидном расплаве достигает 15–19 мас.%, что приблизительно в 2 раза больше, чем в алюмосиликатном расплаве.

Литература

- Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельное содержание фтора и воды в гранитных высоко эволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 70-76.
- Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H. Effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. Vol. 113, N 4. P. 492–501.
- Thomas R. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy// Amer. Mineral. 2000. Vol. 85. P. 868–872.
- Thomas R., Davidson P. Progress in the determination of water in glasses and melt inclusions with Raman spectroscopy: A short review // Z. Geol. Wiss Berlin. 2006. Vol. 34. P. 159–163.

УДК: 553.21/.24, 552.111

СОДЕРЖАНИЕ Ta и Nb В ВЫСОКОФТОРИСТОМ ПЛЮМАЗИТОВОМ ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)**Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.***Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (YanaAlf@ya.ru)***CONTENTS Ta and Nb IN HIGH FLUORINE PERALUMINOUS GRANITE MELT (EXPERIMENTAL STUDIES)****Alferyeva Ya.O., Gramenitsky E.N., Shchekina T.I.***Geological Faculty of Moscow State University, Moscow (YanaAlf@ya.ru)*

Abstract: In experimental haplogranite plumbasitic aluminosilicate melts, equilibrated with various high fluorine phases, the content of Ta and Nb was determined. The maximum concentrations of Ta and Nb in a silicate melt coexisting with topaz are 4 times less than in a plumbasitic silicate melt coexisting with cryolite.

Keywords: granite melt, Li-F granite, Ta, Nb

В экспериментальном гаплогранитном плюмазитовом алюмосиликатном расплаве, равновесном с различными высокофтористыми фазами, проведено определение содержания Ta и Nb. Установлено, что максимальные концентрации Ta и Nb в силикатном расплаве, равновесном с топазом, в 4 раза меньше, чем в близком по составу плюмазитовом силикатном расплаве, равновесном с криолитом.

Методика эксперимента и аналитического изучения образцов. При температуре 700°C, давлении 1кбар, содержании воды 10 масс.%, Ta и Nb по ≈ 1 масс.% проведена серия экспериментов в плюмазитовой части гаплогранитной высокофтористой системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-F}$. Исходные составы подбирались таким образом, чтобы в плюмазитовой кварцнормативной области системы при одинаковом валовом содержании Ta и Nb в равновесии с алюмосиликатным расплавом (L) формировались две разные парагенетические ассоциации: 1) криолит (CrLi) + алюмофторидный расплав (LF) или 2) топаз (Trz) + кварц (Qz) (рис. 1).

В качестве исходных реактивов использовались SiO_2 (гель), Al_2SiO_5 (гель), AlF_3 , NaF, LiF, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 .

Определение химического состава экспериментальных стекол выполнялось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с энергодисперсионным спектрометром «Inca Energy-350». Силикатные экспериментальные стекла изучались также с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом.

Фазовый состав продуктов опытов. Образцы представляют собой плотные агрегаты размером примерно 20x4x2 мм, основная масса которых сложена алюмосиликатным стеклом. Подробное описание продуктов экспериментов и полученных результатов приведено в (Алферьева и др., 2019). В зависимости от состава стекла в различных опытах с ним ассоциируют различные богатые фтором фазы. При параметрах эксперимента в системе реализуются следующие равновесия: 1) алюмосиликатный расплав (L) + топаз (Trz) + кварц (Qz) + Ta-Nb фаза (TN), 2) алюмосиликатный расплав (L) + алюмофторидный расплав (LF) + литийсодержащий криолит (CrLi).

Полученное в образцах алюмосиликатное стекло является кварцнормативным плюмазитовым. Коэффициент агпаитности $K_a = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$ (в ат.%) изменяется в пределах 0,73–0,96. Наиболее плюмазитовые и кислые разности стекол ассоциируют с топазом и кварцем, наименее плюмазитовые – с алюмофторидным расплавом и литийсодержащим криолитом, что находится в соответствии с фазовыми диаграммами системы, полученными нами ранее [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011].

Содержание Ta и Nb в фазах продуктов опытов. Поведение Ta и Nb различно в равновесиях L-LF-CrLi и L-Trz-Qz-TN (Рис.2).

1) L-LF-CrLi. Ta и Nb обнаружены в силикатном стекле и глобулях продуктов закалки алюмофторидного расплава. В условиях этого равновесия Ta и Nb ведут себя, как малые элементы и не формируют собственных фаз, стабильных при параметрах эксперимента. В силикатном расплаве, ассоциирующем с криолитом и алюмофторидным расплавом, среднее содержание Ta и Nb составляет 1,27 и 1,21 соответственно (рис. 1, точки 1 и 2).

Поскольку в этой серии опытов не достигнуто насыщение по Ta-Nb фазам и, соответственно, не достигнуты максимальные значения содержания этих металлов в силикатном расплаве, то дальнейшее увеличение количества Ta и Nb в исходной шихте может привести к увеличению их концентрации как в силикатном, так и в алюмофторидном расплаве.

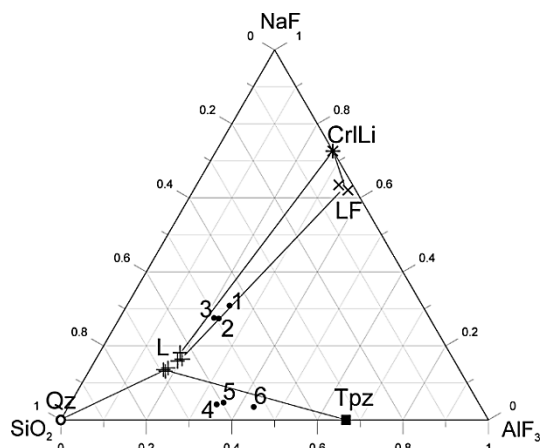


Рис. 1. Схематическое изображение исходных составов и экспериментально полученных фаз на треугольнике $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-NaF}$.

Точками и цифрами 1 – 6 обозначены исходные составы. Полученные фазы: L – алюмосиликатное стекло, Qz – кварц, Trpz – топаз, CrLi – литийсодержащий криолит, LF алюмофторидный расплав.

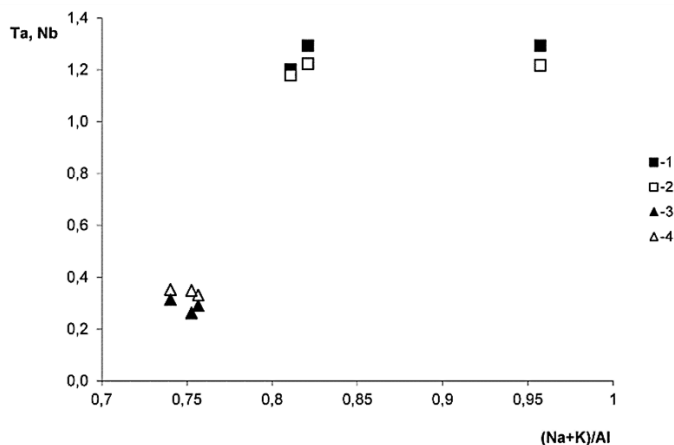


Рис. 2. Содержание Ta и Nb (масс.%) в алюмосиликатном стекле различного состава. Равновесие L-LF-CrLi: 1 - Ta, 2 - Nb; равновесие L-Trpz-Qz-TN: 3 - Ta, 4 - Nb.

2) L-Trpz-Qz-TN. В условиях равновесного существования алюмосиликатного расплава, топаза и кварца рудные компоненты образуют стабильную при параметрах эксперимента Ta-Nb фазу. Зерна этой фазы равномерно распределены по всей площади образцов. Их размер достигает 10–15 мкм и почти не зависит от скорости закалки опытов. Состав при небольшом избытке катионов пересчитывается на формулу $\text{Ta}_2\text{NbF}_{0,5}\text{O}_7$.

Содержание Ta и Nb в алюмосиликатном стекле во всех экспериментах, где реализовывалось это равновесие, составляет 0,26–0,31 и 0,33–0,35 масс.% соответственно (рис. 2, точки 3 и 4), что почти в четыре раза меньше, чем в равновесии L-LF-CrLi.

Поскольку в этой серии экспериментов достигнуто насыщение по рудной Ta-Nb фазе, дальнейшее увеличение содержания этих металлов в исходном составе шихты не приведет к росту их концентрации в силикатном расплаве.

Вывод. В экспериментальной гаплогранитной системе с повышенным содержанием фтора происходит резкое скачкообразное 4-х кратное уменьшение максимальной концентрации Ta и Nb в силикатном расплаве, приуроченное к смене парагенезиса L-LF-CrLi на L-Trpz-Qz.

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

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей, богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. № 7. 2011. С. 713-728.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г. Вариации содержания Ta и Nb в плюмазитовом гаплогранитном высокофтористом расплаве в связи с изменением ассоциации ликвидусных фаз // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. № 3. С. 61-68.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС. 2005. 186 с.

УДК 552.11

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНОЙ И СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 5-12 ГПа**Булатов В.К.^{1,3}, Гирнис А.В.^{2,3}, Брай Г.П.³, Вудланд А.³, Хёфер Х.³**¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ИГЕМ РАН Москва, ³Университет И.В.Гете,³ Франкфурт на Майне, Германия (v.bulatov@bk.ru, girnis@igem.ru)**SOLUBILITY OF SULFIDE AND SULFATE SULFUR IN CARBONATE-SILIKATE MELTS AT 5-12 GPa****Bulatov V.K.^{1,3}, Girnis A.V.^{2,3}, Brey G.P.³, Woodland A.³, Höfer H.³**¹V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow; ³J.-W. Goethe Universität, Frankfurt am Main, Germany. (v.bulatov@bk.ru, girnis@igem.ru, brey@em.uni-frankfurt.de, woodland@em.uni-frankfurt.de, hoefner@em.uni-frankfurt.de).

Abstract. Sulfur solubility in Ca–Mg–Fe silicate–carbonate melt was experimentally determined at 5–12 GPa and 1400–1600°C. Melt was produced by reaction between natural carbonates (calcite and magnesite) and San Carlos olivine ($X_{\text{Fo}} \sim 0.9$), which was used as a container, and equilibrated with either Fe–Ni sulfide liquid under reducing conditions (in the presence of graphite) or CaSO₄ liquid under oxidizing conditions (Re–ReO₂ buffer). To overcome the problem of the presence of sulfide droplets within the silicate–carbonate melt and to reverse the equilibrium, two sample configurations were employed: (1) a carbonate–sulfide mixture placed in the center of the olivine container and (2) sulfide placed in the olivine container and carbonate initially positioned outside the container near the wall of the external Pt capsule. In the former case, silicate–carbonate melt with suspended sulfide melt droplets infiltrated through the olivine capsule, and the two melts were separated owing to their different physical properties. In the latter case, silicate–carbonate melt migrated through thin fractures in the olivine container to come into contact with sulfide. The results of the two experimental series constrained the solubility of sulfide S in silicate–carbonate melt at 0.02–0.10 wt%. The S-solubility increases with increasing FeO content in the melt and is less sensitive to pressure, temperature and other compositional parameters. The solubility of S in the presence of the Re–ReO₂ buffer is much higher (up to 2–3 wt%) and dominated by S⁶⁺. The obtained results indicate that S is relatively inert during carbonate mantle metasomatism under reduced conditions, but can be transported under oxidizing conditions.

Keywords: solubility, sulfur, carbonate-silikate melts, mantle metasomatism

Сульфиды являются важными фазами в мантии Земли (e.g. Harvey et al., 2016). Хотя количество серы в примитивной (Palme and O'Neill, 2014) и деплетированной мантии (Nielsen et al., 2014) ~200 ppm (550 ppm FeS), ее влияние на поведение халькофильных рассеянных элементов, включая Pb и элементы платиновой группы, значительно (Wittig et al., 2010; Delpech et al., 2012; Aulbach et al., 2016). Также сульфиды являются распространенными включениями в алмазах (Sharp, 1966; Sobolev et al., 1999; и др.) и могут быть связаны с их происхождением. Поведение серы в силикатно-сульфидных системах при мантийных P–T параметрах изучалось в многочисленных экспериментальных работах (e.g. Mavrogenes and O'Neill, 1999; Ding et al., 2014; Holzheid and Grove, 2002; Jago and Dasgupta, 2013, 2014; Prouteau and Scaillet, 2013). В этих работах исследовано влияние давления, температуры, фугитивности кислорода и состава расплавов на содержание серы в сульфид-насыщенных (SCSS) мафических магмах (Mavrogenes and O'Neill, 1999; Liu et al., 2007; Ding et al., 2014; Fortin et al., 2015; Smythe et al., 2017; и др.). Также было показано, что растворимость серы резко возрастает с увеличением f_{O_2} , когда SO₄²⁻ становится ее преобладающей формой (Beerermann et al., 2011).

Сведения о растворимости серы в карбонатных и карбонатитовых расплавах, несмотря на их существенное значение, как агентов мантийного метасоматоза (Green and Wallace, 1988; Shu and Brey, 2015), ограничены. Расчет SCSS для Ca–Mg–Fe карбонатных расплавов с использованием уравнений, полученных для силикатных расплавов (Fortin et al., 2015), дает 0.2–0.4 вес % S при 1400–1500°C. Однако применимость существующих моделей для карбонатных и силикатных расплавов с высоким содержанием CO₂ не проверялась.

Одна из причин ограниченности данных по растворимости S в силикатно-карбонатных расплавах – модификация расплавов при закалке. Такие расплавы не закаляются в стекло, а образуют закалочные текстуры с размерами закалочных кристаллов до десятков микрон (Brey et al.,

2008, 2009, 2011). Такой агрегат анализируется на электронном зонде, используя расфокусированный электронный луч. С другой стороны, расплав может содержать мелкие капли сульфидов, неотличимые от закалочных сульфидов. В этом случае, валовый состав закаленного агрегата будет содержать избыточную серу.

Наш подход к решению этой проблемы базируется на различиях в подвижности сульфидных и карбонатных расплавов в пористой среде. Мы предположили, что при фильтрации силикатно-карбонатных расплавов сквозь трещиноватую оливиновую матрицу взвешенные сульфидные капли (размером >1 мкм) будут задерживаться в матрице. Этот эффект объясняется различными смачиваемостями силикатных и сульфидных расплавов (Mungall and Su, 2005).

Конфигурация экспериментов сходна с описанной в наших предыдущих работах (Brey et al. 2008). Исходную смесь карбонатов и FeS загружали в оливиновый контейнер (природный оливин с $mg\# \sim 0.9$) и помещали в герметичную Pt капсулу. Эксперименты проводили при температуре выше ликвидуса силикатно-карбонатного и сульфидного расплавов. Предполагалось, что силикатно-карбонатный расплав будет мигрировать из центральной зоны к стенкам Pt капсулы, в то время как сульфидный расплав останется в центре оливинового контейнера. Миграция силикатно-карбонатного расплава происходит благодаря (1) смачиваемости оливина карбонатным расплавом (Hunter and McKenzie, 1989), (2) небольшому температурному градиенту, существующему в ячейке многопуансонного аппарата и (3) градиенту давления благодаря частичному растворению Fe из оливинового контейнера в Pt с образованием ортопироксена и восстановлением железа (Brey et al., 2008). Силикатно-карбонатный расплав между оливиновым контейнером и Pt стенками можно легко анализировать на электронном микрозонде.

Исходные материалы были приготовлены из природных кальцита и магнезита и реагента FeS. Кальцит и магнезит были смешаны в молекулярной пропорции 1:1 и к этой смеси добавляли 10–20 вес % сульфида. Для обратимых экспериментов смесь кальцита и магнезита без сульфида помещали над оливиновой капсулой, а сульфид располагался в ее центре.

Были проведены две серии экспериментов с различными значениями f_{O_2} . На дно Pt капсулы помещали смесь Re–ReO₂ или графит для создания окислительных или восстановительных условий, соответственно. Во всех экспериментах наблюдалось сохранение кислородного буфера, что указывает на стабильность f_{O_2} во время эксперимента.

Эксперименты были проведены на многопуансонном аппарате конструкции Волкера. Детали проведения экспериментов и калибровки опубликованы ранее (Brey et al. 2008).

Продолжительность экспериментов – от 1 до 24 часов. Увеличение продолжительности опытов приводит к возрастанию потери Fe в Pt капсулы и ее взаимодействию с серой, ведущей к нарушению герметичности капсулы. Мы полагаем, что продолжительность экспериментов 1 час при температурах 1500–1600°C достаточна для достижения равновесия силикатно-карбонатных расплавов с сульфидом. Это предположение подтверждено нашими обратимыми экспериментами.

После эксперимента капсулы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и полировали на алмазной пасте. Продукты экспериментов анализировали на микрозонде Jeol Superprobe 8900. Для анализа минералов применяли сфокусированный пучок, для анализа закаленных расплавов – расфокусированный пучок диаметром 20 мкм.

Серу в закаленных расплавах анализировали по методике Wallace and Carmichael (1994). Учитывая аналитическую неопределенность, S была полностью восстановлена ($S^{6+}/\Sigma S = 0$) в экспериментах с графитом и полностью окислена ($S^{6+}/\Sigma S = 1$) в экспериментах с Re–ReO₂ буфером. Закалочные агрегаты анализировали на серу с использованием в качестве стандартов пирита для экспериментов в восстановительных условиях и барита для окисленных условий.

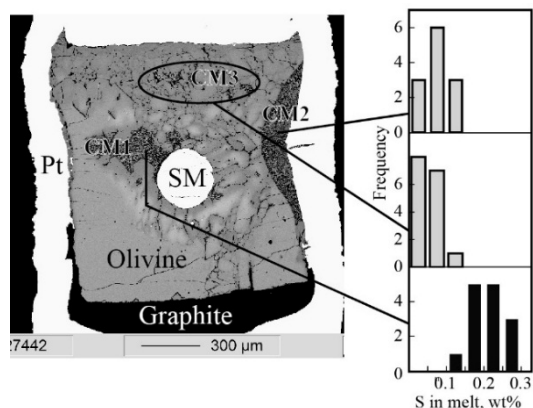


Рис. 1. Распределение кремне-карбонатного и сульфидного расплавов при 5 ГПа и 1400°C в присутствии графита

Сульфидный расплав (SM) формирует крупные глобулы в центральной части оливинового контейнера. Кремне-карбонатный расплав присутствует в виде больших выделений вблизи сульфидных глобул (CM1), выделений на контакте со стенками Pt ампулы (CM2) и небольших пакетов в оливиновом контейнере (CM3). Гистограмма демонстрирует распределение содержаний серы в анализах. Разброс и величины содержаний серы в выделениях центральной области мы интерпретируем как результат присутствия мелких взвешенных сульфидных капель.

Во всех экспериментах в восстановительных условиях продукты представлены закаленным силикатно-карбонатным расплавом, перекристаллизованным оливином, несколькими глобулами сульфида в центральной области и мелкими зернами ортопироксена между оливином и стенками Pt контейнера (Рис. 1). Распределение силикатно-карбонатного и сульфидного расплавов в экспериментах при восстановительных условиях представлено, в качестве примера, на изображении в отраженных электронах (BSE). Исходная сульфидно-карбонатная смесь была полностью расплавлена и представлена выделениями силикатно-карбонатного расплава и глобулами сульфидного расплава. Силикатно-карбонатный расплав присутствует как (1) крупные выделения расплава вблизи глобул сульфида, (2) выделения расплава между оливином и стенками Pt капсулы и (3) мелкими выделениями в оливиновом контейнере. Содержания главных элементов в расплавах этих трех зон сходны, хотя концентрации FeO в расплавах вблизи глобул сульфидов несколько выше (~8 вес.%), чем в двух других зонах (6,5-7,2 вес.%). Содержание серы в крупных выделениях расплава (СМ1) заключено в пределах 0,1-0,3 вес.%. Мы полагаем, что этот разброс связан с присутствием взвешенных в расплаве капель сульфидного расплава. В небольших выделениях в теле оливинового контейнера (СМ3) и выделениях расплава между оливиновым контейнером и Pt капсулой (СМ3) эта величина составляет 0,04-0,12 вес.%. В этих случаях расплав мигрировал по системе тонких трещин в оливине и фильтровался от взвешенных сульфидных капель. Однако нельзя исключить возможность быстрой миграции расплава по системе трещин до его насыщения серой. Кроме того, также нельзя исключить и присутствия в расплаве взвешенных капель сульфида (неполная фильтрация). Эти факторы были оценены в обратимых экспериментах, где сульфид был помещен внутри оливинового контейнера, а карбонатная смесь – над ним. Содержание серы в силикатно-карбонатных расплавах из обратимых экспериментов сходно с результатами, полученными в опытах с сульфидно-карбонатной смесью. Из этого следует, что 1) несмотря на первоначальное разделение сульфида и карбонатного расплава их взаимодействие происходит по системе тонких каналов в оливиновом контейнере и 2) фильтрация расплава сквозь оливиновую матрицу эффективно отделяет взвешенные капли сульфида. В наших экспериментах в восстановительных условиях существует значительная и неконтролируемая потеря Fe в результате его растворения в Pt. Это отражается в существенной гетерогенности оливина ($mg\#$ увеличивается до 0.98 от 0.9 в исходном оливине) вблизи Pt. Наблюдаются также значительные вариации содержания FeO в расплавах, как между различными образцами, так и иногда в одном и том же опыте. В то же время, возрастание содержания FeO в расплаве сильно влияет на растворимость серы. Следовательно, равновесная концентрация серы в сульфид-насыщенных расплавах не может быть установлена в равновесных экспериментах. Исходя из этого, нами были установлены минимальные и максимальные значения концентраций серы в Ca-Mg-Fe карбонатно-силикатных расплавах, содержащих 1-10 вес.% FeO в равновесии с оливином и графитом при 5-12 ГПа и 1400-1600°C. Несмотря на некоторые вариации в содержаниях S в расплавах в восстановительных условиях, можно оценить основные факторы, влияющие на ее равновесную концентрацию. Полученные результаты показывают, что только содержание FeO в расплаве строго коррелирует с растворимостью S, тогда как влияние других параметров, включая температуру и давление, является незначительными. Результирующее уравнение:

$$\ln(SCSS, ppm) = 5.8_{5.72}^{7.54} - \frac{25.6_{15.5}^{44.0} P}{T} + 0.172_{0.17}^{0.25} FeO(wt\%),$$

где надстрочный и подстрочный индексы – это минимальные и максимальные величины коэффициентов. Уравнение подходит для слабощелочных силикатно-карбонатных расплавов, содержащих 1-10 вес.% FeO в интервале давлений 5-12 ГПа.

В окислительных условиях, в присутствии буфера Re-ReO₂, расплав всегда уходит из оливинового контейнера и сульфиды отсутствуют. Основная серосодержащая фаза – высококальциевый сульфатно-карбонатный расплав, присутствующий в виде крупных глобул в силикатно-карбонатном расплаве.

Содержание серы в силикатно-карбонатных расплавах в опытах при окислительных условиях (буфер Re-ReO₂) составляет 1–3 вес. %, что соответствует 2.5–7.5 вес. % SO₃. Максимальное содержание SO₃ контролируется появлением несмесимости сульфатно-карбонатного расплава. Появление сульфатного расплава зависит от содержания Ca в силикатно-карбонатном расплаве. С другой стороны, влияние Ca может быть не прямым, поскольку его содержание в расплаве коррелирует с SiO₂ и MgO.

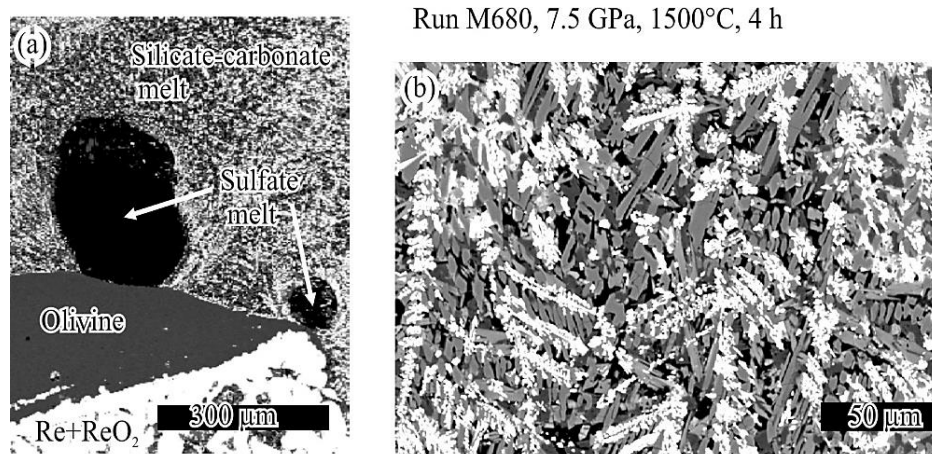


Рис. 2. Изображение в отраженных электронах продуктов опыта при 7,5 ГПа и 1500°C в присутствии буфера Re-ReO₂.

Исходная FeS-карбонатная смесь располагалась внутри оливинового контейнера, заваренного в платиновой капсуле. Re-ReO₂ буфер располагался на дне платиновой капсулы. (a) Глобулы сульфатного расплава в основании выделения сульфатно-карбонатного расплава. Материал глобуль почти полностью потерян при полировке за исключением небольших участков, пригодных для качественного анализа. (b) Фрагмент закаленного силикатно-карбонатного расплава с содержанием ~ 2,7 вес.% SO₃. Сера присутствует в виде закалочных кристаллов CaSO₄.

Литература

- Aulbach S., Mungall J.E., and Pearson, D.E. (2016). Distribution and processing of highly siderophile elements in cratonic mantle lithosphere. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 81, 239–304.
- Beermann O., Botcharnikov R.E., Holtz, F., Diedrich O., and Nowak, M. (2011) Temperature dependence of sulfide and sulfate solubility in olivine-saturated basaltic magmas.// Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 7612–7631.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V., and Lahaye Y. (2008). Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. //Journal of Petrology, 49, 797–821.
- Brey G.P., Bulatov V.K., and Girnits A.V. (2009) Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa. //Lithos, 112S, 249–259.
- Brey G.P., Bulatov V.K., and Girnits A.V. (2011) Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. //Chemical Geology, 281, 333–342.
- Delpéch G., Lorand J.P., Grégoire M., Cottin J.Y., and O'Reilly, S.Y. (2012) In-situ geochemistry of sulfides in highly metasomatized mantle xenoliths from Kerguelen, southern Indian Ocean. //Lithos, 154, 296–314.
- Ding S., and Dasgupta R. (2017) The fate of sulfide during decompression melting of peridotite – implications for sulfur inventory of the MORB-source depleted upper mantle. //Earth and Planetary Science Letters, 459, 183–195.
- Fortin M.-A., Riddle J., Desjardins-Langlais Y., and Baker, D.R. (2015) The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 160, 100–116.
- Green D.H., and Wallace M.E. (1988) Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. //Nature, 336, 459–462.
- Harvey J., Warren J.M., and Shirey S.B. (2016) Mantle sulfides and their role in Re–Os and Pb isotope geochronology. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 81, 579–649.
- Holzheid A., and Grove T.L. (2002) Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets. //American Mineralogist, 87, 227–237.
- Hunter R.H. and McKenzie D. (1989) The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. //Earth and Planetary Science Letters, 92, 347–356.
- Jego S. and Dasgupta R. (2013) Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. //Geochimica et Cosmochimica Acta, 110, 106–134.
- Jego S. and Dasgupta R. (2014) The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity. //Journal of Petrology, 55, 1019–1050.

- Liu Y., Samaha N.-T., and Baker D.R. (2007) Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1783–1799.
- Mavrogenes J.A. and O'Neill H.St.C. (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1173–1180
- Mungall J.E. and Su S. (2005) Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: Constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks. // *Earth and Planetary Science Letters*, 234, 135–149.
- Nielsen S.G., Shimizu N., Lee C.-T.A., and Behn M.D. (2014) Chalcophile behavior of thallium during MORB melting and implications for the sulfur content of the mantle. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15, doi:10.1002/2014GC005536.
- Palme H. and O'Neil, H.St.S. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*, 2nd Ed., v. 3, p. 1–39, Elsevier.
- Prouteau G. and Scaillet B. (2013) Experimental constraints on sulphur behaviour in subduction zones: Implications for TTG and adakite production and the global sulphur cycle since the Archean. // *Journal of Petrology*, 54, 183–213.
- Sharp W.E. (1966) Pyrrhotite: a common inclusion in South African diamonds. // *Nature*, 211, 402–403.
- Shu Q. and Brey G.P. (2015) Ancient mantle metasomatism recorded in subcalcic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism. // *Earth and Planetary Science Letters*, 418, 27–39.
- Smythe D.J., Wood B.J., and Kiseeva E.S. (2017) The S content of silicate melts at sulfide saturation: New experiments and a model incorporating the effects of sulfide composition. // *American Mineralogist*, 102, 795–803.
- Sobolev N.V., Yefimova E.S., Kopt, V.I. (1999) Mineral inclusions in diamonds in the northeast of the Yakutian diamondiferous province. In Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D., and Richardson, S.H., Eds., *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference.*, v. 2, p. 816–822, Red Roof Design, Cape Town.
- Wallace P.J. and Carmichael I.S.E., 1994. S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK \square X-ray wavelength shifts. // *Am. Mineral.* 79, 161–167.
- Wittig N., Pearson D.G., Baker J.A., Duggen S., and Hoernle K. (2010) A major element, PGE and Re–Os isotope study of Middle Atlas (Morocco) peridotite xenoliths: Evidence for coupled introduction of metasomatic sulfides and clinopyroxene. // *Lithos*, 115, 15–26.

УДК 552.11, 552.4, 551.22

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОСЧАТЫХ СРАСТАНИЙ СРХ-ОРХ И ДИФФУЗИЯ Ca, Mg ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРОКСЕНА В АНДЕЗИТОВОМ РАСПЛАВЕ ПРИ $P_{H_2O}=300$ МПа ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Девятова В.Н.¹, Симакин А.Г.^{1,2}, Некрасов А.Н.¹, Сипавина Л.В.¹¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва (simakin@iem.ac.ru)

FORMATION OF CPX-OPX BANDS AND DIFFUSION OF CA, MG during RE-CRYSTALLIZATION OF PYROXEN IN ANDESITE MELT AT $P_{H_2O} = 300$ MPa BY EXPERIMENTAL DATA

Devyatova V.N.¹ Simakin A.G.^{1,2}, Nekrasov A.N.¹, Sipavina L.V.¹¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. The growth and recrystallization of pyroxene were studied in experiments with water-saturated andesite melt at $P_{H_2O}=300$ MPa, $lgf_{O_2}=QFM+1$ and duration of 10, 30, 240 min. The melts were superheated to 1200 °C and quickly cooled to the temperature of the experiments ($T=980, 960^\circ\text{C}$) corresponding to the high undercooling for Cpx of c.a. 100°C. Initially disequilibrium Px_{ss} and pigeonite were formed. In short experiments, during the Px_{ss} exsolution submicron size lamellae of Cpx and Opx were formed. In long-term experiments, width of bands rises to 10–30 μm . At the maximum exposure time of 240 minutes the isolation of different composition layers in pyroxene occurred. The volume effect of the exsolution reaction is about $-(3\div 7)$ cm^3/mol , therefore reaction zone has substantial porosity. Fast growth of individual bands of different composition occurs due to recrystallisation through the melt rather than solid-state diffusion. The order of magnitude estimate of Ca-Mg interdiffusion coefficient in andesite melt based on the half-width of the pyroxene bands is $(2-7)e-13$ m^2/sec which is close to the published data.

Keywords: andesite melt, recrystallization, clinopyroxene, cpx-opx bands, diffusion Ca, Mg

При интерпретации экспериментальных и петрологических данных по магматическим породам преобладает равновесный подход, при котором считается, что фазовый состав для заданного расплава отвечает минимуму термодинамического потенциала. Вместе с тем известно, что фазовый переход расплав – кристалл может значительно отклоняться от равновесного пути.

Перегрев расплава приводит к разрушению кластеров близкижидусных минералов и, как известно, при последующем охлаждении для начала гомогенной нуклеации и роста требуется время релаксации. Резкое изменение параметров может приводить к росту неравновесных легкоразрастающихся быстрорастущих фаз, или фаз, отвечающих более высоким параметрам из-за того, что структура расплава не успевает релаксировать. К такому росту можно отнести рост твердого раствора пижонита из перегретого андезитового расплава.

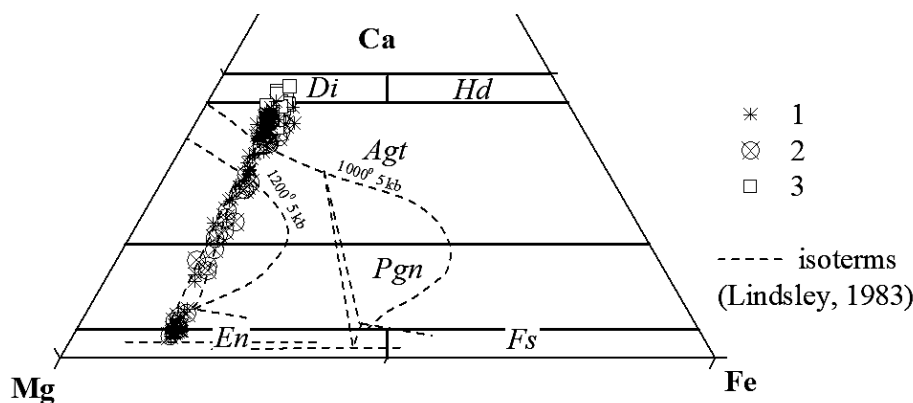


Рис. 1. Составы экспериментальных пироксенов на классификационной диаграмме.

* 1
⊗ 2
□ 3

----- isotherms (Lindsley, 1983)
1- составы пироксенов из разных опытов;
2- составы из 30 мин. опыта;
3 - из 240 мин. опыта.

В ходе экспериментов с водонасыщенным расплавом андезита при $P_{H_2O}=300$ МПа, $lgf_{O_2}=QFM+1$ и длительности (без учета перегрева) 10, 30, 240 мин были изучены рост и перекристаллизация пироксена. Расплавы перегревались до 1200°C в течении 30 мин и быстро охлаждались до температуры опытов ($T=980, 960^\circ\text{C}$) при этом переохлаждение для Cpx составляло $\sim 100^\circ\text{C}$ (Krawchinsky et al.,

2012). Объемная доля стекла в опытах менялась от 94-85 об.%, Срх 1-7 об.%.
 При изучении продуктов экспериментов было обнаружено, что в 30-минутных опытах Срх находится в срастании с Орх, образующим в Срх тонкие лейсты (Рис. 2 а, в). В 240 минутных опытах клинопироксен очистился, образовав полосчатые дупироксеновые срастания, типа слоеного пирога. Перемежающиеся полосы имеют в среднем ширину 20-30 мкм, 10-20 мкм для клино и ортопироксена соответственно (рис.2 б, г).

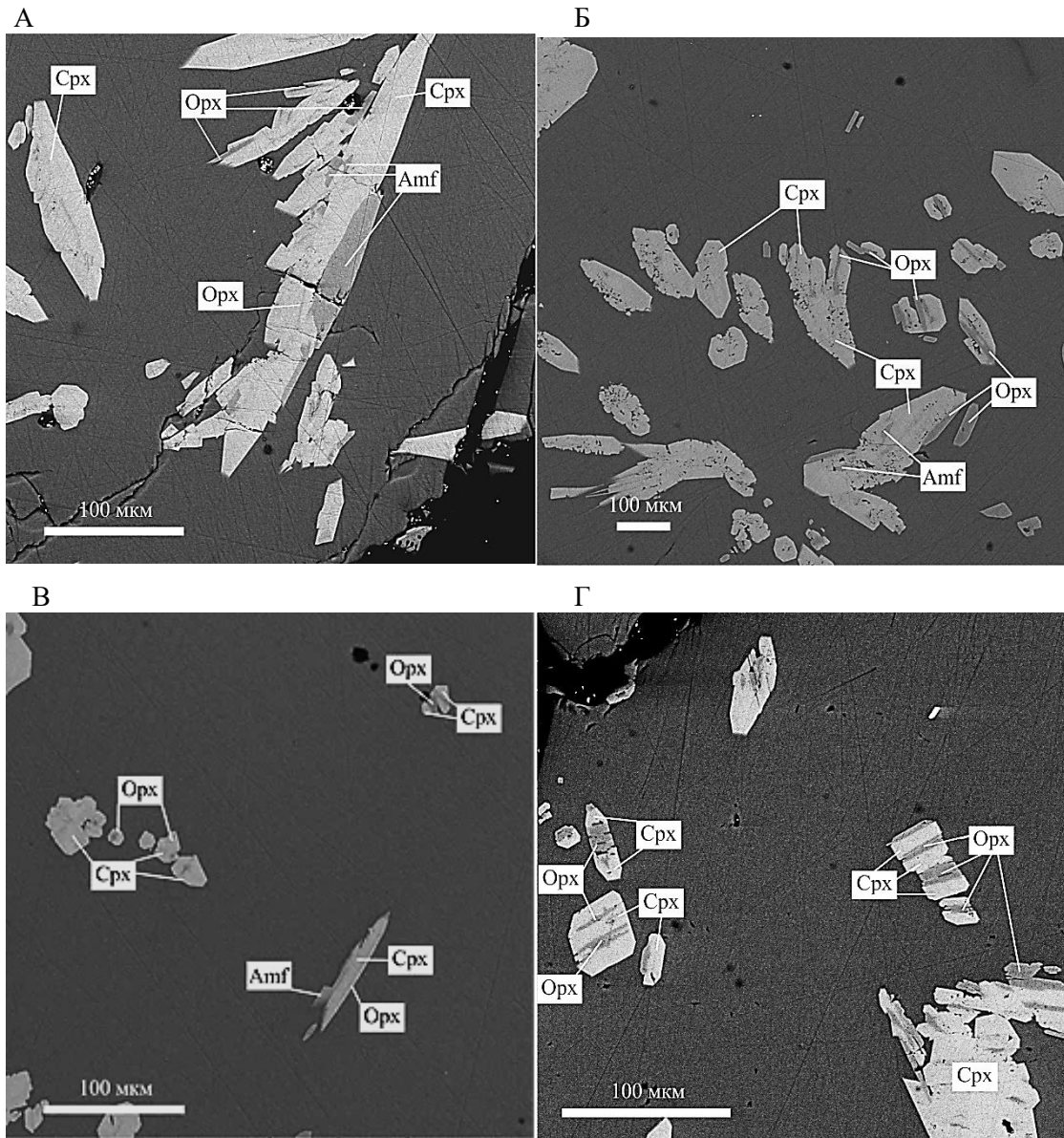


Рис. 2. BSE-фотографии продуктов опытов.

Основная масса тёмно-серого цвета - матрица стекла, светло-серое – клинопироксен, в нем темносерые вроски – $MgSiO_3$. а,в – опыты по 30 мин, 960 °С (о.163) и 980 °С (о.152) соответственно; б,г – опыты по 240 мин, 980-960 °С (о.156), и 980 °С (о.170).

Неравновесный характер кристаллизации подтверждают анализ составов сосуществующих фаз по дупироксеновому термобарометру (Putyuka, 2008). Для равновесных пироксенов коэффициент распределения $Kd(Fe-Mg)_{срх-орх}$ должен быть 1.09 ± 0.14 . Для наших срастаний эта величина достигается только в самых продолжительных опытах для некоторых пар. Те немногие составы, для которых Kd в указанных пределах отвечают температурам 1050 ± 50 °С и и давлениям 1 - 5 Кбар, что, на наш взгляд, говорит о неполном уравнивании пироксенов.

Составы пироксенов лежат на линии $(Di_{80}Hd_{20}-En_{80}Fs_{20})$ (Рис.1), что для 1200°С близко к области равновесного сосуществования 3 пироксенов Pig, En_{ss}, Di_{ss} . (Lindsley, 1983). При быстром

охлаждении, до температуры 980, 960 °С и выдержке 30 мин мы наблюдаем неравновесный рост фаз, отвечающих температуре >1000°С: пижонита, твердых растворов диоксида и, возможно, высокотемпературной ромбической разновидности $MgSiO_3$ - протоэнстатита. Почти сразу, видимо, начинается распад твердых растворов пироксенов с образованием тонких лейст $MgSiO_3$ в клинопироксене. (рис.1)

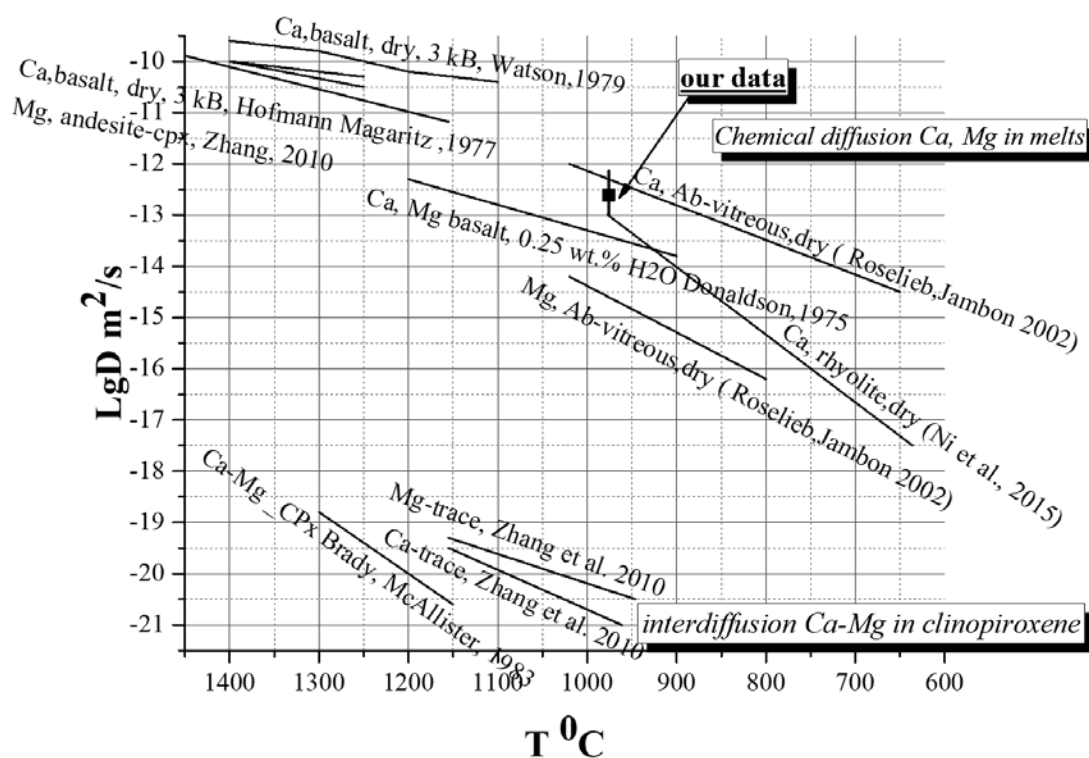


Рис. 3. Данные по твердофазной диффузии в клинопироксене и химической диффузии Ca, Mg в расплавах различного состава по литературным источникам.

Выдержка опытов 240 мин привела к уравниванию пироксенов вплоть до обособления слоев разного состава. Рост отдельных полос разного состава происходит довольно быстро из-за того, что в данном случае происходит не твердофазная диффузия, а переуравнивание через расплав. Реакционная зона имеет значительную пористость, поскольку распад пижонита приводит к уменьшению объема, в соответствии с мольными долями минералов:

$$3Pig=0.83Di_{ss}+0.17En_{ss}$$

$$\Delta V_r = 3V_m^{pig} - 0.83V_m^{di} - 0.17V_m^{cen(Pen)} \approx -7 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Также возможен механизм образования пор в пироксене путем перехода высокотемпературного протоэнстатит в клиноэнстатит, при этом $\Delta V_r = V_m^{pen} - V_m^{cen} \sim -3 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Порядок величины коэффициента диффузии (D_{Ca-Mg}) можно оценить как $D_{Ca-Mg} = (L/2)^2/t$, где $L/2$ - полуширина полос ортопироксена, задающая линейный масштаб диффузионного переноса, t - время опыта. Расчитанная величина коэффициент D_{Ca-Mg} составляет $2-7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{сек}$. (Рис. 3).

Полученные оценки D_{Ca-Mg} для водонасыщенного андезитового расплава сопоставимы с литературными данными для сухих базальтовых расплавов и много больше соответствующего коэффициента твердофазной диффузии (рис.3).

Выводы

1. Образование полосчатых сростаний клино-ортопироксена происходит за счет роста неравновесного пироксена из перегретого расплава и его последующей перекристаллизации.

2. Грубая оценка коэффициента диффузии Ca и Mg в водонасыщенном андезитовом расплаве, полученная по скорости перекристаллизации, составляет $2-7 \cdot 10^{-13}$ м²/сек.

Литература

- Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю. (2017) Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // *Петрология*, 25, 2, 215–230.
- Donaldson C.H. (1975) Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma // *Lithos*, 8, 163–174.
- Hofman A.W., Magaritz M. (1977) Diffusion of Ca, Sr, Ba, and Co in a basalt melt: implications for the geochemistry of the mantle // *J. Geophys. Research*, 82, 33, 5432–5440.
- Krawczynski M.J., Grove T.L., Behrens H. (2012) Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H₂O content, and oxygen fugacity // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 164, 317–339.
- Lindsley D.H. (1983) Pyroxene thermometry // *Am. Mineral.* 68. 477–493.
- Ni H., Hui H., Steinle-Neumann G. (2015), Transport properties of silicate melts // *Rev. Geophys.*, 53, 715–744.
- Putyrka K. (2008) Thermometers and Barometers for volcanic systems. // In K.D. Putirka and F.J. Tepley III, Eds., *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes*, 69, 61–142. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia
- Roselieb K., Jambon A. (2002) Tracer diffusion of Mg, Ca, Sr, and Ba in Na-aluminosilicate melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1, 109–123.
- Watson E.B. (1979) Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 313–322.
- Zhang X.Y., Ganguly J., Ito M. (2010) Ca-Mg diffusion in diopside: tracer and chemical inter-diffusion coefficients // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159, 2, 175–186.

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ЛОПАРИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирус А.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область
(kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF ZIRCON AND LOPARITE SOLUBILITY IN SILICATE MELTS

Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A.

Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district
(kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of zircon in an aluminosilicate melt was experimentally investigated at $T = 1000^{\circ}\text{C}$ and $P=2$ kbar in the presence of water or a solution of 1M KF. In the experiments, zircon synthesized under hydrothermal conditions and previous melted aluminosilicate glasses with different apfacticity (from 0.81 to 2.5) were used. It is shown that with an increase in the apfactic coefficient ($K = (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$) of the melt, the solubility of zircon increases 10 or more times (with maximum apfacticity). The solubility of loparite in an aluminosilicate melt of different composition was studied experimentally at $T=1200$ and 1000°C and $P=2$ kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt.% H_2O . The initial material was synthetic glass of malignite and eutectic albite-nepheline composition, as well as natural loparite of the Lovozero massif. It is established that the solubility of loparite depends on the composition of the aluminosilicate melt.

Keywords: silicate melt, zircon, loparite, solubility, experiment

Методика экспериментов

Растворимость циркона и лопарита в алюмосиликатном расплаве экспериментально исследовалась при $T = 1000^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар на установке высокого газового давления (УВГД10000). Установка характеризуется точностью задания и определения температуры и давления, большим рабочим объемом, высокой производительностью и значительной длительностью опытов. Нагреватель с вольфрам-рениевой или молибденовой проволокой в качестве нагревательного элемента позволяет проводить опыты при температуре до 1400°C . Температура регулировалась и контролировалась Pt-PtRh10 термопарами с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$, давление измерялось пружинным манометром с погрешностью $\pm 1\%$. Безградиентная зона составляет 50 мм, рабочий диаметр печи – 15 мм. Опыты вели в запаянных платиновых ампулах, куда помещалась навеска и при необходимости заливался исходный раствор.

Растворимость циркона изучалась в присутствии воды или раствора 1М KF. Продолжительность экспериментов составляла 5 суток. В опытах использовали синтезированный в гидротермальных условиях циркон и гранит (месторождение Орловка, скв. 42) следующего состава (мас. %): $\text{SiO}_2 - 72,10$; $\text{TiO}_2 - 0,01$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,14$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,68$; $\text{MnO} - 0,09$; $\text{CaO} - 0,30$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 5,17$; $\text{K}_2\text{O} - 4,28$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,02$; $F - 0,32$; $\text{H}_2\text{O} - 0,18$, который предварительно плавили при атмосферном давлении и температуре 980°C . Также были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом апфактности $K_{\text{ап}} = (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$: от 0.80 до 2.5. Опыты проводили в платиновых ампулах $7 \times 0.2 \times 50$ мм, в которые загружали около 50 мг гранитного стекла, 5 мг кристаллов циркона и около 15 мг воды или 1 М KF. Ампулы герметично заваривались и помещались в “газовую” бомбу для проведения эксперимента. Длительность таких опытов составляла 5 суток.

Растворимость лопарита изучалась в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O . Продолжительность опытов составляла 1 сутки. Исходным материалом служили искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового состава, предварительно наплавленные при $T=1450^{\circ}\text{C}$ в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 час., а также природный лопарит Ловозерского массива.

Составы всех образцов после экспериментов определялись 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+.

Растворимость циркона в алюмосиликатном расплаве при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар

Для оценки растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO_2 в закалочном стекле от границы кристалла циркона. На рис. 1 изображен выбранный диффузионный профиль, а на рис. 2 представлен пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO_2 при растворении циркона в гранитном расплаве в присутствии 1 М KF. На рисунке хорошо видно, что на расстоянии ~ 200 мкм содержания ZrO_2 в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость ZrO_2 в расплаве.

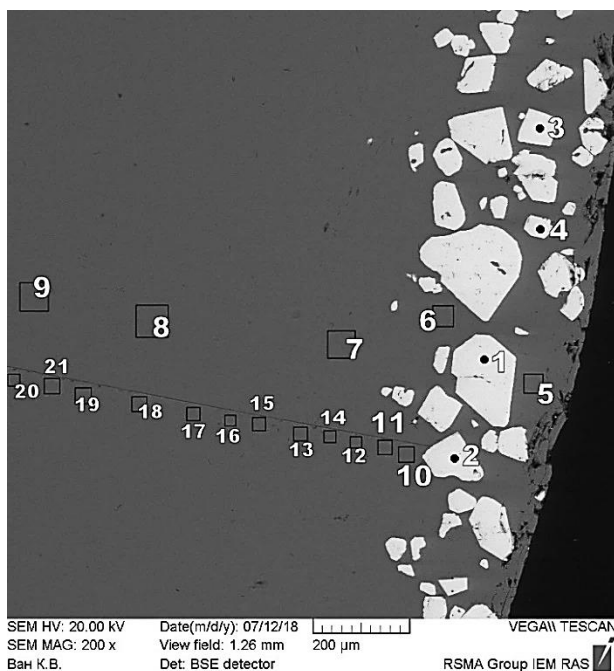


Рис. 1. Диффузионный профиль при изучении растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве в присутствии 1 м KF ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар).

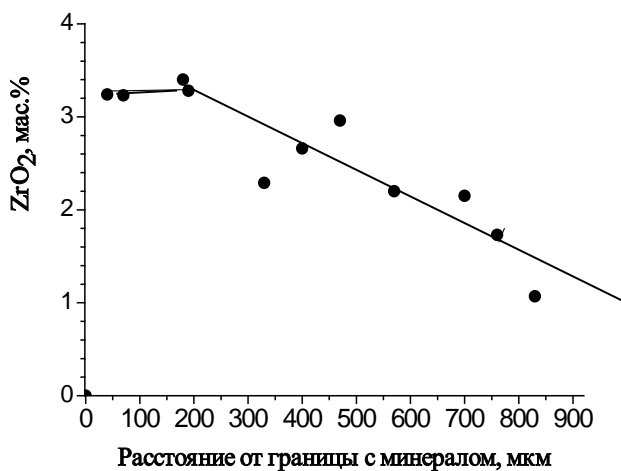


Рис. 2. Пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO_2 при растворении циркона в гранитном расплаве с 1 М KF ($K_{\text{агр}} = 0.80$, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар).

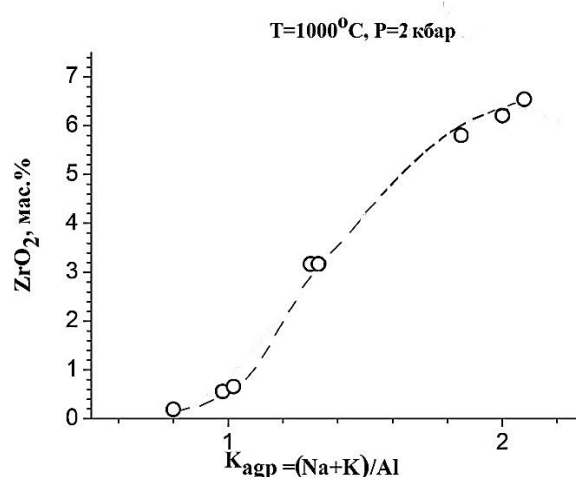


Рис. 3. Зависимость растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агпаитности ($K_{\text{агр}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$).

Для выяснения влияния агпаитности на растворимость циркона в алюмосиликатном расплаве были проведены эксперименты в системах с различным $K_{\text{агр}} = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$: от 0.80 до 2.5 в присутствии воды. Выявлена зависимость растворимости ZrO_2 в расплаве от агпаитности: с ростом $K_{\text{агр}}$ от 0.8 до 2.08 растворимость ZrO_2 в стекле возрастает от 0,2 мас.% до 6.54 мас.%. (рис. 3).

Растворимость лопарита в алюмосиликатном расплаве при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар

В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. При этом наблюдалось образование титано-силикатов редких земель, а в водосодержащих системах – нарастание на кристаллы лопарита каемок, обедненных титаном и обогащенных редкоземельными элементами. По-видимому, это может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов редких земель (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3) и оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO_2 , Nb_2O_5 , SrO) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава (рис. 4, 5): она возрастает с ростом апгаитности расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$ и уменьшается с увеличением отношения $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$. По предварительным данным растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава по проведенным оценкам в среднем составляет ~ 6.58 мас.%, в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики – в среднем ~ 5.19 мас.%, а в расплаве, соответствующем составу уррита – 3.7.

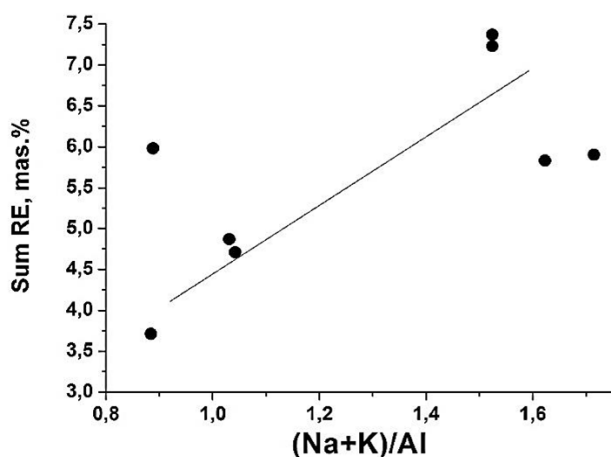


Рис. 4. Зависимость растворимости лопарита от апгаитности алюмосиликатного расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$. Sum RE = $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SrO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$.

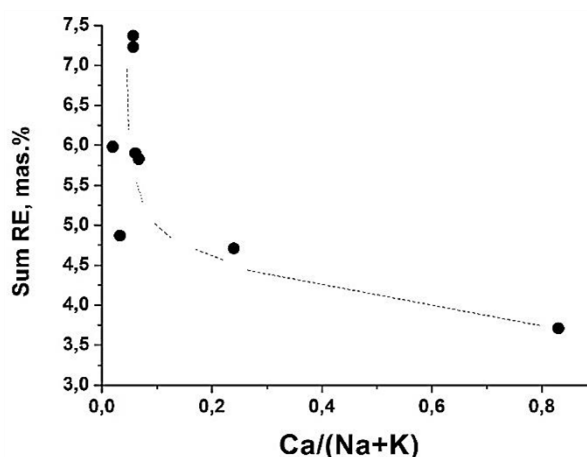


Рис. 5. Зависимость растворимости лопарита от $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ алюмосиликатного расплава. Sum RE = $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SrO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$.

Таких значений растворимости недостаточно для объяснения содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому приурочены богатые лопаритовые руды. Содержание лопарита в малиньите достигает 20-25%. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах аксессуарного лопарита.

В водосодержащих системах наблюдается также образование эмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE).

Таким образом, образование богатых лопаритовых руд можно объяснить только возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой магматический расплав значительно обогащается рудными компонентами.

Литература

Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. // Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249-252.

УДК 550.4.02

ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОЛОГИИ

Котельников А.Р.¹, Котельникова З.А.², Сук Н.И.¹, Граменицкий Е.Н.³

¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область; ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический ф-т, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, engramen@geol.msu.ru)

PROBLEMS AND TASKS OF EXPERIMENTAL MINERALOGY AND PETROLOGY

Kotelnikov A.R.¹, Kotelnikova Z.A.², Suk N.I.¹, Gramenitskiy E.N.³

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow district, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Moscow, ³M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow engramen@geol.msu.ru, kotelnik@igem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru.

Abstract. The active development of experimental methods for the study of mineralogical and petrological problems began in our country about half a century ago. At this time, experimental research centers were established in Leningrad, Kiev, Moscow, Chernogolovka, Novosibirsk, Irkutsk, Yakutsk, and Vladivostok. Tasks to study the properties of fluids, melts, fluid-magmatic systems, the properties of solid solutions of minerals, etc. were successfully solved. Metasomatism, metamorphism and hydrothermal equilibria of mineral parageneses were simulated. Much attention was paid to hydrothermal processes - the study of the transport of ore matter, crystal growth, simulation of equilibria in the mineral-water solution systems. To date, we have come to new frontiers in the study of matter and endogenous processes. Therefore, we would like to formulate new perspective problems and tasks. The presentation should be divided into subsections: (1) scientific problems (2) applied (3) methodical (4) technical tasks. The report presents our view on the ways and methods of development of experimental petrology.

Keywords: experimental mineralogy and petrology, fluid-magmatic systems, melts, mineral paragenesis, hydrothermal processes, metamorphism, metasomatism

Активное развитие экспериментальных методов исследования минералого-петрологических задач началось в нашей стране примерно полвека назад. В это время были созданы центры экспериментальных исследований – в Ленинграде, Киеве, Москве, Черноголовке, Новосибирске, Иркутске, Якутске, Владивостоке. Успешно решались задачи по изучению свойств флюидов, расплавов, флюидно-магматических систем, свойств твердых растворов минералов и др. Наши крупные ученые, начиная с академика А.П. Виноградова, (Д.С. Коржинсий, А.А. Маракушев, В.А. Жариков, И.Д. Рябчиков, Л.Л. Перчук и др.) заложили теоретические основы физико-химической петрологии и геохимии. Начало экспериментальным исследованиям положили работы по промышленному синтезу кристаллов – пьезоэлектриков (в том числе и кварца), а также создание при ГЕОХИ РАН специальной лаборатории экспериментальных исследований под руководством Н.И. Хитарова (А.А. Кадик, Е.Б. Лебедев, С.Д. Малинин, Э.Э. Сендеров).

Большое внимание уделялось свойствам алюмосиликатных расплавов: изучались их реологические свойства, растворимость в них летучих компонентов и многое другое. Целями этих исследований было решение петрологических проблем: определение РТ параметров существования магматических расплавов и ассоциирующих с ними других фаз; причины разнообразия составов изверженных горных пород; механизмы дифференциации магм; закономерности эволюции составов магм при их дифференциации; механизмы магмообразования; взаимодействие магматических расплавов с вмещающими породами; связь магматизма с гидротермальными процессами и рудогенезом. Кроме того, моделировались процессы метасоматоза, метаморфизма и гидротермальных равновесий минеральных парагенезисов. Большое внимание уделялось гидротермальным процессам – исследования фазовых диаграмм важнейших для петрологии систем, транспорта рудного вещества, роста кристаллов, моделирование равновесий в системах минерал – водный раствор.

На рубеже столетий наука в нашей стране, а также за рубежом пережила системный кризис, связанный с сокращением финансирования и закрытием многих исследовательских центров. Тем не менее, исследования продолжались и к настоящему времени мы подошли к новым рубежам в

изучении вещества и эндогенных процессов. Поэтому нам хочется сформулировать новые перспективные проблемы и задачи.

Мы ограничимся только процессами в Земной коре. Масса земной коры составляет всего лишь полпроцента от массы всей нашей планеты, но ее разнообразие и разнообразие процессов, происходящих в ней, исключительно велико. Большинство рудогенерирующих магматических расплавов образовывалось в пределах глубин средней и нижней коры. А наибольшее разнообразие рудообразующих процессов связано, как правило, с относительно невысокими РТ параметрами. Поэтому процессы в земной коре представляют собой исключительный интерес для экспериментальных исследований.

1. Проблемы магматизма

Зарождение магматических расплавов связано с процессами глубинного анатексиса, палингенеза и образования расплавов под воздействием флюидов, меняющих их состав (метасоматоз). Эти процессы связаны с крупными коллизиями, вызванными мантийными процессами. Раскрытие глубинных разломов сопровождается образованием магматических расплавов при взаимодействии нижнекорового субстрата с флюидными компонентами. В ходе эволюции глубинных магматических расплавов в присутствии (или отсутствии флюида) при снижении ТР- параметров происходит гетерогенизация изначально гомогенного расплава. В процессе гетерогенизации от расплава отделяется водная фаза, обогащенная соевым компонентом (такими солями могут быть сульфиды, карбонаты, фосфаты, хлориды, сульфаты и хлориды). При определенных составах расплава может происходить гетерогенизация алюмосиликатного расплава на две фазы, отличающиеся разным содержанием летучих (Жариков, 2005; Котельников и др., 2019). Все эти процессы происходят при снижении давления от ~10-12 кбар (нижней коры) до 1-3 кбар и снижения температуры от ~1200°C до 800-900°C. Процесс отделения летучих также протекает при снижении РТ параметров. Следует отметить, что процессы возникновения несмесимости не являются одноактным процессом, а носят сложный многостадийный характер. Такое поведение характерно для систем RQ-типа, к которым и относятся флюидно-магматические системы. Эволюция гетерогенных магматических систем сопровождаются перераспределением элементов (как петрогенных, так и рудных) между сосуществующими фазами, сопряженным с процессами кислотно-основного взаимодействия. При этом алюмосиликатный расплав может увеличивать щелочность (Жариков, 1987). Таким образом, изменяется состав исходного магматического расплава. При увеличении щелочности алюмосиликатный расплав начинает активно экстрагировать рудные элементы из вмещающих пород. В это же время в сложной гетерофазной системе (расплав – пар – солевая жидкость) идет перераспределение рудных элементов и в солевую фазу. При кристаллизации таких силикатных расплавов и сопутствующих им солевых расплавов образуются комплексы щелочных магматических пород, обогащенных редкими элементами. Все эти массивы отличаются глубинным генезисом и сложной эволюцией при образовании кристаллических пород. Они приурочены к глубинным разломам щитов древних пород, по которым и перемещалась насыщенная флюидными компонентами магма. Для гранитных расплавов нами показана возможность образования высокощелочных раствор-расплавов на поздних стадиях кристаллизации литий-фтористых гранитов. Данная фаза образуется за счет взаимодействия гетерофазного флюида состава (Li, Na, K)F при невысоких давлениях и при взаимодействии с кристаллическими (или расплавно-кристаллическими фазами литий-фтористых гранитов. Такой высокощелочной расплав концентрирует редкие элементы (Ta, Nb) и может быть ответственным за образование месторождений этих металлов.

При этом остаются экспериментально недостаточно решенными проблемы:

- зарождения первичных расплавов и их последующая эволюция;
- флюидно-магматическое взаимодействие при подъеме магматических расплавов;
- взаимодействие с вмещающими породами – контаминация вещества;
- определение аналитических зависимостей растворимости летучих (H₂O, CO₂) и солевых компонентов в магматических расплавах в широком интервале ТРХ- параметров.

Решать такие задачи целесообразно на установках типа газовых бомб в объемах ампул, достаточных для отбора флюида. Кроме того, данные установки позволяют плавно менять РТ-параметры опытов в широких интервалах температур и давлений. Рабочие параметры такой установки должны быть следующие Р=10-0.2кбар; Т=1250 – 700°C. Нужны также методы локального анализа для невысоких концентраций элементов (100-1000 ppm) с локальностью ~1-3мкм(!).

2. Экспериментальное исследование минералов и их твердых растворов

Здесь на наш взгляд, основные исследования должны быть ориентированы на исследование минералов и их ассоциаций в целях: подробного исследования их свойств для применения в численном

моделировании процессов петрогенеза; разработки комплексов геотермометров, охватывающих весь спектр имеющихся пород при параметрах петрогенеза земной коры ($P=10-0.2$ кбар; $T=1250 - 200^\circ\text{C}$). Сейчас существуют программные комплексы типа Комагат, Петролог, позволяющие моделировать кристаллизацию основных расплавов. Кроме того, существуют полуэмпирические программы К. Путырки для оценок параметров образования базальтовых комплексов по равновесиям минерал – расплав. Для метаморфических пород с успехом используются программные комплексы TWQ и Селектор, позволяющие достаточно хорошо моделировать парагенезисы метаморфических пород и решать обратную задачу – оценки TP параметров минералогенеза по минеральным парагенезисам. В то же время, существуют проблемы оценки температур петрогенеза магматических комплексов среднего и кислого состава, щелочных и высокощелочных пород.

Нерешенные задачи.

1. Изучение термодинамических свойств твердых растворов минералов как порообразующих, так и акцессорных. Это необходимо для развития численного моделирования и построения геотермометров и геобарометров. Практически отсутствуют данные по твердым растворам амфиболов.

2. Исследование минеральных равновесий с участием тройных твердых растворов (сейчас частично изучены равновесия нефелинов с различным содержанием альбитовой молекулы, а также полевые шпаты). Остаются практически неизученными поликомпонентные твердые растворы амфиболов, клино- и ортопироксенов, биотитов, гранатов и др.

3. Корреляция методов изотопной термометрии с данными по оценке температур методами минеральной термометрии.

4. Экспериментальное исследование структурного упорядочения минералов и их твердых растворов в зависимости от TRX - параметров

3. Флюидные системы

За последние полвека исследование флюидной фазы дало очень интересные результаты. Построены фазовые диаграммы важнейших для процессов петро- и минералогенеза флюидных систем, таких как: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$; $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$; $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2$.

Экспериментально изучены PVT - свойства газов и их смесей до высоких PT -параметров. Разработаны методы оценки состояния флюида при высоких параметрах – изучение синтетических флюидных включений, новые аналитические методы определения качественных и количественных характеристик флюида (рамановская спектроскопия, лазерная абляция и масс-спектрометрия и др.). Показана важнейшая роль флюидов в процессах петрогенеза, транспорта рудного вещества. К настоящему времени мы можем, зная поведения флюидов в системах I и II-го типа, начать экспериментальное моделирование флюидно-магматического взаимодействия. То есть исследовать распределение элементов во флюидно-магматических системах с участием гетерогенных фаз, как флюида, так и расплава. Как уже показали предварительные эксперименты, в таких системах необходимо учитывать процессы высокотемпературного гидролиза и межфазового разделения кислотных и щелочных компонентов. При этом могут образовываться концентрированные солевые флюиды, обогащенные щелочами (тяжелый флюид) и паровая фаза, обогащенная кислотными компонентами. Распределение рудных элементов между «тяжелым флюидом» и кислотной фазой и их транспорт этими фазами может объяснить ряд особенностей процесса рудогенеза.

Нерешенные проблемы

1. Отсутствие расчетных методов моделирования сложных систем с участием силикатного вещества и активного солевого флюида. По-видимому, здесь нужны экспериментальные исследования для оценок активностей компонентов в сложных растворах.

2. Существующие экспериментальные методы не позволяют проводить пробоотбор фаз растворов при высоких параметрах (выше 600°C и $P>2$ кбар).

3. Нужны новые локальные методы исследования составов фаз флюидных включений.

Литература

Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд. МГУ, 2005. 654 с.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.А. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование). //Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 206-224.

УДК 552.11

ВЛИЯНИЕ H₂O НА ВСТРЕЧНУЮ ХИМИЧЕСКУЮ ДИФФУЗИЮ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ АНДЕЗИТ-БАЗАЛЬТ

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н., Шапошникова О.Ю.

(ИЭМ РАН). Черноголовка. (persikov@iem.ac.ru)

THE EFFECT OF H₂O ON THE CHEMICAL INTERDIFFUSION OF MAJOR COMPONENTS (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) IN ANDESITE – BASALT SYSTEM

Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N., Shaposhnikova O.Y.

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

Abstract. Continuation of our early works this paper presents the results of experimental and theoretical studies of the effect of water dissolved in melts on the chemical inter-diffusion of petrogenic components (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) in the interaction of model melts of the andesite-basalt system. The rates of chemical inter-diffusion of all petrogenic components (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) are almost identical in the interaction of anhydrous andesite and basalt melts. This type of diffusion is maintained at a concentration of water dissolved in the melts, up to ~ 2 wt. %. This behavior may indicate that inter-diffusion of equal velocities of molecules of albite and diopside in opposite directions in the interaction of anhydrous andesitic and basaltic melts. With an increase in the concentration of water dissolved in these melts, the diffusion mechanism changes dramatically, since all petrogenic components diffuse at different rates, indicating a significant depolymerization of the melts. Theoretical analysis of the data on the chemical inter-diffusion of petrogenic components, as well as water diffusivity in melts in the andesite-basalt series, and their viscosity, allowed established a natural relationship between the two important transport properties of magmas.

Keywords: H₂O, chemical diffusion, components, andesite-basalt, temperature, pressure, viscosity

Исследования влияния растворенной H₂O на встречную химическую диффузию петрогенных компонентов при взаимодействии магматических расплавов крайне ограничены (Чехмир и др., 1991; Watson and Baker, 1991; Watson, 1994; Yoder, 1973; Baker, 1991). Большинство опубликованных работ по диффузии петрогенных компонентов в магматических расплавах и по влиянию растворенной в них воды на скорости встречной химической диффузии выполнены методом растворения минералов (Чехмир и др.; Watson, Baker, 1991; и др.). Тогда как исследования взаимодиффузии этих компонентов непосредственно в расплавах, крайне ограничены (Yoder, 1973; Watson and Baker, 1991). Наряду с предварительными данными (Персиков и др., 2011), в настоящей работе представлены результаты экспериментально-теоретических исследований влияния воды, растворенной в расплавах, на встречную химическую диффузии петрогенных компонентов (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) в процессе взаимодействия модельных расплавов системы андезит-базальт. Исследования проведены с помощью оригинальной установки высокого газового давления при давлениях воды до 200 МПа, давлениях аргона до 200 МПа и температуре T = 1300 °С, с использованием метода диффузионных пар (Persikov, Bukhtiyarov, 2002). Два типа диффузионных пар использованы в экспериментах длительностью 480 - 1500 сек: а) безводные модельные стекла андезитового (Ab75Di25, мол. %) и базальтового (Ab50Di50, мол. %) составов вводились в контакт и плавилась в заваренной платиновой ампуле при давлении аргона, равном 200 МПа; б) те же стекла, с равным содержанием растворенной воды в диффузионных парах (1.0, 2.1, 4.3 и 5.6 мас. %), также вводились в контакт и плавилась в заваренных платиновых ампулах при давлении аргона, равном 200 МПа. Необходимые безводные и водосодержащие стекла модельных андезитовых и базальтовых составов синтезированы с помощью той же установки высокого газового давления при температуре 1300 °С, давлениях аргона (безводные стекла) и давлениях водяного пара (водосодержащие стекла) до 200 МПа.

Содержание воды в водосодержащих образцах и вдоль диффузионных профилей определены с помощью количественной микро-ИК спектроскопии (Persikov et al., 2010; Персиков и др., 2010), а распределение петрогенных компонентов вдоль диффузионных профилей измерены на микрозонде (см. рис. 1).

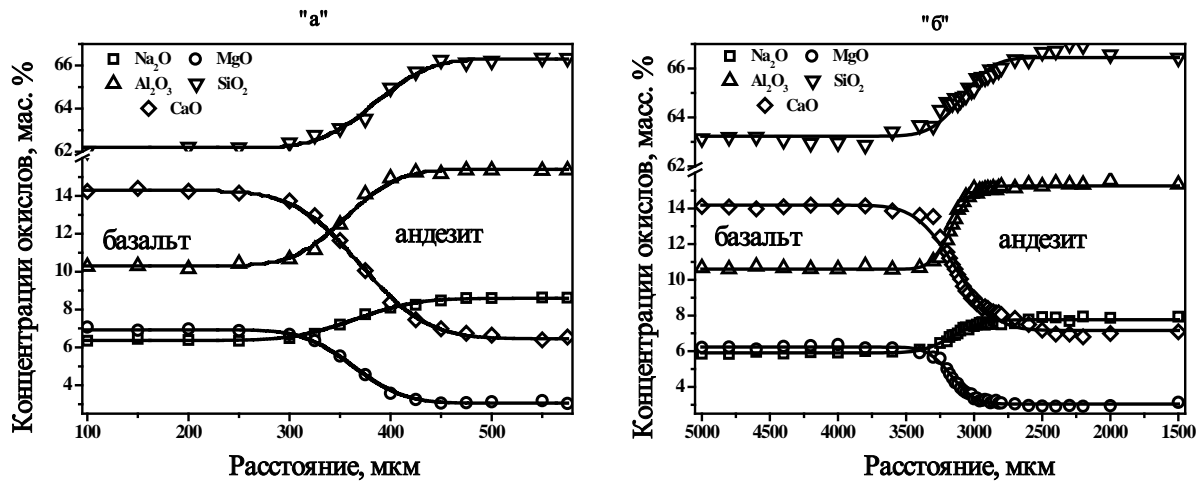


Рис. 1. Диффузионные профили петрогенных компонентов в расплавах системы базальт-андезит-вода при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 100\text{ МПа}$ общего давления.

а - безводные модельные расплавы, опыт 1641/1, время диффузии 480 сек, $P(\text{Ar}) = 100\text{ МПа}$;

б - водосодержащие модельные расплавы, опыт 1650/4, время диффузии 1320 сек, содержание растворенной воды 4.3 мас. %, $P(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ МПа}$.

Коэффициенты встречной химической диффузии петрогенных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO) в исследованных расплавах определены путем численного решения уравнений диффузии, с использованием функции ошибок Гаусса (Crank, 1975). Полученные результаты по влиянию растворенной воды на встречную химическую диффузионную подвижность петрогенных компонентов представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1. Коэффициенты встречной химической диффузии петрогенных компонентов и миналов минералов в модельных расплавах андезит-базальт-вода (опыты проведены при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и общем давлении до 200 МПа ($D \cdot 10^{-12}\text{ м}^2/\text{сек}$)).

Окислы	1641/1 $X(\text{H}_2\text{O}) = 0$	1641/3 $X(\text{H}_2\text{O}) = 2.1\text{ мас. \%}$	1650/4 $X(\text{H}_2\text{O}) = 4.3\text{ мас. \%}$	1674/1 $X(\text{H}_2\text{O}) = 5.6\text{ мас. \%}$
Na_2O	2.0 ± 0.4	24.0 ± 3.6	26.0 ± 3.8	95.0 ± 5.4
MgO	1.6 ± 0.32	17.0 ± 2.4	19.0 ± 2.2	40.0 ± 4.9
Al_2O_3	1.7 ± 0.34	7.5 ± 1.7	17.0 ± 1.4	18.5 ± 2.1
SiO_2	2.0 ± 0.4	20.2 ± 2.0	41.0 ± 4.3	54.0 ± 4.2
CaO	2.2 ± 0.44	21.4 ± 2.6	28.0 ± 3.6	88.0 ± 4.6
Молекулы				
Ab	1.9 ± 0.38	18.8 ± 2.8		
Di	1.87 ± 0.38	20.0 ± 3.0		

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Скорости встречной химической диффузии всех петрогенных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO) практически идентичны при взаимодействии безводных андезитовых и базальтовых расплавов. При этом скорость диффузии катионов-сеткообразователей (SiO_2 , Al_2O_3) примерно на два порядка величины выше по сравнению с их трассерной диффузией (Watson, 1994; и др.). Напротив, скорость диффузии катионов-модификаторов (Na_2O , CaO , MgO) меньше примерно на один порядок величины по сравнению с их трассерной диффузией (Watson, 1994; и др.). Такое поведение может свидетельствовать о минальном механизме встречной химической диффузии, т.е. о встречной диффузии с равными скоростями молекул альбита и диопсида в противоположных направлениях при взаимодействии безводных андезитовых и базальтовых расплавов. Такой характер диффузии сохраняется при концентрации воды, растворенной в расплавах, до $\sim 2\text{ мас. \%}$ (рис. 2 и таблица).

2. При увеличении концентрации воды, растворенной в этих расплавах, механизм диффузии кардинально меняется, т.к. все петрогенные компоненты диффундируют с разными скоростями, свидетельствуя о значительной деполимеризации расплавов, как результат растворения воды в них

(рис. 2 и таблица). Очевиден аналогичный характер установленной зависимости по сравнению с результатами работы (Watson and Baker, 1991), а различия в абсолютных значениях коэффициентов диффузии SiO_2 легко объяснимы различной степенью деполимеризации и, следовательно, различной вязкостью расплавов в системе андезит-базальт (настоящая работа) по сравнению с системой дацит-риолит в работе (Watson and Baker, 1991).

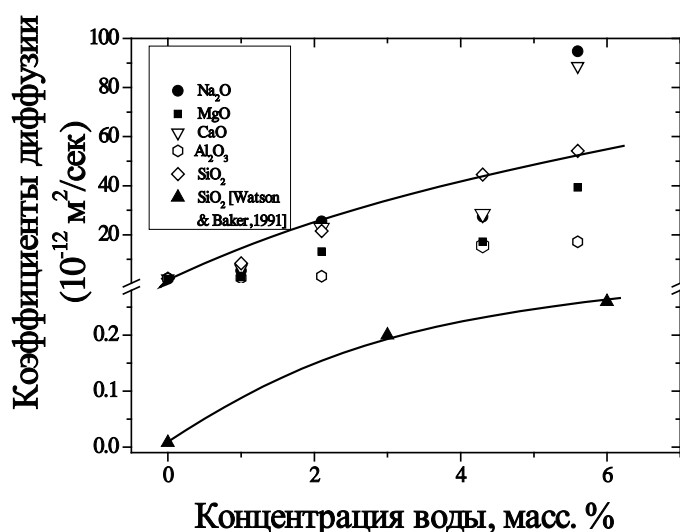


Рис. 2. Зависимости коэффициентов встречной химической диффузии петрогенных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO) от концентрации воды при взаимодействии модельных базальтовых и андезитовых расплавов ($T = 1300^\circ\text{C}$, давления водяного пара до 200 МПа), в сравнении с аналогичной зависимостью для SiO_2 из работы (Watson and Baker, 1991) при взаимодействии дацит-риолитовых расплавов. ($T = 1300^\circ\text{C}$, давление водяного пара до 200 МПа).

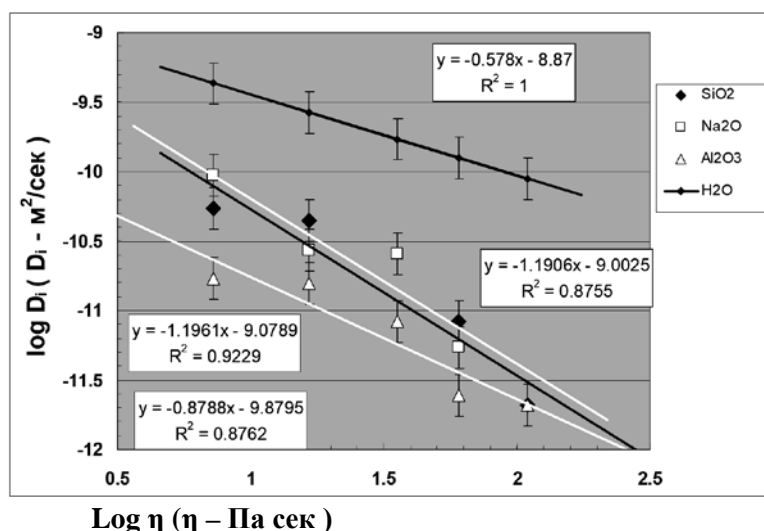


Рис. 3. Взаимосвязь диффузионной подвижности некоторых компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O) и вязкости расплавов в системе андезит-базальт- H_2O ($P(\text{H}_2\text{O})$ до 200 МПа, $T = 1300^\circ\text{C}$, диапазон концентраций воды в расплавах 0.1 - 5.6 мас. %).

3. Скорости встречной химической диффузии всех петрогенных компонентов, с концентрацией воды в андезитовых и базальтовых расплавах ≥ 2 мас. %, увеличиваются примерно на порядок величины по сравнению с безводными расплавами. Однако, степень влияния растворенной в расплавах воды на коэффициенты встречной химической диффузии всех петрогенных компонентов значительно уменьшается с дальнейшим ростом ее концентрации в таких расплавах (рис. 2).

На основе новой мало-градиентной методологии, получены также достоверные экспериментальные данные по диффузионной подвижности воды в магматических расплавах в ряду андезит – базальт в широких диапазонах концентраций H_2O (0.1 - 6 мас. %), температуры ($1000^\circ -$

1300 °С) и давлениях водяного пара до 200 МПа (Persikov et al., 2010). Теоретический анализ полученных данных по встречной химической диффузии петрогенных компонентов, а также воды в расплавах в ряду андезит-базальт, и их вязкости, позволил установить закономерную взаимосвязь двух важнейших транспортных свойств магм (Персиков и др., 2011). Эта взаимосвязь качественно согласуется с законом Стокса-Энштейна и соотношением Эйринга об обратной пропорциональной зависимости между вязкостью жидкости и диффузией компонентов в ней (рис. 3).

Вязкость расплавов вдоль диффузионных профилей определялась с достаточной точностью с использованием нашей структурно-химической модели прогноза и расчетов вязкости модельных и магматических расплавов (Персиков, 1998; Персиков и Бухтияров, 2009). В результате получены простые зависимости $D = f(\eta)$ для всех петрогенных компонентов, которые рекомендуются для расчетов диффузионной подвижности петрогенных компонентов при взаимодействии расплавов, не изученных экспериментально. На рисунке 3 для примера представлены некоторые: $\log D(\text{SiO}_2) = -1.2 \log \eta - 9.1$; $\log D(\text{Na}_2\text{O}) = -1.19 \log \eta - 9.0$; $\log D(\text{Al}_2\text{O}_3) = -0.88 \log \eta - 9.8$. Установлено также, что при сопоставимых значениях T, P – параметров и составов расплавов диффузионная подвижность H_2O на порядок величины превышает диффузионную подвижность всех петрогенных компонентов, включая щелочи (см. рис. 3).

Авторы признательны S. Newman (Caltech, USA) и Г.В. Бондаренко (ИЭМ РАН) за помощь в определении содержаний воды в закалённых расплавах (стеклах) с помощью ИК – спектроскопии. Работа выполнена в рамках темы 2 ИЭМ РАН при финансовой поддержке программы 19 Президиума РАН.

Литература

- Baker D.R. (1991). Interdiffusion of hydrous dacitic and rhyolitic melts and the efficacy of rhyolite contamination of dacitic enclaves. //Contrib. Miner. Petrol. v. 106, p. 462-473.
- Chakraborty, S. (1995). Diffusion in silicate melts. In: Structure, dynamics and properties of silicate melts. Reviews in Mineralogy. Eds. Stebbins J.F., McMillan P.F. and Dingwell D.B., Miner. Soc. Amer., v. 32, p. 412-503.
- Crank J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford. Clarendon Press, 414 p.
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G. (2002). Unique gas high pressure apparatus to study fluid - melts and fluid - solid - melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 kbars. //J. Conf. Abs., 2002, v. 7, No 1, p. 85.
- Персиков Э.С. (1998). Вязкость модельных и магматических расплавов при T, P – параметрах земной коры и верхней мантии. //Геология и геофизика. Т. 39, № 12, с. 1798-1804.
- Персиков Э.С., П.Г. Бухтияров (2009). Структурно-химическая модель прогноза и расчетов вязкости магм и диффузии H_2O в них в широком диапазоне составов и T, P – параметров земной коры и верхней мантии. //Геология и Геофизика, Т. 50, № 12, с. 1389-1404.
- Persikov Eduard S., Newman Sally, Bukhtiyarov Pavel G., Nekrasov Alexey N., Stolper Edward M. (2010). Experimental study of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts. //Chem. Geol., v. 276, p. 241-256.
- Персиков Э.С., П.Г. Бухтияров, А.Н. Некрасов (2010). Диффузия воды в расплавах андезита и базальта при высоких давлениях. //Геохимия, № 3, с. 3-15.
- Персиков Э.С., П.Г. Бухтияров, А.Н. Некрасов (2011). Взаимосвязь диффузии петрогенных ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{TiO}_2$) и летучих компонентов (H_2O) и вязкости расплавов системы обсидиан-дацит-андезит-базальт (экспериментально-теоретическое исследование). //Вестник ОНЗ РАН, т. 3, NZ6076. Doi: 10.2205/2011NZ000206
- Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б. (1991). Динамические явления во флюидно-магматических системах. Ред. Зарайский Г.П. Наука: М., 141 с.
- Watson E.B., Don R. Baker (1991). Chemical diffusion in magma: An overview of experimental results and geochemical applications // In: Physical chemistry in magma. Advances in physical geochemistry. Eds. Perchuk L.L., Kushiro I. Springer-Verlag. v. 9, p. 120-151.
- Watson E.B. (1994). Diffusion in volatile-bearing magmas. In: Volatiles in magmas. Reviews in Mineralogy. Eds. Carrol M.R., Holloway J.R. Miner. Soc. Amer. v. 30, p. 371-411.
- Yoder H.S. (1973). Contemporaneous basaltic and rhyolitic magmas. //Am. Mineral. v. 58, p. 153-171.

УДК552.11

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНЫ ИЗ ФЛЮИДА СОСТАВА СО-CO₂

Симакин А.Г.^{1,2}, Салова Т.П.¹, Борисова А.Ю.³, Некрасов А.Н.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка,

²Институт Физики Земли (ИФЗ) РАН, Москва, ³GET CNRS, Toulouse (simakin@iem.ac.ru)

INTERMETALIDES OF Pt AND Fe FROM THE CO-CO₂ FLUID

Simakin A.G.^{1,2}, Salova T.P.¹, Borisova A.Yu.³, Nekrasov A.N.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy of the RAS, Chernogolovka, Russia, ²Institute of the Physics of the Earth RAS, Moscow, ³GET CNRS, Toulouse (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. Platinum is strongly siderophile element therefore Pt-Fe alloy and stoichiometric Pt₃Fe and PtFe are common minerals in the gabbro-pyroxenite-dunite and concentric alkaline ultrabasic massifs. Late magmatic and yearly postmagmatic origin of these minerals can be related to the activity of CO-CO₂ – (H₂O) fluid at fO₂ near CCO buffer. Experiments at PCO₂-CO=50-300 MPa at T=950°C demonstrated that concentration of iron in the platinum deposited from the fluid attains Pt₃Fe and PtFe limits. Formation of the polynuclear platinum carbonyl Pt₃(CO)₆ (Chini complex) in the fluid is anticipated. Decomposition of the neutral complexes Fe(Pt₃(CO)₆) yields isoferroplatinum.

Keywords: isoferroplatinum, PGE, experiment, CO-CO₂ fluid, carbonyl

Введение

Сплавы платины и железа с различной структурой (гранцентрированная кубическая (Fm3m), или тетрагональная (P4mm, Pm3m)) являются основными минералами россыпей, генетически связанных с кольцевыми ультраосновными массивами Урало-Аляскинского и Алданского типов. До открытия залежей ЭПГ в Бушвельдском комплексе основным источником платины были россыпные месторождения Урала. Многие исследователи связывают образование соединений железа и платины с магматическим этапом становления габбро-пироксенит- дунитовых комплексов (Johan, 1989; Johan, 2000; Маракушев, 1987).

А.П. Карпинским (1926) была предложена гипотеза о метасоматическом происхождении хром-платиновой парагенетической ассоциации в результате реакции дунитов с флюидами, содержащих ЭПГ и хром. Некоторые современные исследователи разделяют эту точку зрения (Иванов, 1997; Мочалов, 2013). Интерметаллиды платины достаточно широко представлены и в Бушвельде, в котором платина в основном присутствует в виде сульфидов, арсенидов и теллуридов (Schouwstra et al., 2000).

Остаются неясными состав флюида и формы переноса платины в процессах, ведущих к формированию интерметаллидов платины. Нами получены результаты, которые свидетельствуют о высокой растворимости благородных металлов в восстановленном флюиде, содержащем монооксид углерода (Simakin et al., 2019a). Также установлен механизм восстановления водно-углекислого флюида при реакции с оливин-содержащим кумулусом (Simakin et al., 2019b). Ниже рассмотрена гипотеза о возможном механизме формирования интерметаллидов платины и железа, связанном с формой их переноса флюидом.

Методика эксперимента

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что платина переотложенная из флюида СО-CO₂ содержит значительные количества железа. Опыты проводились в УВГД при давлении 50-300 МПа и T=950°C в платиновых ампулах. Источником флюида в обсуждаемых экспериментах был оксалат магния, который при нагревании свыше, примерно, 600°C разлагается с образованием эквимольной смеси СО и СО₂



Использовалась методика двойных ампул: в большую заваренную ампулу помещалась флюидная ловушка, а в малую открытую ампулу (внутри большой) помещался оксалат магния. В качестве ловушки использовались: корундовая керамика, порошок кварцевого стекла и в некоторых экспериментах альбитового стекла. После эксперимента изучалось содержание платины в ловушках методами LA-ICP-MS (Toulouse, France) и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической активацией (ГЕОХИ РАН). Также, состав отдельных частиц платины изучался

методами SEM-EDS (ИЭМ РАН) и EMPA (Toulouse, France). Во флюидных пузырьках в легкоплавком альбитовом стекле (опыты проходили выше T_g , но ниже T_m альбита) изучался состав флюида и закалочных фаз методом Рамановской спектроскопии.

Результаты экспериментов

Изображение продуктов реакции флюида со стенками ампулы приведено на Рис.1. На эродированной поверхности платины видны закалочные шарики силикатной нагрузки флюида, субмикронные «усы» переотложившей платины и тонкодисперсный порошок платины с высоким содержанием железа.

В составе шариков силикатного стекла содержания глинозема выше, а натрия ниже, чем в альбите (см. табл.1).

Таблица 1. Состав шариков силикатного стекла (мас.%)

№п/п	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	FeO	Pt
1	8.66	20.34	66.65	0.14	0.05	4.01
2	6.22	17.92	58.48	1.38	4.87	10.92
3	9.03	19.66	67.4	0	0.09	3.69

Соотношение платины и силикатного вещества, вероятно, отражают их растворимости во флюиде. Железо специально не вводилось в состав исходных веществ. Его содержание в переотложивших мелкодисперсных частицах отвечает атомарным соотношениям $Pt_{x=0.85-0.68}Fe_{1-x}$, т.е. максимальные значения отвечают изоферроплатине (Pt_3Fe). Нами были проанализированы многочисленные платиновые частицы, обнаруженные на поверхности частиц периклаза и в виде включений в ловушках. В большей части включения содержание железа не превышает 2 мас.%, однако, в некоторых случаях его бывает на порядок больше. На Рис.2 приводятся усредненные данные, полученные при анализах в различных лабораториях.

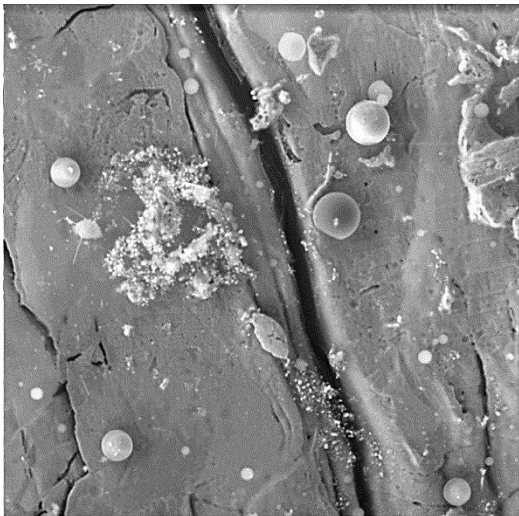


Рис. 1. BSE изображение поверхности платиновой ампулы с закалочными фазами после опыта. Ширина изображения 76 мкм.

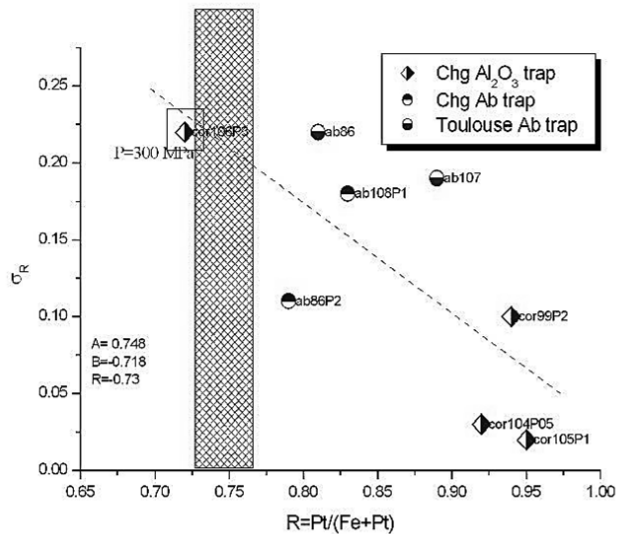


Рис. 2. Результаты анализов микрочастиц платины в различных лабораториях (GET Toulouse и ИЭМ РАН, Черногловка).

Около значков указаны номера опытов. Координаты – атомарная доля платины R и ее дисперсия (1σ). Заштрихованный столбик отвечает составу изоферроплатины.

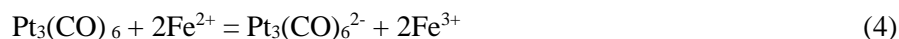
Результаты измерений указывают на то что, валовое содержание железа в частицах интерметаллида ограничено составом изоферроплатина. При этом в отдельных частицах содержание железа может быть выше и достигать предела ферроплатины ($PtFe$). Можно предположить, что гетерогенизация в твердой фазе происходит при быстрой кристаллизации из флюида, а соотношение во флюиде не ниже чем в Pt_3Fe . Также можно отметить, что содержание железа выше в опытах с альбитовой ловушкой, чем с корундовой. Исключение составляет опыт с корундовой ловушкой при $R=300$ МПа, в котором достигается самое высокое отношение Fe/Pt.

Более точные анализы, полученные методом ЕМРА в Тулузе, в целом согласуются с анализами из ИЭМ РАН, но характеризуются большей дисперсией.

Механизм формирования интерметаллида

Платина в восстановительных экспериментальных условиях (около QFM-2) присутствует в виде самородного металла, образуя растворимый во флюиде карбонил. Летучесть кислорода много меньше условия образования самородного железа. При РТ условиях экспериментов карбонил железа неустойчив (при Р=200 МПа он разлагается при температуре выше, примерно, 300°C (Simakin et al., 2015)). Как известно, платина является сидерофильным элементом, в связи с чем, при реакции с железосодержащим расплавом происходит восстановление железа с образованием интерметаллида при высокой летучести кислорода. Можно предположить, что в нашем случае железо также присутствует во флюиде в катионной форме (Fe^{2+}), а восстановление его до металла происходит при формировании частиц платины.

Специфика механизма кристаллизации изоферро-платины (Pt_3Fe) из флюида может быть связана с природой карбонила платины. Химики давно установлено, что карбонил платины многоядерный и имеет переменный состав $\{Pt_3(CO)_6\}_n$, где n может достигать 10. В щелочных условиях образуется анионный комплекс $[Pt_3(CO)_6]^{n-}$ (комплекс Чини (Longoni, Chini, 1976)). Появление отрицательного заряда можно описать реакциями окисления-восстановления:



Образование этого комплекса в условиях наших экспериментов может быть доказано наблюдениями закалочных карбониллов, а также при интерпретации зависимости растворимости платины от давления (вскоре будут опубликованы). При интерпретации зависимости растворимости число молекул СО в комплексе оценено в 6,7, что несколько выше 6. Но, точность вычислений ограничена неизвестной фугитивностью карбонильного комплекса (фугитивность СО учтена при расчетах). Повышенная растворимость платины в присутствии альбита может указывать на влияние щелочности среды.

Если действительно во флюиде карбонил платины присутствует в анионной форме, то представляется естественным образование нейтрального комплекса с железом:



При его разложении по окончании эксперимента или в переходных процессах в ходе опыта (таких как падение летучести СО за счет реакции диспропорционирования) естественным образом образуется изоферроплатина:



В этом случае протеканием реакции (5) можно объяснить образование изоферроплатины в Кондерском и в других массивах щелочных ультраосновных пород.

Выводы

1. Платина, отложенная из флюида состава СО-СО₂, содержит значительные количества железа.
2. В экспериментах использовалась безжелезистая система. Железо экстрагировалось из компонентов со следовым количеством железа. Этот факт отражает высокую сидерофильность платины.
3. Предполагается, что при летучести кислорода около буфера ССО железо присутствует во флюиде в катионной форме, а образование интерметаллида платины и железа связано с формированием анионного карбонила платины (комплекса Чини (Longoni, 1976)).

Благодарности. Авторы благодарны Тютюнник О.А. и Кубраковой И.В. за проведение анализов на платину. Работа поддержана грантом РФФИ 18-05-00597а.

Литература

- Маракушев А.А. Проблема происхождения дунитов // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1987. № 7. С. 21–35.
- Johan Z., Ohnenstetter M., Slansky E., Barron L.M., Suppel D. Platinum mineralization in the Alaskan-type intrusive complex near Fifield, New South Wales, Australia: Part 1. platinum group minerals in clinopyroxenites of the Kelvin Grove Prospect, Owendale Intrusion // Mineral. Petrol. 1989. V. 40. P. 289–309.
- Johan Z., Slansky E., Kelly D.A. Platinum nuggets from the Kompam area, Enga Province, Papua New Guinea: evidence for an Alaskan-type complex // Mineral. Petrol. 2000. V. 68. P. 159–176.
- Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала (Минералогия, петрология, генезис) // Екатеринбург: УрГУ. 1997. 488с.
- Мочалов А. Г. Модель происхождения минералов платиновой группы в габро-пироксенит-дунитовых кумулятивных комплексах корякского нагорья (Россия) // Геология Рудных Месторождений. 2013. Т. 55. № 3. с. 171–188.
- Schouwstra R. P. and Kinloch E. D. and Lee C. A. Short A Geological Review of the Bushveld Complex //Platinum Metals Rev. 2000. 44. (1). 33-39.
- Simakin A.G., Kislov E.V., Salova T. P., Shaposhnikova O. Yu., and Nekrasov A.N. Reduced CO₂ Fluid as an Agent of Ore-Forming Processes: A Case Study of Dolomite-Replacement Skarns at the Yoko-Dovyren Massif // Petrology. 2019 (b). Vol. 27. No. 1. pp. 1–16.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Kogarkod L.N., and Tyutyunnik O.A. Gold Solubility in Reduced Carbon-Bearing Fluid // Geochemistry International. 2019 (a). Vol. 57. No. 4. pp. 400–406.
- Simakin Alexander, Salova Tamara, Devyatova Vera, Zelensky Michael Reduced carbonic fluid and possible nature of high-K magmas of Tolbachik // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2015. Vol. 307. pp. 210 - 221.
- Longoni, G. and Chini, P. Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = -10, 6, 5, 4, 3, 2, 1). A New Series of Inorganic Oligomers // Journal of the American Chemical Society. 1976. 98(23). pp.7225-7231.

УДК 553.065.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОПСИДА С ФЛЮИДОМ H₂O- Na₂CO₃ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ 750°C

Ходоревская Л.И.

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область. (khodorevskaya@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF DIOPSIDE-FLUID H₂O-Na₂CO₃ INTERACTION UNDER PRESSURE GRADIENT CONDITIONS AT 750°C

Khodorevskaya L.I.

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

Abstract. High-temperature melanocratic metasomatism in basic rocks was simulated experimentally by transporting petrogenic components at a temperature of 750°C and a pressure of 500 MPa under pressure gradient conditions. Diopside (*Di*) in our experiments was a source of transported elements such as Si, Ca and Mg. The solution consisted of saturated Na₂CO₃. During the experiments under gradient conditions *Di* was partly dissolved and the dissolved components were redeposited as amphibole *Hbl_S* on the surface. Normalizing *Hbl_S* and *Di* for inert MgO has shown that the formation of *Hbl_S* is accompanied by the removal of CaO and SiO₂. The experiments have shown that solutions containing Na and carbonate ions are not characteristic of basifite formation upon granitization.

Keywords: fluid filtration, metasomatism, amphibole, experimental modeling, granitization, basification

В разработках модели гранитизации Д.С. Коржинского, привносящих во вмещающие породы щелочи и кремнезем, важное значение имеют вопросы выноса оснований Ca, Mg, Fe. Данные элементы являются избыточными по отношению к гранитной эвтектике. Их удаление из вмещающих пород обеспечивает приближение состава породы к гранитному и плавление при соответствующих P-T условиях. Выносимые компоненты рассеиваются или, в более редких случаях, концентрированно переотлагаются с образованием меланократовых метасоматических пород – базификатов. Привнос-вынос компонентов в значительной степени зависит от состава флюидной фазы, фильтрующейся через породу. Целью настоящих исследований явилось изучение особенностей переноса указанных элементов, связанных с флюидом H₂O-Na₂CO₃.

В экспериментах воспроизводился направленный поток раствора, содержащего Ca, Mg, Fe, Si в градиентных условиях. Источником данных элементов служил диопсид (*Di_{исх.}*), состав которого приведен в табл. 1. *Di_{исх.}* помещался на дно ампулы. Заливался насыщенный раствор Na₂CO₃ (0.05-0.07 мл). Затем в ампулу плотно вставлялся цилиндрический образец амфиболита, изготовленный под внутренний диаметр ампулы. Амфиболит использовался в качестве подложки, на которой осаждались вынесенные из диопсида элементы. В состав амфиболита входили амфибол *Hbl_{исх.}*, гранат, биотит, ильменит. *Hbl_{исх.}* в амфиболите соответствует ферропаргаситу. (табл. 1). Номенклатура амфиболов, использованная в работе, а также пересчет анализов на кристаллохимическую формулу AB₂C₅^{VI}T₈^{IV}O₂₂(OH)₂, а также характеристика изоморфных замещений проводились согласно рекомендациям (Leake et al., 1997). Расчет распределения катионов по позициям и отношения Fe³⁺/Fe²⁺ выполнялись по программе (Schumacher, 1997).

Расстояние между *Di* и амфиболитом составляло 15–20 мм, и их взаимодействие осуществлялось только через флюидную фазу. Сверху на амфиболит помещалась толстостенная микрокамера. Во время опытов внешнее давление 5 кбар передавалась в нижнюю часть ампулы, вследствие ее тонких стенок. В верхней части ампулы из-за толстых стенок микрокамеры первоначальное давление = 1 атм. Перепад давления вдоль ампулы приводил к направленному потоку раствора между стенками ампулы и образцом (по трещинам в образце и т.д.) до выравнивания давления вверху и внизу ампулы. Этот же перепад давления приводил к небольшому неконтролируемому градиенту температур вдоль ампулы (дрессельный эффект). Летучесть кислорода в опытах не контролировалась в силу сложной методики заполнения ампул. Продолжительность опытов составляла 240 ч. Температура опытов (750°C) отвечает условиям образования природных базификатов при гранитизации. Давление 400 МПа – обычное при высокотемпературных метаморфических и метасоматических процессах (Левицкий, 2005).

Во время опыта помещенный внизу ампулы $Di_{исх.}$ (рис.1) превращался в амфибол (Hbl_{Di}) в области контакта с флюидом (анализы 7-8 в табл.1), а также частично растворялся во флюиде. По мере удаления от контакта с флюидом наблюдается смесь Hbl_{Di} с Di (анализ 9 в табл.1), а затем Hbl_{Di} сменяется Di , состав которого несколько отличается от исходного (анализы 10-11 в табл.1). В целом по направлению от наименее измененного Di (анализ 11 на рис.1) к краю, контактирующему с флюидом (где фиксируется Hbl_{Di} , анализ 7 на рис.1), происходит перераспределение в валовом составе: уменьшается содержание SiO_2 , CaO и FeO с соответствующим увеличением Al_2O_3 , MgO , Na_2O . Hbl_{Di} , образовавшийся по Di , соответствует рихтериту, железистость минерала $X_{Fe} = 0.55-0.57$ (табл.1).

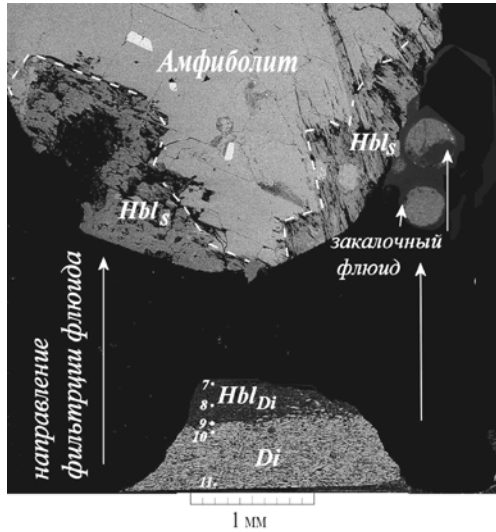


Рис. 1. Фотография края амфиболита, обращенного к флюиду, и измененного исходного Di .

В силу созданных градиентных условий частично растворенные компоненты Di переносились флюидной фазой (направление стрелок на рис. 1) и пересаживались в виде каймы на краю амфиболита, обращенного к флюидному потоку. На рис.1 образовавшаяся кайма отделена от амфиболита пунктирной линией. Кроме того, растворенные во флюиде элементы осаждались при закалке в виде единичных сферических форм (закалочный флюид на рис.1). Химический состав флюида: $SiO_2 - 76.66$, $TiO_2 - 0.35$, $Al_2O_3 - 3.20$, $FeO - 3.46$, $MnO - 0.03$, $MgO - 6.14$, $CaO - 6.61$, $Na_2O - 3.06$, $K_2O - 0.13$, сумма 99.99 мас. %.

Образовавшаяся кайма состоит из амфибола Hbl_S . Как видно на рис. 2, размеры и ориентировка амфибола Hbl_A в исходном амфиболите (рис. 2а) и образовавшегося Hbl_S в кайме (рис. 2б) различаются. Hbl_S представляет собой крупные кристаллы, ориентированные вдоль направления фильтрации флюида. Местами среди Hbl_S наблюдаются не полностью замещенные Hbl_A из амфиболита (рис. 2б). Составы амфибола Hbl_A из амфиболита после опытов и составы амфибола в кайме

Hbl_S приведены табл. 1. Результаты анализов показывают, что амфиболы в амфиболите под воздействием флюида при заданных Р-Т параметрах меняют свой состав, превращаясь из исходных ферропаргаситов в эдениты (соответственно $Hbl_{исх.}$ и Hbl_A в табл.1). Новообразованные Hbl_S в кайме относятся к Ca-Na амфиболам, близки к Mg - катафоритам (Mg- Ktp , табл.1). В данных амфиболах Mg- Ktp отмечается увеличение соотношения Fe^{3+} / Fe^{2+} и соответствующее уменьшение железистости по сравнению с Hbl_{Di}

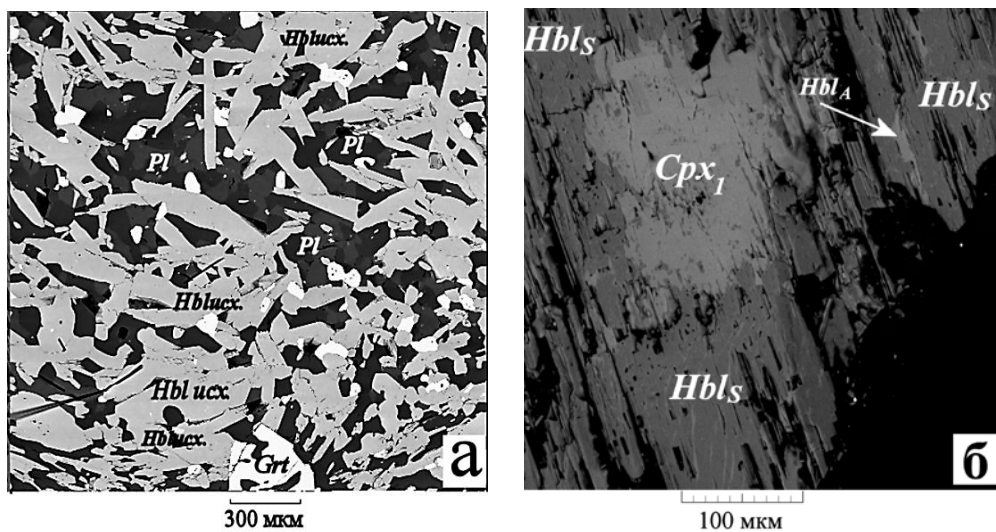


Рис. 2. Исходный амфиболит (а) и фрагмент каймы, образовавшейся на краю амфиболита, обращенного к флюиду (б).

Новообразованные Hbl_S , слагающие кайму, оконтуривают Cpx_1 , образовавшийся при разложении Grt (рис. 2а) в исходном амфиболите согласно реакции $Grt \rightarrow Pl + Cpx$.

Таблица 1. Составы исходных фаз и фаз после опытов

Минералы	Di						Амфиболит			
	До опытов	После опытов					Hbl до опытов (Hbl _{исх.})	После опытов		
		Di _{исх.}	Hbl _{Di}	Hbl _{Di}	Hbl _{Di+Di}	Di		Di	Hbl _A	Hbl _S
компонен		7*	8	9	10	11				
SiO ₂	58.17	50.62	50.51	52.32	53.09	53.14	42.03	48.66	52.78	53.47
TiO ₂	0.39	0.64	0.63	0.47	0.42	0.06	0.37	0.32	0.23	0.52
Al ₂ O ₃	0.35	3.45	3.81	3.31	1.66	1.73	13.69	9.70	4.64	4.50
FeO	1.54	3.33	3.49	3.4	3.08	4.11	22.95	10.90	5.58	4.92
MnO	0.05	0.01	0.27	0.35	0.34	0	0.01	0.23	0.15	0.03
MgO	20.38	17.92	16.88	15.98	15.63	14.89	6.72	14.55	20.50	20.52
CaO	18.65	8.38	7.89	14.73	23.6	23.67	10.23	12.35	7.67	7.63
Na ₂ O	0.36	8.86	9.48	9.11	1.5	2.11	2.25	0.70	7.05	6.91
K ₂ O		0.01	0.02	0.01	0.03	0	0.57	0.71	0.07	0.06
Сумма	99.99	98.17	98.35	99.88	99.99	99.99	98.82	98.11	98.65	98.56
Формульные единицы										
O	6	22	22		6	6	22	22	22	22
Si	2.09	7.78	7.84		1.93	1.93	6.30	6.96	7.35	7.38
Ti	0.01	0.07	0.07		0.01	0.00	0.04	0.03	0.02	0.05
Al	0.01	0.62	0.70		0.07	0.07	2.42	1.63	0.77	0.73
Fe ^{III}	0.00	0.00	0.00		0.17	0.22	0.58	0.18	0.41	0.50
Fe ^{II}	0.05	0.43	0.45		0.00	0.00	2.29	1.12	0.25	0.07
Mn	0.00	0.00	0.03		0.01	0.00	0	0.02	0.02	0
Mg	1.09	4.10	3.90		0.85	0.80	1.5	3.1	4.26	4.22
Ca	0.72	1.38	1.31		0.92	0.92	1.64	1.89	1.14	1.13
Na	0.03	1.64	1.71		0.11	0.15	0.66	0.2	1.91	1.84
K		0.00	0.00				0.11	0.13	0.01	0.01
X(Mg)	0.96	0.43	0.45		0.99	1.00	0.4	0.73	0.95	0.98
Тип Hbl		Rit	Rit				Fe-Prg	Ed	Mg-	Mg-

* Номера анализов 7 - 11 соответствуют номерам на рис. 1.

В целом, образованные вследствие переноса и переотложения элементов, составы Hbl_S близки к составам высокотемпературных щелочных амфиболов, наблюдаемых в природных условиях.

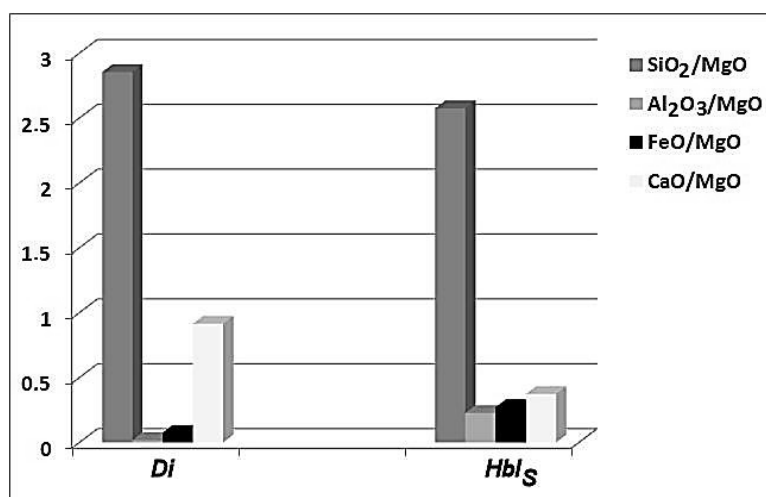


Рис. 3. Содержания FeO, MgO, CaO, Al₂O₃, нормированные к SiO₂, в Hbl_{Di} и Hbl_S

Таким образом, направленный поток раствора, создаваемый градиентом *P-T*, вызывал перекристаллизацию исходного диопсида, его частичное преобразование в Ca-Na амфибол (Hbl_{Di}) и частичное растворение. Растворенные компоненты *Di* переотлагались в виде каймы (Hbl_S) на амфиболите. Однако часть растворенных компонентов оставалась в растворе, проанализировать который было невозможно из-за малого количества. Чтобы решить вопрос о привносе-выносе

компонентов растворами, необходимо выделить геохимически инертный компонент (который не привносится и не выносится растворами). Иными словами, необходимо выделить тот элемент, содержание которого в исходном Di и в составе новообразованного Hbl_S было близким. Расчеты $[i_{(Di)} - i_{(Hbl_S)} / i_{(Hbl_S)} \times 100\%$, где i – оксид элемента] показывают, что в химических составах Di и Hbl_S (соответственно анализы 1 и 3 в табл. 1) минимальное различие наблюдается для MgO, которое составляет $\approx 2\%$. Поэтому MgO может считаться инертным компонентом.

На рис. 3 видно, что содержание SiO_2 и особенно CaO в Hbl_S (нормированные к MgO) ниже, чем в Hbl_{Di} . Следовательно, часть Si и Ca удаляется в раствор. За счет этого в Hbl_S происходит некоторое увеличение Al_2O_3 и FeO по сравнению с Hbl_{Di} .

Полевые данные показывают, что сопутствующие гранитизации процессы связаны с выносом Fe, Ca, Mg из вмещающих пород с их дальнейшим рассеиванием или концентрированным переотложением и формированием базификатов. Предыдущие исследования (Ходоревская, 2019) показали, что существенно водный флюид \pm небольшие добавки (Na, K)Cl способствует выносу Ca, Fe, Mg из вмещающих пород. Именно водные, а также подкисленные флюиды, определяющие степень выноса Ca, Fe и Mg, ответственны за формирование базификатов при процессах гранитизации. При добавлении NaCl ($X_{NaCl} \approx 0.1$) в состав флюида растворами выносятся Fe и Mg из вмещающих пород. Ca ведет себя как инертный компонент. Данные эксперименты показали, что наряду с ионами Na наличие карбонат ионов в составах растворов приводит к выносу из пород SiO_2 и CaO и инертности Mg. Подобные метасоматические преобразования вмещающих пород не является характерными для процессов формирования базификатов при гранитизации.

Литература

- Левицкий В.И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. 2005. Новосибирск. Академ. Изд-во «Гео», 342 с.
- Leake B.E, Woolley A.R., Birch W.D. et al. Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 623-651.
- Schumacher, J.C., The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 643–651.
- Ходоревская Л.И. Гранитизация и высокотемпературный метасоматоз в породах основного состава: сопоставление экспериментальных и природных данных // Петрология. 2019. № 5 (в печати).

УДК 550.42

О РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНОГО НЬ-СОДЕРЖАЩЕГО ЛОПАРИТА В КИСЛЫХ МОДЕЛЬНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗНОГО СОСТАВА

Чевычелов В.Ю.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)

ON THE SOLUBILITY OF NATURAL Nb-CONTAINING LOPARITE IN GRANITIC MODEL ALUMINOSILICATE MELTS OF VARIOUS COMPOSITION

Chevychelov V.Yu.

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

Abstract. Model haplogranitic ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) melts with mol. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ ratio equal to ~ 0.64 , ~ 1.10 and ~ 1.70 , as well as Nb-containing loparite from pegmatites of the Lovozero massif of the Kola Peninsula ($\text{Na,Ce,La,Ca,Nd})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$, containing $\sim 21\text{-}25$ wt.% Nb_2O_5 , were used in our experiments. The experiments were conducted in internally heated pressure vessel (IHPV) at $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 100$ MPa and run duration of 5 days. Quantitative experimental data on the solubility of Nb-containing loparite in high-aluminous, sub-aluminous and alkaline granitoid melts were obtained. The results are compared with the data on the solubility of other tantalum-niobates. It is shown that at loparite dissolution, the Nb content in the melt is significantly lower than at other Nb-containing minerals dissolution. The maximum concentration of Nb is obtained in alkaline melt. This concentration decreases with increasing of aluminous melt. At loparite dissolution in the melt Ce and La behave like Nb, but their content in the melt is lower than Nb. Loparite is unstable in sub-aluminous and high-aluminous melts. The composition of the mineral changes in the near-contact marginal zone, mainly due to the removal of Na.

Keywords: solubility, loparite, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, cerium, lanthanum, titanium

В экспериментах были использованы модельные гаплогранитные ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) расплавы с мол. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ отношением равным ~ 0.64 , ~ 1.10 и ~ 1.70 , приготовленные из гелевых смесей. А также Nb-содержащий лопарит из пегматитов Ловозерского массива Кольского полуострова ($\text{Na,Ce,La,Ca,Nd})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$, содержащий $\sim 21\text{-}25$ мас.% Nb_2O_5 (табл. 1).

При подготовке экспериментов по определению растворимости лопарита в гранитоидных расплавах порошок модельного алюмосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали один достаточно крупный обломок кристаллического лопарита, добавляли ~ 20 мас.% 0.1н р-ра HF и заваривали. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления (ИHPV) при $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа и длительности опытов 5 суток. Из полученных образцов готовились препараты для исследования методом локального рентгеноспектрального анализа. Такой анализ проводили вдоль профилей перпендикулярных к границе сплавленного в стекло кристалла (рис. 1). В результате обработки анализов были рассчитаны растворимости лопарита в гранитоидных расплавах в данных условиях, а именно максимальные концентрации Nb в расплавах непосредственно на границе с кристаллом. Химические составы гранитоидных расплавов после экспериментов приведены в табл. 2.

Получены количественные экспериментальные данные по растворимости Nb-содержащего лопарита в высокоглиноземистом, субглиноземистом и щелочном гранитоидных расплавах. Результаты сопоставлены с данными по растворимости других тантало-ниобатов (Рис. 2) (Чевычелов, 2013; 2016; 2018; Чевычелов и др., 2010). Показано что при растворении лопарита содержание Nb в расплаве существенно ниже, чем при растворении других Nb-содержащих минералов. Вид зависимости содержания Nb от щелочности-глинозёмистости расплава является типичным: максимальная концентрация Nb в щелочном расплаве, и она уменьшается с увеличением глиноземистости. При растворении лопарита в расплаве церий и лантан ведут себя подобно ниобию (рис. 3), но их содержания в расплавах еще ниже, чем Nb.

Использованный в экспериментах лопарит из пегматитов Ловозерского массива оказался неустойчивым в субглиноземистом и высокоглиноземистом расплавах. В приконтактной краевой зоне состав минерала изменяется, главным образом за счет выноса Na (табл. 2). Минерал как «губка» пропитывается гранитоидным расплавом. Между мелкими «островками» лопарита «затекает» стекло, которое растворяет минерал (рис. 4).

Таблица 1. Химический состав лопарита после экспериментов (мас. %, нормированы к 100 %)

	F	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	O = F
Исходный состав лопарита. Неизмененный центр зерна.	0	10.4	2.2	36.1	23.4	10.6	15.2	2.1	0
Измененная краевая зона в субглиноземистом расплаве.	0.2	0.8	3.0	39.6	25.6	11.7	17.1	1.9	0.4
Измененная краевая зона в высокоглиноземистом расплаве.	0.2	0.5	2.1	40.1	25.8	11.4	17.5	2.4	0.4

Таблица 2. Химические составы (мас. %, нормированы к 100 %) гранитоидных расплавов после экспериментов

	F	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	O = F	A/CNK*
Щелочной расплав (исх. A/NK ≈ 0.64)	0.7	6.5	11.6	75.9	5.0	0.3	1.2	0.69
Субглиноземистый расплав (исх. A/NK ≈ 1.10)	0.3	6.1	15.8	73.5	4.0	0.3	0.4	1.05
Высокоглиноземистый расплав (исх. A/NK ≈ 1.70)	0.5	5.5	17.9	72.6	3.2	0.4	0.9	1.36

*A/CNK - коэффициент глиноземистости, мольное отношение Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O).

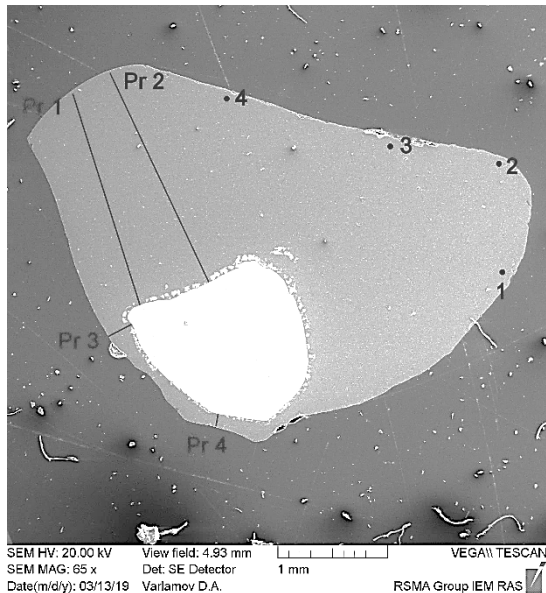


Рис. 1. Аншлиф образца после эксперимента по растворению лопарита в щелочном расплаве.

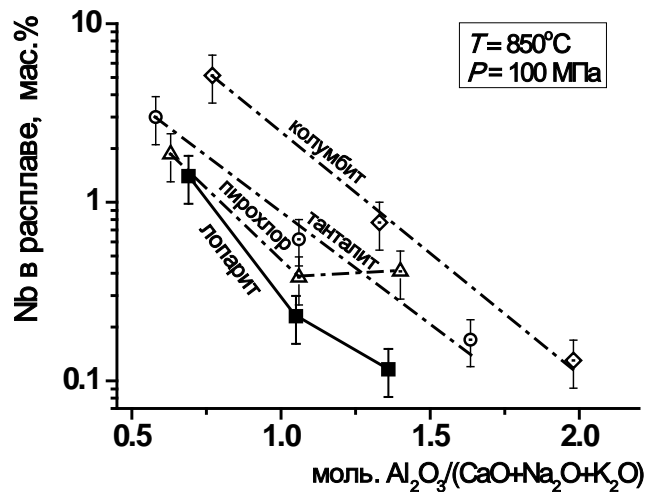


Рис. 2. Содержания Nb в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них лопарита.

Для сравнения приведены наши ранее полученные данные по растворению колумбита, танталита и пироклора (Чевычелов, 2013; 2016; 2018; Чевычелов и др., 2010).

Благодарности. Автор благодарен И.В. Пекову за любезно предоставленные образцы лопарита и других тантало-ниобатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

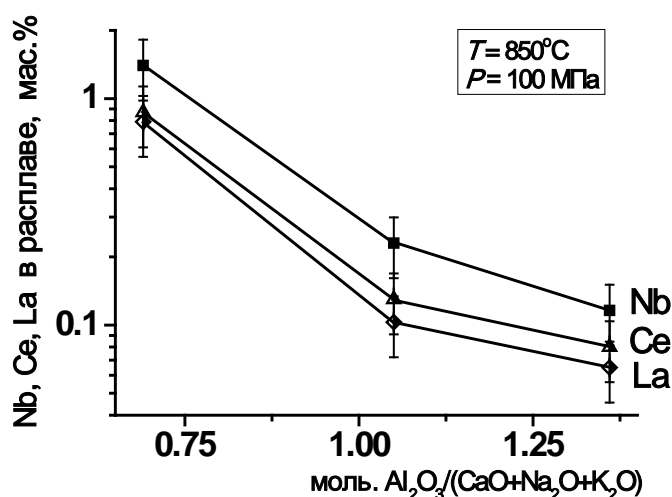


Рис. 3. Содержания Nb, Ce и La в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них лопарита.

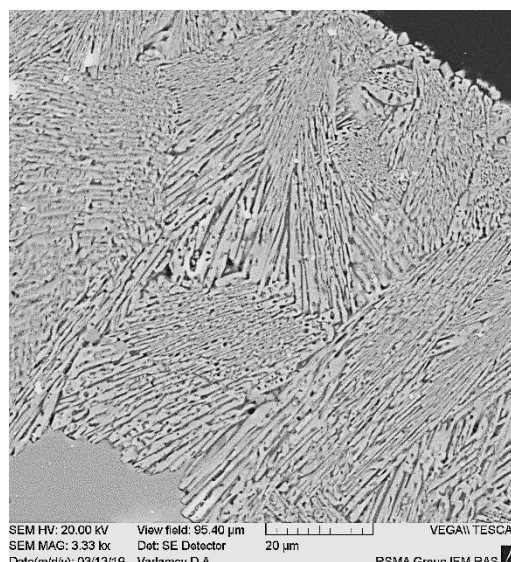


Рис. 4. Разложение (неустойчивость) лопарита в субглиноземистом гранитоидном расплаве ($A/CNK \sim 1.05$).

В приконтактной краевой зоне из лопарита выносятся Na, и минерал как «губка» пропитывается гранитным расплавом $T=850^\circ C$ и $P=100$ МПа.

Литература

- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. 2013. Москва. 62с.
- Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворения колумбита и танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах // В сб.: Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия». VIII Международный Симпозиум «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». Национальный музей «Земля и люди». София. Болгария. 2016. с. 22-34. ISSN - 1313-9231.
- Чевычелов В.Ю. Изучение растворимости природного пирохлора в гранитоидных расплавах. Первые экспериментальные результаты // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2018). Москва, 18–19 апреля 2018 г. Москва. ГЕОХИ РАН. 2018. с. 177-180.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при $650-850^\circ C$ и $30-400$ МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. с. 485-495.

УДК 550.42

РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА, МИКРОЛИТА И Nb/Ta ОТНОШЕНИЕ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТЬЮ-ГЛИНОЗЕМИСТОСТЬЮ**Чевычелов В.Ю., Вирус А.А.***ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)***SOLUBILITY OF PYROCHLORE, MICROLITE AND Nb/Ta RATIO IN GRANITOID MELTS AT VARIOUS ALKALINITY-ALUMINA****Chevychelov V.Yu., Virus A.A.***IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)*

Abstract. The experiments were conducted in internally heated pressure vessels (IHPV) at $T = 650, 750$ and 850°C , $P = 100$ and 400 MPa and run duration from 4 to 10 days. At pyrochlore dissolution in granitoid melts at $P = 100$ MPa, the highest Nb contents (from 0.7 to 1.9 wt.%) were obtained in alkaline melts (mol. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = (\text{A/CNK}) = 0.62\text{-}0.63$), the content of Nb was decreased to 0.06 -0.38 wt.% in subaluminous melts ($\text{A/CNK} = 1.06\text{-}1.11$) and then slightly was increased to 0.11 - 0.41 wt.% in high-aluminous melts ($\text{A/CNK} \sim 1.4\text{-}1.7$). An temperature increase also has significant positive effect on the pyrochlore solubility. In experiments at increased pressure of 400 MPa, the effect of alkalinity-aluminous content in the melt on the pyrochlore solubility is reduced. The highest contents of Nb (~ 0.86 wt.%) and Ta (~ 0.61 wt.%) were obtained in alkaline granitoid melts ($\text{A/CNK} = 0.69$), the contents of Nb and Ta were significantly (3-5 times) reduced to 0.18 and 0.24 wt.% in subaluminous melts ($\text{A/CNK} = 1.05\text{-}1.07$) and then again were increased by approximately one and a half to two times to 0.27 wt.% Nb and 0.47% Ta in high-aluminous melts ($\text{A/CNK} = 1.33\text{-}1.43$). It is shown that at magmatic conditions in high-aluminous granitic melts pyrochlore is unstable. At microlite dissolution in granitoid melts the Nb/Ta ratio in the melt is increase approximately doubles with increasing in A/CNK ratio from ~ 1.1 to ~ 1.4 , while at tantalite and columbite dissolution in granitoid melts this ratio is decrease markedly.

Keywords: solubility, pyrochlore, microlite, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, tantalum, Nb/Ta ratio

Из гелевых смесей были наплавлены исходные модельные стекла состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ с мольными $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ равными ~ 0.64 , ~ 1.10 и ~ 1.70 . Для экспериментов был использован пирохлор из Вишневогорского ниобиевого месторождения следующего состава: $(\text{Ca}_{1.1}\text{Na}_{0.8}\text{La}_{0.05}\text{Ce}_{0.05})(\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_{5.9}\text{F}_{1.1}$, а также ОН,Са-микролит из штата Минас-Жерайс, Бразилия, следующего состава: $(\text{Ca}_{1.32}\text{Na}_{0.19}\text{Bi}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})(\text{Ta}_{1.68}\text{Nb}_{0.18}\text{Ti}_{0.08}\text{Fe}_{0.06})(\text{O,OH})_{5.67}\text{F}_{0.33}$.

При подготовке экспериментов порошок модельного алумосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали один достаточно крупный обломок кристаллического минерала, добавляли от 4 до 40 мас.% 0.2 н р-ра HF и заваривали. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления IHPV при $T=650, 750$ и 850°C , $P=100$ и 400 МПа и длительности от 4 до 10 суток в зависимости от T и P .

При растворении пирохлора в гранитоидных расплавах при $P=100$ МПа (рис. 1) наибольшие содержания Nb (от 0.7 до 1.9 мас.%) характерны для щелочных расплавов, имеющих мол. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = (\text{A/CNK}) = 0.62\text{-}0.63$, содержания Nb уменьшаются до 0.06 -0.38 мас.% в расплавах субглиноземистого состава ($\text{A/CNK} = 1.06\text{-}1.11$) и затем незначительно увеличивается до 0.11 -0.41 мас.% в высокоглиноземистых расплавах ($\text{A/CNK} \sim 1.4\text{-}1.7$). Увеличение температуры также оказывает значительное положительное влияние на растворимость пирохлора. Максимальные содержания Nb в расплаве в экспериментах при $T=850^\circ\text{C}$ постепенно уменьшаются при $T=750$ и 650°C соответственно в вышеприведенных диапазонах. Сопоставление с нашими ранее полученными результатами показывает (рис. 2), что в изученных условиях при растворении пирохлора (~ 67 мас.% Nb_2O_5) содержание Nb в расплаве в несколько раз ниже, чем при растворении колумбита (~ 58 мас.% Nb_2O_5) (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013) и даже заметно ниже, чем при растворении танталита (~ 38 мас.% Nb_2O_5) (Чевычелов, 2016). Хотя вид зависимости содержания Nb от щелочности-глинозёмистости расплава остается прежним: содержание Nb максимально в щелочном расплаве и с увеличением глиноземистости оно уменьшается. Причем прямая линия на графике в диапазоне $\text{A/CNK} \sim 0.6\text{-}1.1$ практически параллельна зависимостям для колумбита и танталита. Но при дальнейшем увеличении глиноземистости ($\text{A/CNK} \sim 1.45$) пирохлор становится неустойчивым и в приконтактной краевой зоне состав минерала начинает меняться (рис. 3). В первую очередь из него выносятся Na, F и, в меньшей степени, Ca, и минерал как «губка» пропитывается гранитоидным расплавом. Между мелкими «островками» пирохлора «затекает» стекло, которое растворяет минерал.

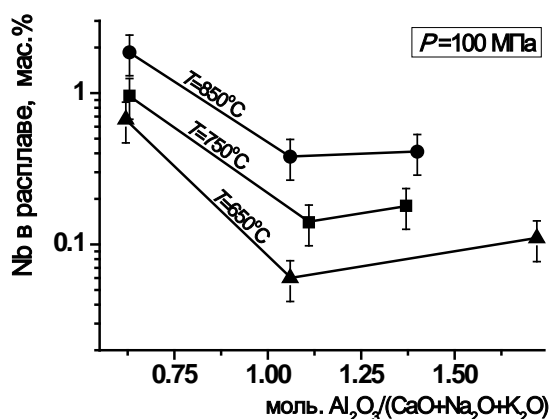


Рис. 1. Температурные зависимости содержаний Nb в гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них пирохлора.

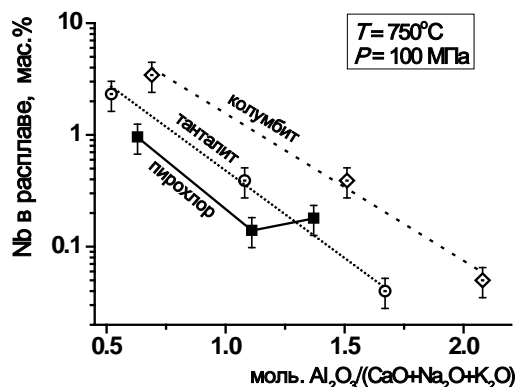


Рис. 2. Содержания Nb в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них пирохлора при $P=100$ МПа и $T=750^\circ\text{C}$.

Для сравнения приведены наши ранее полученные данные по растворению колумбита и танталита.

В условиях неустойчивости пирохлора содержание Nb в расплаве заметно увеличивается. Таким образом, экспериментально показано, что в магматических условиях при $T=650-850^\circ\text{C}$ и $P=100$ МПа в обогащенных глиноземом (плюмазитовых) гранитных расплавах пирохлор является неустойчивым. В то же время из щелочных обогащенных Ca, Na и F, остаточных магматических расплавов этот минерал может кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит-танталит, так как для кристаллизации пирохлора требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава по Nb.

В экспериментах при повышенном давлении 400 МПа влияние щелочности-глиноземистости расплава на растворимость пирохлора уменьшается (рис. 4). Наибольшие содержания Nb (~ 0.86 мас.%) и Ta (~ 0.61 мас.%) характерны для щелочных гранитоидных расплавов, имеющих мол. A/CNK = 0.69, в расплавах субглиноземистого состава при A/CNK = 1.05 - 1.07 содержания Nb и Ta значительно (в 3 - 5 раз) уменьшаются до 0.18 и 0.24 мас.%, соответственно, и затем в обогащенных глиноземом расплавах при A/CNK = 1.33 - 1.43 снова возрастают примерно в полтора - два раза до 0.27 мас.% Nb и 0.47% Ta. В целом, тренды зависимости содержаний Nb при растворении пирохлора и Ta при растворении микролита в расплавах являются довольно близкими между собой в пределах погрешности определения. Тренд содержания Nb в расплаве при растворении микролита по своей форме также подобен двум рассмотренным, но имеет содержания ниже на порядок, что связано с низкими содержаниями Nb в микролите.

Не установлено заметного влияния увеличения давления от 100 до 400 МПа при $T=750^\circ\text{C}$ на содержание Nb в гранитоидных расплавах при растворении пирохлора (рис. 5). Линии зависимости содержаний Nb при этих двух давлениях являются довольно близкими друг к другу в пределах погрешности определения. При давлении 400 МПа пирохлор также становится неустойчивым в краевой приконтактной зоне при растворении в высокоглиноземистом расплаве. В отличие от пирохлора, микролит при растворении в высокоглиноземистом расплаве в изученных условиях является устойчивым и не меняет свой состав в краевой зоне. При растворении микролита, также как и пирохлора, в высокоглиноземистом расплаве содержания Nb и Ta увеличиваются относительно содержаний в субглиноземистом расплаве, в то время как при растворении колумбита и танталита эти содержания уменьшаются. По-видимому, дефицит в первую очередь Na, а возможно и Ca, K в обогащенных Al_2O_3 расплавах увеличивает растворимость в них пирохлора и микролита. Показано, что в результате растворения микролита Nb/Ta отношение в расплаве изменяется иначе, чем при растворении колумбита и танталита (рис. 6). Так, с увеличением коэффициента глиноземистости A/CNK от ~ 1.1 до ~ 1.4 Nb/Ta отношение в расплаве увеличивается примерно вдвое, в то время как при растворении танталита и колумбита оно заметно уменьшается.

Благодарности. Автор благодарен Н.В. Чуканову за любезно предоставленные образцы пирохлора и микролита. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

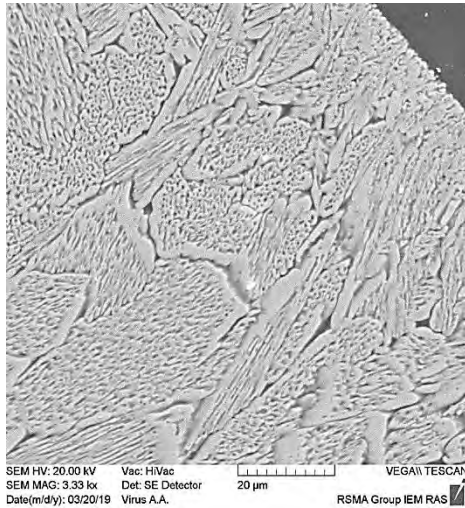


Рис. 3. Разложение (неустойчивость) пироклора в обогащенном глиноземом гранитоидном расплаве ($A/CNK \sim 1.45$).

Из пироклора выносятся Na, F и, в меньшей степени, Ca, и минерал как «губка» пропитывается гранитоидным расплавом. $T=850^\circ\text{C}$ и $P=100$ МПа

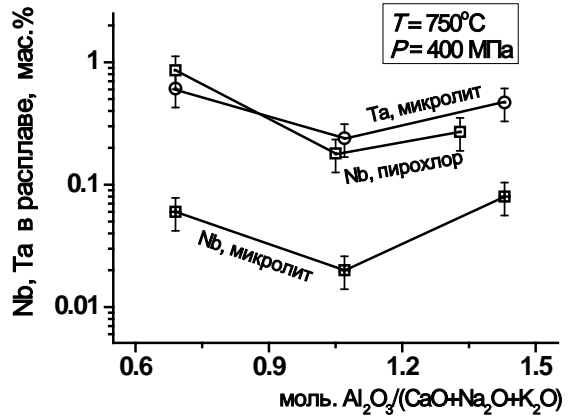


Рис. 4. Содержания Nb и Ta в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них пироклора или микролита при $P=400$ МПа и $T=750^\circ\text{C}$.

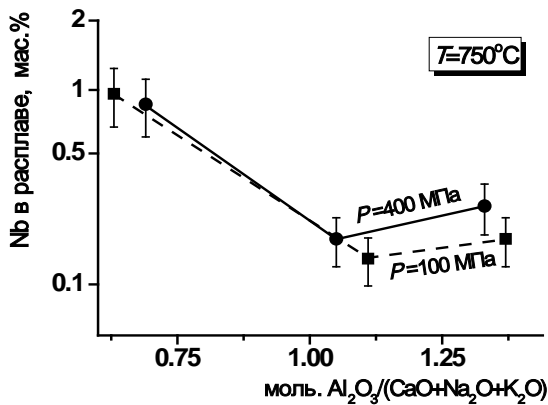


Рис. 5. Содержания Nb в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них пироклора при $P=100$ и 400 МПа, $T=750^\circ\text{C}$.

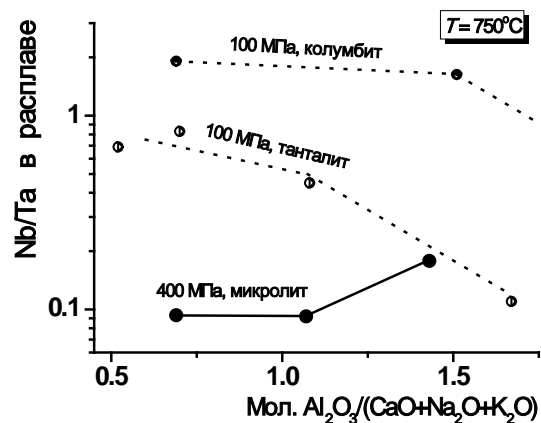


Рис. 6. Nb/Ta отношения в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них микролита ($P=400$ МПа и $T=750^\circ\text{C}$).

Для сопоставления приведены наши данные по растворению колумбита и танталита ($P=100$ МПа и $T=750^\circ\text{C}$).

Литература

- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. 2013. Москва. 62с.
- Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворения колумбита и танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах // В сб.: Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия». VIII Международный Симпозиум «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». Национальный музей «Земля и люди». София. Болгария. 2016. с. 22-34. ISSN - 1313-9231.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при $650-850^\circ\text{C}$ и $30-400$ МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. с. 485-495.

УДК 550.41

ПРЕВРАЩЕНИЕ КВАРЦА В ОПАЛ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ПАР**Алексеев В.А., Бурмистров А.А., Громьяк И.Н.***ГЕОХИ РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)***TRANSFORMATION OF QUARTZ INTO OPAL IN CLOSED WATER–VAPOR SYSTEM****Alekseyev V.A., Burmistrov A.A., Gromiak I.N.***GEOKHI RAS, Moscow (alekseyev-v@geokhi.ru)*

Abstract. Long-term experiments were performed at 300°C with quartz crystals, the lower parts of which were located in liquid water, and the upper parts in water vapor. After the experiments, the concentration of dissolved silica was significantly lower than the solubility of quartz. However, metastable opal was formed on the surface of stable quartz crystals above the water-vapor boundary. This unusual behavior of silica is explained by distillation initiated by the predominant evaporation of a thin film of water at contact with quartz. The process was intensified by wetting quartz with a thin film of water, which rose along the rough surface of the crystal above the water-vapor boundary and increased the evaporation area. Evaporation led to an increase in the concentration of silica, which was deposited on quartz in the form of opal. Mineral transformations during distillation occur far from equilibrium, so their rates are much higher compared to simple recrystallization caused by a small temperature gradient. The described phenomenon may be the cause of asymmetry of natural crystallization cavities, the lower parts of which were dissolved, and minerals were deposited in the upper parts.

Keywords: quartz, opal, transformation, water–vapor system

Взаимодействие вода-порода обычно изучается с использованием термодинамики и кинетики химических реакций, а также транспортных процессов: фильтрации, диффузии, теплопереноса. В последнее время происходит смещение этих исследований на нануровень, где обнаруживаются новые свойства частиц и флюидов (Алексеев, 2019). Наибольший интерес представляют те свойства, которые кардинально изменяют поведение макросистем. Например, испарение тонкого (<100 нм) слоя раствора на контакте с платиновой стенкой ампулы приводило к превращению стабильного кварца в метастабильный опал, который отлагался на стенке выше уровня раствора (Алексеев, Медведева, 2018). В данной работе мы попытались выполнить подобное превращение в более реальных для природы условиях, заменив платиновую стенку самим кристаллом кварца. Это может послужить убедительным доказательством, что наблюдаемый феномен не является исключительно экспериментальным артефактом.

В опытах использовалась дистиллированная вода и природные кристаллы α -кварца из Бразилии (штат Минас-Жерайс). Прозрачные и бесцветные кристаллы имели форму шестигранной призмы с небольшой конусностью к вершине длиной 6–7 см, ~10 мм в поперечнике и массой 6.4–8.6 г. Кристаллы фиксировались проволочными хомутами (алюмель) вдоль оси автоклава так, чтобы один кристалл располагался внизу, а другой вверху (рис. 1). Масса воды (6 г) подбиралась так, чтобы при температуре опыта (300°C) лишь часть нижнего кристалла (2.5 см) находилась в воде ($K_{\text{зап}} = 0.15$), а верхняя его часть и верхний кристалл находились в водяном паре. Два автоклава, снаряженные таким образом, помещались в вертикальную электропечь друг на друга и прогревались при $300 \pm 2^\circ\text{C}$ с разными вертикальными температурными градиентами (ТГ) на поверхности нижнего и верхнего автоклава (табл. 1). Спустя 42 суток автоклавы закачивались в холодной воде, растворы фильтровались (размер пор фильтра 0.05 мкм) и анализировались (АЭС-ИСП). Полученные концентрации SiO_2 в закалочных растворах пересчитывались на температуру опытов с учетом разбавления конденсатом при закалке (Verma, 2000). Новообразованный кремнезем изучался с помощью эндоскопа, рентгеновской дифракции, оптического и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).



Рис. 1.
Схема
опыта.

Концентрации растворенного кремнезема в опытах m (табл. 1) была заметно ниже растворимости кварца, которая близка к 10 ммоль/кг (Алексеев и др., 2018). Потеря массы верхних кристаллов в обоих опытах была незначительной, а для нижних кристаллов она была больше и превышала массу растворенного кремнезема M_1 (табл. 1). Новообразованный кремнезем отложился на внутренние стенки автоклавов в виде белых колец на уровне поверхности воды (M_2), а также на нижнем кристалле в нижнем автоклаве. Согласно рентгеновской дифракции, этот кремнезем аналогичен микрокристаллическому кристобалит-тридимитовому опалу, который обнаружен в предыдущих наших исследованиях (Алексеев, Медведева, 2018).

Таблица 1. Условия и результаты опытов с кварцем и водой: температурный градиент на поверхности автоклавов снизу вверх (ТГ), концентрация растворенного кремнезема при 300°C (m), масса растворенного кремнезема (M_1), масса новообразованного кремнезема на стенке автоклава (M_2), потеря массы кристаллов (ΔM)

Положение автоклава	ТГ, °/см	m , ммоль/кг	M_1 , мг	M_2 , мг	ΔM кристалла, мг	
					Верхнего	Нижнего
Верх	-0.08	8.2	3.0	9.0	-0.8	-24.4
Низ	+0.15	6.2	2.2	9.0	-1.1	-18.3

На кристалле кварца опал отложился выше уровня воды и при небольшом увеличении выглядел как натечный агрегат неправильной формы (рис. 2а и 2б). На поверхности кварца ниже опала наблюдались многочисленные корытообразные ямки травления (рис. 2в). В переходной зоне между кварцем и агрегатом опала наблюдались отдельные опаловые сферы (рис. 2б), сложенные микрокристаллами (рис. 2г). Основная масса опала сложена подобными же сферами, сросшимися полностью или частично (рис. 2д и 2е).

С точки зрения традиционной геохимии, образование опала в данной системе возможно лишь при очень большой разнице температур между верхом и низом автоклава (~200°C). В данном случае можно ожидать только насыщение раствора кремнеземом и последующую перекристаллизацию кварца, вызванную температурным градиентом и зависимостью растворимости кварца от температуры. Оценим скорости этих двух процессов. Кинетика растворения кварца в воде описывается следующим уравнением скорости (Rimstidt, Barnes, 1980):

$$t = - \left[\frac{1}{(k/m_{eq})(S/M)} \right] \ln \left(1 - \frac{m}{m_{eq}} \right), \quad (1)$$

где m и m_{eq} – фактическая и равновесная концентрация растворенного кремнезема (моль/кг), S – площадь поверхности минерала (m^2), M – масса раствора (кг), k – константа скорости растворения кварца (моль $m^{-2} c^{-1}$). $S = 8.15 \times 10^{-4} m^2$ (часть кристалла, погруженная в воду), $M = 4.3 \times 10^{-3} kg$ (при 300°C). Значения k и m_{eq} взяты из работ (Tester et al., 1994) и (Rimstidt, Barnes, 1980) соответственно. Значения S и k соответствуют геометрической площади поверхности, вычисленной из размера и формы кристаллов (шестигранная призма). Такой подход лучше соответствует механизму реакции растворения кварца, когда активно растворяется дно ямки травления, а ее боковые стенки остаются пассивными (Gautier et al., 2001). Вычисления по уравнению (1) показали, что равновесие ($m / m_{eq} = 0.9975$) должно достигаться уже через 2 сут.

При перекристаллизации устанавливается устойчивое стационарное состояние с равными скоростями растворения кварца в воде r_1 (слева) и осаждения в паре r_2 (справа):

$$k_1 S_1 (1 - m/m_{eq1}) = -k_2 S_2 (1 - m/m_{eq2}) \quad (2)$$

где нижние индексы 1 и 2 относятся к кристаллам, расположенным в воде и паре при температурах 300 и 299.44°C. Эта разница температур соответствует схеме опытов (рис. 1) и направлению ТГ, благоприятному для быстрого переноса SiO_2 путем конвекции раствора под действием сил плавучести. $S_1 = 8.15 \times 10^{-4} m^2$ (площадь кристалла в воде), $S_2 = 3.045 \times 10^{-3} m^2$ (площадь кристаллов в паре). Значение m/m_{eq} в паре такое же, как в воде при равновесном распределении растворенного кремнезема между паром и водой (Plyasunov, 2012). Значение m , вычисленное из уравнения (2), подставлялось в левую или правую часть этого уравнения и вычислялось значение r_1 или r_2 . Вычисления дали $r_1 = -r_2 = 3.81 \times 10^{-12}$ моль/с, что соответствует 0.8 мг SiO_2 , переотложенного за 40 сут. Это значение является не только максимально возможным, но и сильно завышенным, т.к.

величина k_2 для пара (она неизвестна) должна быть значительно меньше использованного значения k_2 для воды. Тем не менее, вычисленное значение (0.8 мг) остается на порядок меньше массы кремнезема, который отложился на стенки автоклавов (табл. 1). Таким образом, традиционный подход не способен адекватно предсказать ни фазовый состав реальной системы, ни скорости минеральных превращений в ней.

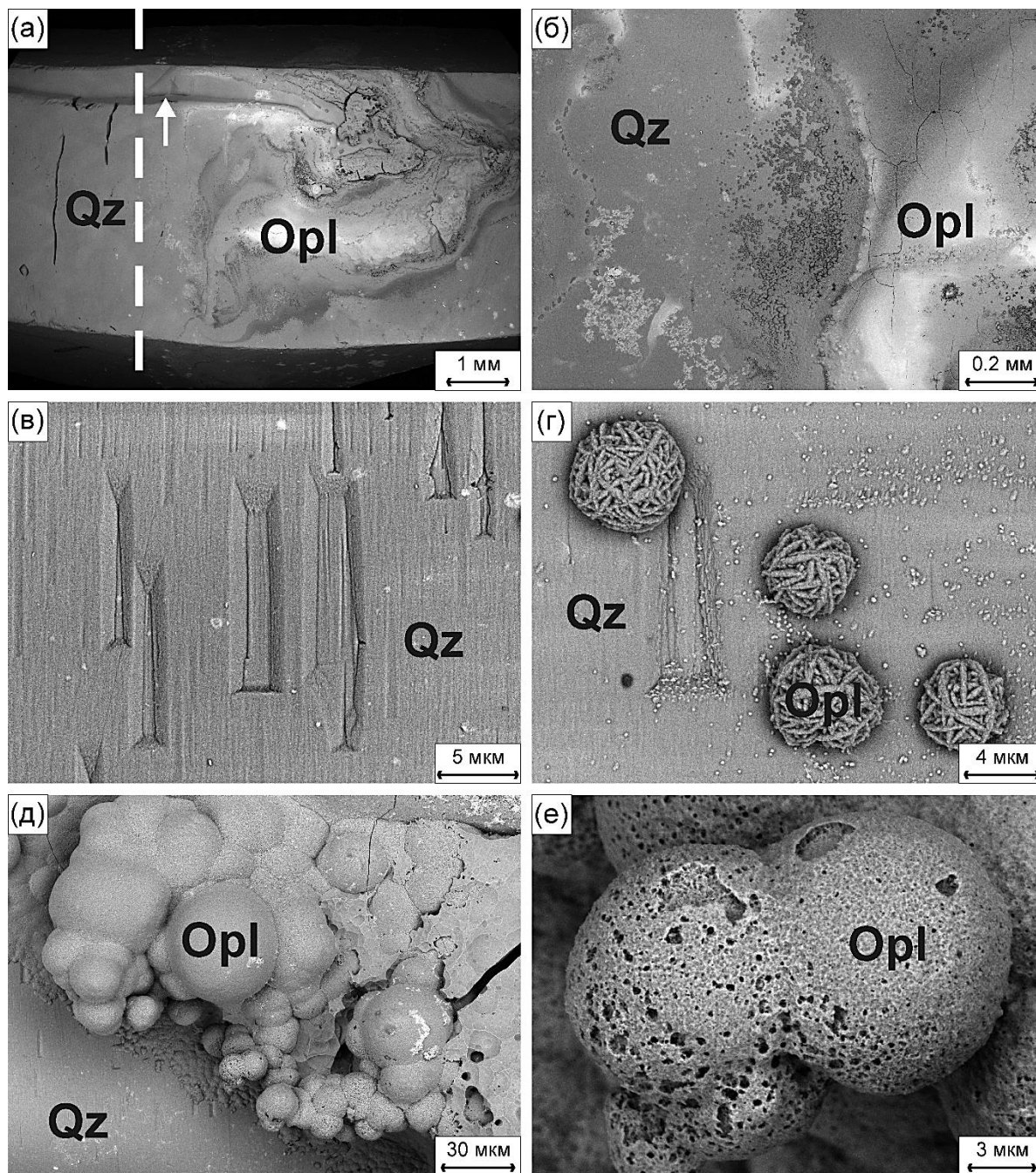


Рис. 2. СЭМ-фото опала (Opl), образовавшегося по кварцу (Qz).

(а) – общий вид (пунктир показывает уровень раствора в опыте, стрелка показывает канавку, по которой поднимался раствор); (б) – деталь фото (а); (в) – ямки травления на кварце; (г) – сферы опала, сложенные микроструктурами; (д) – гроздеобразный агрегат опала; (е) – деталь фото (д).

Образование опала в данной системе означает существование сильно пересыщенных растворов при растворении кварца. Это возможно, если растворение и осаждение происходит в растворах с разной концентрацией кремнезема. У кристалла кварца и у стенки автоклава, которые обладают большей теплопроводностью, чем вода, возникает перегрев тонкой пленки раствора относительно остальной его поверхности (Plawsky et al., 2008). Более высокой температуре пленки

раствора соответствует более высокое давление насыщенного водяного пара, чем то давление, которое существует в автоклаве. Поэтому в ней испарение несколько преобладает над конденсацией. На остальной поверхности раствора конденсация несколько преобладает над испарением, чтобы уменьшить избыточное давление водяного пара, созданное испарением пленки раствора, до равновесного его давления с объемом раствора. Гидрофильность и шероховатость поверхности кварца вызывают подъем пленки раствора из основного его объема под действием капиллярных сил (Friedman et al., 2013; Vico et al., 2002), что значительно увеличивает площадь преимущественного испарения. В результате происходит дистилляция раствора (Алексеев, Медведева, 2018). Соседство отложения опала с канавкой, которая пересекала границу вода–пар (рис. 2а) едва ли является случайным. Скорее всего, вода поднималась по этой канавке в паровую фазу, растекалась по поверхности кварца и испарялась, отлагая кремнезем, натечная форма которого маркировала пути движения раствора.

При одновременном протекании процессов растворения кварца и дистилляции раствора, что, вероятно, имело место в наших опытах, тоже устанавливается устойчивое стационарное состояние с постоянным значением m , которое может быть значительно ниже растворимости кварца (Алексеев, Медведева, 2018). Расчет по уравнению (2) при $S = 8.15 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ (погруженная в воду часть нижнего кристалла) и $m = 6.25 \times 10^{-3} \text{ моль/кг}$ (табл. 1) дал $r_1 = 5.1 \times 10^{-10} \text{ моль/с}$, что соответствует образованию 106 мг SiO_2 за 40 сут. Эти значения в 130 раз больше, чем аналогичные максимально возможные значения при простой перекристаллизации кварца (см. выше). Расчеты по модели дистилляции, учитывающей растворение кварца (Алексеев, Медведева, 2018), с использованием приведенных значений величин дали близкое значение r_1 и скорость дистилляции 7.7 г/сут, т.е. весь раствор в автоклаве проходил через паровую фазу менее чем за сутки. Таким образом, дистилляция раствора, вызванная аномальными свойствами нанопленки флюида и капиллярными силами, кардинально изменяет фазовый состав системы и скорость минеральных превращений.

Литература

- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и наноплюиды при взаимодействиях вода–порода. *Геохимия* (4), 343–355.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц–вода–пар в зависимости от температурного градиента. // *Геохимия* (2), 147–159.
- Vico J., Thiele U., and Quéré D. (2002) Wetting of textured surfaces. // *Colloids and Surfaces A* **206**, 41–46.
- Friedman S.R., Khalil M., and Taborek P. (2013) Wetting Transition in Water. // *Phys. Rev. Lett.* **111** (22), 226101.
- Gautier J.-M., Oelkers E.H., Schott J. (2001) Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? // *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (7), 1059–1070.
- Okamoto A., Saishu H., Hirano N., and Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. // *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (13), 3692–3706.
- Plawsky, J.L., Ojha, M., Chatterjee, A., Wayner Jr., P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. // *Chem. Engin. Commun.* **196**, 658–696.
- Plyasunov A.V. (2012). Thermodynamics of $\text{Si}(\text{OH})_4$ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. // *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 215–231.
- Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica–water reactions // *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (11), 1683–1699.
- Tester J.W., Worley W.G., Robinson B.A., et al. (1994) Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. // *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (11), 2407–2420.
- Verma M.P. (2000) Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. // *Geothermics* **29**, 323–346.
- Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. // *J. Sedimentary Petrology* **55** (3), 312–321.

УДК 550.426: 550.4.2: 550.41

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕОХИМИЯ РЕАЛЬНЫХ ФОРМ ПЕРЕНОСА В ГАЗОПАРОВОЙ ФАЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФЛЮИДОВ И СОСТАВ ГАЗОВОГО ГИДРАТА РТУТИ В ПРОЦЕССЕ ЕЁ ЛОКАЛЬНОГО ИСЧЕРПАНИЯ ПРИ ВЫМОРАЖИВАНИИ

Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (alekhin@geol.msu.ru)

SUPRAMOLECULAR GEOCHEMISTRY OF REAL FORMS TRANSFER IN THE GAS-PHASE OF HETEROPHASE FLUIDS AND COMPOSITION OF GAS HYDRATE OF MERCURY IN THE PROCESS OF ITS LOCAL EXHAUSTION IN FROZEN

Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (alekhin@geol.msu.ru)

Abstract. Experimental studies of the solubility of low volatile compounds in the vapor aqueous phase directly indicate the degree of association of the solvent molecules themselves, that is, the variable fraction of associates of water vapor molecules depending on the $P - T$ parameters. A physico-chemical apparatus has been developed for analyzing such phenomena on a strict quantitative basis. The development of this idea allows you to create a basis for the supramolecular chemistry of a little dense aqueous gas solutions, since the version has been fully confirmed that the solubility of a nonvolatile chemical compound in a pair is a good witness to the degree of association of the water vapor itself as a solvent. This allows you to detail the actual stoichiometry of gas-vapor equilibria as complex formation reactions with a stable cluster $(H_2O)_4$, that is, a tetrahedron of water molecules that are actually responsible for the hydration and transfer of molecular addition complexes difficult to volatile compounds. Conscious re-standardization of the properties of water vapor, a direct account of the mole fraction of the real “active chemical principle”, is a good example of studying changes in the solubility of volatile ingredients in the gas phase with the involvement of the ideas of gas dynamics.

Keywords: volatile compounds, joining complexes, mercury gashydrate, water vapor, water structure

Структурные изменения в воде при ее стабилизации под действием молекул не электролита трактуются по-разному. Если исходить из двухструктурной модели воды по О.Я. Самойлову, то следует полагать, что ее стабилизация происходит вследствие частичного заполнения молекулами не электролита пустот тетраэдрической структуры воды, вытеснения из этих пустот молекул H_2O , попавших в них при плавлении льда и повышении температуры воды. Это приводит к увеличению числа молекул с водородными связями и тетраэдрической координацией, с одной стороны, и к уплотнению структуры раствора за счет молекул не электролита — с другой. Геометрическое подобие льда I_h и воды положено в основу модели О.А. Самойлова, объясняющей аномалии свойств воды прогрессирующим заполнением пустот тетраэдрической структуры льда молекулами разрушающегося и при этом все более искажающегося каркаса с ростом температуры. Полинг предположил, что вода имеет клатратную структуру, наблюдаемую у газовых гидратов. В такой модели центральная молекула окружена каркасом из молекул воды, образующих пятиугольные додекаэдры. Г.Г. Маленков и О.А. Самойлов показали, что льдоподобная и клатратная структуры энергетически близки, но первые более предпочтительны при низких температурах. При 30-60 °С не исключена возможность перехода тетраэдрического льдоподобного каркаса в додекаэдрические структуры клатратного типа, что можно связать с аномалиями, проявляющимися в свойствах воды при 30-40 °С. Для нашего анализа особый интерес представляла кластерная модель Френка и Вина (развитая впоследствии Намети и Шерага), которая не предусматривает определенной квазикристаллической структуры, но лишь произвольные образования из соединенных водородными связями молекул воды («мерцающие» кластеры). По нашим данным в водяном паре стабилизация тетраэдров воды как доминанты тетраэдрической структуры (Алехин, Вакуленко, 1987, Алехин и др., 1994) реализуется образованием именно комплексов присоединения типа $NaCl \bullet (H_2O)_4$ с различным составом ядра газового комплекса. Константа ассоциации воды для этого равновесия $4H_2O \leftrightarrow (H_2O)_4$ при стабилизации тетраэдрической структуры в водяном паре приведена на рисунке 1. Показательно, что для всех таких неспецифических реакций стабилизации — присоединения $\lg K_f = 0$ в критической точке воды. Аналогичный подход нами развит при анализе газовых комплексов ртути. В атмосферном звене геохимического цикла ртути до последнего

времени оставались нерешенными две проблемы: 1) механизм быстрого вымывания ртути дождями после длительного накопления в периоды сухой солнечной погоды; 2) радикальное уменьшение, валового содержания ртути, вплоть до исчерпания, в периоды, когда суточные колебания температуры устойчиво варьируют около 0 °С. Природа первого явления (дождевого вымывания) связана с гидратацией паров оксидов ртути: $\text{HgO}(\text{г})$ и $\text{Hg}_2\text{O}_2(\text{г})$. Ранее нами экспериментально было показано, что простые пары атомарной ртути не гидратируются (Алехин, Фяйзуллина, 2015). Малая термодинамическую стабильность, быстрый распад твердых гидроксидов ртути не препятствуют накоплению соответствующих гидроксокомплексов: $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{p-p})$, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2(\text{p-p})$. В водной фазе они вполне устойчивы. Последующее вымывание этих форм из атмосферы наиболее эффективно именно в виде микрокапель воды. Это явление определяет все локальные и короткопериодические вариации содержания форм ртути в атмосфере.

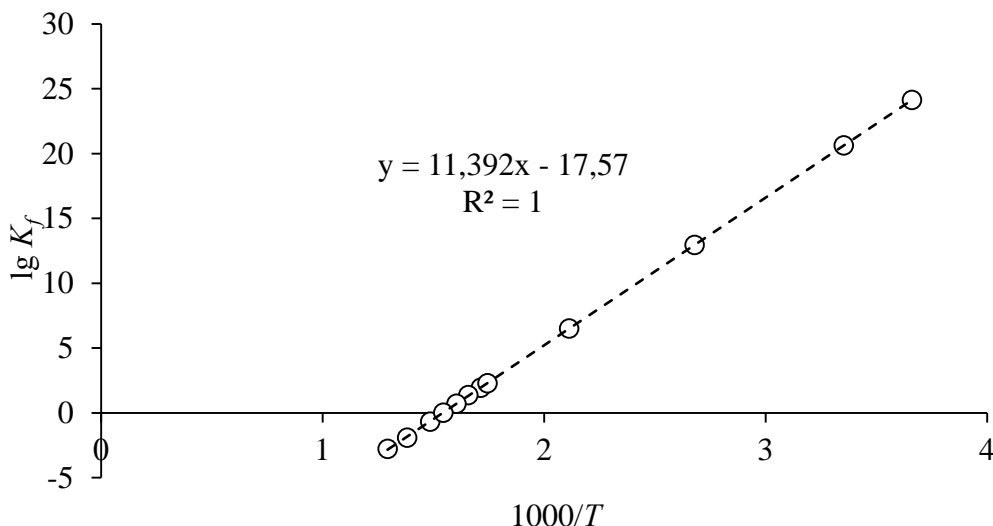


Рис. 1. Константа ассоциации воды для газового равновесия $4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_4$.

До последнего времени оставался достаточно загадочным и более интересным 2-ой механизм, управляющий поддержанием практически стабильного в атмосфере (но не консервативного) уровня глобального содержания ртути 2,2 нг/м³ (как устойчивого среднего). Наш мониторинг суточных вариаций содержаний ртути (в периоды, когда средняя суточная температура колеблется около тройной точки воды) показал, что происходит ежедневное (и полностью обратимое) исчерпание ртути. Этот фазовый переход первоначально интерпретировался нами как реакция образования газгидрата (Н) из паров ртути $\text{Hg}(\text{г})$ по простой схеме: $\text{Hg}(\text{г}) + 5,75 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{Н}$, где $\text{Н} = \text{Hg} \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$. Однако было понятно, что образование клатратного твердого раствора внедрения может быть более сложным и сопровождается при давлении кислорода 0,208 атм не только изменением структуры льда воды ($\text{I}_h \rightarrow \text{Н}$), но и изменением валентности ртути в структуре фазы Н: $\text{Hg} + 0,5 \text{O}_2 = \text{HgO}$ и редокс-диспропорционирования: $2\text{HgO}(\text{II}) = \text{Hg}_2\text{O}(\text{I}) + \text{Hg}(\text{г})$. По нашим данным (Алехин и др., 1973) топологического анализа устойчивости газгидратов в системах вода – газ для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (рис. 2) и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ (Алехин, Сретенская, 1983), показал, что температуры неизбежного полного распада таких твердых растворов близки к 121 К (-150 °С) и 126 К (-147°С), соответственно, и управляются парциальными давлениями над молекулами «гостей» (CO_2 , H_2S) и давлением пара воды над льдом как «хозяином». Оценка нижней температуры устойчивости аналогичного (Н), гидрата $\text{Hg} \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$ без экспериментальных данных затруднительна, но возможно хорошее приближение. Если полагать, вслед за (Schuster et al., 2002), что причина глобального накопления (и устойчивого сохранения) ртути в концентрации 4 ppt в вечной мерзлоте, (именно в виде газогидрата), что в нашей первоначальной версии связано с его устойчивостью при известной летучести $\text{Hg}(\text{г})$, отвечающей содержанию в воздухе, 2,2 нг/м³, то есть при парциальном давлении $\text{Hg} = 2,46 \cdot 10^{-13}$ и сравнить эту величину с содержанием ртути ($4 \text{ppt} \sim X = 3,6 \cdot 10^{-13}$ во льду вечной мерзлоты, несложно рассчитать типичный состав газогидрата как $\text{Hg} \cdot 6,05 \text{H}_2\text{O}$ (Н), незначительно отличающегося от того, теоретического, который соответствует заполнению структурных полостей в газовых гидратах второго структурного типа. Ссылки на систему $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и полярные шапки Марса не случайны (Алехин и др., 1977).

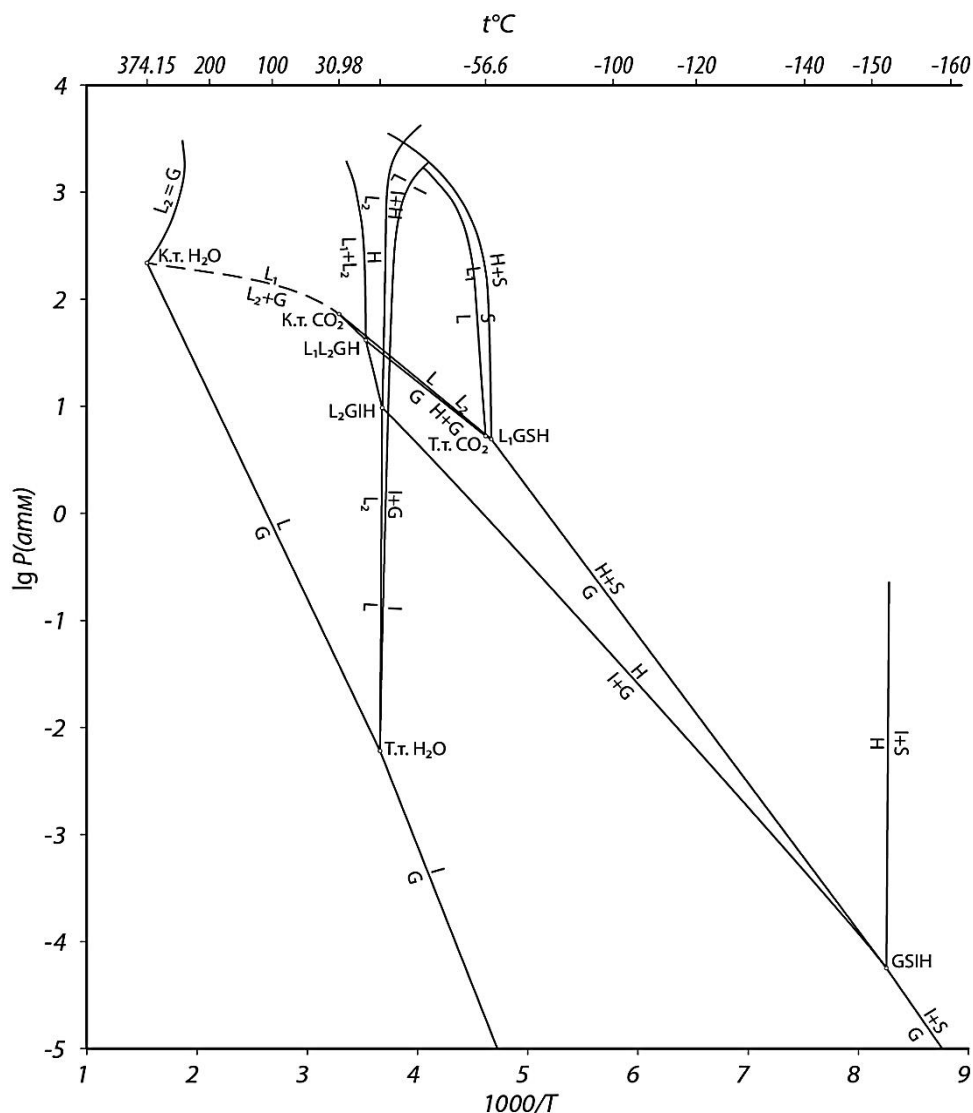
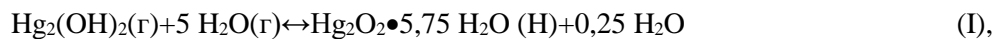


Рис. 2. Топология фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, где малым «гостем» могут быть представлены кластерами $\text{Hg}_2\text{O}_2 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$, (маловероятен состав $\text{Hg} \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$).

Есть глубокие аналогии между процессами миграции углекислоты и образованием ее газгидрата на полярных шапках Марса, и похожим процессом вымораживания, который управляет стабильным уровнем ртути в атмосфере Земли при накоплении, консервации в ледяных щитах и в вечной мерзлоте. Более подробный анализ наиболее приемлемого кандидата на устойчивое существование примеси газгидрата ртути показал, что это оксид ртути, $\text{Hg}(\text{I})$ – гидратированный металлоцикл $\text{Hg}_2\text{O}_2 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$, образование которого соответствует схеме:



что происходит при вымораживании. Стехиометрия этой реакции в точности соответствует устойчивому накоплению во льдах фонового содержания ртути (4 ppt), что закрывает дискуссию по поводу реального состава и стехиометрии газгидрата ртути. Однако, эта простая схема напрямую не учитывает того, что минерал Hg_2O_2 является лишь примесью, «малым гостем» структуры главного газового гидрата: углекислоты. В газовой фазе возможность доминирования комплекса присоединения: $\text{Hg}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4(\text{r})$, стабилизированная его «ртутным ядром», $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, обсуждена нами ранее (Алехин и др., 2018). В этом случае мы также используем сформированную ранее синтетическую функцию $F = -\lg(\varphi_2/X_2)_T = \lg(X_2^2 P/f_2^\circ)_T$ при $P \rightarrow p_2^\circ \sim 0$ для труднолетучих соединений $F \rightarrow 0$, когда $\varphi_2 \rightarrow 1$ и $X_2 \rightarrow 1$. Таким образом, откладывая на осях $y=F$, $x=P$, мы получим семейство линий, приходящих в начало координат, если правильно выбрана летучесть краевого компонента f_2° . Анализ экспериментальных данных растворимости KCl в парах воды при помощи этой функции

выявил три температурные области преобладания различных комплексных форм гидратов KCl в газовой фазе:

1. Мономер $KCl \cdot (H_2O)_4$ является преобладающей формой растворенного краевого компонента при 250–300°C (и, очевидно, ниже по температуре).

2. Димер $K_2Cl_2 \cdot (H_2O)_4$ доминирует при 350°C и в области достаточно высоких давлений (область преобладания стехиометрического четырех-гидрата) на изотерме 400°C.

3. Тример $K_3Cl_3 \cdot (H_2O)_4$ доминирует на изотермах 450–500°C во всей области изученных давлений и при достаточно низких давлениях на изотерме 400°C.

Линейность функции $\lg F = \lg (PX_2^2/f^\circ)$ KCl, K_2Cl_2 , K_3Cl_3 и NaCl, Na_2Cl_2 выполняется при правильном выборе летучести доминирующего ассоциата в ядре комплекса присоединения.

ВЫВОДЫ

1. Для плотной воды наиболее реалистичная модель «мерцающих кластеров», примиряет все представления, начиная от работ Фаулера–Гуггенгейма, Полинга и более поздних работ Самойлова–Маленкова. Однако, по нашим экспериментальным данным для малоплотной водной фазы, то есть для равновесия S–G при растворении труднолетучих соединений, специфика взаимодействия и растворение солей сопровождается в водяном паре дополнительной стабилизацией тетраэдров воды $(H_2O)_4$ как доминанты тетраэдрической структуры в результате образования комплексов присоединения состава: $NaCl \cdot (H_2O)_4$, $Na_2Cl_2 \cdot (H_2O)_4$ а для KCl: $KCl \cdot (H_2O)_4$, $K_2Cl_2 \cdot (H_2O)_4$, $K_3Cl_3 \cdot (H_2O)_4$ с целочисленной стехиометрией, в духе идей молекулярной динамики реальных частиц (Лен, 1998). Этот подход мы распространяем на формы ртути в газопаровой фазе.

2. Для интервала температур 25–100°C экспериментально найдены значения константы Генри для гетерофазной реакции $Hg_{(ж)} \leftrightarrow Hg_{(р-р)}$ позволяющие рекомендовать следующие величины для равновесия паров ртути с водным раствором: $\lg K_H = -2,41$ при 25°C и $\lg K_H = -2,43$ при 100°C (Алехин и др., 2011). Результаты прецизионных определений констант Генри позволили обнаружить отчетливый, но малый экстремум при температурах 120–130°C, близкий к положению экстремумов в системах с благородными газами (Ar, Kr).

3. Обмен ртутью между геохимическими резервуарами закономерно отражается в циклических суточных и сезонных вариациях содержаний в атмосферном воздухе в пределах 0,2–25 нг/м³ при устойчивом среднем для фоновых территорий 2,2 нг/м³ (более 100 тыс. измерений). Одновременные измерения региональных вариаций плотностей этих потоков дают важную информацию о локальной интенсивности процессов обмена ртутью в геохимических резервуарах.

4. При современном содержании в атмосфере CO₂ (410 ppm, $X(CO_2)/X(H_2O) = 0,154$ и при $X(Hg_2O_2)/X(H_2O) = 1,23 \cdot 10^{-13}$, что при содержании в вечной мерзлоте 4 ppt ртути, соответствует образованию фазы Н, газгидрата CO₂•5,75 H₂O, но с малой примесью Hg₂O₂•5,75 H₂O, как трассера в количестве, отвечающем отношению $X(Hg_2O_2)/X(H_2O) = 1,23 \cdot 10^{-13}$.

5. Наш мониторинг суточных вариаций содержаний ртути (в периоды, когда средняя суточная температура колеблется около тройной точки воды) показал, что происходит ежедневное (и полностью обратимое) исчерпание ртути. Этот фазовый переход интерпретирован нами как реакция образования газгидрата (Н) из металлоцикла (О–Hg–Hg–О) одновалентной ртути Hg(I) по схеме: $Hg_2O_{2(r)} + H_2O_{(r)} = Н$, где Н = Hg₂O₂•5,75 H₂O. Не исключено, что сублимация (или распад клатратного твердого раствора внедрения) сопровождается как изменением структуры льда (I_h), так и изменением валентности ртути по схемам: $Hg_2O_2(I) = 2 HgO(II)$ или редокс-диспропорционирования: $Hg_2O_2(I) = Hg_2O(I) + Hg(0)$. По данным анализа устойчивости газогидратов в системах H₂O – CO₂ и H₂O – H₂S, температуры окончательного распада клатратных твердых растворов близки к 121 К (-150°C) и 126 (-147°C) и управляются сближением давлений насыщенного пара над молекулами «главных гостей» (CO₂, H₂S и «малого»: Hg₂O₂) и льдом воды как «хозяина». Достоверная оценка нижней температуры устойчивости Hg₂O₂•5,75 H₂O без экспериментальных данных затруднительна, но, как первое приближение, возможна. Мы полагаем, что накопление (и полное сохранение) этого клатрата (4 ppt) в мерзлоте целиком связано с устойчивостью газового гидрата углекислоты при термодинамической летучести металлоцикла Hg₂O₂, отвечающей его содержанию 2,2 нг/м³ при парциальном давлении Hg = 2,5·10⁻¹⁵ и мольной доле Hg₂O₂(I) = 2,2·10⁻¹⁵ («малый гость»).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №17-05-01055-а и 19-05-00519-а.

Литература

- Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г. Растворимость и термодинамические свойства NaCl в водяном паре при температурах 300-500°C и давлениях до 300 бар. // *Геохимия*, 1987. № 10. С. 1468-1481.
- Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Разина М.В. Растворимость и молекулярный гидролиз в малоплотных флюидах // *Эксп. проблемы геологии*. М.: Наука, 1994. С. 543-555.
- Алехин Ю.В., Жариков В.А., Закиров И.В. Система H₂O–CO₂ и атмосферы планет // *Итоги науки и техники. Геохимия. Минералогия. Петрография*. Т. 7. М.: ВИНТИ, 1973. С. 5-78.
- Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие Hg⁰(ж) – Hg⁰(р-р) и растворимость элементарной ртути в воде // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 4: Геология*. 2011. № 6. С. 61–63.
- Алехин Ю.В., Закиров И.В., Базилевский А.Т., Флоренский К.П. К вопросу о составе полярных шапок Марса. // *Геохимия*. 1977. № 9. С. 1272-1277.
- Алехин Ю.В., Сретенская Н.Г. Система H₂O–H₂S // *Экспериментальные исследования эндогенного рудообразования*. М.: Наука, 1983. – 250 с. (С. 61-89).
- Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. Равновесия основных валентных форм ртути в двухфазных флюидах // *Труды ВЕСЭМПГ-2015*. М: ГЕОХИ РАН, 2015. С. 127-134.
- Алехин Ю. В., Фяйзуллина Р. В., Бычков Д. А. Топологический анализ фазовых равновесий в системе Hg – H₂O, термодинамические свойства основных валентных форм ртути и их распространенность в природе // *Материалы III Всероссийской научной конференции “Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами”*. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2018. С. 248–252.
- Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. – 334с.
- Schuster P.F., Krabbenhoft D.P. et al. Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources // *Environ. Sci. Technol.*, 2002. Vol. 36. P. 2303-2310.

УДК 551.23: 525.235

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНДЕРСОНА-ШУЛЬЦА-ФЛОРИ КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ГЕОСИНТЕЗА**Баренбаум А.А., Климов Д.С.***Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), РФ, Москва,***THEORETICAL MODEL ANDERSON-SCHULZ-FLORYAS A TOOL TO STUDY GEOSYNTHESIS MECHANISM****Barenbaum A.A., Klimov D.S.***Oil and Gas Research Institute RAS (OGRI RAS), Russia, Moscow*

Abstract. Using the theoretical model of Anderson-Schulz-Flory and its modifications, it was shown that hydrocarbons of oil, gas, and bitumens are formed from carbon oxides and water by the geosynthesis mechanism. However, unlike other polycondensation synthesis reactions of hydrocarbon, the chemical formula of geosynthesis must necessarily take into account the catalytic properties of the geological environment.

Keywords: geosynthesis; hydrocarbons; Anderson-Schulz-Flory mode

Введение

Геосинтезом мы назвали (Закиров и др., 2013) поликонденсационный синтез УВ газонефтяного ряда, происходящий в насыщенной водой матрице пород, механически активированных сейсмоструктурными процессами (Открытие №326). В этом механизме донором водорода в УВ является вода, а донором углерода – органическое вещество, водорастворенный CO₂ и углеродсодержащие минералы. Хотя геосинтез изучался многими авторами (Молчанов, 1967; Молчанов и др., 1988, 1992; Трофимук и др., 1981; Черский, Царев и др., 1984, 1985, 1986; Закиров и др., 2013; и др.), считать этот механизм объясненным никак нельзя.

В данной работе механизм геосинтеза изучается на основе теоретической модели Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-модель), предназначенной для анализа молекулярно-массовых распределений (ММР) УВ, возникающих в синтезе Фишера-Тропша (ФТ-синтез). К изучению нефтей АШФ-модель впервые привлек Л. Глебов (2002). В работах (Баренбаум, 2007, Баренбаум, Абля, 2009) АШФ-модель и ее модификации использовались при анализе n-алканов тяжелых нефтей, битумов и газогидратов. В этой работе обоснована феноменологическая формула геосинтеза УВ, учитывающая каталитические свойства геологической среды.

Модель Андерсона-Шульца-Флори

Свое название модель получила после того, как Г. Хенрици-Оливэ и С. Оливэ (1987) впервые применили известные в химии полимеров уравнения Г. Шульца (1935) и П. Флори (1936) к описанию ММР УВ в продуктах ФТ-синтеза (n-алканов, алканолов, алкиламинов, алкенов и др.). Первое установлено для ММР полимеров, полученных радикальной полимеризацией, а второе – тех же полимеров, полученных методом линейной поликонденсации. Авторы нашли, что ММР, рассчитанные по обеим формулам, а также формуле Андерсона (1984), идентичны и хорошо описывают ММР отдельных монокомпонент ФТ-синтеза.

Классическая модель Андерсона-Шульца-Флори может быть представлена формулой:

$$\lg(g_n/n) = n \lg \alpha + \lg(\ln^2 \alpha), \quad (1)$$

где g_n – массовая доля УВ с числом n атомов в молекуле, α – параметр распределения УВ ($0 < \alpha < 1$).

Формула (1) отражает случайный непрерывный рост цепи УВ за счет присоединения к ней новых звеньев (интермедиатов) и обрыва цепи за счет десорбции в случае, когда параметр α постоянен и имеет физический смысл $\alpha = r_p/(r_p+r_o)$, где r_p и r_o – скорости роста и обрыва цепи, независимые от длины цепи.

Путем модификаций химического процесса (1) получают ряд моделей, с помощью которых удастся описать основные типы ММР при ФТ-синтезе (Глебов, Клиге, 1994). Три из них показаны на рис. 1.

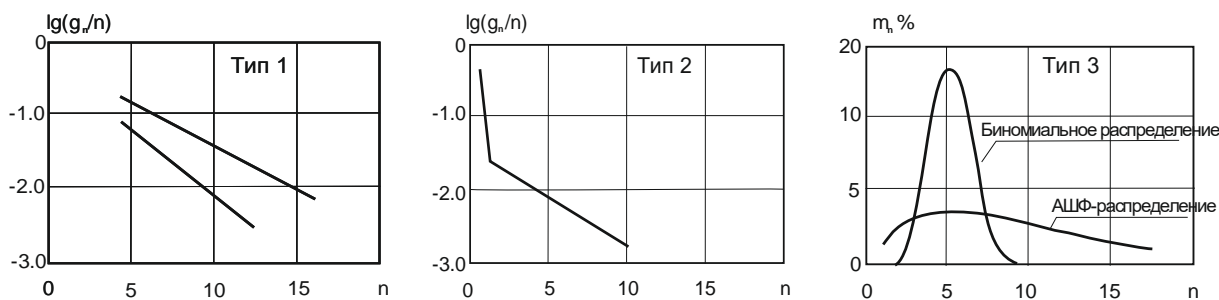


Рис. 1. Типичные распределения УВ в продуктах синтеза Фишера-Тропша.

Распределения типа 1 объясняют наличием на катализаторе нескольких активных центров роста УВ. Тип 2 характерен для продуктов ФТ-синтеза с повышенным содержанием метана (CH_4). Этот тип ММР объясняют существованием дополнительных путей образования метана. Распределения типа 3 отвечают биномиальному закону. Для сравнения на этом рисунке приведено ММР (1). Процесс формирования цепи УВ при их биномиальном распределении также случаен. Однако в этом случае он ограничен временем или конечным числом событий. Вероятность $P_n(k)$ того, что в результате n событий возникнет молекула УВ, состоящая из k углеродных атомов, описывается выражением:

$$P_n(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \quad (2)$$

где p – вероятность роста цепи, $k \leq n$. Величина p имеет тот же физический смысл, что и параметр α в формуле (1). При большом числе n наиболее вероятное значение длины цепи \bar{k} , а также дисперсия σ распределения в ней УВ вычисляются по формулам: $\bar{k} = n \cdot p$ и $\sigma = \sqrt{np(1-p)}$.

Подчеркнем, что все эти выводы относятся к продуктам реакции ФТ-синтеза.

Нефти, углеводородные газы и природные битумы

На рис. 2 показано распределение УВ в тенгизской нефти (Глебов, 2002). Предварительно из нефти отогнана бензиновая фракция, выкипавшая до 200°C , которая составила 41.6 %. Более высокотемпературная часть нефти была представлена парафиновыми и нафтеновыми УВ (41.4 %), ароматическими УВ и смолами (16.9 %), а также асфальтенами (0.1%).

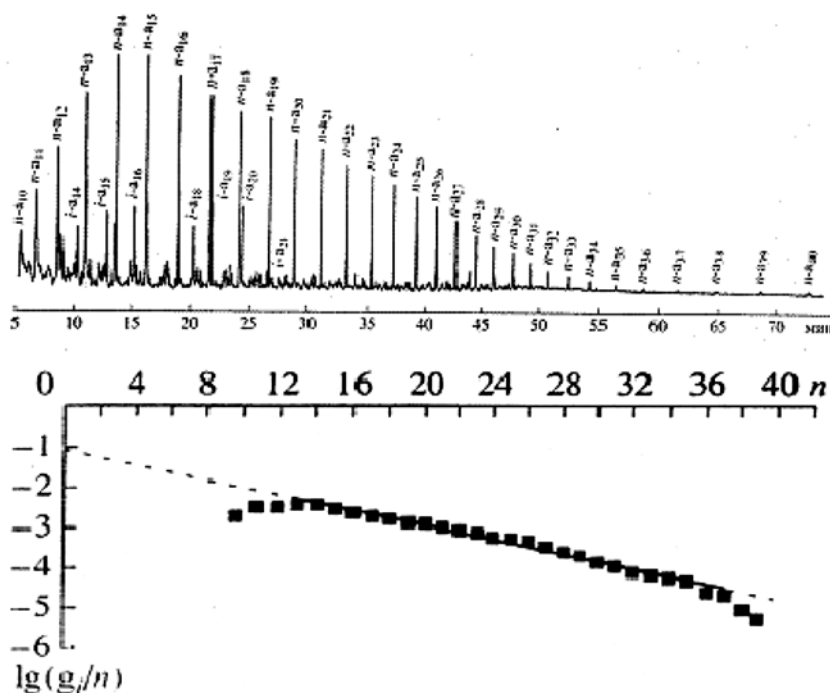


Рис. 2. Хроматограмма нефти Тенгизского месторождения (а) и молекулярно-массовое распределение в нефти n -алканов (б). Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных АШФ моделью.

Мы видим, что *n*-алканы нефти в диапазоне $12 \leq n \leq 37$ ($C_{12}H_{26} - C_{37}H_{76}$) хорошо ложатся на прямую линию. Параметр α , найденный из тангенса угла наклона данной прямой к оси абсцисс (α_{lg}) и вычисленный из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат ($\alpha_{от}$), оказываются одинаковыми и равными $\alpha_{lg} = \alpha_{от} = \alpha = 0.77 \pm 0.01$. Среднеквадратичная ошибка определения α менее 1% при доверительной вероятности 0.95. Отклонение от прямой линии наблюдается для УВ с числом углеродных атомов $n = 10 \div 12$ и $n = 38 \div 40$. Что объясняется потерями парафинов при выделении из нефти парафино-нафтеновой фракции. Эти потери весьма малы. Так что ММР *n*-алканов тенгизской нефти полностью отвечает классической модели (1).

На рис. 3 в качестве примеров приведены распределения *n*-алканов в нефти, газе и битуминозном песчанике, заимствованные из наших работ. В небодеградированных нефтях отмечается хорошее согласие с классической АШФ-моделью, а в газах и битумах с моделями типа 2 и 3 (см. рис. 1).

Распределения УВ в нефтях и газах отличаются величиной параметра α . В газах он составляет 0.4 – 0.6, а в нефтях $\alpha \geq 0.6$, причем тяготеет к двум значениям $\alpha = 0.63 \div 0.68$ и $0.77 \div 0.78$. АШФ-модели это объясняет наличием на катализаторе двух центров роста цепей УВ с разной реакционной способностью. Двумя значениями параметра ρ характеризуются и битумы. При этом первый максимум ММР отвечает числу актов формирования цепи $n = 22 - 26$, а второй – меньшей амплитуды $n = 31 - 35$ (Баренбаум, 2007).

Сопоставление ММР *n*-алканов в небодеградированных нефтях, битумах и газах с распределениями УВ в продуктах ФТ-синтеза (Глебов, Клиге, 1994) позволяет заключить (Баренбаум, 2007), что геосинтез относится к тому же типу поликонденсационных реакций синтеза УВ, что и синтез Фишера-Тропша.

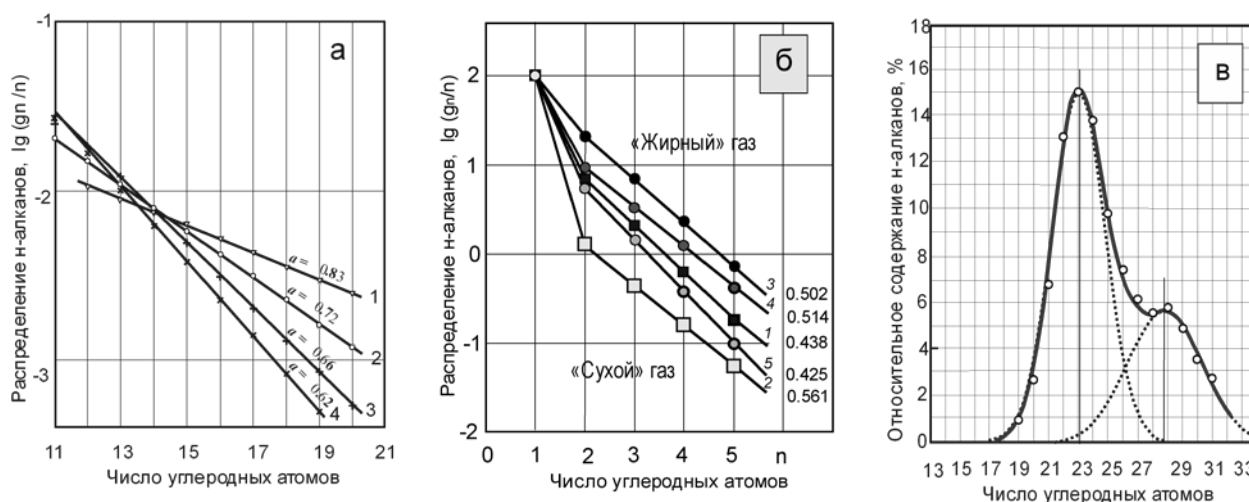


Рис. 3. Распределения *n*-алканов: а) нефтей (Баренбаум, 2007а); б) газов Вуктыльского месторождения (1–2) и полученных (3–5) в экспериментах (Климов, 2017).

Возле распределений указана величина параметра α . Все распределения нормированы на метан, принятый за 100%; в) в битуминозных песчаниках (Баренбаум, 2007). Хроматограмма битумов аппроксимирована максимумами (пунктир), отвечающими формуле (2).

Наши исследования, однако, показывают (Баренбаум, 2007; Закиров и др., 2013; Баренбаум, Климов, 2015), что в отличие от синтеза Фишера-Тропша геосинтез УВ нефти и газа сопровождается разрушением большой массы подземных вод и образованием свободного водорода. Эти отличия могут быть отражены в химической формуле геосинтеза (Баренбаум, 2017, 2018), носящей феноменологический характер.

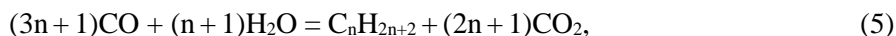
Химическая формула геосинтеза

Известно (Руденко, 1969), что в природе имеется достаточно большое число поликонденсационных каталитических реакций синтеза УВ из окислов углерода (CO , CO_2) и водорода (H_2 и H_2O). Поэтому к таким реакциям следует отнести и геосинтез. Если ограничиться *n*-алканами (C_nH_{2n+2}), составляющих главную часть УВ нефти и газа, то их можно синтезировать из CO , CO_2 , H_2 и H_2O разными путями.

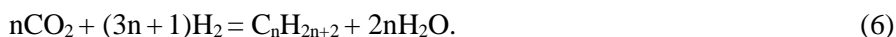
Наиболее изучен процесс ФТ-синтеза, происходящий по двум схемам:



Реакция Фишера-Тропша с 1935 года применяется в промышленности для получения синтетической нефти. Из других реакций синтеза УВ отметим реакцию Кельбеля-Энгельгардта:



а также реакцию:



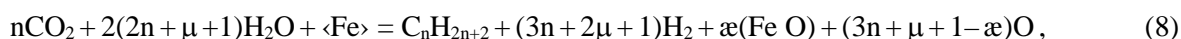
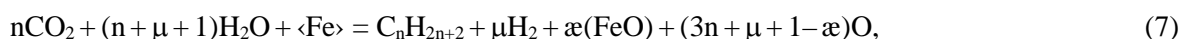
где: n – число атомов углерода в молекулах n -алканов.

Все эти реакции экзотермические, сопровождаются большим выделением тепла. Так, при синтезе метана ($n = 1$) в «стандартных» условиях ($P = 1$ атм., $T = 25^\circ \text{C}$) по реакциям (3) и (4) тепловой эффект (энергия Гиббса) составит -158.8 и -170.8 кДж/моль соответственно, по реакции Кельбеля-Энгельгардта – -208.7 кДж/моль, а в последней реакции – -180.1 кДж/моль.

Обычно синтез проводят, используя катализаторы, которые резко повышают выход УВ. Такими катализаторами могут служить многие металлы и их окислы: Fe, Cu, Ni, Co, Mg и др., которые входят в состав осадочных пород, а также сами породы, представленные глинами, алюмосиликатами и т.п. С ростом температуры, в том числе и за счет процесса синтеза (Сторч и др., 1954), выход УВ возрастает.

В отличие от реакций типов: $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ реакция геосинтеза – тип $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, является эндотермической и в стандартных условиях не идет. Однако она становится возможной в водонасыщенной механически активированной минеральной матрице пород (Открытие №326), когда синтез определяют свободные радикалы, т.е. разорванные химические связи, которые генерируются внутрикристаллическими дефектами в минералах. Диффундируя к поверхности матрицы пород, дефекты создают энергонасыщенный слой, снижающий энергию Гиббса химических реакций. Необходимым требованием является создание на контактируемой с водой поверхности минералов восстановительных условий, при которых разлагается H_2O , образуя атомарный водород, вступающий в реакцию с окислами углерода. При этом, согласно (Галкин, Лунин, 2005), вода действует не только как растворитель, но и как реагент и как катализатор.

Эксперименты с использованием катализаторов из Fe (Закиров и др., 2013) показали, что геосинтез n -алканов по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ можно представить двумя феноменологическими химическими формулами:



где: n , μ , α – стехиометрические коэффициенты, а значком $\langle \text{Fe} \rangle$ обозначены каталитические свойства среды, выполняющие при геосинтезе функции не только катализатора, но и «поглотителя» кислорода.

Энергия Гиббса реакций (7–8) при синтезе CH_4 в условиях полного удаления из системы свободного кислорода ($\alpha = 3n + \mu + 1$) и образования разных окислов Fe, свидетельствует (табл. 1), что, судя по величине энергии Гиббса ΔG , геосинтез может создавать такой же или больший выход n -алканов, чем ФТ-синтез.

Таблица 1. Энергии Гиббса при синтезе метана в стандартных условиях с образованием разных окислов Fe

Окисел	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	FeCO ₃
ΔG , кДж/моль	-168	-228.8	-133	-77.6	-169.2	-116.4

Заключение

1. Механизм геосинтеза является одной из разновидностей широкого класса поликонденсационных реакций синтеза УВ из окислов углерода и водорода.

2. В отличие от других реакций этого класса феноменологическая химическая формула геосинтеза должна обязательно учитывать каталитические свойства геологической среды.

Литература

- Баренбаум А.А. Изучение условий образования нефти с использованием теоретической модели Андерсона-Шульца-Флори // Вестник ОНЗ РАН, 2007, №1 (25).
- Баренбаум А.А. О возможной связи газогидратов с субмаринными подземными водами // Водные ресурсы, 2007а. Т.34, №5, С. 620–625.
- Баренбаум А.А. О возрасте нефти в залежах // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 1. С. 30–37.
- Баренбаум А.А. О связи процессов нефтегазообразования и дегазации с разложением подземных вод. // Георесурсы, 2018, Т. 20, №4, Ч.1, С. 290–300.
- Баренбаум А.А., Абля Э.А. Молекулярно-массовое распределение нормальных алканов нефти как свидетельство их поликонденсационного синтеза // Матер. III Рос. совещания: «Органическая минералогия». Сыктывкар: Геопринт. 2009, С.74–77.
- Баренбаум А.А., Климов Д.С. Экспериментальное измерение скорости разрушения карбонизированной воды при геосинтезе // Труды ВЕСЭМПГ-2015. М.: ГЕОХИ РАН. 2015, С. 347–351.
- Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005, Т. 74, №1, С. 24–40.
- Глебов Л.С. Молекулярно-массовое распределение n-парафинов тенгизской нефти // Нефтехимия. 2002, Т.42, №2, С.92–94.
- Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1994, Т.63, №2, С.192–202.
- Закиров С.Н., Закиров Э.С., Баренбаум А.А., Климов Д.С., Лысенко А.Д., Серебряков В.А. Геосинтез в проблеме происхождения нефти и газа // Передовые технологии разработки, повышения нефтеотдачи месторождений и исследования скважин (отечественный и мировой опыт): Тр. VIII Межд. Технологич. симпозиума. М.: Институт нефтегазового бизнеса. 2013, С.43-46.
- Климов Д.С. Экспериментальные исследования физико-химических явлений при участии CO₂ в фильтрационных и обменных процессах. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, ИПНГ РАН, 2015. 22 с.
- Молчанов В.И. Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде // Доклады АН. 1967, Т.174, №5, С.1185–1187.
- Молчанов В.И., Гонцов А.А. Моделирование нефтегазообразования. Новосибирск: ОИГГМ, 1992, 246 с.
- Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М: Недра. 1988, 208 с.
- Открытие №326 от 21.04.1982: Явление преобразования органического вещества осадочных пород под действием тектонических и сейсмических процессов земной коры. Авт.: Трофимук А.А., Черский Н.В. Царев В.П., Сороко Т.И.
- Руденко А.П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: МГУ, 1969. 272 с.
- Сторч Г., Голомбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во ИЛ. 1954. 516 с.
- Трофимук А.А., Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Т.И. Новые данные по экспериментальному изучению преобразования ископаемого органического вещества с использованием механических полей // Доклады АН СССР, 1981, Т. 257, № 1, С.207–211.
- Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир. 1987. 248 с
- Черский Н.В., Царев В.П. Механизмы синтеза углеводородов из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры // Доклады АН. 1984. Т.279. №3. С. 730–735.
- Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Т.И., Кузнецов О.Л. Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. Новосибирск: Наука. 1985, 224 с.
- Черский Н.В., Мельников В.П., Царев В.П. Явление генерации углеводородов из предельно окисленных соединений углерода и воды // Доклады АН. 1986. Т.288. №1. С.201–204.

УДК 550.4.02

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ *CHLORELLA SP.* ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Ермина О.С.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}

¹МГУ, геологический факультет, Москва, ²ГЕОХИ РАН, Москва (oermina6@yandex.ru)

HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF BIOMASS *CHLORELLA SP.* AT DIFFERENT TEMPERATURE

Ermina O.S.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}

¹M.S.U., Department of Geology, Moscow, ²GEOKHI RAS, Moscow (oermina6@yandex.ru)

Abstract. In recent years great emphasis is placed on the study of alternative energy sources. In our research experiments were performed with algae biomass *Chlorella sp.* in titanium crucibles with a volume of 20 ml at temperatures of 250-350°C and pressure of saturated water vapor. The duration of the experiments was 3 and 7 days. The results showed that the mineral phases reduce the oil yield, but improve its quality. The largest oil yield is observed at temperatures of 250-300 ° C, and gas - at a temperature of 300 ° C. An increase in the duration of the experiments contributes to an increase in the oil yield and a decrease in the gas yield.

Keywords: Bio-oil, Algae, *Chlorella Sp.*, Temperature, Mineral, Gas, Experiment

В последнее время много внимания уделяется изучению альтернативных источников энергии. Множество работ было посвящено преобразованию биомассы водорослей в углеводороды. Изучались оптимальная температура гидротермального преобразования водорослей (Chen et al., 2014; Shakya et al., 2015; Chiodo et al., 2016; Biswas et al., 2017), влияние катализаторов (Anastakis, Ross, 2011; Shakya et al., 2015), увеличение выхода нефти за счет увеличения скорости нагрева (Bach et al., 2014), сравнивались выходы нефти из разных видов водорослей (Chiodo et al., 2016; Reddy et al., 2016) а также изучалась газовая фаза (Fahmy et al., 2018; Yanika J. et al., 2013). В этих работах была показана возможность получения из биомассы водорослей смеси углеводородов, близкой по составу к природной тяжелой нефти или битуму и газу. В данной работе состав органики получаемых продуктов детально не изучался. Для смеси углеводородов, получаемых путем гидротермального воздействия на биомассу водорослей используется термин «нефть». В качестве исходной биомассы в работе были использованы водоросли *Chlorella sp.* Именно этот тип водорослей был выбран, поскольку *Chlorella sp.* легко культивируется. Цель работы — выявление закономерностей образования нефти и газа из биомассы водорослей *Chlorella sp.* при гидротермальном преобразовании. Были проведены эксперименты по гидротермальному преобразованию водорослей *Chlorella sp.* Определялось влияние минеральных фаз, продолжительности экспериментов и температуры на выход и состав углеводородов. Всего было проведено 11 экспериментов, входящих в 2 серии: С-3 – с минеральными фазами, С-7 – эксперименты разной продолжительности и при разных температурах. Все они проводились в Лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Опыты проводились при температуре 250-350°C и давлении насыщенного пара воды.

Все эксперименты проводились в титановых автоклавах объемом 20 мл. Водный раствор и водоросли в виде таблеток помещались в автоклавы. Для экспериментов с минеральными фазами таблетки водорослей истирались с минералами в тулке и также загружались в автоклавы. Затем автоклавы закрывались и ставились в печь на 3 или 7 суток, после чего доставались из печи и либо закачивались в холодной воде, либо производился отбор газа. Для этого под водой производились следующие действия: на автоклав надевалась воронка, на нее – пробирка, в которую поступал выделившийся газ. С помощью пробирки замерялся объем газа, затем он шприцом перемещался пробирку с рассолом для хранения и исследования. Затем производилась экстракция нефти. В некоторых экспериментах в автоклав заливало 5 мл гексана, затем с помощью делительной воронки водный раствор отделялся от раствора углеводородов с гексаном и последний переливался в банки для взвешивания и упаривания. Оставшаяся часть углеводородов добывалась из автоклава хлороформом, и также взвешивалась и упаривалась. Затем все переводилось в банки с крышкой для хранения. В остальных экспериментах содержимое автоклава выливалось в бюкс, остаток заливало 5 мл хлороформа и также переводился в бюкс. Затем из-под слоя углеводородов с хлороформом шприцом отбирался водный раствор, а остаток выпаривался под тягой, взвешивался и переводился в банки с крышками для хранения. Также для нефти, полученной в серии экспериментов С-3 и для биомассы водорослей *Chlorella sp.* были проведен изотопный анализ углерода на комплексе

оборудования для анализа стабильных изотопов легких элементов Delta V Advantage (производство Германии) на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых в МГУ.

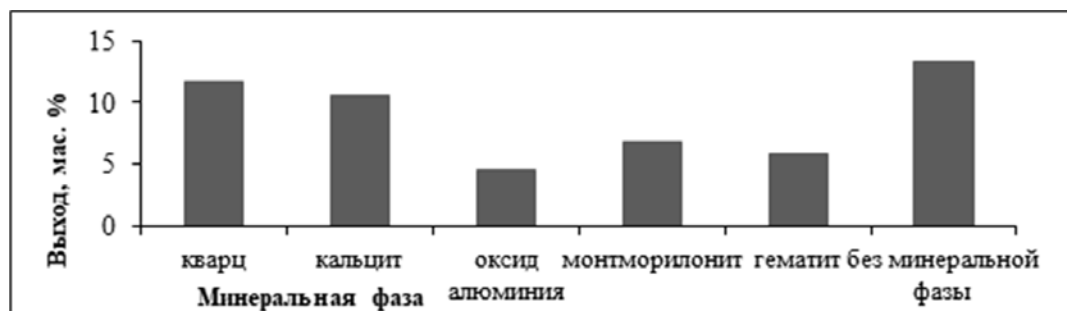


Рис. 1. Диаграмма выхода нефти в зависимости от минеральной фазы в серии экспериментов С-3.

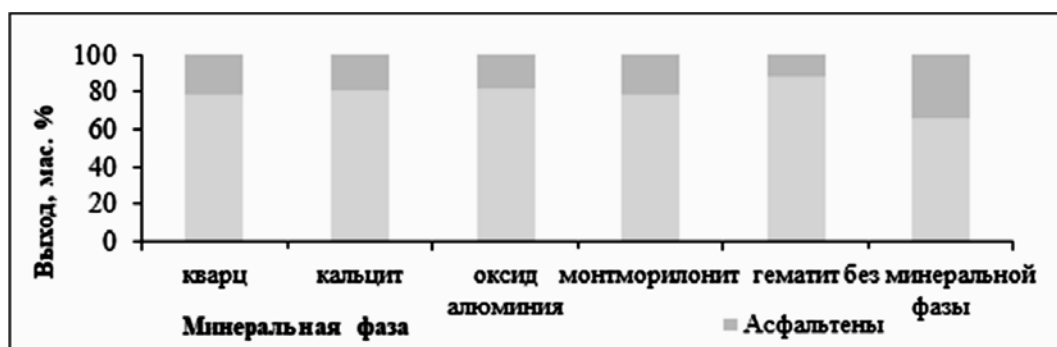


Рис. 2. Гистограмма соотношения мальтенов и асфальтенов в зависимости от минеральной фазы в серии экспериментов С-3.

По результатам экспериментов серии С-3 была построена диаграмма зависимости выхода нефти от минеральной фазы (рис. 1) и гистограмма соотношения мальтенов и асфальтенов в зависимости от минеральной фазы (рис. 2). Также на них нанесены данные о выходе нефти без минеральной фазы. Из гистограмм видно, что максимум выхода нефти приходится на эксперимент без минеральной фазы, а среди экспериментов с минеральными фазами максимум приходится на эксперимент с добавлением кварца и кальцита, минимум — на эксперимент с добавлением оксида алюминия, а гематит и монтмориллонит имеют промежуточные значения выхода нефти. Также видно, что минимум мальтенов приходится на эксперимент без минеральной фазы, а максимум — на эксперимент с гематитом. В принципе, соотношение мальтенов и асфальтенов в экспериментах с минеральными фазами сопоставимо. Получается, что минеральные фазы ускоряют процесс созревания нефти, а уменьшение выхода нефти, возможно, связано с сорбцией нефти на поверхности минеральных фаз. Помимо этого, была построена диаграмма зависимости $\delta^{13}\text{C}$ от минеральных фаз (рис. 3), на нее было нанесено значение $\delta^{13}\text{C}$ биомассы водорослей. Из него видно, что и мальтены, и асфальтены обогащены легким изотопом углерода относительно исходной биомассы. Мальтены в большей степени. По результатам серии экспериментов С-7 были построены диаграммы выхода нефти (рис. 4) и газа (рис. 5) в зависимости от продолжительности экспериментов при разной температуре. Из них видно, что выход нефти увеличивается в ряду: $350 > 300 \geq 250^\circ\text{C}$, а газа — в ряду: $350 > 250 > 300^\circ\text{C}$. При увеличении продолжительности экспериментов количество выхода нефти уменьшается, а газа — увеличивается.

Были выявлены следующие закономерности образования нефти из водорослей. Минеральные фазы влияют на гидротермальное преобразование биомассы водорослей. Наибольшие выходы получены в экспериментах с кварцем и кальцитом, наименьший — с оксидом алюминия, а для гематита и монтмориллонита получены промежуточные значения. Изотопный состав углерода показал, что и мальтены, и асфальтены обогащены легким изотопом углерода относительно исходной биомассы, но мальтены в большей степени. Выход нефти увеличивается в ряду: $350 > 300 \geq 250^\circ\text{C}$, а газа — в ряду: $350 > 250 > 300^\circ\text{C}$. При увеличении продолжительности экспериментов количество выхода нефти уменьшается, а газа — увеличивается.

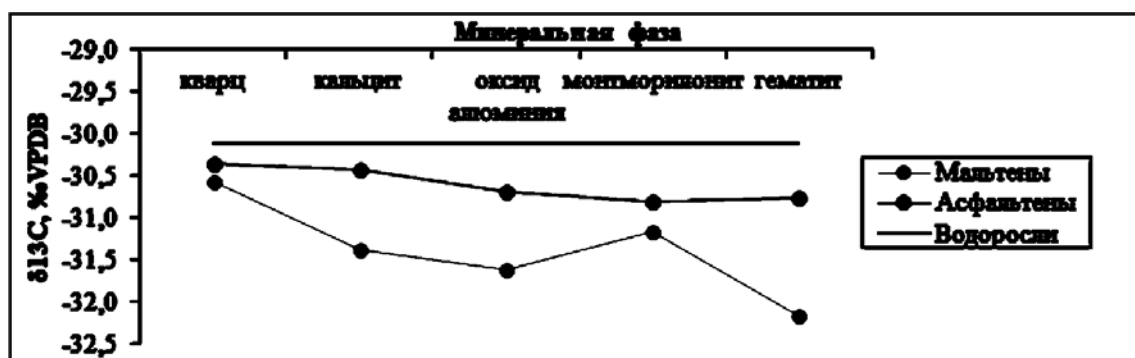


Рис. 3. Изотопное фракционирование углерода между фракциями мальтенов и асфальтенов серии экспериментов С-3.

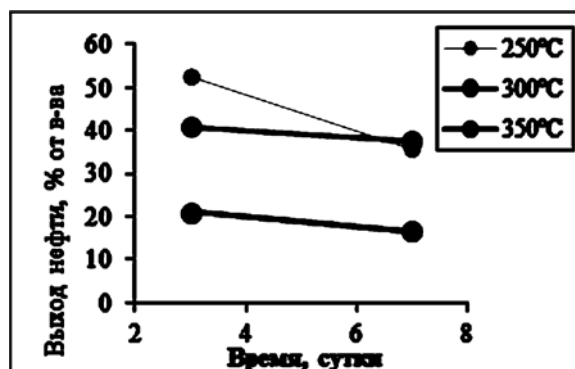


Рис. 4. Выход нефти в зависимости от продолжительности эксперимента при разных температурах.

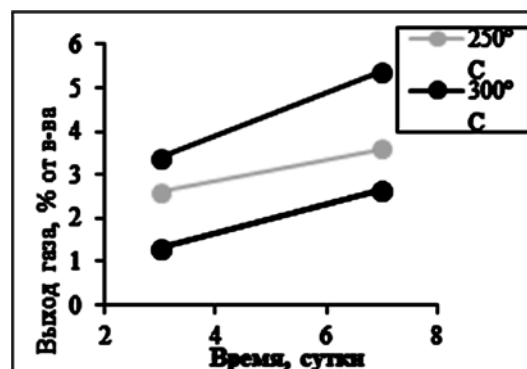


Рис. 5. Выход газа в зависимости от продолжительности эксперимента при разных температурах.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-05-00818.

Литература

- Anastasakis K., Ross A.B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition // *Bioresource Technology* 102, 2011, pp. 4876–4883
- Bach Q.-V., Sillero M.V., Tran K.-Q., Skjermo J. Fast hydrothermal liquefaction of a Norwegian macro-alga: Screening tests // *Algal Research* 6, 2014, pp. 271–276
- Biswas B., Kumar A.A., Bisht Y., Singh R., Kumar J., Bhaskar T. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae // *Bioresource Technology* 242, 2017, pp. 344–350
- Chen W.-T., Zhang Y., Zhang J., Yu G., Schideman L.C., Zhang P., Minarick M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil // *Bioresource Technology* 152, 2014, pp. 130–139
- Chiodo V., Zafarana G., Maisano S., Freni S., Urbani F. Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among *Posidonia Oceanica*, Lacustrine Alga and White-Pine // *Fuel* 164, 2016, pp. 220–227
- Fahmy, T.Y.A., Fahmy, Y., Mobarak, F. et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future *Environ Dev Sustain* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>
- Shakya R., Whelen J., Adhikari S., Mahadevan R., Neupane S. Effect of temperature and Na₂CO₃ catalyst on hydrothermal liquefaction of algae // *Algal Research* 12, 2015, pp. 80–90
- Shakya R., Whelen J., Adhikari S., Mahadevan R., Neupane S. Effect of temperature and Na₂CO₃ catalyst on hydrothermal liquefaction of algae // *Algal Research* 12, 2015, pp. 80–90
- Reddy H.K., Muppaneni T., Ponnusamy S., Sudasinghe N., Pegallapati A., Selvaratnam T., Seger M., Dungan B., Nirmalakhandan N., Schaub T., Holguin F.O., Lammers P., Voorhies W., Deng S. Temperature effect on hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis gaditana* and *Chlorella* sp. // *Applied Energy* 165, 2016, pp. 943–951
- Yanika J. et al. Pyrolysis of algal biomass // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 2013, pp. 134–141.

УДК 550.43

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АМФИБОЛИЗАЦИИ В ГАББРОИДАХ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Шаповалов Ю.В., Котельников А.Р., Калинин Г.М.
(ИЭМ РАН), (tatiana76@iem.ac.ru)

THE SPECIFICATION OF AMPHIBOLIZATION PROCESS IN GABBROIDS OF TIKSHEOZERSKIY MASSIF (BY EXPEREMENTAL DATA)

Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Yu.B., Kotelnikov A.R., Kalinin G.M.
(IEM RAS) (tatiana76@iem.ac.ru)

Abstract: Experimentally studied the formation of alkaline amphibole rims around grains of clinopyroxene (diopside-hedenbergite-augite composition) encountered in the study of mineral characteristics Tiksheozerskiy masisif. Gabbro from Lukkylaisvaara massif was used as a starting material, because it is less susceptible to secondary changes, in contrast to Tiksheozerkkiy massif. In the experiments with a concentration of KCl and KF 1 M was obtained amphiboles range pargasite-cataphoric, the composition closest to the natural.

Keywords: amphibole, experiment, postmagmatic processes, alkaline massifs, gabbro

В пределах Фенно-скандинавского щита развитие амфиболитов по основным породам встречается довольно часто (Khodorevskaya, Varlamov, 2018, Safonov et al., 2014), однако, щелочная природа постмагматических изменений основных пород Тикшеозерского массива наиболее интересна.

Центральная часть массива сложена оливинитами, местами сильно серпентизированными и хлоритизированными, с вкраплениями алюмохромитов, реликтами оливина и клинопироксена. Основные породы представлены пироксенитами и габброидами, также довольно сильно измененными. Пироксениты сложены клинопироксеном (диопсид-геденбергит и авгит), флогопитом, титаномагнетом. В габброидах также наблюдается пироксен состава диопсид-геденбергит, плагиоклаз с долей анортитовой составляющей 70-75%, амфибол двух генераций, по составу отвечающий паргаситу и рихтерит-катафориту. Первый амфибол образует самостоятельные зерна, второй обнаружен в каймах вокруг зерен клинопироксена диопсид-геденбергитового состава, что, вероятно, является следствием постмагматического высокотемпературного изменения пород массива. Пример взаимоотношений клинопироксенов и амфиболов представлен на рис.2. В пределах одной породы встречаются амфиболы разного состава, что является следствием смены физико-химических условий формирования породы и потенциала щелочных компонентов.

Проведенный ранее парагенетический анализ и примененные на его основе геотермометры (Перчук, 1970) позволили рассчитать температуры образования амфиболовых парагенезисов. Температуры формирования амфибол-пироксеновых парагенезисов Тикшеозерского массива с применением клинопироксен-амфиболового, биотит-амфиболового и пироксен-биотитового геотермометров (Перчук, Рябчиков, 1976) оценены в интервале 710-980°C. Провести оценку давления образования амфиболовых кайм с помощью амфиболового геотермометра (Симакин, Шапошникова, 2017) не представилось возможным из-за щелочного характера амфиболов. Значения давления при формировании Тикшеозерского массива, исходя из литературных данных (Металлогения...2001), оцениваются как 3-4 кбар. Поэтому для реконструкции механизма и условий процесса амфиболизации габброидов Тикшеозерского массива была предпринята попытка его экспериментального моделирования при параметрах, схожих с расчетными. Подробно такая методика описана в работе (Сук и др., 2007). Изучение содалитсодержащих парагенезисов в породах более поздних фаз формирования Тикшеозерского массива и проведенная по полученным данным термометрия показали, что эти ассоциации формировались при температуре порядка 450°C (Устинов и др., 2006), Анионная группа в содалите представлена только ионом Cl⁻. Эти данные позволяют использовать в качестве флюида при моделировании процесса амфиболизации раствор KCl.

Для проведения экспериментов в качестве стартовых материалов были использованы измельченные габбро массива Луккулайсваара (Карелия), поскольку состав основных пород массивов Луккулайсваара близок по химическому составу к Тикшеозерским (табл. 1), при этом они существенно меньше подвергались вторичным изменениям в отличие от Тикшеозерского массива. В качестве флюидов использовались растворы KCl и KF концентрацией 0.5, 1M и 2 M соответственно.

Все опыты проводили в установках высокого газового давления с внутренним нагревом УВГД-10000.

Исходные материалы загружали в платиновые ампулы $\text{Ø}5 \times 0.2 \times 50$ мм или $\text{Ø}4 \times 0.1 \times 50$ мм, добавляли необходимое количество раствора флюида, взвешивали и заваривали. Snаряженные ампулы загружали в реакторы установок, вводили в режим и выдерживали при параметрах опытов 10 суток. Сначала реакционная смесь нагревалась до 1100°C при 3кбар, выдерживалась 3 часа, затем происходило изобарическое охлаждение до 850°C с последующей выдержкой в течение 10 суток.

В ходе проведенных двух серий опытов (с растворами KF и KCl концентрацией 0.5 М, 1 М, 2 М) были получены следующие результаты: продукты опытов представляли собой мелкокристаллическую массу (рис. 3, 4) зеленовато-серого цвета, при микроскопическом наблюдении четко выделялись отдельные кристаллиты.

Опыты с 0.5 М раствором KCl. Анализ продуктов опытов с концентрацией флюида 0,5 М KCl не выявил образования щелочных амфиболов. В интерстициях между новообразованными клинопироксенами находятся мелкие зерна калиевого полевого шпата.

Опыты с 1М раствором KCl. В опытах с такой концентрацией соли во флюиде получены клинопироксены ряда диопсид-геденбергит и амфиболы по составу соответствующие рихтерит-катафориту, наблюдаемым в габброидах Тикшеозерского массива (рис.3, 4, табл.2). Размер отдельных зерен достигает 100 мкм.

Опыты с 2М раствором KCl. Среди продуктов этой серии опытов отмечены щелочные амфиболы, сильно отличающиеся друг от друга по составу и единичные зерна клинопироксенов, в качестве акцессорного минерала встречен титаномagnetит.

Опыты с 0.5М раствором KF. Как и в опыте с 0.5 М KCl в качестве флюида, в этом опыте не наблюдалось каких-либо щелочных амфиболов. В продуктах опыта диагностированы выделения клинопироксена и флогопита. Размер кристаллитов в продуктах опыта не превышает 50 мкм.

Опыты с 1М раствором KF. Так же, как и в опытах с 1 М концентрацией KCl, в продуктах этих опытов диагностированы клинопироксены ряда диопсид-геденбергит (табл. 2) и щелочные амфиболы ряда рихтерит-катафорит. Однако амфиболы такого состава были встречены нами в ийолит-уртитовых Тикшеозерского массива. Возможно, на различия в составах амфиболов повлияла последующая постмагматическая карбонатизация массива.

Опыты с 2М раствором KF. В продуктах этих опытов наблюдалось образование заметного количества флюорита, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией ионов F^- во флюиде, а также игольчатые выделения фторсодержащего флогопита.

Проведенные серии экспериментов показали следующие результаты: Процесс протекал на высокотемпературной постмагматической стадии при температуре порядка 850°C . Концентрация соли (KCl или KF) во флюиде при высокотемпературных постмагматических изменениях габброидов Тикшеозерского массива колебалась в пределах 1 М. При меньших концентрациях не происходило образование амфиболов, при больших – образовывались флогопит и флюорит. Одним из возможных механизмов амфиболизации габброидов Тикшеозерского массива являлось отделение летучих при последующем внедрении щелочных пород, а именно ийолит-уртитов, на что указывает схожесть составов амфиболов поздней генерации в габброидах, в ийолит-уртитовых и в образцах, полученных в ходе проведенных экспериментов.

Таблица 1. Средний состав (мас.%) габброидов из массивов Луккулайсваара и Тикшеозерский

Компонент	Луккулайсваара	Тикшеозеро
SiO ₂	49.27	47.13
TiO ₂	1.03	3.16
Al ₂ O ₃	13.43	11.46
Cr ₂ O ₃	0.13	0.18
FeO*	14.94	13.98
MnO	0.14	0.67
MgO	5.21	5.98
CaO	6.24	7.02
Na ₂ O	4.35	6.16
K ₂ O	1.81	3.86
Total	99.56	99.60

Таким образом, полученные нами данные характеризуют температурный и флюидный режим формирования амфиболовых кайм вокруг клинопироксенов в габброидах Тикшеозерского массива, а также показывает, что комплекс дифференцированных пород массива мог образоваться в результате сложной эволюции гетерогенной флюидно-магматической системы.

Таблица 2. Составы (мас. %) амфиболов Тикшеозерского массива и синтезированных амфиболов

Компонент	Природные образцы	Экспериментальные образцы						
	пироксенит	габбро	габбро	ийолит-уртит	сиенит	карбонатит	Синтетический амфибол (1М KF)	Синтетический амфибол (1М KCl)
SiO ₂	44.08	41.33	43.27	49.10	40.21	51.91	47.18	46.12
TiO ₂	0.48	0.06	1.41	0.91	1.07	0.94	1.32	0.86
Al ₂ O ₃	11.20	17.28	10.91	6.53	14.30	4.06	12.78	10.42
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO*	16.43	20.44	18.57	13.23	19.38	13.75	14.94	15.91
MnO	0.00	0.13	0.05	0.00	0.19	0.09	0.25	0.03
MgO	11.81	6.36	10.81	15.60	9.06	14.70	12.32	13.81
CaO	13.47	11.96	9.00	8.68	10.93	7.30	6.14	8.01
Na ₂ O	1.29	1.85	5.16	5.43	3.57	6.66	2.24	3.71
K ₂ O	1.24	0.58	0.81	0.52	1.30	0.59	1.83	1,13
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

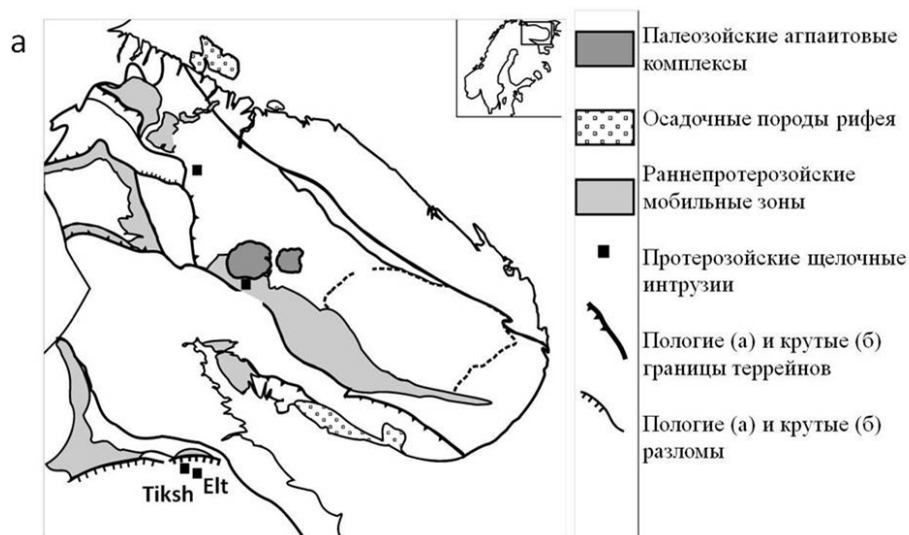


Рис. 1. Схематическое положение Тикшеозерского и Еletzозерского массивов.

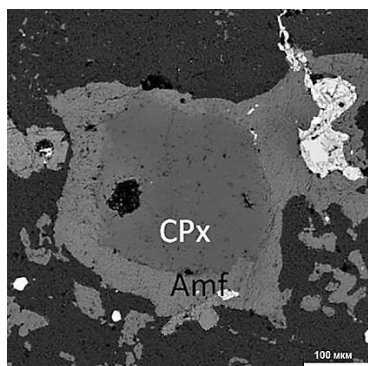


Рис. 2. Природные амфиболовые каймы вокруг клинопироксена.

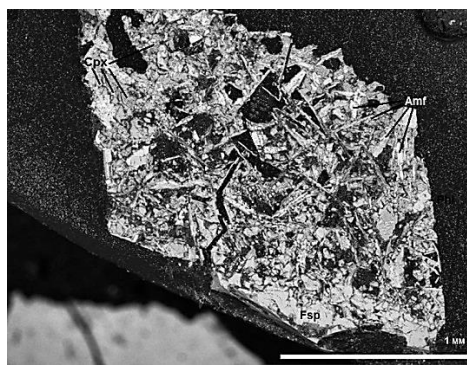


Рис. 3. Продукты опытов с 1 М раствором KCl при температуре 850°C и давлении 3 кбар.

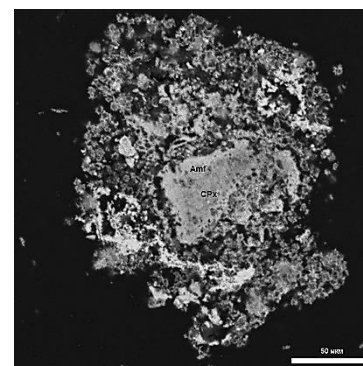


Рис. 4. Продукты опытов с 1 М раствором KF при температуре 850°C и давлении 3 кбар.

Литература

- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Шаповалов Ю.Б., Калинин Г.М., Котельников А.Р. (2018) Экспериментальное исследование постмагматических процессов Тикшеозерского массива В сб. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии», ГЕОХИ, Москва, 207-210.
- Металлогения магматических комплексов внутриплитовых геодинамических обстановок. (2001) М.:ГЕОС, 640с.
- Сафронова Г.П. (1990) Породообразующие карбонаты и апатит Тикшеозерского массива В сб. «Новое в минералогии Карело-Кольского региона» Петрозаводск, 25–39.
- Устинов В.И., Гриненко В.А., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ковальская Т.Н., Смирнова Е.П. (2006) Термометрия содалитсодержащих ассоциаций пород Ловозерского и Тикшеозерского щелочных массивов В сб. *Материалы Всероссийского совещания «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород»*, Миасс, 267-272.
- Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Yu.B., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R. (2018) Experimental study of postmagmatic processes in Tiksheozerskiy massif *Experiment in Geosciences* **24** (1), 117-120.

УДК 550.4.02

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ БИОНЕФТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПУТЕМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА БИОМАССЫ ЦИАНОБАКТЕРИЙ *Arthrospira platensis* (*Spirulina*)**Коноплева И.В.¹, Севастьянов В.С.¹, Телегина Т.А.²**¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва (konopleva@geokhi.ru)**INVESTIGATION OF HYDROCARBON BIOMARKERS IN BIO-OIL PRODUCED BY HYDROUS PYROLYSIS OF CYANOBACTERIA *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) BIOMASS****Konopleva I.V.¹, Sevast'yanov V.S.¹, Telegina T.A.²**¹GEOKHI RAS, Moscow, ²Bach Institute of Biochemistry, Research Centre of Biotechnology of Russian Academy of Sciences, Moscow (konopleva@geokhi.ru)

Abstract. The work is devoted to the study of the genesis of oil in the Uzon volcano caldera (Kamchatka). Uzon caldera oil to be believed is largely a product of hydrothermal processing of plant detritus and biomass of microorganisms that live in the sphere of the thermal water cycle. The dominant biota are cyanobacteria and chemolithoautotrophic bacteria in caldera thermal water. The aim of this work was to determine the hydrocarbon biomarkers in bio-oil produced as a result of cyanobacteria *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) hydrous pyrolysis. Hydrous pyrolysis of *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) dry biomass was carried out in titanium capsules at 300°C for 72 h in three environments: 1) Ar + deaerated water, 2) Ar + water, saturated with H₂S, and 3) air + water. The produced three bio-oils were fractionated into maltenes and asphaltenes. Maltenes were fractionated into saturated + aromatic and polar fractions. The proportion of saturated hydrocarbons in the composition of three bio-oils was only 2-3%. The samples of saturated fractions were analysed by gas chromatography (GC), where *n*-alkanes C₂₀-C₃₃ and acyclic isoprenoids were identified. Among *n*-alkanes detected in three bio-oils, *n*-C₁₇ dominated; its share was 80-87% of the total *n*-alkane content. Ph significantly dominated amongst acyclic isoprenoids; its share was 20% of the total alkane content in anaerobic environments, 8% was in air medium. It is assumed that *n*-C₁₇ in Uzon hydrothermal oil can be assigned a cyanobacterial source.

Keywords: cyanobacteria, hydrous pyrolysis, alkanes, biota, Uzon caldera, Kamchatka

В зоне вулканической активности Камчатки, в районе гидротерм кальдеры влк. Узон вблизи горячих источников обнаружены нефтепроявления. В настоящее время большинство ученых считают наиболее обоснованными представления о биогенном происхождении узонской нефти, а ее образование рассматривают как процесс термолизной или термокаталитической переработки остатков растений и биомассы микроорганизмов, обитающих в водах кальдеры (Фурсенко и др., 2014; Галимов и др., 2015). Существует гипотеза, что гидротермальная нефть кальдеры Узон образуется в результате трансформации живого вещества, проходящей в условиях агрессивной среды и повышенных температур без погружения на значительные глубины (Варфоломеев и др., 2011; Марютина и др., 2013). Биоценоз кальдеры характеризуется разнообразием микробных сообществ, обитающих в ее термальных водах. Наибольшую долю среди микроорганизмов представляют термофильные циано- и хемолитоавтотрофные бактерии (Гумеров и др., 2011). Фото- и хемосинтетическая органика, продуцируемая автотрофами, может быть источником для образования углеводородов.

Изучение органического вещества (ОВ) биомассы бактерий и его трансформации в результате термогидролиза позволяет проследить биогеохимический процесс образования гидротермальной нефти. Важную информацию о преобразовании микроорганизмов в нефть в условиях гидротерм может дать изучение состава углеводородов, образующихся в биомассе бактерий до и после термического воздействия.

Целью работы стало исследование углеводородов-биомаркеров в бioneфти, образующейся в результате термогидролиза цианобактерий (сине-зеленых водорослей), которые являются вероятными продуцентами углеводородов узонских нефтепроявлений.

Материалы и методы

Объектом исследования была сухая биомасса *Arthrospira platensis* (*Spirulina*), выращенная в фотобиореакторе на среде Заррука. Термогидролиз проводился в титановых капсулах при 300°C в

течение 72 час. в трех средах: 1) Ag + деаэрированная вода, 2) Ag + вода, насыщенная H₂S (выбор данных условий обусловлен тем, что в термальных водах кальдеры присутствует растворенный сероводорода, поступающий из глубин в составе гидротермальных газов), 3) вода + воздух.

После охлаждения в печи содержимое капсулы вымывалось смесью хлороформ:метанол (1:1, об.), фильтровалось через стекловату и помещалось в делительную воронку, отстаивалось в течение 10 мин. К слою воды добавляли смесь *n*-гексан: хлороформ (2:1, об.). Смесью энергично встряхивалась в течение 1 мин, отстаивалась, отделялся органический слой. Органические экстракты объединяли, концентрировали испарением в вытяжном шкафу, затем заливали избытком *n*-гексана (1:40 об.) для выделения асфальтенов. Мальтены отделяли от асфальтенов на стеклянном фильтре. Методом элюентной хроматографии из мальтенов была выделена гексановая фракция насыщенных углеводов. В качестве адсорбента использовался силикагель.

Для извлечения липидов из непретергованных цианобактерий сухую биомассу *Arthrospira platensis* залили смесью хлороформ:метанол, (2:1, об) и оставили на ночь. Затем смесь выдержали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин, экстракт отделили от биомассы декантацией и сконцентрировали испарением на воздухе в вытяжном шкафу. Провели фракционирование экстракта на хроматографической колонке. Насыщенную фракцию элюировали *n*-гексаном.

Хроматографический анализ гексановых фракций проводили на газовом хроматографе *Perkin-Elmer, Clarus-500*. Для разделения углеводов использовали капиллярную колонку Elite-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Температурная программа: начало: 45°C, нагрев до 315°C со скоростью 4°C/мин и выдержкой при этой температуре 50 мин.

Результаты и обсуждения

Во всех 3-х средах соотношение мальтенов к асфальтенам в составе полученных бионефтей было одинаковым и составляло 1.5:1. Мальтены содержали в основном полярные соединения. В составе бионефтей доля насыщенных углеводов составляла всего 2-3%. (Рис. 1).

В гексановой фракции нативной биомассы *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) идентифицированы *n*-алканы C₁₅, C₁₆, C₁₇. Доля C₁₇ в нативной биомассе составляла 90%. В насыщенных фракциях бионефтей обнаружены алканы нормального строения. Среди *n*-алканов идентифицированы углеводороды состава C₁₃-C₃₃, из них максимальную долю, 80-87% от суммарного содержания, составлял *n*-C₁₇, доля C₁₅ составляла 6-11%, доля C₁₆ - от 3 до 5%, содержание остальных составляло <1%.

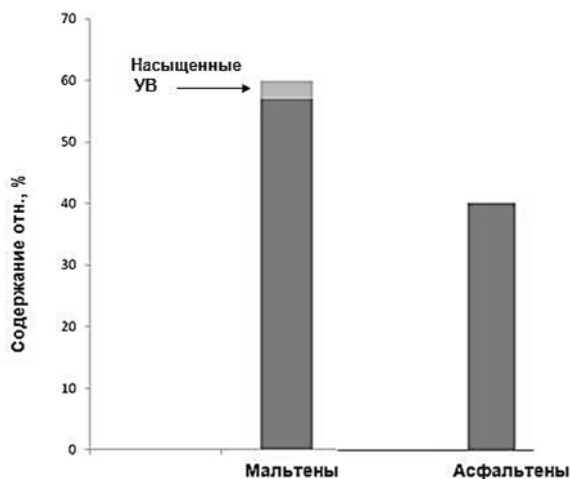


Рис. 1. Диаграмма группового состава бионефти (среда Ag+вода).

На рис. 2 представлено относительное распределение *n*-алканов в непретергованной биомассе исследуемых цианобактерий, а также в биомассе, подвергнутой термогидролизу при различных условиях газового состава внешней среды. Видно, что во всех образцах в значительной степени преобладает нечетный *n*-алкан C₁₇. Известно, что большинство углеродных цепочек, синтезируемых живыми организмами, содержит четное число атомов C и преимущественное содержание нечетных алканов при термопреобразовании обычно связывают с процессами декарбоксилирования жирных кислот при относительно высоких температурах. Однако, полученные экспериментальные данные показывают, что *n*-алкан C₁₇ является непосредственным продуктом метаболизма цианобактерии *Arthrospira platensis* (*Spirulina*).

Из рис. 2 видно, что в результате термогидролиза наблюдается рост содержания *n*-C₁₅ в ряду: нативная биомасса → термогидролиз в воздушной среде → термогидролиз в среде Ag и Ag+H₂S. Таким образом, можно предположить, что *n*-C₁₅ в гидротермальной нефти образуется в результате термолизной переработки цианобактерий в восстановительных условиях.

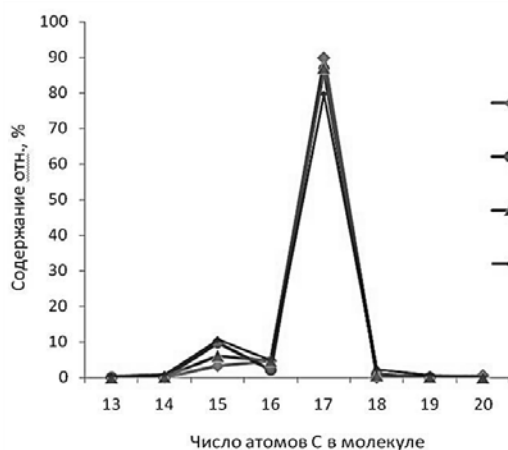


Рис. 2. Относительное содержание *n*-алканов в нативной и термально преобразованной биомассе *Arthrospira platensis* (*Spirulina*).

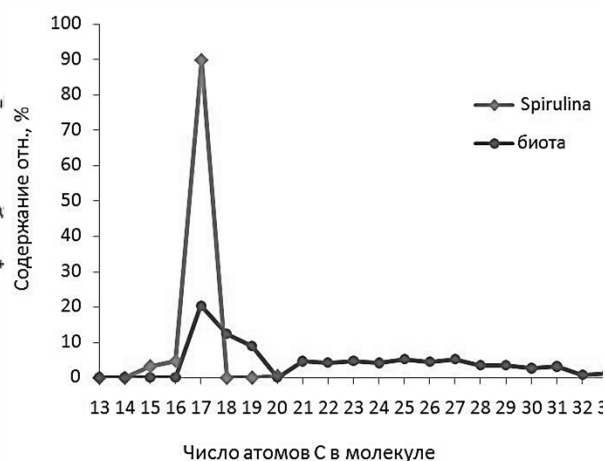


Рис. 3. Относительное содержание *n*-алканов в биоте (кальдера влк. Узон) и нативной биомассе *Arthrospira platensis* (*Spirulina*).

В 3-х бионефтях, полученных в разных условиях газовой внешней среды, идентифицированы ациклические изопреноиды фитан Ph и пристан Pr. Источником образования этих углеводородов является спирт фитол, входящий в состав хлорофилла цианобактерий. Пристан образуется окислением и декарбоксилированием фитола, а фитан - дегидратацией и восстановлением. Доля Ph составляла около 20% от суммарного содержания алканов в средах 1 и 2, не содержащих кислорода, и 8% - в среде 3, в атмосфере воздуха. Отношение Pr/Ph = 0.06 в средах Ar, Ar + H₂S и Pr/Ph = 0.10 в воздушной среде.

В биомассе *Arthrospira platensis* (*Spirulina*), не подвергнутой температурному воздействию, Pr не обнаружен, а доля Ph составляла около 1% от суммарного содержания алканов.

В 2014 г. на территории кальдеры Узон в пределах Центрального гидротермального поля с поверхности воды термального озера был отобран образец биоты. Образец представлял собой смесь органического и минерального вещества. Биота была декарбонатизирована, промыта и высушена. Растворимая часть биоты, извлеченная экстракцией смесью бензол-метанол (9:1, об.), была подвергнута фракционированию, и из нее была выделена фракция насыщенных углеводородов. Методом газовой хроматографии был определен состав *n*-алканов. На рис. 3 представлено относительное содержание *n*-алканов в биоте, преобразованной в гидротермальных условиях, и исследуемой цианобактерии *Arthrospira platensis* (*Spirulina*).

Из рис. 3 видно, что в составе *n*-алканов биоты доминирует *n*-C₁₇. Это свидетельствует о том, что цианобактерии могут быть продуцентами ОВ нефтепроявлений кальдеры влк. Узон.

Выводы

В бионефтях, полученных в результате термогидролиза биомассы *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) при разных условиях газовой внешней среды, обнаружены алканы нормального и изопреноидного строения. Среди *n*-алканов идентифицированы углеводороды состава C₁₃-C₃₃, из них максимальную долю, 80-87% от суммарного содержания, составлял *n*-C₁₇, доля *n*-C₁₅ составляла 6-11%, содержание *n*-C₁₆ варьировало от 3 до 5%, содержание каждого из остальных *n*-алканов составляло <1%. Среди изопреноидов доминировал Ph, его доля составляла около 20% от суммарного содержания алканов в бескислородной среде (Ar + вода, Ar + вода, H₂S) и 8% - в атмосфере воздуха. По составу углеводородов-биомаркеров не было обнаружено существенных различий в бионефтях, образованных в средах Ar + вода и Ar + вода, H₂S.

В составе липидов цианобактерии *Arthrospira platensis* (*Spirulina*) идентифицированы *n*-алканы состава C₁₅-C₂₀. Среди них доминирует *n*-C₁₇, его доля составляет около 90% от суммарного содержания всех *n*-алканов. Полученные результаты показывают, что *n*-C₁₇ в нефтях является продуктом бактериального синтеза.

В составе *n*-алканов биоты, отобранной в термальном озере кальдеры влк. Узон (термально преобразованной в интервале температур 40-100°C), доминирует *n*-C₁₇, что может свидетельствовать о значительном вкладе биомассы цианобактерий в состав органического вещества нефтепроявлений.

Литература

- Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. (2011). Самая молодая нефть Земли. //Докл. РАН, *серия Химия*, т.438, №3, с. 345-347.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015). Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. //Геохимия, №12, с. 1059-1069.
- Гумеров В.М., Марданов А.В., Белецкий А.В., Бонч-Осмоловская Е.А., Равин Н.В. (2011). Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка. //Микробиология 80(2), 258-265.
- Марютина Т.А., Карпов Г.А., Варфоломеев С.Д. (2013). Базовые углеводородные компоненты и Химический состав среды накопления самой молодой нефти на Земле. //Докл. РАН, *серия Химия*, т. 449, №1, с. 38-41.
- Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. (2014). Геохимия нефтидов из локализованных на суше гидротермальных источников, и вопросы их генезиса. //Геология и геофизика, т. 55, №5-6, с. 918-930.

УДК 550.8.014

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ Ta, Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА (T = 300°C, P = 100 МПа, БУФЕР Co-CoO)**Коржинская В.С.***Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область, (vkor@iem.ac.ru)***EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION (HF + HCl) ON THE BEHAVIOR OF Ta, Nb AT DISSOLUTION OF PYROCHLOR AND TANTALITE AT T =400, 500 AND 550°C, P = 1000 BAR (Co-CoO BUFFER)****Korzhinskaya V.S.***Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district, (vkor@iem.ac.ru)*

Abstract. Experimental investigations of study of natural mineral solubility of pyrochlore $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ and tantalite $(Mn, Fe)_2(Nb, Ta)_2O_6$ in mixed fluids (HF+HCl) have been done. They allowed us to estimate equilibrium contents of metals of Ta and Nb in the solutions at $T=300^\circ\text{C}$, $P=100$ MPa in the presence of oxygen buffer (Co-CoO). The runs have been done at a hydrothermal high pressure vessel in welded platinum tubes using capsule technique. Quenching solution has been analyzed by ICP/MS and ICP/AES (mass-spectral and atomic-emission) methods, but a solid charge has been analyzed by the x-ray-phase and microprobe analysis methods. The initial concentration HF varied from 0.01 m to 2 m, but concentration HCl remained constant and was 0.5 m. A conclusion has been made that in (HF+HCl) solutions tantalite dissolves incongruently with a predominant transition into the solution Mn and Fe as compared with Ta and Nb. A comparison of Ta and Nb contents for pyrochlore and tantalite in equilibrium solutions has been made.

Keywords: experiment, pyrochlore, tantalite, solubility, mixed fluoride-chloride solutions, tantal, niobium

Продолжены экспериментальные исследования изучения растворимости природных минералов пироклора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ и танталита-колумбита $(Mn, Fe)_2(Ta, Nb)_2O_6$ в смешанных флюидах (HF+HCl) при $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. В опытах использовали монокристаллы пироклора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: Na_2O -7,61%; CaO -14,28%; Nb_2O_5 -71,61%; F -5,18%; TiO_2 -0,83%; $Ta_2O_5 \leq 1\%$ вес. и танталита-колумбита из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющие состав по данным микрозонда CamScan: Ta_2O_5 - 17,70%; Nb_2O_5 - 58,99%; MnO -13,51%; FeO - 4,42%; TiO_2 -2,59%; SnO_2 -1,54%; WO_3 - 1,24% вес. (среднее из семи анализов). Исходная концентрация HF

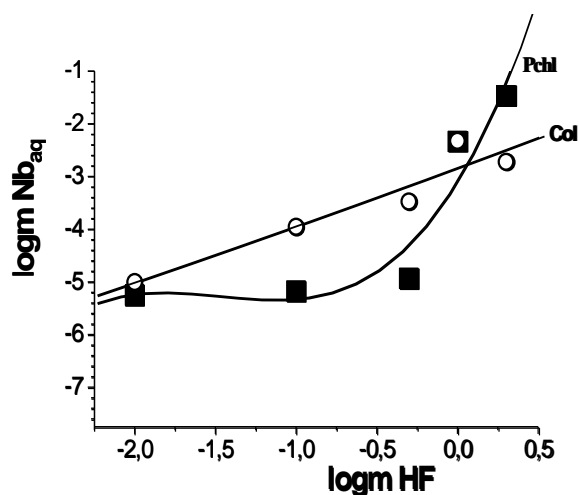


Рис. 1. Концентрационные зависимости содержания ниобия в (m HF + 0.5m HCl) флюидах при растворении пироклора и танталита-колумбита (T = 300°C, P = 100 МПа, буфер Co-CoO).

изменялась от 0.01m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m (моль/кг H₂O). Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в платиновых ампулах 7x0.2x50 мм, в которые загружали кристалл пироклора или танталита размером до 50-70 мг и около 700 мг исходного раствора (m HF +0.5m HCl). Ампулы герметично заваривались и помещались в реактор для проведения эксперимента. На дно реактора загружался также контейнер с буфером Co-CoO. Длительность таких опытов составляла до 30 суток. Закалочный раствор после окончания опыта предварительно центрифугировали, отбирали аликвоту и анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску -

рентгенофазовым и микрозондовым методами анализа. Результаты экспериментов представлены на рис. 1, 2, 3.

Концентрационные зависимости равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора и танталита в (HF+0.5mHCl) растворах представлены на рис. 1. В таблице 1 приведены содержания Nb, Ta, Mn и Fe для всех исходных растворов. При 300°C в области низких концентраций (0.01-0.5mHF+0.5mHCl) равновесное содержание Nb для пирохлора остается практически постоянным и составляет $n \cdot 10^{-6}$ моль/кг H₂O. С ростом концентрации HF содержание ниобия резко возрастает на 2.5–3 порядка и в области высоких концентраций HF (2mHF+0.5mHCl) достигает значений $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H₂O. Для минерала танталита концентрационная зависимость содержания ниобия имеет линейный характер: плавно возрастает от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-3}$ моль/кг H₂O, оставаясь ниже содержания ниобия при растворении пирохлора в области высоких концентраций растворов.

Установлено, что содержания Mn и Fe в смешанных (HF + 0.5m HCl) растворах для танталита значительно выше, чем ниобия. В (0.01 m HF + 0.5 m HCl) равновесное содержание Mn составляет $1.85 \cdot 10^{-2}$, а Fe $-1.42 \cdot 10^{-3}$ моль/ кг H₂O. В области высоких концентраций HF содержание марганца выросло незначительно всего на полпорядка и составляет $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H₂O для раствора (2 m HF + 0.5 m HCl), а содержание Fe для 300°C остается практически неизменным. Аналогичная картина наблюдалась и в чисто хлоридных растворах, где содержание Mn и Fe для всех таких растворов заметно выше, нежели тантала и ниобия [Коржинская и др., 2014].

Таблица 1. Содержания Nb, Ta, Mn и Fe в равновесных растворах (mHF+0.5mHCl) при растворении пирохлора и танталита (T=300°C, P=100 МПа, буфер Co-CoO).

Минерал	Исходный раствор	Nb моль/кгH ₂ O/logm	Ta моль/кгH ₂ O/logm	Mn моль/кгH ₂ O/logm	Fe моль/кгH ₂ O/logm
пирохлор	0.01mHF+0.5mHCl	3.60E-06/-5.252	< ПО	-	-
пирохлор	0.1mHF+0.5mHCl	6.67E-06/-5.176	1.44E-08/-7.843	-	-
пирохлор	0.5mHF+0.5mHCl	1.16E-05/-4.935	8.29E-09/-8.081	-	-
пирохлор	1mHF+0.5mHCl	4.61E-03/-2.337	1.27E-06/-5.896	-	-
пирохлор	2mHF+0.5mHCl	3.39E-02/-1.470	8.29E-06/-5.081	-	-
танталит	0.01mHF+0.5mHCl	9.90E-06/-5.004	1.33E-07/-6.877	1.85E-02/-1.734	1.42E-03/-2.847
танталит	0.1mHF+0.5mHCl	1.11E-04/-3.955	2.54E-07/-6.595	4.09E-02/-1.388	1.97E-03/-2.706
танталит	0.5mHF+0.5mHCl	3.35E-04/-3.475	3.45E-04/-3.462	3.70E-02/-1.432	2.33E-03/-2.633
танталит	1mHF+0.5mHCl	4.73E-03/-2.325	5.23E-03/-2.281	4.19E-02/-1.378	1.67E-03/-2.778
танталит	2mHF+0.5mHCl	1.89E-03/-2.723	4.70E-05/-4.328	8.13E-02/-1.09	4.75E-03/-2.324

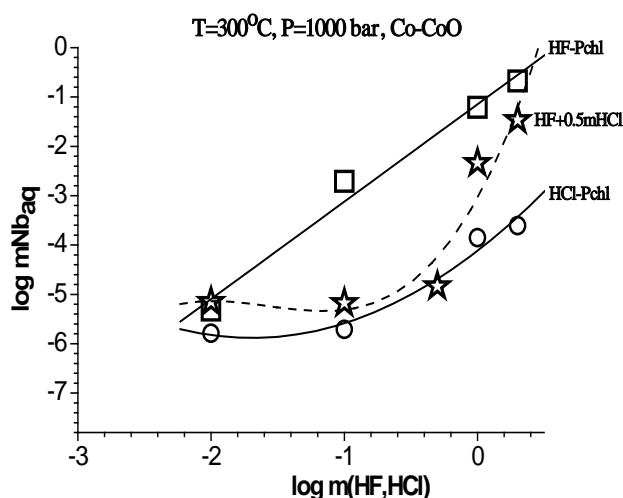


Рис. 2. Концентрационные зависимости содержаний ниобия в HF, HCl и (HF+0.5mHCl) флюидах при растворении природного пирохлора (T = 300°C, P = 100 МПа, буфер Co-CoO).

На рис. 2 для сравнения приведены концентрационные кривые содержания ниобия как в смешанных флюидах (HF+HCl), так и в чистых HF и HCl растворах при растворении пирохлора для 300°C и 100 МПа. Как видно из рис. 2, в области низких концентраций растворов содержание ниобия и в чистых 0.01m HF и 0.01m HCl, и в (0.01mHF+0.5mHCl) практически одинаково низкое: $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг H₂O. Но с ростом концентрации исходных растворов содержание Nb в HF растворах резко возрастает на 2 порядка и остается выше, чем в (HF+HCl) и HCl растворах. Для минерала танталита на рис. 3 приведены концентрационные кривые содержания тантала в чистых HF, HCl и смешанных (HF+HCl) растворах. Как видим, аналогичная картина

наблюдается и для тантала: содержание Та при растворении танталита в HF выше, чем в хлоридных и (HF+HCl) флюидах на несколько порядков.

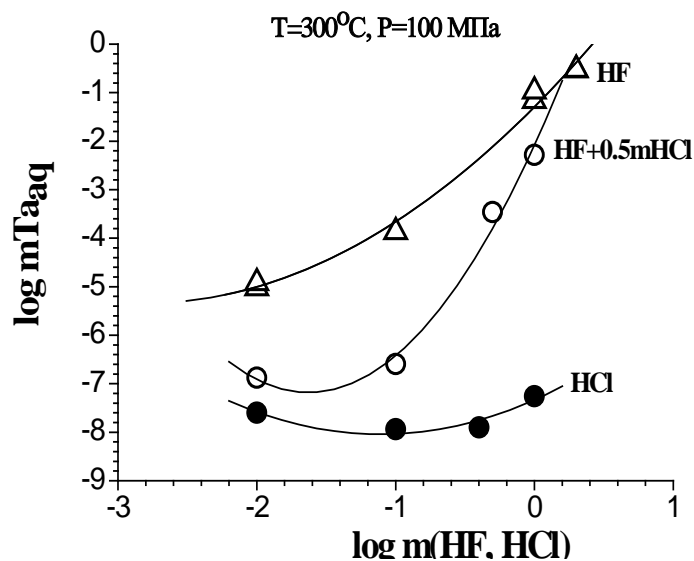


Рис. 3. Концентрационные зависимости содержаний тантала в HF, HCl и (HF+0.5mHCl) флюидах при растворении природного колумбита-танталита ($T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co-CoO).

Сделан вывод, что гидротермальный транспорт металлов Та и Nb в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только фтор содержащими растворами.

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и гранта РФФИ:15-05-03393-а.

Литература

В.С. Коржинская, Н.П. Котова, чл.-корр. Ю.Б. Шаповалов (2014). Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах// Доклады Академии наук, 2014, том 459, № 2, С.С. 194-197.

УДК 548.58+549.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl И LiCl

Котова Н.П.

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

EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN CHLORIDE NaCl AND LiCl SOLUTIONS

Kotova N.P.

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

Abstract. The dependence of Nb₂O₅ solubility as a function of temperature was investigated in NaCl and LiCl solutions with concentrations 0.1 and 1 m at 300 - 550°C and 100 MPa under Co-CoO oxidizing conditions. It was found that in chloride solutions of different cationic composition (NaCl and LiCl), the temperature dependence of the solubility of Nb₂O₅ in the temperature range 300-550 °C, P = 100 MPa, (Co-CoO buffer) is weakly expressed. The solubility of Nb₂O₅ is low and remains in the range of 10⁻⁵ m.

Keywords: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, temperature, chloride solutions

В настоящее время наиболее распространенной точкой зрения на процессы, приводящие к Nb – Ta оруденению является модель высокотемпературного метасоматоза, согласно которой при кристаллизации гранитной магмы в остаточном расплаве происходит накопление Li, Nb, Ta и F, которые в свою очередь при дальнейшем охлаждении образуют мелкую акцессорную вкрапленность Nb – и Ta – содержащих минералов. Однако, при этом наравне с магматическими процессами, несомненно, существенную роль играют процессы гидротермального переноса этих элементов. Количественное описание процессов переноса и отложения Nb и Ta гидротермальными флюидами требует знания величин растворимости и форм нахождения этих элементов во флюидах. В настоящее время такого рода информация отрывочна либо отсутствует полностью. Поэтому нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости редких металлов в широком диапазоне температур и давлений, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов.

Получены новые экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) — аналога природного минерала ниобоксида при T = 400 и 500°C, P = 100 МПа в хлоридных растворах NaCl и LiCl с концентрацией 0,1 и 1,0 м в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при T = 400 и 500°C составляла 21 сутки. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах с последующей закалкой по методике, используемой ранее при изучении растворимости оксидов ниобия и тантала во фторидных растворах.

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

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

Исследования показали, что в растворах NaCl при всех изученных температурах равновесное содержание ниобия низкое и практически не зависит от концентрации хлорида натрия. При повышении температуры от 300°C до 550°C содержание ниобия в растворах 0,1 и 1 м и HCl остается в пределах 10⁻⁵ моль/кг H₂O (Рис. 1).

На рис. 2 показаны тренды температурной зависимости растворимости оксида ниобия в растворах 0, 1 и 1m LiCl при P = 100MPa. Анализ результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах 0,1 и 1m LiCl показал, что тренды зависимости растворимости оксида ниобия от температуры идентичны. С ростом температуры от 300 до 550° C равновесное содержание ниобия в растворах 0,1 и 1 м LiCl практически не изменяется, оставаясь на уровне 10⁻⁵ моль/кг H₂O. Из рисунков 1 и 2 видно, что полученные результаты хорошо согласуются с ранее полученными

экспериментальными данными по растворимости Nb_2O_5 в растворах NaCl и LiCl при температурах 300 и 550°C и 100 МПа (Kotova; 2015, 2018).

Данные рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов однозначно доказывают, что во всем изученном диапазоне концентраций хлоридных растворов NaCl и LiCl во всем исследуемом интервале температур при $P = 100$ МПа оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава. Исключением являются данные по растворимости оксида ниобия в 1 м растворах LiCl при $T=550^\circ\text{C}$ и $P=100$ МПа, где Nb_2O_5 растворяется инконгруэнтно. При этом оксид ниобия частично замещается на ниобат лития $LiNb_3O_8$.

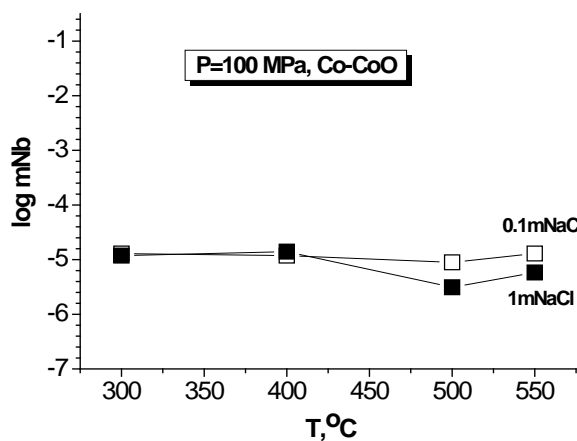


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах NaCl при $P = 100$ МПа (буфер Co-CoO).

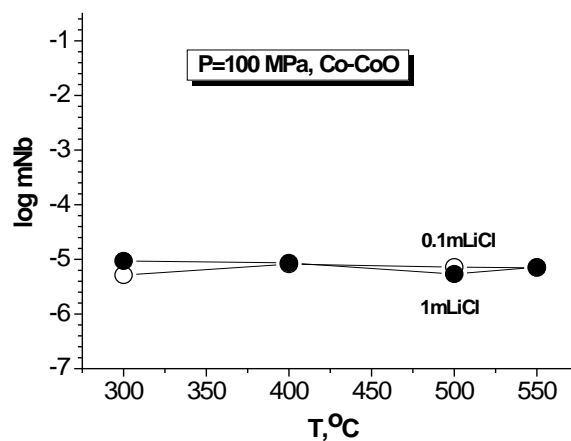


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах LiCl при $P = 100$ МПа (буфер Co-CoO).

Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод о том, что во всем изученном интервале температур 300-550°C при $P = 100$ МПа в хлоридных растворах NaCl и LiCl, как при низких, так и при высоких концентрациях хлоридов, растворимость ниобия низкая и находится в пределах 10^{-5} моль/кг H_2O . При таких низких концентрациях трудно судить о значении Cl-иона в растворимости Nb_2O_5 и, следовательно, о сколько-нибудь заметной роли комплексообразования ниобия с хлором в природных условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Kotova N.P. Experimental study of Nb_2O_5 solubility in chloride solutions at 300-550°C and 100 МПа. //Experiment in GeoSciences. 2015. V. 21. N1. P. 41.
- Kotova N.P. Experimental study of temperature influence on niobium oxide solubility in chloride HCl and KCl solutions.// Experiment in GeoSciences. 2018. V. 24. N1. P. 143-144.

УДК 553.21.24

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА МЕЖДУ ПИРИТОМ И СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТЫМ ФЛЮИДОМ

Лаптев Ю.В.

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

EXPERIMENTAL STUDY OF GOLD DISTRIBUTION BETWEEN PYRITE AND SULFATE-CHLORIDE-CARBON DIOXIDE FLUID

Laptev Yu.V.

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

Abstract. The experimental study of the redistribution of gold between pyrite and sulfate-chloride fluid (22 wt. % Na_2SO_4 + 2.2 wt. % NaCl) with carbon dioxide ($X_{\text{CO}_2} = 0.22$) and without it at temperature of 340°C and $P = 400 - 440$ bar was carried out. The intensive concentration of Au in the newly formed pyrite with the distribution coefficient $K_{\text{Au}} = C_{\text{Au(solid)}}/C_{\text{Au(solution)}}$ equal to 62 in the system without carbon dioxide and which increases to 327 in its presence was established. The study of the composition of the gas phase of the autoclave experiments by the method of mass chromatography allowed us to detect CO_2 in addition to other forms: H_2S , SO_2 , COS , CH_4S , CS_4 .

Keywords: experiment, fluids, carbon dioxide, gold, pyrite

Хорошо известна и активно обсуждается проблема влияния углекислоты в качестве фактора, контролирующего перенос и осаждение золота на многих природных объектах гидротермального типа (Kokh et al., 2017). Впервые проведено сравнительное экспериментальное изучение растворения и распределения золота между пиритом и сульфатно-хлоридным флюидом с углекислотой и без нее при температуре 340°C и $P = 400 - 440$ бар. Состав водного раствора: 22 мас. % $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 2.2$ мас. % NaCl . В системе с углекислотой мольная доля CO_2 составила величину $X_{\text{CO}_2} = 0.22$. Пирит присутствовал в качестве новообразованной фазы при ее синтезе из исходно загруженных Fe(мет) и S(эл). По потере веса и химико-аналитическим определениям контролировался расход золота из его источника - пластины Au(мет).

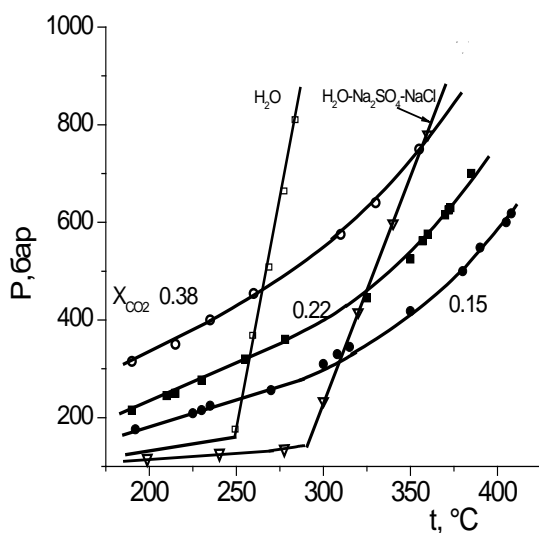


Рис. 1. Изохоры в координатах P-T для воды, водно-солевого и смешанного газосодержащего флюида состава 22 % мас Na_2SO_4 и 2.2 % мас NaCl при разной мольной доли CO_2 (указана цифрами).

Опыты проведены по автоклавной методике на установке УВД – 2000, разработанной и созданной совместно с Институтом экспериментальной минералогии РАН. В отсутствии справочных данных по P-V-T зависимостям смешанных флюидов взятого состава загрузка водного раствора и жидкой CO_2 соответствовала построенным нами ранее (Лаптев, 2018) зависимостям в P-T координатах (рис. 1).

При примерно одинаковом давлении и температуре (340°C , 400 – 440 бар) в отсутствие CO_2 флюид был гомогенным с высокой удельной плотностью ($d = 0.97$ г/см³), а в присутствии CO_2 создавались условия для его гетерогенного существования с более низкой «валовой» удельной плотностью ($d = 0.67$ г/см³). Растворимость золота в обоих вариантах условий очень высокая (10.1 – 13.5 ppm), причем большая величина определяется в системе с углекислотой. Высокая растворимость золота и его значительный расход на осаждение в пирите приводит к хорошо наблюдаемому эффекту травления поверхности золотой пластины (рис. 2). При

этом фигуры растворения резко отличаются по форме и размерам в системе без CO_2 (а) и в его присутствии (б).

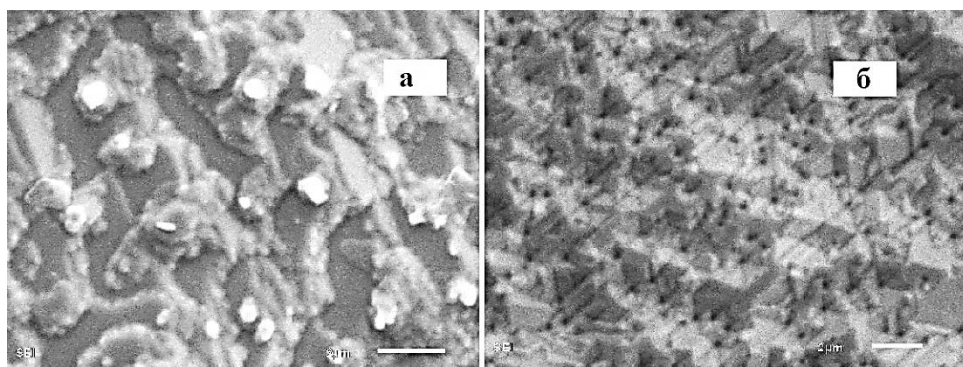


Рис. 2. Микрорельеф поверхности золота при его растворении в сульфатно-хлоридном флюиде без CO_2 (а) и в его присутствии (б). Сканирующий микроскоп JSM – 6510LV (ИГМ СО РАН).

Новообразованный пирит представлен тонкокристаллической фракцией с размерами 50 – 80 мкм. По статистически хорошо подтвержденным данным установлено уникальное обогащение синтезированного пирита по схеме его перераспределения $\text{Au}_{(\text{мет})} \rightarrow \text{Au}_{(\text{р-р})} \rightarrow \text{Au}_{-(\text{FeS}_2)}$. (табл. 1)

Таблица 1. Показатели результатов сравнительных опытов по влиянию CO_2 на растворимость и распределение Au в сульфатно-хлоридных флюидах в присутствии FeS_2 .

Система FeS_2 - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O				Система FeS_2 - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O - CO_2			
$t = 340^\circ\text{C}$; $P=440$ бар; $d = 0.97$ г/см ³				$t = 342^\circ\text{C}$; $P=400$ бар; $d = 0.67$ г/см ³ ; $X_{\text{CO}_2} = 0.22$			
C_{Au}		Показатели по раствору		C_{Au}		Показатели по раствору	
Раствор, ppm	Твердое, мг/г	$C_{\text{H}_2\text{S}}$, м	pH	Раствор, ppm	Твердое, мг/г	$C_{\text{H}_2\text{S}}$, м	pH
10.1	0.63	0.03	3.9	13.5	4.41	0.04	3.8
Коэффициенты распределения $K=C_{\text{Au}(\text{solid})}/C_{\text{Au}(\text{solution})}$							
62				327			

При этом особенно высокие величины концентраций золота в пиритовой фракции были определены в системе с CO_2 (рост от 0.63 до 4.41 мг/г $C_{\text{Au}(\text{твердое})}$). В совокупности с данными по концентрации Au во флюидной части это позволяет впервые констатировать резкое увеличение коэффициента распределения золота $K_{\text{Au}} = C_{\text{Au}(\text{solid})}/C_{\text{Au}(\text{solution})}$ в системе с углекислотой (более чем в 5 раз).

При использовании рамановской спектроскопии в условиях совместного присутствия углекислоты и серосодержащих частиц в составе газовой фазы были обнаружены только H_2S , SO_4 и CO_2 (Kokh et al., 2016). Предпринятое нами исследование по определению состава газовой фазы из автоклавных опытов методом газовой хроматографии совместно с масс-спектрометрией является пионерским. Порция газовой фазы отбиралась непосредственно из автоклава в одноразовый медицинский шприц через систему запорных устройств и капилляров. Использован прибор газовый хромато-масс-спектрометр DSQ II MS/Focus GC (Thermo Scientific, USA). Съемка и расшифровка записей проведена сотрудником ИГМ СО РАН. Т. А. Бульбаком под руководством А. А. Томиленко.

Масс-хроматограммы (рис. 3) в явной форме демонстрируют наличие в газовой фазе дополнительно к сероводороду H_2S и других серосодержащих форм: карбонилсульфид COS , диоксид серы SO_2 , метанэтиол CH_4S и дисульфид углерода CS_4 . Общее содержание серосодержащих форм в смеси с CO_2 составляет 1.2 %. Суммарная доля COS и SO_2 от серосодержащих форм равна 10.2 %.

Выводы

1. Высокая растворимость Au в гидротермальной сульфатно-хлоридной системе с пиритом в присутствии углекислоты и без нее (на уровне 10 – 14 ppm) соответствует действию потенциалоопределяющего сульфатно-сульфидного окислительно-восстановительного равновесия.

2. При совместном растворении золота и синтеза пирита создаются условия для интенсивного концентрирования Au в новообразованной сульфидной фазе с коэффициентом распределения $K_{Au} = C_{Au(solid)}/C_{Au(solution)}$ равным 62 в системе без углекислоты и который повышается до 327 в гидротермальных системах ее присутствии.

3. Данные масс-хроматографии позволяют по новому трактовать представления о реальном составе флюидов в условиях природного сульфидообразования с возможным образованием смешанных и окисленных сероуглеродных форм, таких как SO_2 , COS, CH_4S , CS_4 .

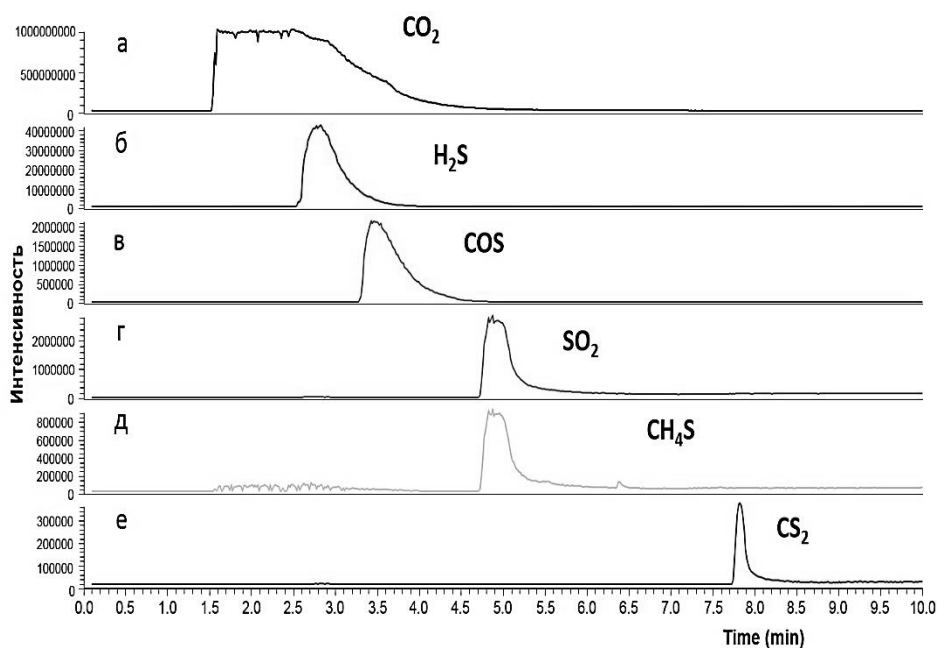


Рис. 3. Фрагменты реконструированных масс-хроматограмм, характеризующие выделение CO_2 , H_2S , COS, SO_2 , метилмеркаптана CH_4S , сероуглерода CS_2 .

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

Литература

- Kokh M.A., Lopez M., Gisquet P., Lanzanova A., Candaudap F., Besson P., Pokrovski G.S. 2016. Combined effect of carbon dioxide and sulfur on vapor–liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. V. 187, p. 311-333.
- Kokh M.A., Akinfiev N.N., Pokrovski G.S., Salvi S., Guillaume D. 2017. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids.// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 197, p. 433–466.
- Лаптев Ю.В. 2018. Экспериментальное изучение параметров гетерогенизации водно-солевых флюидов с углекислотой при гидротермальном рудообразовании. В сб.: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Л.В. Замана, С.Л. Шварцев. с. 273-275. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-273-275

УДК 550.4.02+549.01

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА НА ПРОЦЕССЫ АРГИЛЛИЗАЦИИ

Медведев В.Я., Иванова Л.А.

ИЗК СО РАН, Иркутск, (liva@crust.irk.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF FLUID REGIME ON ARGILLIZATION PROCESSES

Medvedev V.Y., Ivanova L.A.

IEC SB RAS, Irkutsk, (liva@crust.irk.ru)

Abstract. Experiments that simulate various types of argillization at $T = (100-300)^{\circ}\text{C}$, $P = (100-1000)$ atm have been carried out. Used working solutions of the following compositions: $\text{H}_2\text{O} + (2.5-5) \% \text{HCl}$; $\text{H}_2\text{O} + 10 \% \text{HCl}$; $\text{H}_2\text{O} + 5 \% \text{H}_2\text{SO}_4$; NH_4OH and $(\text{NH}_4\text{OH} + 20 \% \text{HCl})$. As a result of modeling the halide-type argillization of granites, smectite zones were obtained; on granodiorites – zones of montmorillonite, chlorite, hydromica. The processes of pelitization and sericitization of feldspars are noted in both systems. The influence of the duration of the experiments on the processes of pelitization, kaolinization of biotite and the filling of the intergranular space with oxides and iron hydroxides is considered. The data on modeling sulfate and other types of argillization are given.

Keywords: experimental study; argillization processes of granites and granodiorites; fluid, various types of argillization

Проблема изучения сравнительно низкотемпературных метасоматитов – аргиллизитов, обобщенное описание которых впервые выполнены Ю.В. Казицыным (Казицын, 1972; Казицын, 1978) по-прежнему актуальна, поскольку продукты аргиллизации нередко относят к гипергенным процессам, сопряженным с формированием рудоносных тел. В равной мере это важно в плане изучения линейных тел жильных аргиллизитов, которые иногда относят к линейным корам выветривания. Как показал опыт изучения малоглубинных медно-порфировых месторождений Аляски (Кременецкий, Попов, 2010) именно с процессами аргиллизации связано образование наиболее богатых высокообъемных рудных тел, что делает проблему изучения процессов аргиллизации весьма актуальной.

Для проведения экспериментальных исследований процессов аргиллизации в интервале температур $(100-300)^{\circ}\text{C}$ и давлений $(100-1000)$ атм в качестве рабочих сосудов высокого давления использовались автоклавы объемом 200 см^3 (Медведев, Иванова, 2018). Давление в автоклавах создавалось разогревом до заданной температуры рабочей смеси состава С – О – Н с различным соотношением компонентов и определялось расчетным путем. В необходимых случаях были применены экзоклавы. Система нагрева и регулировки температуры при этом не претерпевает значительных изменений по сравнению с автоклавной методикой. При использовании автоклавной и экзоклавной аппаратуры эксперименты проводились следующим образом. В подготовленный рабочий сосуд высокого давления помещался реакторный отсек, в котором находилось необходимое количество реагентов, создающих определенный флюидный режим. Затем в него вставлялся вкладыш с образцами. Образцы, в количестве от 2 до 5 штук (в виде кубиков объемом $\sim 1 \text{ см}^3$), размещались по вертикальной оси рабочего сосуда для изучения влияния как температурного градиента, так и (в условиях двухфазной системы) различия в кинетике преобразования в жидкой и газовой фазах. Производилась заливка расчетного количества необходимого раствора и герметизация автоклава/экзоклава. Заливка раствора производилась таким образом, чтобы первоначально за вкладышем существовало незначительное превышение давления по сравнению с давлением во вкладыше, чем обеспечивалось сохранение концентрации исходных растворов.

В дальнейшем подготовленный к эксперименту рабочий сосуд размещался в нагревательном устройстве. Контроль и регулировка температуры осуществлялись хромель-алюмелевыми и платино-родиевыми термопарами. В случае применения экзоклавной методики давление контролировалось по стандартным манометрам с помощью установки УВД–10000. Это позволяет рассмотреть влияние импульсного давления на изучение кинетики режима преобразования изучаемых минералов.

Исходными образцами для экспериментального исследования процессов аргиллизации флюидно-силикатных систем послужили:

1. Лейкократовые двуполевошпатовые граниты одной из жильных фаз гранитов Мункусардыкского комплекса складчатого обрамления Сибирской платформы. Возраст пород 482–485 млн лет. (Обр. № ТНА-23). Состав в таблице 1.

2. Посткинематические (постскладчатые) серые двуполевошпатовые гранодиориты Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы, относящиеся к Саянскому комплексу. Возраст пород 1,85–1,87 млрд лет. (Обр. № ОРГ-1). Состав в таблице 1.

Таблица 1.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
ТНА-23	74.02	0.22	14.30	—	0.17	1.41	0.02	0.14	1.19
ОРГ-1	64.28	1.39	13.40	8.31	—	—	0.10	1.37	3.51
	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	H ₂ O ⁻	Ba+Ce	Sr	Zr	Сумма
ТНА-23	3.80	4.67	0.03	0.24	0.07	—	0.016	—	100.30
ОРГ-1	2.55	4.03	0.40	0.44	—	0.106	0.0200	0.0352	99.94

Проведены эксперименты, моделирующие различные типы аргиллизации при T= (100–300)°C, P=(100–1000) атм, длительностью (576–2160) ч с флюидными составляющими (растворами) следующих составов: H₂O+(2,5–5) % HCl; H₂O+10 % HCl; H₂O+5 % H₂SO₄; NH₄OH и (NH₄OH+20 % HCl).

В результате моделирования аргиллизации галоидного типа с флюидной составляющей H₂O+(2,5–5) % HCl при длительности экспериментов 576 ч по двуполевошпатовым гранитам (обр. ТНА-23) получены зоны смектитов (РФА); по двуполевошпатовым гранодиоритам (обр. ОРГ-1) получены зоны монтмориллонитов, хлоритов, гидрослюд (РФА). В обеих системах отмечены процессы пелитизации и незначительной серицитизации полевых шпатов.

Изменение флюидной составляющей: H₂O+10 % HCl и увеличение длительности экспериментов до 2160 ч приводит к усилению процессов пелитизации (рис.1А) и серицитизации полевых шпатов, хлоритизации с последующей каолинизацией биотита, образование окислов, гидроокислов железа (рис. 1Б) и заполнению ими межзернового пространства (рис. 1А, Б).

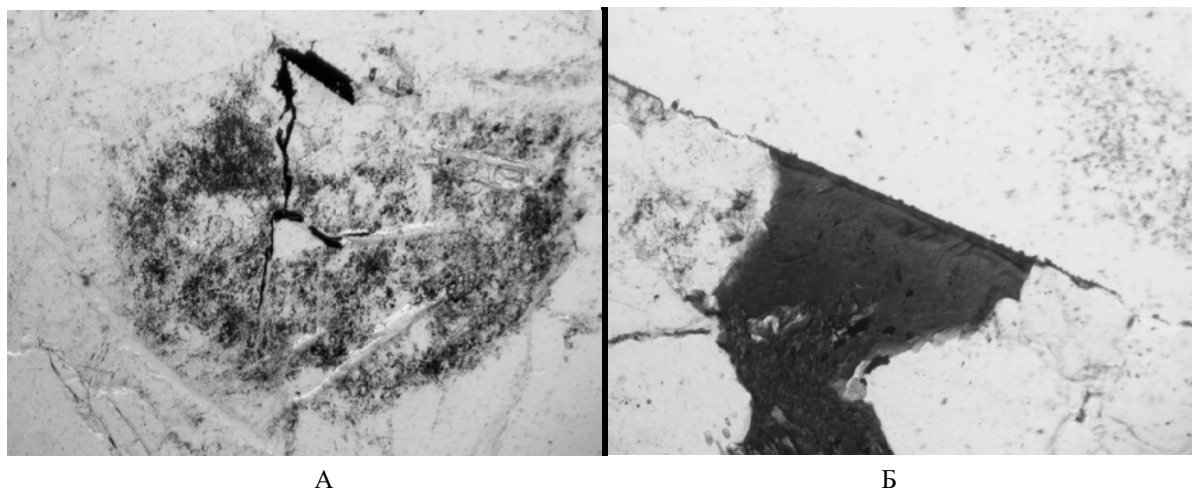


Рис. 1. А– пелитизация (серое) полевого шпата и заполнение межзернового пространства окислами и гидроокислами (черное) железа; Б– образование гидроокислов железа (черная кайма) по биотиту

Проведено экспериментальное исследование влияния некогерентных минеральных фаз на процесс аргиллизации галоидного типа полевых шпатов гранитной системы. Для исследования были приготовлены смеси: полевой шпат + 5 % граната пиропового состава, полевой шпат + 5 % оливина, полевой шпат + 5 % пикроильменита путем совместного истирания исходных смесей до субмикронного размера. В необходимых случаях смеси разбавлялись до содержания 2,5 % граната, оливина, пикроильменита.

Проведено четыре серии экспериментов по 10 экспериментальных закладок в каждой серии длительностью 336 ч и давлении 1000 атм: серия 3599 № 1–10, $T=200^{\circ}\text{C}$, 5 % водный раствор HCl ; серия 3600 №1–10, $T=200^{\circ}\text{C}$, 10 % водный раствор морской соли; серия 3601 № 1–10, $T=200^{\circ}\text{C}$, длительность 148 часов, 10 % водный раствор морской соли; серия 3603 № 1–10, $T=300^{\circ}\text{C}$, 5 % водный раствор HCl .

Для определения минерального состава экспериментальный материал был проанализирован рентгенофазовым анализом методом порошковой дифракции и методом «ориентированных препаратов».

В результате проведенных экспериментов установлено, что существенного влияния некогерентные минеральные фазы на процесс аргиллизации галоидного типа полевых шпатов гранитной системы при длительности экспериментов до 336 ч не оказывают, хотя внесение в систему тонкодисперсного пегматита приводит к образованию кроме смектитов, следовых количеств монтмориллонитов, хлоритов, гидрослюд.

В экспериментах, моделирующих сульфатный тип аргиллизации при $T=200^{\circ}\text{C}$, $P=1000$ атм, длительности 576 ч, флюидной составляющей $\text{H}_2\text{O}+5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ в гранитах (ТНА-23) и гранодиоритах (ОРГ-1) отмечаются интенсивные процессы пелитизации и серицитизации полевых шпатов, мусковитизация биотитов и заполнение межзернового пространства окислами и гидроокислами железа.

Проведены эксперименты с флюидной составляющей NH_4OH (№_{экс}3611) (рис. 2А, Б), и ($\text{NH}_4\text{OH}+20\% \text{HCl}$) длительностью 864 ч, где также отмечены процессы пелитизации и серицитизации полевых шпатов и мусковитизации биотитов.

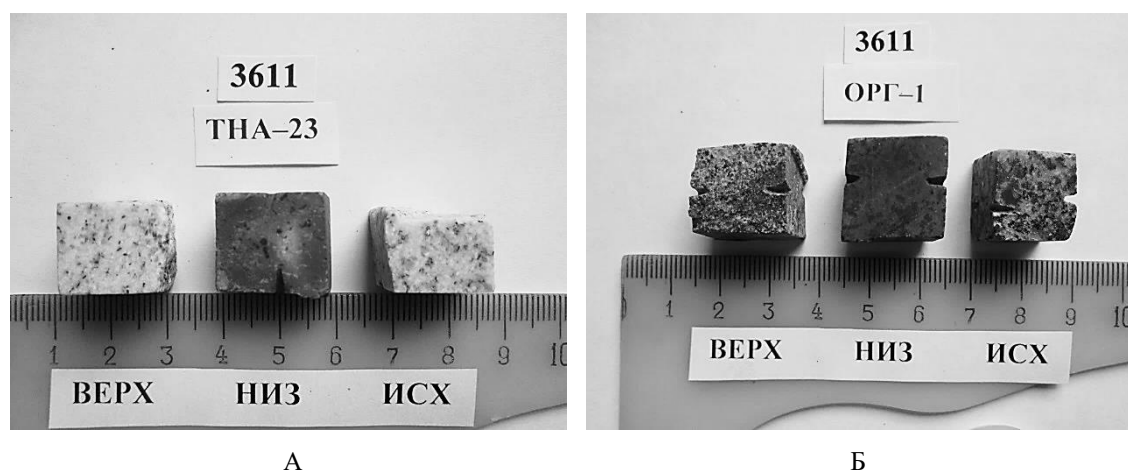


Рис. 2. А– образцы (ТНА-23) после эксперимента (верхний, нижний и исходный);
Б– образцы (ОРГ-1) после эксперимента (верхний, нижний и исходный).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17–05–00819).

Литература

- Казицын Ю.В. Метасоматизм гидротермальных месторождений. Ленинград: Недра, 1972, 145 с.
 Казицын Ю.В. Метасоматизм в земной коре. Ленинград: Недра, 1978, 208 с.3.
 Кременецкий А.А., Попов В.С. Гигантское Cu-Au-Mo месторождение Пebbл на юго-западе Аляски; особенности строения и формирования; перспективы Северо-Востока и Дальнего Востока России //Разведка и охрана недр, 2010, № 9, С.57–69.
 Медведев В.Я., Иванова Л.А. Экспериментальное изучение процессов аргиллизации. //Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018) Материалы минералогического семинара 2018 г. Сыктывкар. С.161–162.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Николаева И.Ю.¹, Тарнопольская М.Е.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (niko-geo@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE PHOSPHORIC ACID VOLATILITY IN REDUCED CONDITIONS

Nikolaeva I.Yu.¹, Tarnopolskaia M.E.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Phosphoric acid is a non-volatile compound, however, in the gas phase of thermal springs of Kamchatka, noticeable concentrations of phosphorus are constantly determined, which gives a liquid/gas distribution coefficient close to 100. Such volatility cannot be explained by the distribution of phosphorus (V) and low valence forms can be assumed. An experimental study of phosphorus volatility in the gas phase was carried out at 150 ° C and the saturated water vapor pressure. A teflon cup with concentrated phosphoric acid was placed in titanium autoclaves with 180 ml teflon liners. Bidistilled water was added in the autoclave to provide saturated vapour pressure at the temperature of the experiment. Immediately before the autoclave was closed, weighed amounts of various metals (Zn, Co, Fe, Mg, Ti) were added to phosphoric acid. The phosphorus content in wash solutions was determined by the colorimetric method. It was found 0.1–30 mg/l of phosphorus in the condensates, and the concentration increases with the different metals, with the exception of magnesium. Thermodynamic calculations were showed that PO₂(gas) is a probable molecule in a gas phase.

Keywords: phosphoric acid, volatility, gas-liquid distribution

Фосфор является важнейшим биофильным элементом и во многих экосистемах ограничивает развитие жизни. Фосфорилированные биомолекулы играют главную роль в репликации и информации (как РНК и ДНК), метаболизме (как АТФ, НАДФН и другие коферменты) и структуре (как фосфолипиды). Несколько ключевых свойств фосфора как фосфата делают его выгодным для биологических систем, включая термодинамическую нестабильность в сочетании с кинетической стабильностью, состоянием заряда и координации и постоянным состоянием окисления в типичных окислительно-восстановительных условиях. Эти особенности особенно важны для формирования больших информационных полимеров и, следовательно, очень важны для возникновения и развития жизни на Земле. Однако в природных геохимических процессах активность фосфата определяется насыщением относительно малорастворимого фосфата кальция (апатита), что определяет низкую концентрацию этого элемента в природных водах. С точки зрения происхождения жизни, устойчивость апатита создает проблемы с объяснением появления пребиотических прокураторов для синтеза фосфорсодержащих органических молекул (Pasek et al., 2013).

В окислительно-восстановительных условиях на поверхности Земли строго доминирует ортофосфат, что определяется термодинамическими свойствами соединений фосфора (Holland, 1984). Фосфаты являются основными носителями этого элемента, другие соединения с пониженной степенью окисления фосфора не являются стабильными. В железных метеоритах и изредка в результате геологических процессов возникают низковалентные соединения фосфора, но они окисляются с образованием ортофосфата в условиях поверхности Земли. Соединения низких валентных состояний фосфора могут возникать в гидротермальных процессах, в ряде современных термальных систем обнаружен фосфит-ион (Pasek, 2008). Изучение распределения жидкость-газ для современных гидротермальных систем дает информацию о новых малоизученных формах переноса элементов в газах. Фосфорная кислота относится к труднолетучим соединениям, однако в газовой фазе термальных источников Камчатки постоянно определяются заметные концентрации фосфора, что дает коэффициент распределения жидкость/газ близкий к 100. Такая летучесть не может быть объяснена распределением фосфора (V) и можно предположить формы с низкими валентностями.

Исходя из этого предположения были сделаны термодинамические расчеты в программе HCh для всех газовых частиц фосфора, имеющих в базе данных (рис. 1).

Результаты показали, что преобладающей будет газовая молекула PO_2 . Для проверки расчетов было проведено экспериментальное изучение переноса фосфора в газовой фазе в автоклаве с вентилем. Эксперименты проводились при температурах 200 и 250°C и давлении насыщенного пара воды. В автоклав вводилась навеска 3% раствора фосфорной кислоты. Проба отбиралась через вентиль с капилляром в пробирку с дистиллированной водой (рис. 2а). Содержание фосфора в пробах определялось колориметрическим методом. При прямом определении концентрации фосфора были крайне низкими, но после окисления результаты получались значительно выше.

Содержание фосфора в конденсате не зависит от продолжительности опыта, но зависит от температуры (рис. 3). При этом в эксперименте не удалось задать различные окислительно-восстановительные потенциалы системы при помощи добавления различных компонентов. Вероятно, в опыте титан играет существенную роль в определении степени окисления фосфора. Поэтому дальнейшее изучение проводилось в автоклавах с фторопластовыми вкладышами статическим методом с добавлением различных металлов.

Экспериментальное изучение переноса фосфора в газовой фазе статическим методом проводилось при 150 и 200°C и давлении насыщенного пара воды. Для этого в титановые автоклавы с фторопластовыми вкладышами объемом 180 мл помещался фторопластовый стакан с концентрированной фосфорной кислотой. В объем автоклава добавлялась бидистиллированная вода для обеспечения давления насыщенного пара при температуре опыта. Непосредственно перед закрытием автоклава в фосфорную кислоту добавлялись навески различных металлов (Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Al) (рис. 2б).

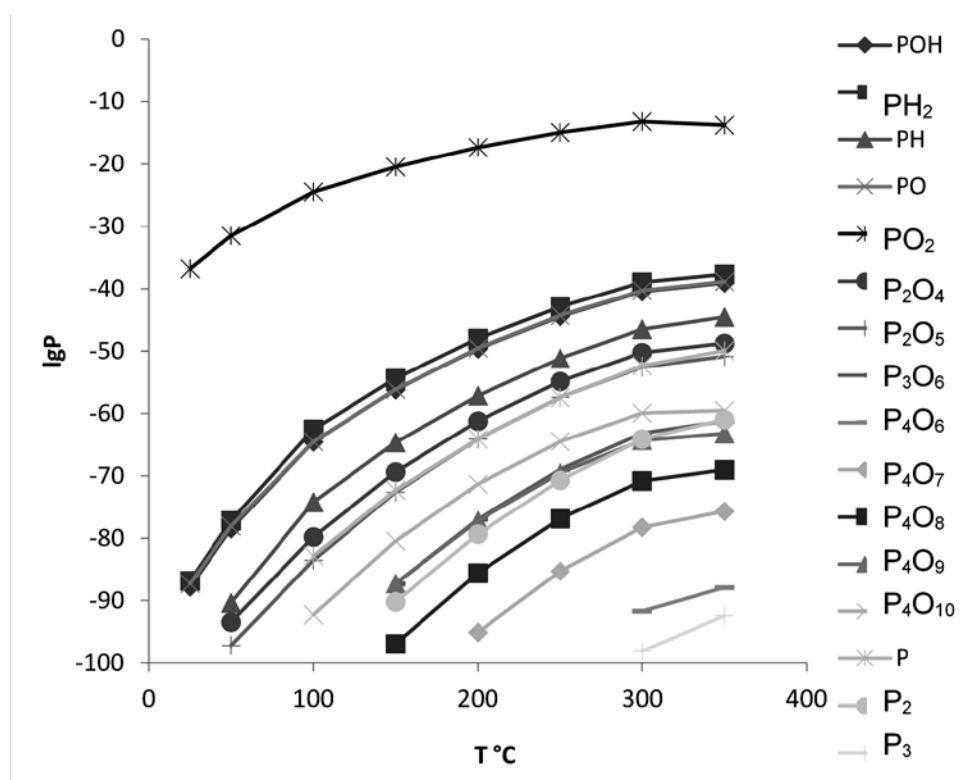


Рис. 1. Форма переноса фосфора в газовой фазе.

В конденсатах в объеме пенала обнаружено 0.1-30 мг/л фосфора (рис. 4). Добавление различных металлов способствует переходу фосфора в газовую фазу. Для титана, мы получили сходные значения с экспериментом в автоклаве с вентилем. Расставив металлы в порядке уменьшения электроотрицательности, явной зависимости не наблюдается. Однако тенденция увеличения концентрации фосфора с ростом электроотрицательности добавленного металла есть, но сравнив угол наклона с расчетным (на рисунке 4 пунктиром) очевидно, что угол наклона не совпадает.

Исходя из проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

Фосфор переносится в газовой фазе в восстановительных условиях в присутствии металлов. В ряду снижения электроотрицательности металлов от Co до Zn коэффициент распределения возрастает. Результаты экспериментов свидетельствуют о возможности переносе фосфора в гидротермальных газах в виде низковалентных соединений.

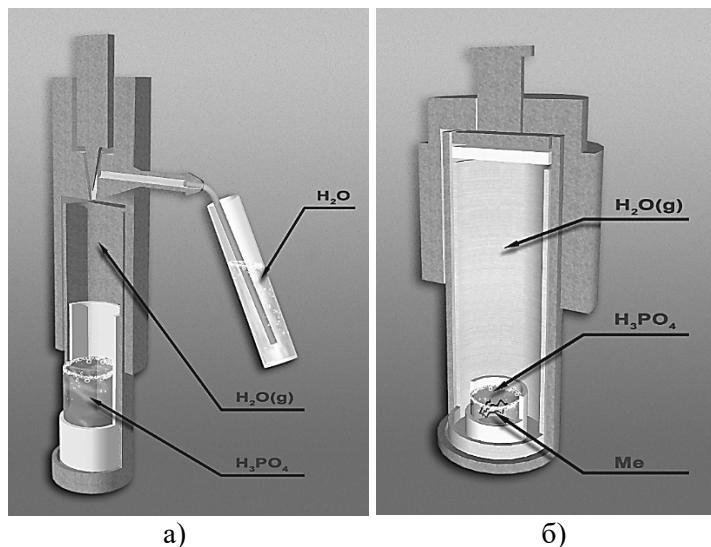


Рис. 2. Схема опытов в автоклаве с вентилем (а) и статическим методом (б).

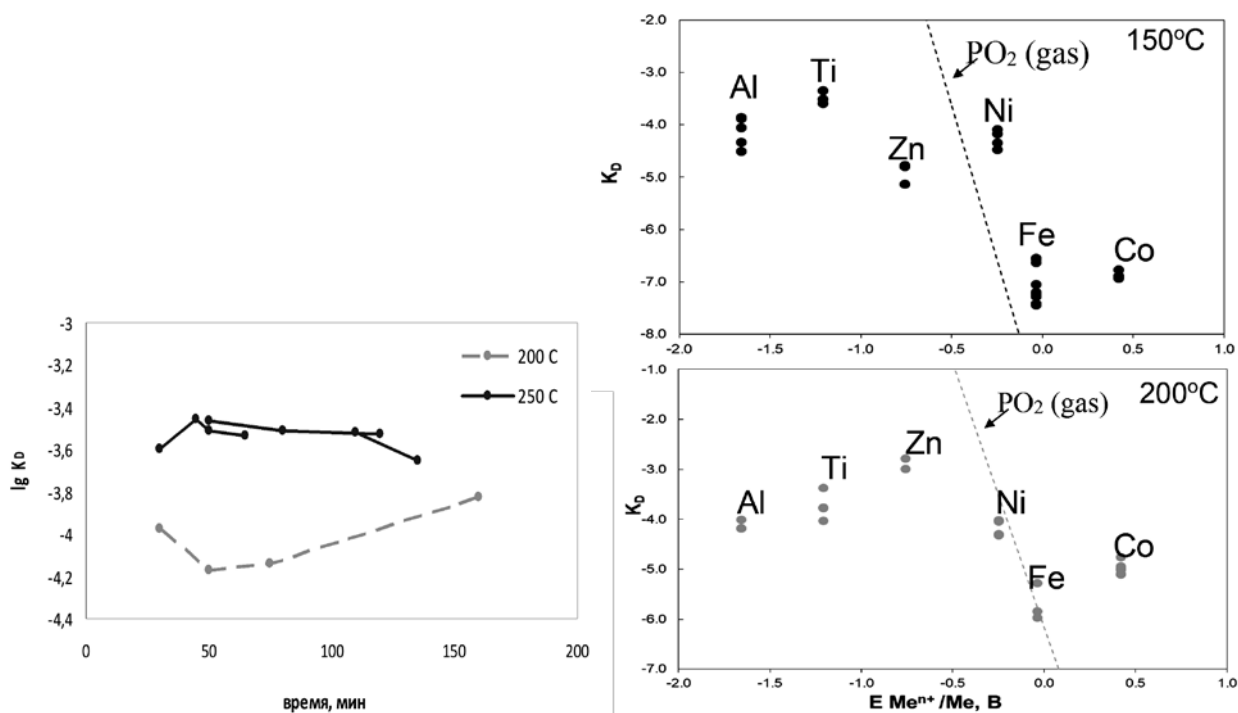


Рис. 3. Содержание фосфора в конденсате в зависимости от времени эксперимента.

Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения фосфора жидкость-пар в зависимости от электроотрицательности металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-05-00257.

Литература

- Pasek M.A., Harnmeijer J.P., Buick R., Gull M., Atlas Z. (2013) Evidence for reactive reduced phosphorus species in the early Archean ocean // PNAS 110 (25) 10089-10094
 Holland H.D. (1984) Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans (Princeton Univ Press, Princeton)
 Pasek M. A. (2008) Rethinking early Earth phosphorus geochemistry //PNAS, 105 (3), 853-858

УДК 550.42+549.612

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВА $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМРеутова О.В.¹, Редькин А.Ф.²¹Геол. ф-т МГУ, Москва; ²ИЭМ РАН, Черногловка (reutova.olia@yandex.ru, redkin@iem.ac.ru)**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COMPOUNDS OF $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$ COMPOSITION, OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS**Reutova O.V.¹, Redkin A.F.²¹Faculty of Geology MSU, Moscow; ²IEM RAS, Chernogolovka (reutova.olia@yandex.ru, redkin@iem.ac.ru)

Abstract. The effect of the ratio of Ca^{2+} and Cd^{2+} in the compounds of $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$ on the structure of synthesis products at 800°C, 2 kbar in water is studied. It was shown that the introduction of a significant amount of Ca^{2+} into the compound causes structural transformations of $Fd\bar{3}m$ (cub. sing.) \rightarrow $Imma$ (orthorhombic sing.). The influence of the mole fraction of Ca^{2+} on the parameter of the unit cell of pyrochlore (rometite) is considered

Keywords: hydrothermal synthesis, pyrochlore, rometite, weberite, crystal structure

Синтез минералов с заданным химическим составом, структурой и параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ) является актуальной задачей. Особый интерес представляют пирохлоры -оксидные соединения вида $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, имеющие структуру $Fd\bar{3}m$, которые находят широкое применение в качестве катализаторов в органическом синтезе, а их электрические и оптические свойства востребованы в электронной промышленности. Изоморфное замещение катионов может также служить индикатором условий образования этих минералов в природных условиях. Пирохлоры, относящиеся к подгруппе ромеита, содержащие в позиции ¹⁶V сурьму (V), редко встречаются в природе, но многие исследователи проявляют значительный интерес к ним.

Предпочтительным синтезом соединений состава $\text{Ca}_{2-x}\text{Me}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$, где Me – Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др., был метод сухого синтеза при высокой температуре (до 1300°C). При этом в качестве исходной шихты использовались смеси на основе оксида Sb(III), который в ходе многоступенчатого эксперимента должен был окислиться кислородом воздуха до состояния Sb(V). Было установлено, что соединения состава $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Byström, 1944), $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Au et al., 2007) кристаллизуются в структурном типе веберита. Отмечается (Au et al., 2007), что рост давления способствует образованию структуры пирохлора $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ вместо веберита, тогда как рост температуры стабилизирует структуру веберита.

Вхождение фтора в состав сложных оксидных соединений Sb(V) стабилизирует структурный тип ромеита. Вместе с тем, состав ромеита, согласно исследованиям (Aia et al., 1963), отличается от идеального и характеризуется дефицитом кальция. ПЭЯ ($\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}$), ($\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}$), ($\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}$) твердых растворов ромеитов имеют линейную зависимость от мольной доли катиона (x) в позиции ¹⁸A.

Синтез кристаллов проводился в запаянных платиновых ампулах на гидротермальной установке высокого давления УВД-М. Из исходных компонентов CaO, CdO и Sb_2O_5 изготавливались смеси, отвечающие стехиометрии соединений. Опыты проводили в Pt ампулах и дистиллированной воде. Ранее (Redkin et al., 2013) было установлено, что для сохранения Sb(V) необходимо сократить длительность синтеза при 800°C, 2 кбар до 12-24 часов. Параметры экспериментов и состав исходных смесей были следующие:

800°C, 2.0 кбар (12, 24 часа):

 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_{0.5}\text{Cd}_{1.5}\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_{1.0}\text{Cd}_{1.0}\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

700°C, 1.6 кбар (48 часов):

 $\text{Ca}_{1.0}\text{Cd}_{1.0}\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Продукты опытов тщательно отмывали от водорастворимых соединений и исследовали методами XRD, XPS и SEM. Все составы смесей, выбранные для экспериментов, находились в области стабильности пирохлоров

В результате были получены мелкокристаллические (2-10 мкм) гомогенные фазы (рис. 1 а, б, в), рентгенограммы которых соответствовали ромеиту, вебериту и их смеси (рис. 2, 3).

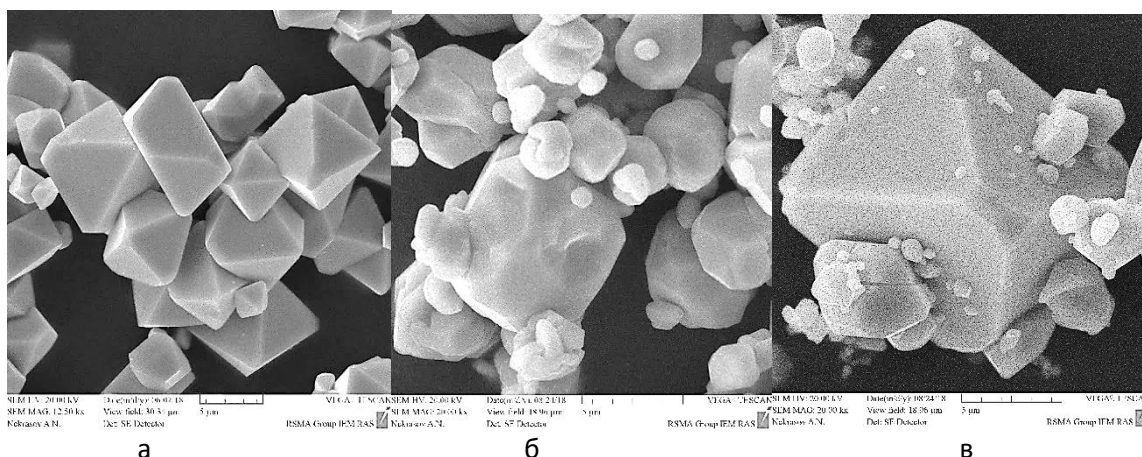


Рис. 1. SEM фото продуктов опытов при 800°C, 2 кбар из смесей состава $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (а), $\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (в).

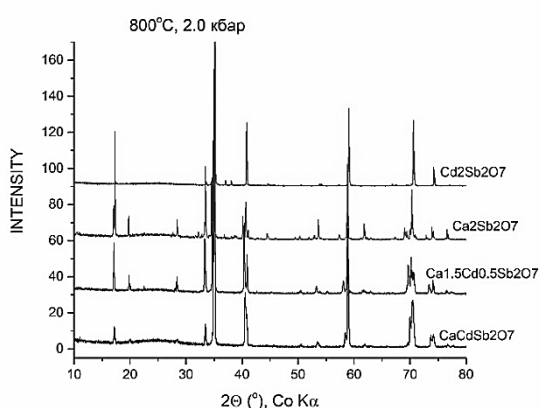


Рис. 2. Дифрактограммы (XRD) продуктов опытов при 800°C, 2 кбар.

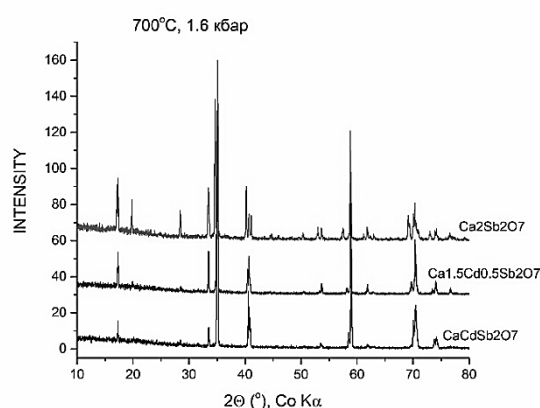


Рис. 3. Дифрактограммы (XRD) продуктов опытов при 700°C, 1.6 кбар.

Ромеит $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (рис. 1-а) был бледно-зелёного цвета, а все остальные соединения, содержащие Ca^{2+} , были белого цвета. На основании данных рентгенограмм были рассчитаны ПЭЯ всех полученных соединений. Данные ПЭЯ пироксенов группы ромеита коррелируют с ионными радиусами катионов в позиции 18A (рис. 4): для Ca^{2+} $r=1.26$ Å, для Cd^{2+} $r=1.24$ Å (Shannon, 1976).

Для исследования состояния сурьмы в ромеите состава $\text{CaCdSb}_2\text{O}_7$ был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Было установлено, характеристические энергии связи $\text{Sb } 3d_{5/2}$, $\text{Sb } 3d_{3/2}$ соединений Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 и $\text{O } 1s$ аниона кислорода и (или) адсорбированных кислородных соединений имеют близкие значения (Garbassi, 1980), так что разложение спектра на составляющие невозможно.

ПЭЯ (a_0 , b_0 , c_0) веберитов состава $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ и их сравнение с литературными данными представлены в табл. 1.

Таблица 1. ПЭЯ веберита (ПГ *Imma*) $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

	a_0	b_0	c_0
Byström, 1944	7.28	7.44	10.18
Ivanov et al., 1998	7.306	10.2263	7.4627
Sato et al., 2002	7.29	10.2	7.45
Au et al., 2007	7.301	10.215	7.466
Lin et al., 2006	7.29	10.2	7.45
Chelazzi et al., 2011 ₁	7.2947(1)	10.2149(3)	7.4502(2)
Chelazzi et al., 2011 ₂	7.3043(2)	10.2253(4)	7.4611(2)
Chelazzi et al., 2011 ₃	7.2818(4)	10.1839(5)	7.4467(4)
Basuev et al., 2013	7.294(0.3)	10.216(0.4)	7.448(3)
Эксп. (24ч, 800°C, 2 кб)	7.284	10.307	7.458
Эксп. (12ч, 800°C, 2 кб)	7.284	10.296	7.433
Эксп. (48ч, 800°C, 1.6 кб)	7.284	10.267	7.436

Из таблицы следует, что ПЭЯ веберитов зависят от условий синтеза и, по-видимому, от соотношения Sb^{5+}/Sb^{3+} в них. Согласно современным представлениям (Cai & Nino, 2009) орторомбический веберит отнесен к структурной группе *Imma* (No.74).

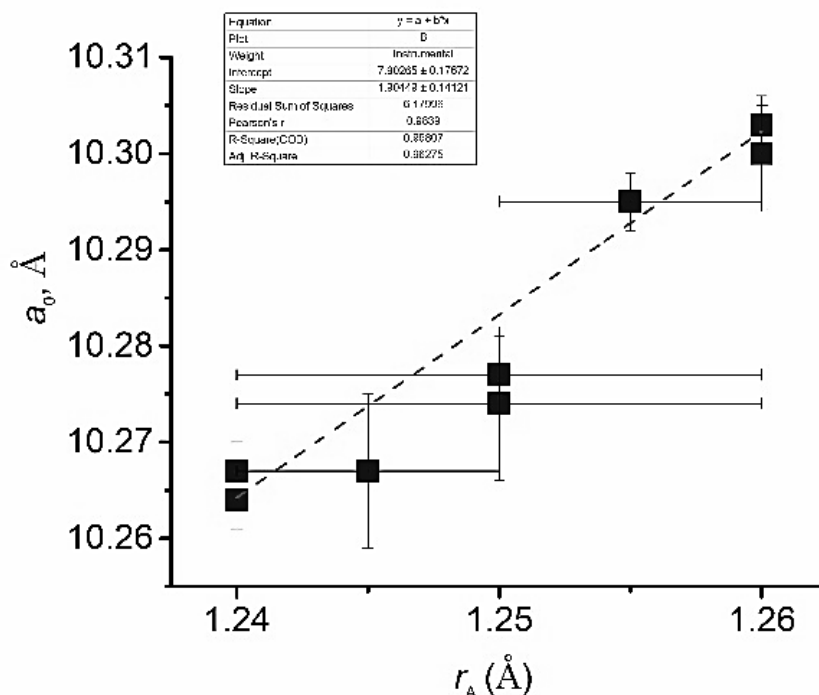


Рис. 4. Зависимость ПЭЯ (Ca-Cd)-ромеитов от эффективного радиуса катиона в позиции $^{[8]}A$.

Проведенные исследования показали, что оксидные ромеиты, содержащие Ca^{2+} , не устойчивы при 800°C и 2 кбар и превращаются в вебериты. Мы допускаем, что область устойчивости Ca-Cd ромеитов расположена при более низких температурах и, или, необходимы растворы солей, создающие щелочную среду. Вместе с тем известно (ИТС, 2004), что между структурными типами ромеита и веберита не существует прямого перехода $Fd\bar{3}m \rightarrow Imma$. Такая трансформация элементарной ячейки возможна по схеме:

Ромеит: Кубическая $Fd\bar{3}m$ (O_h) $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

↓

? Тетрагональная $I4_1/a$ (C_{4h}) $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

↓

Веберит: Ромбическая *Imma* (D_{2h}) $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Таким образом установлено, что ромеиты, содержащие значительные количества Ca^{2+} , не устойчивы и превращаются в вебериты (орторомбической сингонии, ПГ *Imma*). Главной причиной, ограничивающей стабильность пироклоровой структуры, по видимому, является неустойчивость Sb^{5+} в октаэдрической позиции $^{[6]}B$.

Работа выполнена по программе ФНИ ГАН: АААА-А18-118020590150-6. Авторы признательны Некрасову А.Н., Докиной Т.Н. и Самохваловой О.Л. (все из ИЭМ РАН) за помощь в анализе продуктов опытов на сканирующем электронном микроскопе и на рентгеновском дифрактометре, проф., д.ф.-м.н. Ионову А.М. и Можчилю Р.Н. (ИФТТ РАН) за XPS исследования.

Литература

- Aia M.A., Mooney R.W., and Hoffman C.W.W. (1963). An X-Ray Study of Pyrochlore Fluoantimonates of Calcium, Cadmium, and Manganese. // *J Electrochem Soc* 110 [10] 1048-1054.
- Au Y.S., Fu W.T., Ijdo D.J.W. (2007). Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (Ln = La, Pr, Nd and Y): A novel variant of weberite. // *J Solid State Chem* 180 3166–3171
- Bazuev G.V., Tyutyunnik A.P., and Golovkin B.G. (2013). Phase Chemistry in the Ca-Mn-Sb-O System at 1160–1250°C. *Z. Anorg Allg Chem* 639 [14] 2657–2663
- Byström A. (1944). X-Ray analysis of $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ and compounds of similar composition, *Arkiv for kemi, mineralogi och geologi* 21 (Band 18 A) 1-8.
- Cai L. and Nino J.C. (2009). Complex Ceramic Structures. I. Weberites. // *Acta Cryst B* 65 269-290.
- Chelazzi L, Ballaran TB, Bindi L, Bonazzi P. (2011). In situ high-temperature X-ray powder diffraction study of the synthetic $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ weberite-type compound. // *Period Mineral* 80: 145-153.
- Chelazzi L, Boffa Ballaran T, Nestola F, Bindi L, Bonazzi P. (2011). High-pressure behavior of the synthetic $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ weberite-type compound. // *Solid State Sci* 13: 1092-1095.
- Garbassi F. (1980). XPS and AES study of antimony oxides. // *Surf Interface Anal* 2 165-169.
- ITS (2004). *International Tables for Crystallography Volume A1. Symmetry relations between space groups.* (Editors: H. Wondratschek & U. Müller) 399.
- Ivanov S., Tellgren R., and Rundlof H. (1998). Structural aspects of ferroelectric phase transitions in complex metal oxides $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (A = Pb, Sr, Ca) with Weberite Structure. *European Powder Diffraction Conference 5, Pts 1 Materials Science Forum* 278-281 768-772.
- Lin X., Huang F., Wang W., Wang Y., Xia Y., Shi J. (2006). Photocatalytic activities of $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr) for degrading methyl orange. *Appl Catal A: General* 313 218–223
- Redkin A.F., Ionov A.M., and Kotova N.P. (2013). Hydrothermal synthesis of pyrochlores and their characterization. // *Phys Chem Minerals* 40 733–745.
- Shannon R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // *Acta Cryst A* 32 751-767.
- Sato J., Saito N., Nishiyama H., and Inoue Y. (2002). Photocatalytic water decomposition by RuO_2 -loaded antimonates, $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr), CaSb_2O_6 and NaSbO_3 , with d10 configuration. *J Photoch Photobio A: Chemistry* 148 85–89.

УДК 550.4

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КЕРОГЕНА В ПРОЦЕССЕ КАТАГЕНЕЗА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сидкина Е.С., Мироненко М.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
(sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru)

TRANSFORMATION OF KEROGEN IN CATAGENESIS. THERMODYNAMIC MODELING

Sidkina E.S., Mironenko M.V.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru)

Abstract. Thermodynamic calculations of phase transformations in the system “kerogen-water” in a temperature range of 50 - 400° C were carried out. Five types of kerogen, an ideal liquid solution of hydrocarbons (oil), a gas solutions, and an aqueous solution were considered. Generally, results of calculations reproduce chemical evolution of a kerogen during temperature and pressure increase, but calculated phase transformations take place at significantly higher temperatures than in nature and agree with experimental results better.

Keywords: kerogen, hydrocarbons, thermodynamic modeling, catagenesis

Керогеном называют органическое вещество осадочных пород, нерастворимое в водных растворах щелочей и в органических растворителях. Он образуется из гумина молодых осадков в процессе диагенеза. Нефть и газ образуются из керогена, содержащегося в осадочных породах при их катагенетическом преобразовании, заключающемся в дальнейшем погружении пород, сопровождаемым соответствующим ростом температуры и давления. В этом процессе кероген претерпевает структурные и химические превращения: уменьшается его молекулярная масса, падают соотношения Н/С и О/С. Общая схема эволюции керогена на диаграмме Ван-Кревелена показана на рис. 1.

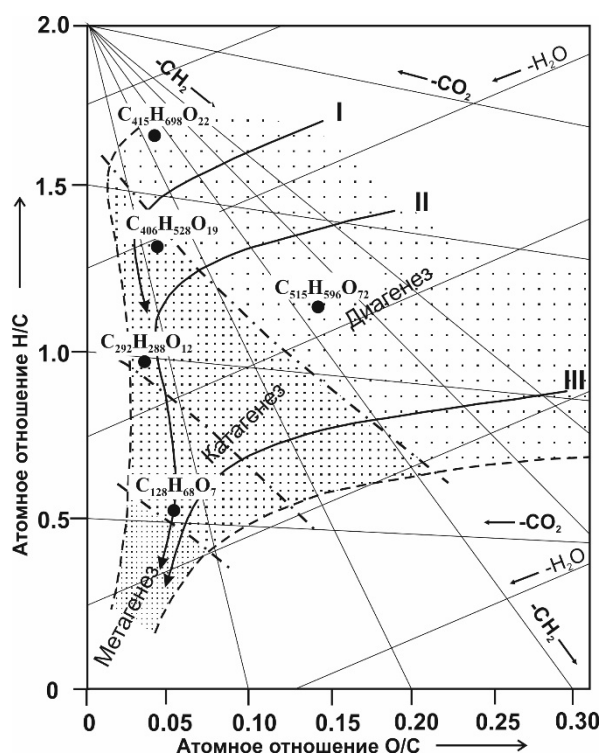


Рис. 1. Общая схема эволюции керогена на диаграмме Ван-Кревелена (из (Баженова и др., 2012).

I, II, III – эволюционные кривые главных типов керогена (по Тиссо и Вельте, 1983)

Термодинамическое моделирование термального преобразования керогена проводилось на основе стандартных мольных свободных энергий органических твердых, жидких и газообразных соединений, вычисленных для различных температур по данным работ (Helgeson et al., 1998; Richard and Helgeson, 1998; Helgeson et al., 2009). Авторы этих работ рассчитали параметры уравнения состояния вклада групп (Group Contribution Equation of State) для 500 органических веществ и на этой основе вычислили стандартные свободные энергии, энтальпии, энтропии, мольные объемы (ΔG^0_f , ΔH^0_f , S^0 , V^0) для стандартных температуры и давления, коэффициенты в уравнении теплоемкости, критические температуры, температуры и энтальпии фазовых переходов. Эти величины были занесены нами в базу термодинамических данных GEOCHEQ_ISOTOPE (Mironenko et al., 2018). Всего в базе представлены пять керогенов различной степени зрелости $C_{415}H_{698}O_{22}$, $C_{406}H_{528}O_{19}$, $C_{515}H_{596}O_{72}$, $C_{292}H_{288}O_{12}$, $C_{128}H_{68}O_7$; n-алканы C_nH_{2n+2} , $C_1 - C_{30}$; изоалканы $C_5 - C_{20}$; циклоалканы $C_5 - C_8$; ароматические углеводороды $C_6 - C_{20}$.

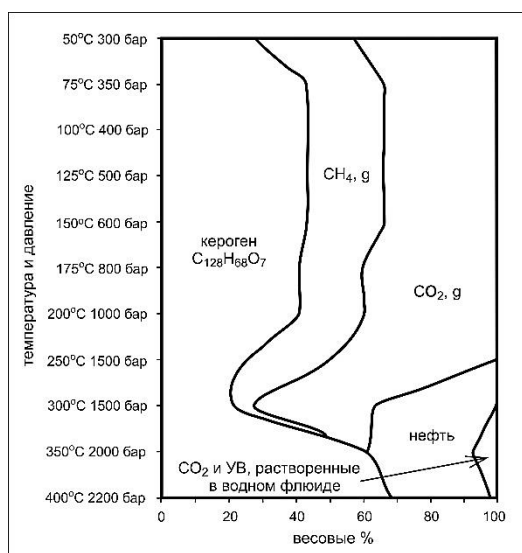


Рис. 2. Рассчитанный фазовый состав системы Н-С-О (5 г H_2O +10 г $C_{292}H_{288}O_{12}$) в зависимости от температуры.

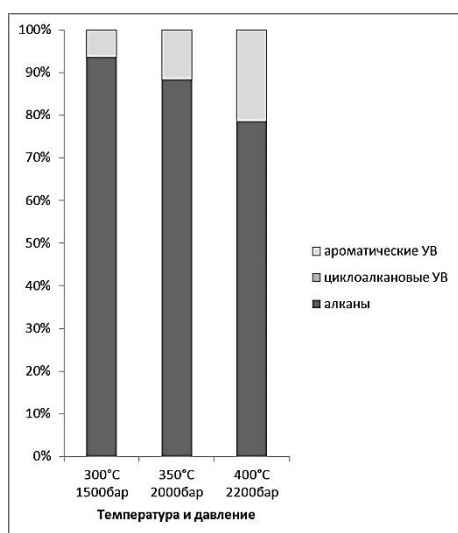


Рис. 3. Распределение углеводородов по группам в нефти при разных Т и Р.

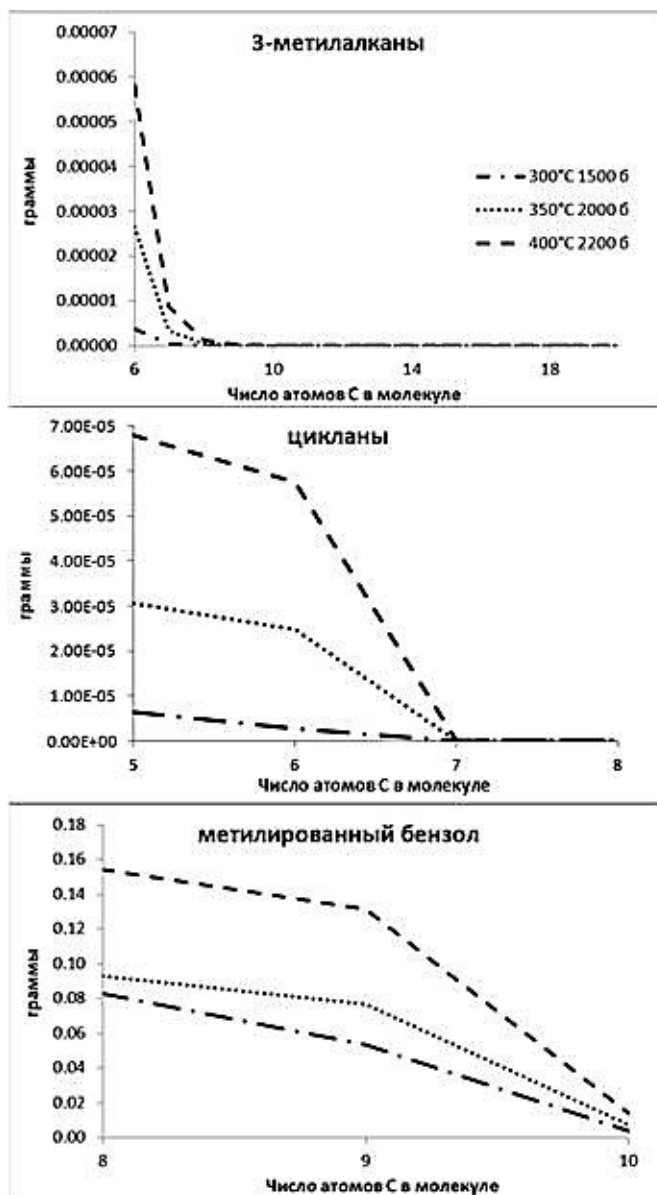


Рис. 4. Массы соединений с различным числом атомов углерода по типам углеводородов для разных Т и Р по результатам расчетов.

Расчеты проводились в рамках трехкомпонентной системы С-Н-О. Валовый химический состав системы соответствует 5 г воды и 10 г керогена $C_{292}H_{288}O_{12}$, что близко к соотношению содержаний воды и общего органического углерода в породах баженовской свиты. Кероген $C_{292}H_{288}O_{12}$ наиболее близок по степени преобразованности к керогену баженовской свиты. В качестве возможных твердых фаз постоянного состава рассматривались 5 керогенов различной степени преобразованности $C_{515}H_{596}O_{72}$, $C_{415}H_{698}O_{22}$, $C_{406}H_{528}O_{19}$, $C_{292}H_{288}O_{12}$, $C_{128}H_{68}O_7$. Нефть имитировалась идеальным раствором углеводородов (87 компонентов); водный раствор содержал следующие компоненты: H_2O , CH_3COO , CO, aq , CO_2, aq , CO_3^{2-} , $FORMATE, aq$, H^+ , H_2, aq , $FORMIC ACID, aq$, HCO_3^- , $METANOL, aq$, OH^- , $PROPANE, aq$; неидеальная газовая фаза (CH_4, g , CO_2, g , H_2, g , H_2O, g). Была рассчитана серия химических равновесий в этой системе в интервале температур 50 - 400°C при постепенно повышающемся давлении от 300 до 2200 бар.

Рассчитанные фазовые составы системы в зависимости от температуры показаны на рисунке 2.

Из рис. 2 видно, что термодинамически устойчивым во всем интервале температур оказался самый зрелый из рассматриваемых керогенов: $C_{128}H_{68}O_7$. Вначале за счет разрушения керогена образуется метаново-углекислая газовая фаза, при температуре 250° С появляется жидкий раствор

углеводородов, аналог нефти. Существенно водный флюид, содержащий растворенную углекислоту и органику, появляется при температуре 300° С.

Рассчитано также распределение углеводородов по группам в жидком растворе углеводородов (нефти) в зависимости от температуры (рис. 3). Видно, что в растворе углеводородов преобладают алканы, доля ароматических углеводородов значительно ниже, но она заметно увеличивается с ростом температуры. Циклоалканы играют резко подчиненную роль.

На рис.4 показано изменение чисел углерода в некоторых типах углеводородов в нефти для разных температур. Видно, для более высоких температур полимеризация уменьшается.

В целом, термодинамические расчеты воспроизводят химическую направленность трансформации керогена с повышением температуры и давления (уменьшение Н/С и О/С, уменьшение молекулярного веса). Однако, согласно геологическим представлениям, образование нефти начинается при температурах несколько превышающих 60° С (Тиссо и Вельте, 1983), при этом главная фаза нефтеобразования приходится на 80 - 150° С (Баженова и др., 2012), а легкие нефти и конденсат образуются в интервале температур 150 -180°С (Тиссо и Вельте, 1983). В экспериментах нефть удается получить при значительно более высоких температурах – 300 -470° С (Robin, 1975; Sourton et al., 1974; Behar et al., 2008; Бычков и др., 2015). Таким образом, результаты расчетов лучше согласуются с экспериментальными данными, нежели с природными.

В дальнейшем планируется рассчитать бета-факторы основных типов керогена и рассчитать фракционирование изотопов углерода между фазами в процессе пиролиза керогена.

В целом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Термодинамические расчеты воспроизводят химическую направленность трансформации керогена с повышением температуры и давления (уменьшение Н/С и О/С, уменьшение молекулярного веса).

2. По результатам расчетов жидкая углеводородная фаза (нефть) появляется при более высоких температурах, чем в природе и примерно при тех же температурах, что в экспериментах.

Литература

- Баженова О.Л., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М. «Издательство Московского университета». 2012. 430 с.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженновской свиты при гидротермальном воздействии / Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2015, с. 34-39
- Тиссо Б., Д. Вельте. Образование и распространение нефти. М. «Мир». 1983. 501 с.
- Behar F., Lorant F., Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. //Organic Geochemistry, 2008, No. 39 pp. 1–22.
- Helgeson H. C., C. E. Owens, A.M. Knox, and L. Richard. Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. //Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (1998), 985–1081.
- Helgeson H. C., L. Richard, W. F. McKenzie, D. L. Norton, A. Schmitt. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. //Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (2009) 594–695.
- Mironenko M. V., Polyakov V. B., Alenina M. V. Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope Program Complex: Carbon Isotopes. //Geochemistry International, 2018, Vol. 56, No. 13, pp. 1–14.
- Richard L. and H.C. Helgeson. Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest.// Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(1998) 3591–3636.
- Robin P.L. Characterisation des kerogenes et de leur evolution par spectroscopie infrarouge. Thesis. Univ. Louvain. 1975.
- Sourton C., Boulet R., Espitalie J. Etude par spectrometrie de masse de la decomposition thermique sous vide de kerogenes appartenant a deux lignees evolutives distinctes. Rev. Instr. Fr. Petr. 24, 661-678. 1974.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**Тарнопольская М.Е.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (mashatarnopolskaya@yandex.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF HAFNIUM FLUORIDE COMPLEXES IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS****Tarnopolskaia M.E.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}**¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (mashatarnopolskaya@yandex.ru)

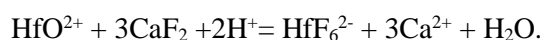
Abstract. The solubility of fluorite was studied in acidic solutions with variable concentrations of $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2$ at 100-240°C and pressure of saturated vapor. Solubility was determined by weight loss of fluorite before and after experiment. According to experimental results was determined the dissociation constant of the complex HfF_6^{2-} at 100, 150, 205, 240°C and pressure of saturated vapor, which are, respectively, $\lg\beta = 32.53 \pm 0.12, 33.70 \pm 0.030, 40.40 \pm 0.016, 41.7 \pm 0.022$.

Keywords: hafnium, hydrothermal solutions, transport species, fluoride complexes

Ранее фторидные комплексы гафния изучались только при комнатных температурах. В работах (Noren, 1967) определены константы равновесия для комплексов вида HfF_n , при $n=1-6$. Поэтому в настоящей работе исследование фторидных форм гафния проводилось при 100 – 240°C.

Изучение фторидных комплексов гафния было проведено на основе измерения растворимости флюорита в зависимости от концентрации $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2$ в растворах $\text{HCl} \pm \text{HF}$ при 100, 150, 205 и 240°C и давлении насыщенного пара воды (Тарнопольская и др., 2017). Экспериментальный раствор был приготовлен путем разбавления кислот. Исходный раствор HCl был приготовлен из стандарт-титра, а HF – из концентрированной кислоты классификации х.ч., концентрация которой была определена титрованием. Гафний вводился в виде навесок твердой фазы $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации х.ч. Ряд экспериментов проводился без добавления HF . Флюорит вводился в опыт в виде цилиндров диаметром 8 мм, высотой 5 мм и массой около 0.7 г, изготовленных из монокристаллов Калангуйского месторождения. Взвешивание цилиндров до и после опытов производилось на весах Mettler Toledo AG204 DeltaRange после приведения к постоянной массе в эксикаторе. По изменению массы рассчитывалась растворимость флюорита в растворе. Растворимость флюорита увеличивается при повышении концентрации гафния.

Результаты экспериментального исследования растворимости флюорита в зависимости от концентрации $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2$ в растворах $\text{HCl} \pm \text{HF}$ при 100, 150, 205 и 240°C и давлении насыщенного пара воды приведены на рис.1. Растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации гафния и температуры (в среднем на 0.4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 50°C). Обработка результатов проводилась при помощи программы OptimA (Shvarov, 2015). Схема комплексообразования гафния была принята аналогично ранее исследованному цирконию (Тарнопольская, Бычков, 2018), как его геохимического аналога: образование $\text{Hf}(\text{OH})_3\text{F}(\text{aq})$, $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{F}_2(\text{aq})$ и HfF_6^{2-} . По расчетам, в условиях экспериментов преобладают только 2 комплекса: $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{F}_2^\circ(\text{aq})$ и HfF_6^{2-} . Поэтому оптимизация осуществлялась только этих двух комплексов. На рис.1 линиями показана растворимость флюорита, с учетом оптимизации. В экспериментах без добавления HF доминирующей формой является $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{F}_2^\circ(\text{aq})$. В растворах с высоким содержанием HF доминирует комплекс HfF_6^{2-} . В таких условиях растворение флюорита происходит по реакции:



По полученным свободным энергиям комплексов были рассчитаны константы диссоциации для реакции:



При 100, 150, 205, 240°C и давлении насыщенного пара воды, константа этой реакции составила $\lg\beta = 32.53 \pm 0.12, 33.70 \pm 0.030, 40.40 \pm 0.016, 41.70 \pm 0.022$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-35-00075)

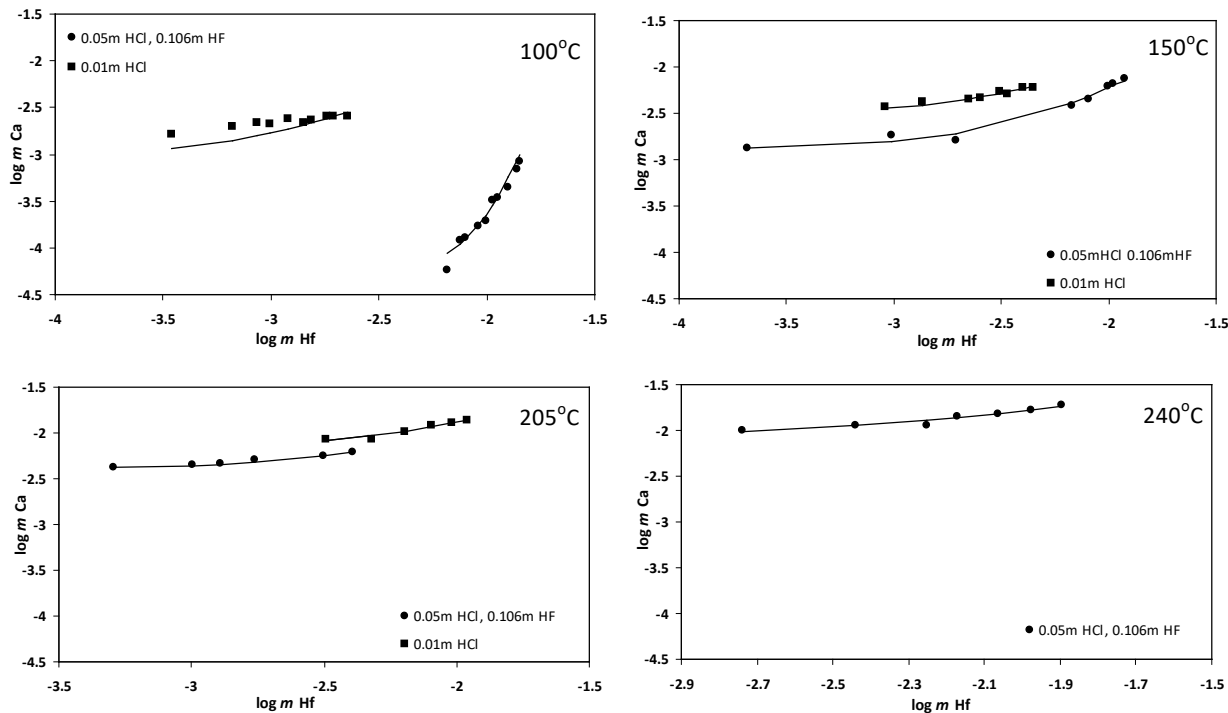


Рис. 1. Растворимость флюорита в растворах $\text{HCl}+\text{HF}$ в зависимости от концентрации гафния.

Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

Литература

- Тарнопольская М. Е., Бычков А. Ю., Шваров Ю. В., Попова Ю. А. 2017. Экспериментальное исследование растворимости флюорита в кислых растворах как метод изучения фторидных комплексов бора. //Геохимия. 4.329-334.
- Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю. 2018. Экспериментальное исследование фторидных комплексов циркония в гидротермальных растворах. В сборнике: «Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии» (ВЕСЭМПГ-2018), 236-237.
- Noren B. 1967. The fluoride complexes of hafnium (IV). //Acta Chem. Scand. 21. 2435-2448.

УДК 550.42+553.21/24+549.321.1

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИМЕСЕЙ В СФАЛЕРИТЕ ПО ДАННЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (vltauson@igc.irk.ru)

COCRYSTALLIZATION OF IMPURITY ELEMENTS IN SPHALERITE ACCORDING TO THE DATA OF HYDROTHERMAL EXPERIMENTS

Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Babkin D.N., Belozerova O.Yu.

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk (vltauson@igc.irk.ru)

Abstract. The distribution coefficients ($D_{s/aq}$, s – solid (sphalerite), aq – aqueous solution) and cocrystallization coefficients ($D_{Me/Zn}$, Me = Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Hg) were determined under hydrothermal conditions at 450°C and 100 MPa using a growth scheme with internal sampling of fluid phase. The varying factors were the concentration of mineralizer (NH_4Cl solution), pH and fS_2 in close limits. In respect of both coefficients, the most stable are Fe, Mn, Co and Cd. Nickel negligibly incorporates into sphalerite possibly because it occurs as Ni^{3+} in the solution although its distribution constants are close to iron. Silver unexpectedly demonstrates a relatively stationary behavior that may be due to its incorporation into the sphalerite structure at least within the limits of 340-730 ppm. Manganese is shown to be the only element hereof studied that is incompatible in sphalerite; highly coherent are Co, Cd, Ag and Hg, slightly coherent – Fe and Ni. The comparison with published data shows that $D_{Mn/Fe}$ in sphalerite demonstrates high stability and practical independence on experimental method of D evaluation, chemical environment and temperature (400-500°C).

Distribution, cocrystallization coefficients, hydrothermal solution, sphalerite, impurity elements

Введение. Несмотря на значительные успехи компьютерного физико-химического моделирования и аналитической техники, мы до сих пор не можем объяснить элементарные, на первый взгляд, факты, например, те соотношения элементов, которые наблюдаются в рудных минералах. Соотношение элементов в минеральном твердом растворе зависит от их соотношения в рудообразующем флюиде и коэффициента их сокристаллизации в данном минерале. Хотя коэффициенты сокристаллизации управляют разделением и распределением элементов в геохимических системах, изучены они все еще крайне слабо. Сфалерит является широко распространенным в различных геохимических обстановках минералом-индикатором переменного состава. Он включает большое число элементов в качестве изоморфных примесей. Благодаря применению высокочувствительных, локальных методов анализа в настоящее время накоплено большое число аналитических данных по составам сфалеритов месторождений разных генетических типов. Эти результаты в значительной мере остаются не востребованными, хотя и предоставляют возможности для анализа схем вхождения элементов в сфалерит на основе данных по корреляциям между элементами. Фракционирование конкретного элемента связывают с такими факторами как температура кристаллизации, источник металлов, история охлаждения системы (Cook et al., 2009). За редкими исключениями (Frenzel et al., 2016), это чисто качественные оценки. Они не приближают к пониманию, например, того, почему при довольно постоянной для различных обстановок примеси Cd в сфалерите (0.2 – 1 мас.%) иногда образуются сфалериты, содержащие более 10 мас.% этого элемента. Очевидно, для выхода на составы рудообразующих флюидов необходимы данные по коэффициентам сокристаллизации элементов в минерале, которые в настоящее время едва ли можно получить теоретическим путем.

Методы эксперимента и анализа. Применяли методику гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов в пассивированных титановых вкладышах при 450°C и давлении 100 МПа (1 кбар) с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава, в растворах на основе хлорида аммония – 5 и 10 мас.% NH_4Cl , 8% $NH_4Cl+2\% HCl$ (Tauson et al., 2018). Использовали внутренний пробоотбор флюида в перфорированные титановые ловушки. Шихта включала металлы (Fe, Ag), сульфиды (Zn, Cd, Hg, Mn), оксиды (Ni, Co). В отдельных опытах добавляли элементную серу. Опыт выдерживали в изотермических условиях в течение 4 сут. для гомогенизации системы, затем в условиях перепада температуры в течение 20 сут. Закалку автоклавов производили в холодную проточную воду со скоростью ~5 К/с. Растворы из ловушек, после проведения необходимых химических операций, анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборах

фирмы Perkin-Elmer (США). Анализ ртути - на спектрометре РА-915+. Полученные кристаллические фазы (в основном, кристаллы сфалерита) анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

Результаты и обсуждение. В опытах были получены кристаллы сфалерита различной окраски (в основном, коричневой, различной интенсивности и оттенков) и формы (чаще куботетраэдрической, нередко сдвойникованные) размером до 2-2.5 мм. Данные РСМА обрабатывали по критерию 1σ , при этом количество точек для каждого образца составляло $\sim 50 - 70$. Результаты представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1.

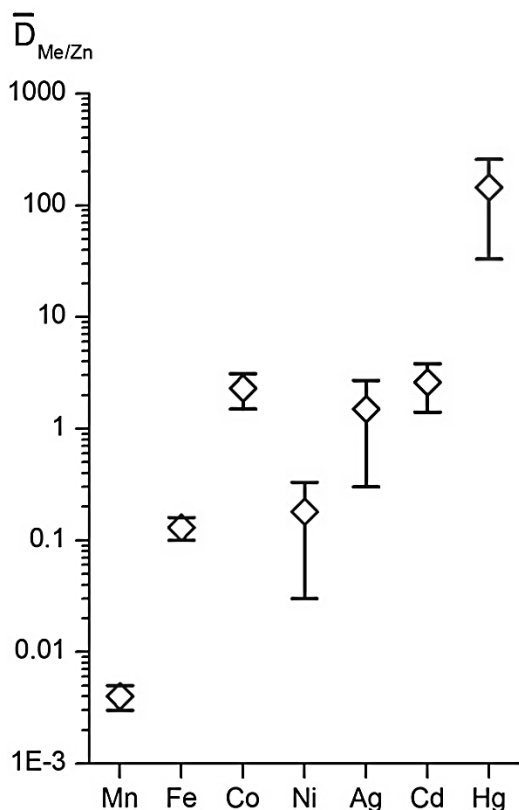


Рис.1. Коэффициенты сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите.

Одинаковым цветом показаны точки для элементов с близкими D .

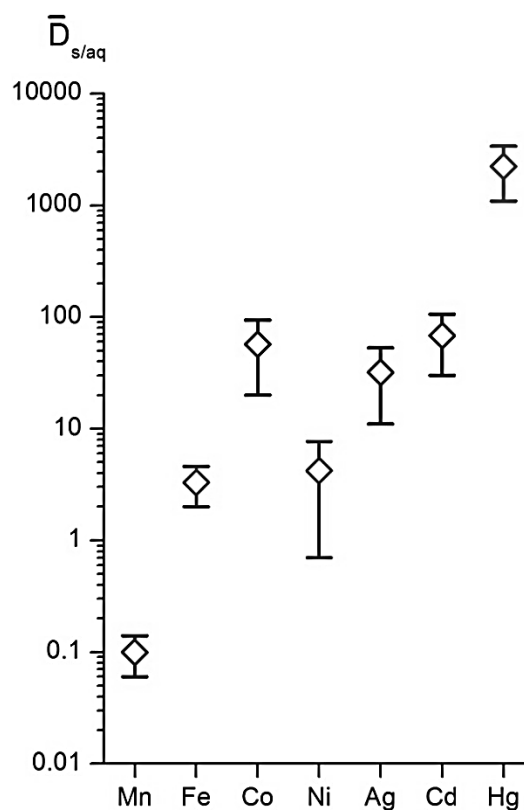


Рис. 2. Коэффициенты распределения элементов-примесей между сфалеритом и раствором.

Таблица 1. Коэффициенты сокристаллизации и распределения элементов-примесей в сфалерите. 450°C, 1 кбар, растворы на основе хлорида аммония

Эл-т	Mn	Fe	Ni	Co	Ag	Cd	Hg
$\bar{D}_{Me/Zn}$	0.004±0.001	0.13±0.03	0.18±0.15	2.3±0.8	1.5±1.2	2.6±1.2	145±112
$\bar{D}_{s/aq}$	0.10±0.04	3.3±1.3	4.2±3.5	57±37	32±21	68±38	2240±1150

В экспериментах рН изменялся в пределах 1.5 единиц (измерения на флюиде из ловушек), летучесть серы в пределах 3 лог. единиц (по содержанию Fe в сфалерите в тех опытах, где в шихте обнаруживали пирит). Согласно полученным данным, все изученные элементы-примеси могут быть разбиты на четыре группы (Табл.1). Первая и последняя содержат только по одному элементу – Mn и Hg соответственно. Марганец является единственным несовместимым элементом в сфалерите из изученных, но его коэффициент сокристаллизации устойчив к условиям и мало изменяется ($v=25\%$), ртуть же напротив, наиболее высоко когерентна в сфалерите, хотя ее содержание подвержено значительным колебаниям ($v=77\%$). Элементы второй группы – Fe и Ni – можно считать слабо когерентными в сфалерите. Как и в случае Mn, $D_{Fe/Zn}$ имеет довольно низкий коэффициент вариации

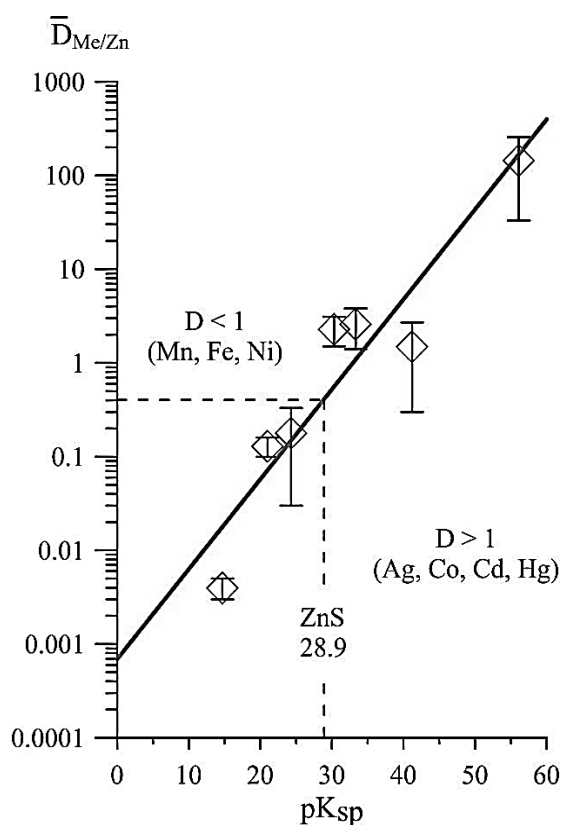


Рис. 3. Зависимость коэффициента сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите от величины произведения растворимости сульфида.

В таблице 2 проведено сравнение данных по сокристаллизации Mn и Fe в сфалерите с полученными ранее результатами Л.В. Чернышева (1984), эксперименты которого отличались от наших как по способу задания или определения концентрации элементов, так и по температуре синтеза и составам шихты и растворов. Видно, что $D_{Mn/Fe}$ сохраняет постоянство в пределах погрешности. Таким образом, $D_{Mn/Fe}$ в сфалерите проявляет высокую стабильность и практически не зависит от химических условий в системе и температуры (400-500°C).

Заключение. На данном этапе работы преследуется цель выделить наиболее надежные, то есть в меньшей степени подверженные влиянию условий, элементы-индикаторы. Это позволит записать для них систему уравнений сокристаллизации, в которые (в их расширенном варианте) войдут параметры закомплексованности и коэффициенты активности, что позволит использовать эти данные при компьютерном физико-химическом моделировании распределения элементов в процессах минералообразования.

В случае сфалерита, очевидно, перспективны такие элементы как Fe, Mn, Co и Cd, хотя для последнего обнаруживается заметное повышение $D_{Cd/Zn}$ при $pH < 7$. Относительно устойчивое поведение обнаруживает серебро, что довольно неожиданно и может объясняться его вхождением в структуру сфалерита, по крайней мере, до ~730 ppm Ag. Коэффициент сокристаллизации Hg варьирует в широких пределах и данный элемент едва ли представляет интерес в качестве геохимического индикатора, так как он слишком чувствителен к физико-химическим условиям в системе. Естественно, речь идет лишь о том аспекте типохимизма, который рассматривался в настоящей работе. Ртуть вполне может использоваться для других геохимических целей, например, определения скрытых рудных залежей по ее дегазации. Важно также подчеркнуть, что при исследованиях распределения и разделения химических элементов в геохимических системах коэффициенты сокристаллизации имеют преимущество по сравнению с «обычными» коэффициентами распределения (Таусон и др., 2017), так как их вариации существенно ниже (табл. 1).

($v=23\%$). Никель мало входит в сфалерит (210-460 ppm), возможно, он находится в растворе в форме Ni^{3+} , хотя по константам распределения очень близок к железу. К третьей группе относятся Co, Ag и Cd, которые можно считать высоко когерентными в сфалерите. Два из них (Co и Cd) обнаруживают относительную устойчивость к вариациям условий ($v=35$ и 46% соответственно). При этом существенный вклад в неопределенность для Cd вносят два опыта с добавками HCl и S, в которых pH понижался до 6.6, а $D_{Cd/Zn}$ возрастал примерно в 2 раза. По-видимому, редкие случаи очень высоких концентраций Cd в природном сфалерите связаны с кристаллизацией минерала из кислых растворов. Серебро неожиданно обнаруживает довольно устойчивое поведение, что может объясняться его вхождением в структуру сфалерита в области концентраций ~340-730 ppm. Такая возможность подтверждается данными ЛА-ИСП-МС природных сфалеритов (Cook et al., 2009). Таким образом, наиболее постоянными в отношении констант распределения можно считать Fe, Mn, Co и (с некоторой долей условности) Cd.

Полученные результаты согласуются с величинами произведения растворимости для данных сульфидов (Licht, 1988). Элементы с ПР сульфида выше, чем у ZnS, характеризуются коэффициентами сокристаллизации $D_{Me/Zn} < 1$ (это Mn, Fe и Ni), тогда как элементы с более низким ПР, чем у ZnS, имеют $D_{Me/Zn} > 1$ (Ag, Co, Cd и Hg) (Рис. 3).

Таблица 2. Сопоставление данных по коэффициенту сокристаллизации Mn и Fe в сфалерите с результатами ранее проведенных исследований

$D_{Mn/Fe}$	T, °C	Раствор	Система	Метод	Источник
0.044	400	NaCl+NH ₄ Cl+MnCl ₂ + FeCl ₂ +CO ₂	ZnS	C ^{aq} задается составом исходного раствора	Чернышев, 1984
0.044	400	NaCl+KCl+MnCl ₂ + FeCl ₂ +CO ₂	ZnS	То же	То же
0.031±0.015	450	NH ₄ Cl, NH ₄ Cl+HCl	ZnS+Fe+CdS+ HgS+MnS+Co O +NiO+Ag±S	Пробоотбор	Наст. работа
0.034±0.010	500	MnCl ₂ +FeCl ₂	ZnS	C ^{aq} задается составом исходного раствора	Чернышев, 1984
0.033±0.005	500	NH ₄ Cl+MnCl ₂ +FeCl ₂	ZnS	То же	То же

Исследование выполнено в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3 № 0350-2016-0025 и поддерживалось РФФИ по грантам 18-05-00077, 16-05-00104. Авторы глубоко признательны Т.М. Пастушковой и Т.М. Вороновой за помощь в аналитической части работы. В работе использовалось оборудование ЦКП изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН.

Литература

- Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1191-1199.
- Чернышев Л.В. Минералы переменного состава как индикаторы химической эволюции гидротермальных растворов // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск, Наука, 1984. С. 5-9.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V.73. P. 4761-4791.
- Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis // Ore Geol. Rev. 2016. V. 76. P. 52-78.
- Licht S. Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. No.12. P.2971-2975.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // Minerals. 2018. V. 8. No. 7. Art 282.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ HCl ПРИ 100-200°C И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ

Якименко А.А.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}, Тарнопольская М.Е.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²ГЕОХИ РАН, Москва
(yakimenko_alice@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF MOLYBDENUM OXIDE (VI) SOLUBILITY IN HCl SOLUTIONS AT 100–200°C AND SATURATED WATER VAPOR PRESSURE

Yakimenko A.A.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}, Tarnopolskaia M.E.¹

¹Lomonosov MSU, Faculty of Geology, Moscow, ²GEOKHI RAS, Moscow, (yakimenko_alice@mail.ru)

Abstract. The solubility of molybdenum oxide and molybdic acid in hydrochloric acid was studied only at room temperature. It is shown that in the HCl solution the complex $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$ is forming, which increases the solubility of molybdenum oxide. The aim of this work is to determine the role of the $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$ complex in the transfer of molybdenum under the conditions of the hydrothermal process. The solubility of MoO_3 oxide in HCl solutions with a concentration of up to 5 mol/kg at a temperature of 100, 150, 200°C and saturated water vapor pressure was studied. To determine the time to establish equilibrium kinetic series was carried out. The results showed that the solubility of molybdenum oxide (VI) increases in acidic solutions with a concentration of HCl above 0.1 M and with increasing temperatures in the studied range from 100 to 200°C. This can be explained by the appearance of the complex $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$.

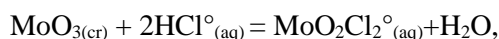
Keywords: molybdenum oxide, solubility, hydrochloric acid, hydrothermal solutions

Растворимость оксида молибдена и молибденовой кислоты в соляной кислоте исследована для технологических задач при комнатной температуре (Каров, Мохосоев, 1993). Показано, что в растворе HCl происходит образование комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$, что увеличивает растворимость оксида молибдена. При повышенных температурах растворимость оксида молибдена также исследовалась (Dadze T. P. et al., 2017), но при низких концентрациях HCl. Целью данной работы является определение роли комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$ в переносе молибдена в условиях гидротермального процесса.

Исследована растворимость оксида молибдена (VI) в растворах соляной кислоты концентрацией до 5 моль/кг при температуре 100, 150 и 200°C и давлении насыщенного пара воды. Также для определения времени установления равновесия была проведена кинетическая серия. Опыты проводились в стальных обоймах с тефлоновыми вкладышами (пеналах) объемом 23 мл. В них в зависимости от концентрации HCl загружалось от 0.2 до 2 г кристаллического оксида молибдена (VI) (х. ч.) и заливалось 20 мл раствора. Затем пеналы закрывались и помещались в сушильный шкаф при определенной температуре на срок от 4 до 7 дней. После этого обоймы закаливались воздухом.

Определение содержания молибдена в пробах проводилось фотометрическим роданидным методом (Лурье, 1984). Результаты показали, что растворимость оксида молибдена (VI) возрастает в кислых растворах с концентрацией HCl выше 0.1 моль/кг (рис.1). При повышении температуры в исследуемом диапазоне от 100 до 200°C растворимость также повышается. Это можно объяснить образованием комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$.

Для расчета термодинамических характеристик комплекса была использована программа OptimA (Shvarov, 2015), в которой были найдены значения свободной энергии Гиббса для комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$ и рассчитаны константы реакции:



значения которой составили $\lg K^{\circ} = -1.00; -1.42; -0.84$ при 100, 150 и 200°C соответственно.

Для большинства гидротермальных месторождений кислые растворы с высоким содержанием хлорида не характерны. Поэтому геологическое значение комплекс $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{\circ}(\text{aq})$ может иметь в специфических обстановках, например, связанных с вулканическими газами (Rempel et al., 2008).

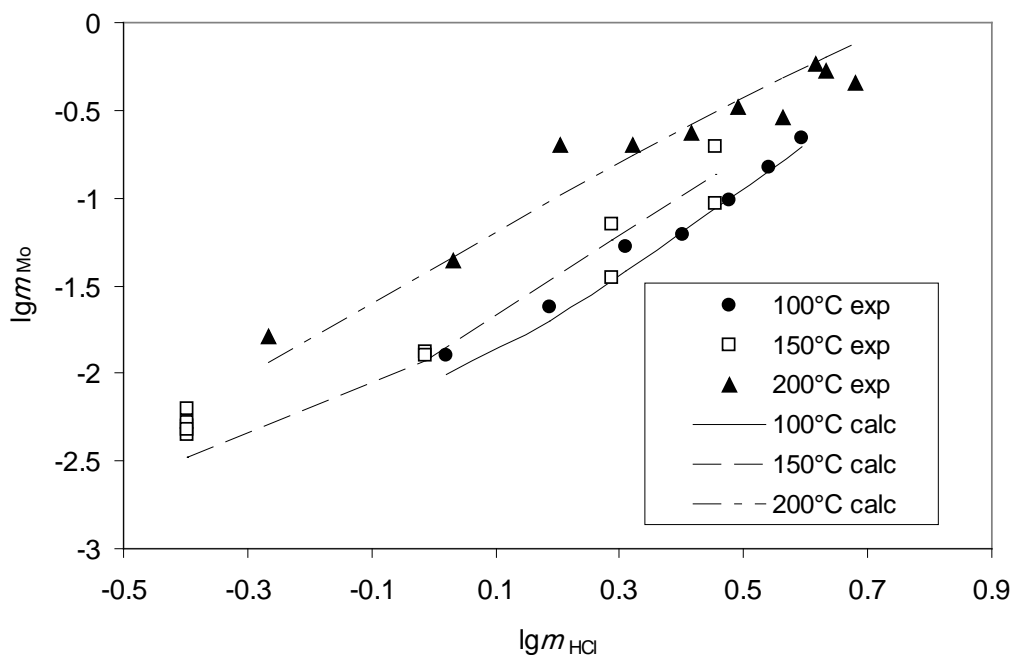


Рис. 1. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) от концентрации HCl при 100-200°C и давления насыщенного пара воды.

Точки – экспериментальные данные, линии – расчет с использованием полученных констант равновесия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-35-00075).

Литература

- Каров З. Г., Мохосоев М. В. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама. Справочник – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. – 504 с.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
- Dadze T. P. et al. Solubility of MoO₃ in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid // Fluid Phase Equilibria 440, 2017, pp. 64-76.
- Rempel et al. The solubility of molybdenum dioxide and trioxide in HCl-bearing water vapour at 350°C and pressures up to 160 bars, //Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, № 72, pp 3074–3083.
- Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Appl. Geochem. 2015. N 55. P.17–27.

УДК 549.057

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦЕПОДОБНОГО ОРТОФОСФАТА ГАЛЛИЯ ИСПАРИТЕЛЬНО-РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ**Балицкий В.С.¹, Балицкий Д.В.², Балицкая Л.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Бубликова Т.М.¹**¹ИЭМ РАН, Черногловка, ²Деневр, Франция (balvld@iem.ac.ru)**CRYSTAL GROWTH OF QUARTZ-LIKE GALLIUM ORTHOPHOSPHATE BY REFLUXED HYDROTHERMAL METHOD****Balitsky V.S.¹, Balitsky D.V.², Balitskaya L.V.¹, Setkova T.V.¹, Bublikova T.M.¹**¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Denevr, France (balvld@iem.ac.ru)

Abstract. The homogeneous single crystals of a quartz-like gallium orthophosphate (α -GaPO₄) weighing up to 30 g on seeds of various crystallographic orientations using the previously developed hydrothermal evaporation-recirculating method of crystal growth was first carried out. Crystal growth was performed in aqueous solutions of mixtures of hydrochloric, orthophosphoric (or sulfuric) acids at temperatures of 150–260°C and pressures of saturated steam (4–5 MPa). Under certain conditions, crystal growth rates reach 1.0 mm/day. Despite the relatively low temperatures and pressures, the crystals do not contain molecular water. Although hydroxyl group OH is present in crystals but in very limited quantities.

Keywords: crystal growth, gallium orthophosphate, quartz, epitaxial growth, piezoelectric

Кристаллы ортофосфата галлия со структурой кварца (α -GaPO₄) являются наиболее привлекательными среди всего семейства кварцеподобных материалов: помимо высоких пьезоэлектрических характеристик они обладают уникальной (до 933°C) температурной устойчивостью кварцеподобной структуры. Обычно выращивание кристаллов α -GaPO₄ проводят из концентрированных (6 – 15 М) растворов ортофосфорной и серной кислот или их смесей методом постепенного повышения температуры от 150 до 260°C (Demianets, 2001; Yot et al., 2001) или флюсовым методом медленным охлаждением от 950 до 600°C (Armand et al., 2008).

В представленной работе выращивание кристаллов α -GaPO₄ проводили разработанным нами ранее испарительно-рециркуляционным методом, который был успешно применен для выращивания кристаллов α -GeO₂ (Balitsky et al., 1997; Balitsky et al., 2019). Поскольку α -GaPO₄, в отличие от метастабильного оксида германия, находится в области устойчивости кварцеподобной (тригональной) структуры вплоть до 933°C, представлялось возможным повысить температуру роста кристаллов до 260°C. Опыты проводили в специальных кристаллизаторах, изготовленных из нержавеющей стали 1X18H9T. От кислотной коррозии кристаллизаторы были защищены футеровками контактного типа, изготовленными из термостойкого (до 260 – 280°C) фторопласта.

Рост кристаллов α -GaPO₄ осуществляли на собственных затравках и эпитаксиально, на кварцевых подложках. В качестве шихты использовали мелкокристаллический ортофосфат галлия. Ретроградный характер растворимости α -GaPO₄ в растворах, концентрированных ортофосфорной и серной кислот ниже температуры 335°C усложнял процедуру подготовки и проведения опытов по выращиванию его кристаллов испарительно-рециркуляционным методом. Использование фторопластовых футеровок не позволяет проводить выращивание кристаллов при температурах выше 260°C, а ретроградный характер растворимости α -GaPO₄ в выбранных растворителях создает опасность растворения затравок еще при подготовке кристаллизатора к опыту. В этом отношении использование кварцевых подложек для эпитаксиального выращивания кристаллов α -GaPO₄ приобретает особое значение, поскольку кварц в растворах ортофосфорной и серной кислот практически не растворим.

Рост кристаллов проводили на затравочных пластинках различной кристаллографической ориентировки, вырезных из кристаллов α -GaPO₄ и синтетического кварца. Затравки находились в нижней, более горячей ростовой камере. Над этой камерой размещали перфорированную корзинку с шихтой – мелкими (до 3 – 5 мм в поперечнике) обломками α -GaPO₄. В центральной части шихтовая корзинка имеет отверстие для прохождения пара из нижней ростовой камеры к холодильнику, расположенному непосредственно над шихтой. Направляющие устройства холодильника для стока конденсата располагаются таким образом, что большая доля его стекает непосредственно в шихтовую камеру растворяя находящуюся в ней шихту. Стенки придонной части камеры имеют отверстия диаметром 1 – 1.5 мм через который насыщенный раствор стекает в

нижнюю камеру кристаллизатора с подвешенными в ней затравками. В итоге в нижней ростовой камере возникает пересыщение, приводящее к зарождению и росту кристаллов α -GaPO₄ (рис. 1,2). Процесс происходит до полного истощения шихты.

Скорости роста кристаллов α -GaPO₄ на кварцевую затравку достигают в определенных условиях 1.0 мм/сутки (рис.2). Несмотря на относительно невысокие температуры и давления, кристаллы, выращенные в растворах серной кислоты, не содержат молекулярную воду, а гидроксильная группа OH хотя и присутствует, но в весьма ограниченных количествах. Следует отметить, что ранее было осуществлено эпитаксиальное наращивание на кварцевую подложку другого структурного аналога кварца – ортофосфата алюминия, но методом постепенного повышения температуры в области его ретроградной растворимости (Motchany and Chvanski 2001).

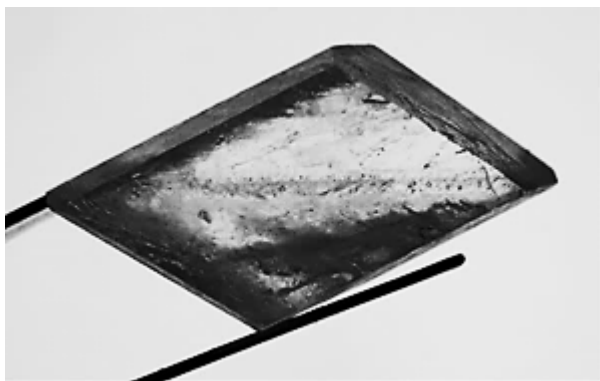


Рис. 1. Кристалл α -GaPO₄, выращенный на ZY-затравке.



Рис. 2. Эпитаксиальный рост α -GaPO₄ на монокристаллической кварцевой ZY – затравке.

Таким образом, используя разработанный ранее испарительно-рециркуляционный метод выращивания кристаллов, впервые осуществлено выращивание однородных монокристаллов кварцеподобного ортофосфата галлия (α -GaPO₄) на затравку (в том числе, кварцевую) различных кристаллографических ориентации. Рост кристаллов проводили в водных растворах смесей соляной, ортофосфорной или серной кислот при температурах 150–260°C и давлениях насыщенного пара (3–5 МПа). Скорости роста кристаллов достигают в определенных условиях 1.0 мм/сутки. Несмотря на относительно невысокие температуры и давления, кристаллы не содержат молекулярную воду, а гидроксильная группа OH хотя и присутствует в кристаллах, но в весьма ограниченных количествах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-05-00976.

Литература

- Armand P., Beaurain M., Ruffle B., Menaert B., Balitsky D., Clement S., Papet P. (2008) Characterizations of piezoelectric GaPO₄ single crystals grown by the flux method. //Journal of Crystal Growth, 310, 1455–1459.
- Demianets L.N. (2001) Gallium orthophosphate hydrothermal growth at high temperatures (320°C). //Annales de Chimie Science des Matériaux 26, 1, 67–74.
- Balitsky D.V., Balitsky V.S., Puscharovsky D.Yu., Kosenko A.V. and Bondarenko G.V. (1997) Growth and characterization of the GeO₂ single crystals with quartz structure. //J.Cryst.Growth. 180. 212–219.
- Balitsky V. S., Balitsky D. V., Pushcharovsky D. Yu., Balitskaya L. V., Setkova T. V., and Dokina T. N. (2019) Epitaxial growth, morphology, and temperature stability of quartz-like germanium dioxide crystals //Doklady Earth Sciences. 485, 1, 264–267.
- Yot P., Cambon O., Balitsky D., Goiffon A., Philippot E. Capelle B., Detaint J. (2001) Advances in crystal growth and characterizations of gallium orthophosphate, GaPO₄. //Journal of Crystal Growth, 224 294–302.
- Motchany A.I. and Chvanski P.P. (2001) Crystal growth of an α -quartz like piezoelectric material, berlinite. //Ann. Chim.Sci.Mat., 26, 199-208.

УДК 549.612

ВЫРАЩИВАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ (Ga-, Ge)-СОДЕРЖАЩЕГО ТОПАЗА

Балицкий В.С.¹, Балицкая Л.В.¹, Пушаровский Д.Ю.², Сеткова Т.В.¹, Квас П.С.^{1,2}, Некрасов А.Н.¹, Бубликова Т.М.¹, Нестерова В.А.^{1,2}

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, (balvlad@iem.ac.ru)

(Ga-, Ge) - CONTAINING TOPAZ SINGLE CRYSTALS: GROWTH, MORPHOLOGY AND GALLIUM AND GERMANIUM DISTRIBUTION

Balitsky V.S.¹, Balitskaya L.V.¹, Pushcharovsky D.Yu.², Setkova T.V.¹, Kvas P.S.^{1,2}, Nekrasov A.N.¹, Bublikova T.M.¹, Nesterova V.A.^{1,2}

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Department of Geology, Lomonosov MSU, Moscow (balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. Single crystals growth of topaz doped with gallium and germanium, was carried out for the first time. The crystals were grown by the hydrothermal method of temperature difference using fluoride solutions at a temperature of 600–650°C and a pressure of 100 MPa. Grown layer of (Ga, Ge) -containing topaz with a thickness of up to 4 mm on one side of the seed was obtained. EMPA has shown the highly uneven distribution of gallium and germanium in the grown layer. The maximum replacement of silicon and aluminum by the indicated elements occurs at the boundary of the seed crystal and the grown layer, reaching 25 wt.% GeO₂ and 6 wt.% Ga₂O₃, respectively.

Keywords: topaz, crystal growth, hydrothermal synthesis, gallium, germanium

Актуальность получения синтетического топаза определяется не только применением в ювелирной промышленности, но и возможностью использования его кристаллов с примесными компонентами (Ga, Ge) в качестве новых функциональных материалов с заданными свойствами. Интерес к галлий- и германийзамещенным кристаллам топаза также определяется общей проблемой изоморфизма Ge и Ga в алюмосиликатных минералах. Известно, что галлий и германий по химическим свойствам близки к алюминию и кремнию соответственно, но по размерам ионы Ga³⁺ и Ge⁴⁺ больше ($r_{\text{Ge}^{4+}}/r_{\text{Si}^{4+}}=2.04$; $r_{\text{Ga}^{3+}}/r_{\text{Al}^{3+}}=1.17$). Химические деформации, которые могут возникнуть в структуре топаза при вхождении более крупных катионов Ga и Ge, могут быть эквивалентны изменениям под воздействием высокого давления. Соответственно у таких кристаллов могут проявиться новые физические свойства. Ранее в ряде работ было установлено, что при высоком давлении характерная для топаза центрo-симметричная пространственная группа Pbnm может смениться на ацентричную Pbn21 (Gatta et al., 2014). Ранее германиевый аналог топаза был синтезирован Вундером (Wunder, 1997) при высоких термобарических параметрах (температуре 650°C и давлении 2000 МПа), а позже был обнаружен на месторождении Цумеб, Намибия (Schlüter et al., 2010) и занесен в IMA-CNMC как новый минерал - кризелит. В то же время, Ga-содержащий топаз в природе не был обнаружен, так же как не был синтезирован в искусственных условиях.

В данной работе приводятся первые результаты по выращиванию Ga,Ge-содержащего топаза. Выращивание таких кристаллов проводили гидротермальным методом температурного перепада по методике, разработанной ранее (Balitsky et al., 2002) с использованием жаропрочных автоклавов объемом 280 мл, изготовленных из Cr-Ni сплава ЭИ 437Б. Автоклавы устанавливали в групповые электрические печи с двухсекционными нагревателями. Продолжительность опытов составляла 30–60 суток. Кристаллы выращивали при температурах от 500 до 780°C, давлениях от 20 до 180 МПа. Давление задавали плотностью флюида в автоклавах и оценивали по P-V-T диаграммам для чистой воды (Наумов и др., 1971). Контроль температуры осуществляли с помощью стандартного термоизмерительного прибора Термодат-25М1, оснащенного хромель-копелевыми термопарами, с точностью ± 2°C. Исходные растворы готовили на основе водного дистиллята и фторидов алюминия, щелочных металлов и аммония, которые засыпались на дно автоклава. Примесь галлия и германия вводили в автоклав в виде соответствующих оксидов. Окончательный состав раствора формировался в процессе нагрева автоклава за счет растворения указанных компонентов. Рост кристаллов осуществлялся на затравочных пластинках из Волынского месторождения (Украина) размером 2÷4x6x50÷70 мм, вырезанных параллельно граням пинакоида {001}. Затравки подвешивали на медной проволоке на рамках в нижней зоне автоклава. Шихту, состоящую из смеси обломков топаза размером 5–10 мм в поперечнике и стержней синтетического кварца размером

2x4x30÷50 мм, размещали в верхней зоне автоклава. Для создания контрастного перепада температур зоны отделялись друг от друга перфорированной диафрагмой с суммарной площадью отверстий 10-15 %.

Морфология и внутреннее строение изучали под оптическим (МБС-10), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) и цифровым сканирующим электронным (Tescan Vega II XMU) микроскопами. Состав новообразованных фаз определяли с помощью электронно-зондового микроанализа (Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450). Идентификацию наросшего слоя проводили рентгенофазовым анализом (STOE Stadi MP) с учетом данных электронно-зондового микроанализа.

Наиболее интенсивный рост топаза отмечается при температурах 600-650°C в направлении [001]. Абсолютные значения скоростей роста не превышают первые десятые доли миллиметра в сутки, при этом максимальный нарост топаза составляет 4 мм на одну сторону от затравки. Наросший слой имеет бесцветную, до бледной голубовато-зеленой окраску (рис. 1а). В ряде опытов на поверхности затравочного топаза формируется галлий и германийсодержащая алюмофторидная фаза, которая экранирует рост топаза (рис. 1б). Поверхность кристаллов, как правило, гладкая или покрыта холмиками роста правильной и усложненной формы, часто с отчетливыми концентрическими слоями (рис. 1в). На гранях призм нередко наблюдается тонкая штриховка, параллельная ребру грани призмы и ромбоэдра.

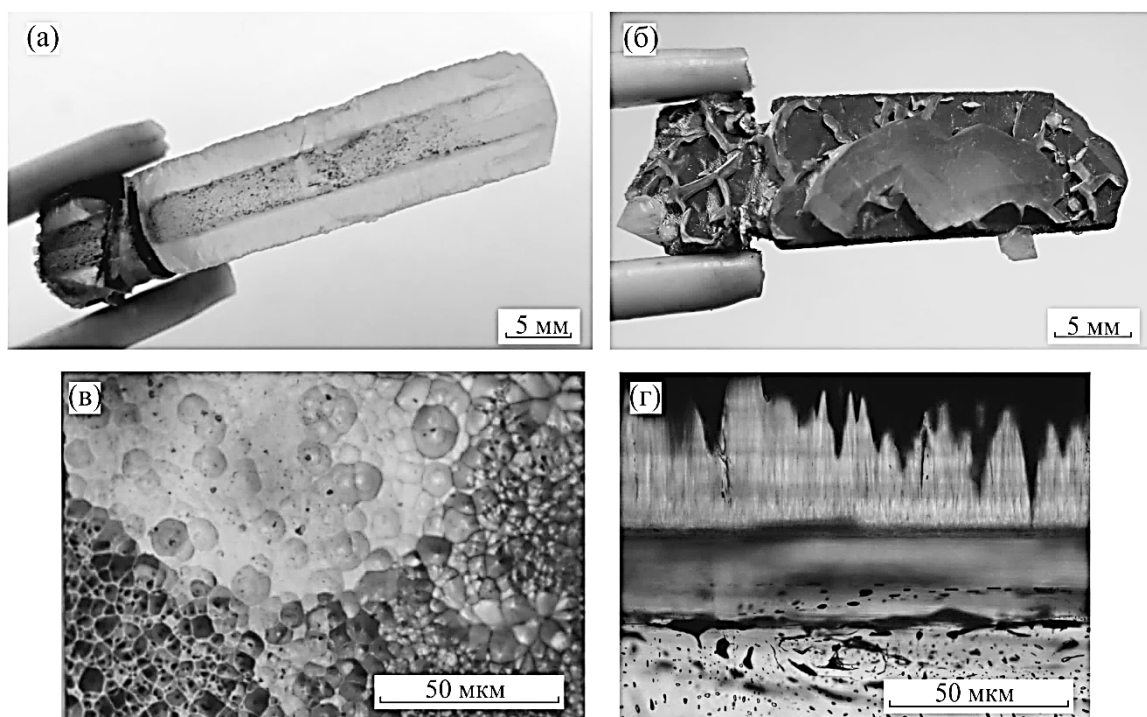


Рис. 1. Кристалл Ge, Ga-содержащего топаза (а); {001} – затравка топаза с частично образованной алюмофторидной фазой Ge и Ga и наросшим слоем Ge, Ga-содержащего топаза (б); вициальная поверхность грани пинакоида {001} (в); регенерационный рельеф наросшего слоя, сложенный ромбоэдрическими пирамидами роста (г).

Другие иррациональные поверхности роста имеют грубый регенерационный рельеф, сложенный ромбоэдрическими и призматическими пирамидками с поперечным размером до 0.5 мм. В наросшем слое в поляризованном свете нередко проявляется тонкая волокнистая текстура наросшего слоя, вызванная регенерационным механизмом роста некоторых граней (рис. 1г).

Электронно-зондовый микроанализ выявил зональный характер распределения галлия и германия в наросшем слое (таблица 1, рис. 2). На границе наросшего слоя с затравкой образуется зона толщиной до 100 мкм с максимальным содержанием германия и галлия до 25 мас. % GeO_2 и 5.7 мас. % Ga_2O_3 соответственно (точки 3-5). В более поздней зоне толщиной до 3 мм наблюдается резкое снижение содержания германия до 1 мас. % GeO_2 (точки 6-11). Содержание галлия в указанной зоне снижается постепенно от 5 до 1 мас. % Ga_2O_3 . Вероятно, это связано с кинетическими особенностями растворения оксидов кремния, германия, алюминия и галлия.

Таблица 1. Состав выросшего слоя Ge-, Ga-содержащего топаза и затравки природного топаза

№ спектра	Область анализа	Состав					
		SiO ₂	GeO ₂	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	F	Сумма
1	Затравка природного топаза	28.50	0.00	52.31	0.00	15.56	96.37
2		32.44	0.00	55.89	0.00	19.95	108.28
3	Наросший слой Ge-, Ga-содержащего топаза	10.05	25.02	46.58	5.65	19.08	106.38
4		11.15	23.89	44.07	5.68	16.87	101.66
5		11.62	23.96	45.79	5.29	17.27	103.93
6		21.72	11.82	51.17	3.36	18.43	106.50
7		24.81	4.66	51.63	2.40	17.76	101.26
8		27.04	3.13	54.54	2.06	19.00	105.77
9		28.21	2.30	54.76	1.64	19.75	106.66
10		29.06	1.15	55.58	2.34	19.99	108.12
11		28.97	0.89	54.30	1.18	20.21	105.55

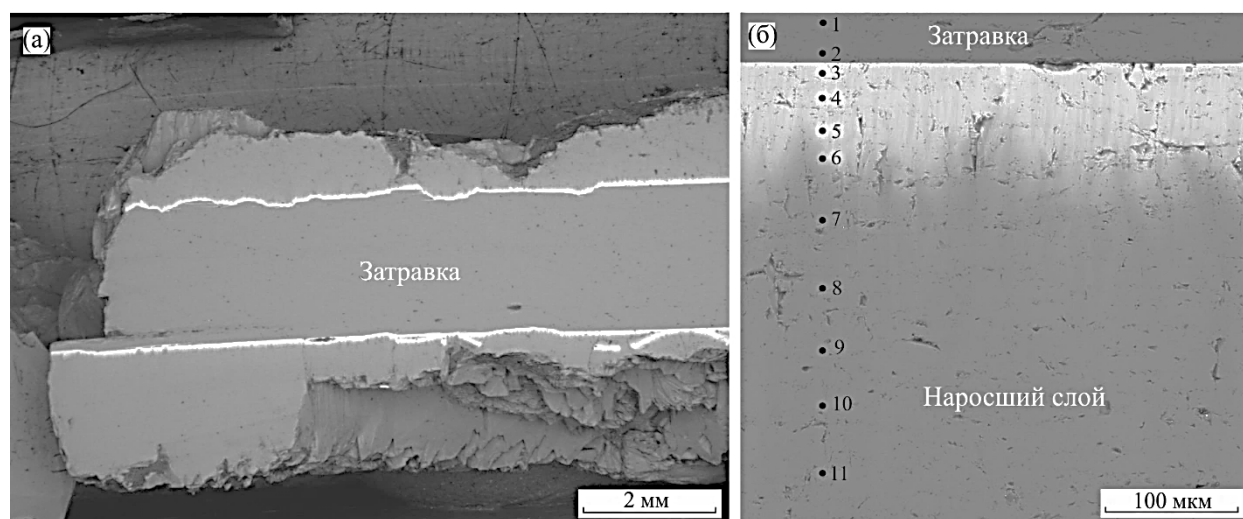


Рис. 2. РЭМ-изображение выросшего слоя Ge-, Ga-содержащего топаза на природную затравку (а), увеличенное изображение в области границы затравки и выросшего слоя (б), точки соответствуют номерам спектра в таблице 1.

Таким образом, впервые гидротермальным методом температурного перепада с использованием слабощелочных фторидных растворов при температуре 600–650°C и давлении 100 МПа осуществлено выращивание на затравку монокристаллов топаза, допированных одновременно примесью галлия и германия. Максимальная толщина выросшего слоя (Ga, Ge)-содержащего топаза на затравке, параллельной грани пинакоида {001} составляет 4 мм на одну сторону от затравки. Электронно-зондовым микроанализом установлено, что распределение германия и галлия в выросшем слое имеет резко неравномерный характер. Максимальное содержание указанных элементов в выросшем слое достигают 25 мас. % GeO₂ и 6 мас. % Ga₂O₃ и наблюдается в наиболее ранних зонах роста кристаллов топаза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №17-05-00976 и №18-05-00332.

Литература

- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин. М. Атомиздат, 240 с.
- Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Lu T., Shigley J.E. (2002) Experimental study of the simultaneous dissolution and growth of quartz and topaz. //Journal of Crystal Growth. 237–239, 833–836.
- Gatta G. D., Morgenroth W., Dera P., Petitgirard S., Liermann H.P. (2014) Elastic behavior and pressure-induced structure evolution of topaz up to 45 GPa. //Phys. Chem. Minerals, 41, 8, 569–577.
- Wunder B. (1997) Ge-analogues of aluminium silicates: High-pressure synthesis and properties of orthorhombic Al₂GeO₄(OH)₂. //Eur. J. Mineral., 9, 1147–1158.
- Schlüter J., Geisler T., Pohl D., Stephan T. (2010) Krieselite, Al₂GeO₄(F,OH)₂: A new mineral from the Tsumeb mine, Namibia, representing the Ge analogue of topaz. N. Jb. Miner. Abh. 187/1, 33–40.

УДК: 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХРОМИТ-ИЛЬМЕНИТ- K_2CO_3 -ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА ПРИ 3,5 И 5 ГПа**Бутвина В.Г.¹, Воробей С.С.², Сафонов О.Г.¹, Варламов Д.А.¹**¹ИЭМ РАН, ²Геол. ф-т МГУ. (butvina@iem.ac.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF CHROMITE-ILMENITE- K_2CO_3 -OXALIC ACID AT 3,5 AND 5°GPa****Butvina V.G.¹, Vorobey S.S.², Safonov O.G.¹, Varlamov D.A.¹**¹IEM RAS, ²Geol. f-ty MSU (butvina@iem.ac.ru)

Abstract. In order to further study the effect of K-activity on the formation of K-Cr titanates and K silicate phases at pressures of 3.5 and 5 GPa, experiments on the interaction of the chromite-ilmenite system with K aqueous carbonate fluid were carried out at the NL-13T and NL-40 apparatus. As starting substances for experiments, natural chromite and natural ilmenite were used, which were mixed in ratios of 1:1 or 2:1 by weight. Previous results (Butvina et al., 2018) showed the possibility of crystallization of chromium priderite as a reaction product of high-chromium spinel and rutile with potassium aqueous carbonate fluid (melt) in the upper mantle. In particular, the obtained experimental data allow us to interpret the relationship between K-Cr-priderite and carbonate-silicate inclusions in chromites of Bohemian garnet peridotites. In this paper, the dependence of the crystallization intensity and the appearance of K-Cr titanates on the amount of K_2CO_3 in the system is investigated. Based on the obtained experimental data, the reactions of mantle metasomatism describing the process of formation of K-Cr titanates are derived. In the experimental study of the reaction of chromite and ilmenite with aqueous potassium-carbonate fluid (melt) phases of the pair of titanates (priderite, yimengite and yimengite, mathiasite) – indicator minerals, mantle metasomatism, which directly confirms the possibility of formation of yimengite, mathiasite and K-Cr-priderite and other titanates, the result of mantle metasomatism of upper mantle peridotite under conditions of the highest activity of potassium (Safonov, Butvina, 2016).

Keywords: high T-P experiment, mantle metasomatism, K-Cr titanates, yimengite, priderite, mathiasite, indicator minerals, aqueous potassium-carbonate fluid

Введение

Предыдущие результаты (Бутвина и др., 2018) показали возможность кристаллизации хромистого прайдерита в качестве продукта реакции высокохромистой шпинели и рутила с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) в условиях верхней мантии. Экспериментальные данные исследователей (Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005; Huggerty et al., 1983) указывают на очень широкую область существования K-Ва-титанатов, подтверждая возможность сосуществования этих фаз с алмазом в субконтинентальной верхней мантии в областях генерации кимберлитов I и II групп и лампроитов. Эти минералы могут быть ведущими концентраторами LILE и HFSE не только в литосферной мантии, но и в астеносфере, возможно, и до глубин переходной зоны (напр. Konzett et al., 2005).

Однако, очевидно, что за стабильность K-Ва-титанатов отвечают не только температура и давление, но и специфические химические условия. Эти минералы формируются тогда, когда способность концентрирования K и LILE во флогопите и калиевом рихтерите исчерпана. Образование минералов групп хауторнеит-имэнгит, линдслеит-матиасит и прайдерита характеризует наивысшие степени метасоматических изменений в условиях высоких активностей (концентраций) щелочных компонентов, прежде всего калия, во флюидах, заметно больших, чем необходимо для образования флогопита и калиевого рихтерита (Сафонов, Бутвина, 2016). Образование этих минералов обычно связывают с реакциями перидотитов с богатыми щелочами флюидами (расплавами) с низкой активностью SiO_2 (Konzett et al., 2013; Giuliani et al., 2012). Включения таких флюидов обнаружены в минералах ассоциаций MARID (Konzett et al., 2014) – наиболее близким к тем ассоциациям, в которых выявлены K-Ва-титанаты. Итак, эти минералы могут рассматриваться как индикаторы активности высокощелочных водно-углекислых флюидов или солевых расплавов в мантии. Однако нет ни экспериментальных, ни расчетных данных, которые бы ответили на вопрос, насколько высоки должны быть концентрации щелочно-солевых компонентов во флюидах для появления этих минералов. В данной работе сделана попытка

экспериментально воспроизвести при P-T условиях верхней мантии реакции образования прайдерита, имэнгита и матиасита с участием калиевого водно-углекислого флюида.

Экспериментальная методика и стартовые смеси. Эксперименты проводились при давлениях 3,5 и 5 ГПа на установках НЛ-13Т и НЛ-40 в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по синтезу К-Сг титанатов при 3,5 и 5 ГПа и 1200°C

№№	Минеральный состав, (мас.%)	Флюид, (мас.%)	Содержание флюида в системе, %	Выдержка, час.	P, ГПа	Синтез прайдерита, имэнгита, матиасита
Sp1	Шпинель	K ₂ CO ₃	30	21	5	-, -, -
Sp2	Шпинель: рутил (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	20	23	5	+, -, -
A1	Шпинель: рутил (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	10	20	5	+, -, -
A2	Шпинель: рутил (2:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	10	24	5	+, -, -
B1	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	10	22	5	+, +, -
B1-1	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (7:3)	10	22	5	-, +, +
B1-2	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (5:5)	10	22	5	-, +, -
B1-3	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (3:7)	10	22	5	-, -, -
B1-4	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (1:9)	10	22	5	-, -, -
B2	Шпинель: ильменит (2:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	10	20	5	+, +, -
M-0	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (9:1)	10	8	3,5	-, +, +
M-1	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (7:3)	10	8	3,5	-, +, +
M-2	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (5:5)	10	8	3,5	-, +, +
M-3	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (3:7)	10	8	3,5	-, -, -
M-4	Шпинель: ильменит (1:1)	K ₂ CO ₃ :щ.к. (1:9)	10	8	3,5	-, -, -

Системы шпинель-K₂CO₃, шпинель-рутил-K₂CO₃-щавелевая кислота (далее щ.к.), шпинель-ильменит-K₂CO₃-щ.к. В качестве стартовых веществ для экспериментов использовались природный хромит и синтетический порошок TiO₂ или природный ильменит, которые смешивались в соотношениях 1:1 или 2:1 по массе. Хромит состава (Mg_{0.49-0.54}Fe_{0.50-0.54}Mn_{0.01-0.02}Zn_{0.01-0.02})(Al_{0.17-0.20}Cr_{1.55-1.61}Fe_{0.10-0.22}Ti_{0.03-0.07})O₄ (см. табл.1) был отобран из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Пионерская, Якутия. Ильменит состава Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O₃, представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь K₂CO₃ и щавелевой кислоты в разных соотношениях (9:1; 7:3; 5:5; 3:7; 1:9) по массе. Смеси хромит + TiO₂ смешивалась с «флюидной» смесью в соотношениях 4:1 и 9:1, а хромит + ильменит – в соотношении 9:1 по массе. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1.

Обсуждение экспериментальных результатов

Система шпинель-ильменит-K₂CO₃-щ.к.

Серии опытов B1, B1-1, B1-2, B1-3, B1-4 (при 5 ГПа- см. табл.1) и M-0, M-1, M-2, M-3, M-4 (при 3.5 ГПа-см. табл.1) были проведены при разных отношениях K₂CO₃: щ.к. во флюиде для изучения кристаллизационной способности К-Сг титанатов от активности К в системе. Видно (табл.1), что

при наибольшем количестве К в системе (9% K_2CO_3) образуются самые обогащенные К титанаты – прайдерит и имэнгит (при 5 ГПа) и имэнгит и матиасит (при 3.5 ГПа), при 5 и 7 % K_2CO_3 прайдерит не образуется, в ходе эксперимента идет интенсивное образование имэнгита субидиоморфной и идиоморфной гексагональной формы размером 10-100 мкм, а также появляется обедненный К титанат – матиасит, менее 5 % K_2CO_3 в системе титанаты не образуются при обоих давлениях. Опыт В2 (см. табл.1) показал, что 30% ильменита в системе достаточно для образования и прайдерита, и имэнгита, т.е. опыт В2 воспроизводит полностью опыт В1.

Система шпинель-рутил- K_2CO_3 -ц.к. Опыт Sp2 (табл.2,4,5).

В данной системе за счет того, что мало Fe для образования имэнгита, образуется прайдерит. Соотношения Fe ($Fe^{2+}+Fe^{3+}$), Ti и Cr в формулах прайдерита, синтезированных в системах с рутилом и ильменитом, мало отличаются. В продуктах опыта прайдерит находится в ассоциации с новообразованным хромитом (табл.2), который содержит меньше Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , больше TiO_2 по сравнению с первоначальным. Опираясь на составы фаз данного опыта, можно записать следующую реакцию образования:

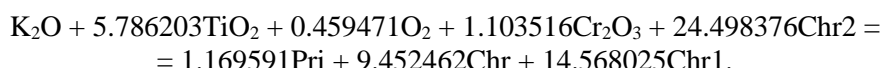
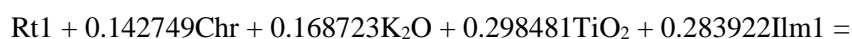
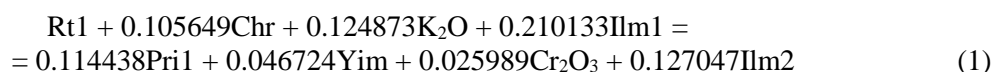


Таблица 2. Представительные анализы (в. ф.е.) составов парагенетических минералов (продуктов) в опытах по синтезу К-Сг титанатов при 5ГПа и 1200°C

№опыта	В1					
	Yim	Pri1	Ilm1	Ilm2	Rt1	
Ti	4,76	6,15	0,93	0,98	0,85	
Cr	2,87	1,56	-	0,01	0,20	
Fe ³⁺	0,25	0,15	0,08	0,03	-	
Fe ²⁺	3,30	0,10	0,95	0,70	-	
Al	0,35	0,06	0,02	-	-	
K	1,01	1,77	-	-	-	
Mg	0,47	0,06	0,04	0,28	-	
<i>Продолжение таблицы 2.</i>						
№опыта	Sp2			В1-1		
	Chr1	Chr2	Pri2	Yim1	Yim2	Ilm3
Ti	0,10	0,14	6,23	4,34	4,25	0,97
Cr	1,47	1,46	1,47	2,99	3,31	0,02
Fe ³⁺	0,02	-	0,11	0,68	0,42	0,04
Fe ²⁺	0,31	0,46	-	2,61	2,74	0,74
Al	0,31	0,26	0,13	0,69	0,66	-
K	-	-	1,71	1,00	1,01	-
Mg	0,79	0,68	0,12	0,67	0,67	0,23

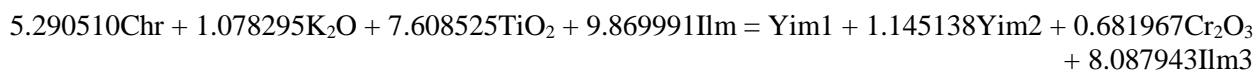
Система шпинель-ильменит- K_2CO_3 -ц.к. Опыт В1 (табл. 1,2). В данной системе компонентов Fe, Ti и К достаточно для образования и прайдерита, и имэнгита. Составы имэнгита, полученного при реакции хромита и ильменита с флюидом, образуют тренд, отражающий изоморфизм ($Fe^{2+}+Fe^{3+}$)+Ti ↔ Cr при постоянстве соотношения ($Fe^{2+}+Fe^{3+}$)/Ti. Имэнгит характеризуется относительно низким содержанием Al_2O_3 и MgO. Он содержит до 3.5 мас. % Nb_2O_5 , при том, что сосуществующий с ним прайдерит не содержит этот компонент (табл. 2). Опираясь на составы полученных новообразованных фаз (табл.2), можно составить три обменные и реакции образования К-Сг титанатов:



$$= 0.154624\text{Pri1} + 0.063131\text{Yim} + 0.171660\text{Ilm2} \quad (2)$$

$$0.923197\text{Chr} + 1.091184\text{K}_2\text{O} + 0.646730\text{Cr}_2\text{O}_3 + 7.427572\text{TiO}_2 + 1.836211\text{Ilm1} = \\ = \text{Pri1} + 0.408285\text{Yim} + 1.110175\text{Ilm2} \quad (3)$$

Система шпинель-ильменит- K_2CO_3 -ц.к. Опыт В1-1 (табл.1,2). При уменьшении в системе компонента К (7 и менее мас.% K_2CO_3), прайдерит не образуется. В ходе реакции образования имэнгита синтезируется магнезиальный ильменит (Ilm3, табл.2):



Итак, в ходе экспериментов изучена возможность образования редких титанатов и отмечена зависимость их образования от содержания K_2CO_3 в системе: в обогащенной К системе образуются прайдерит и имэнгит, с понижением К в системе исчезает прайдерит, появляется матиасит наряду с имэнгитом. При содержании K_2CO_3 менее 5 мас. % К-Сг титанаты не образуются.

Заключение

Исследована зависимость интенсивности кристаллизации и появления К-Сг титанатов от количества K_2CO_3 в системе. Основываясь на полученных экспериментальных данных, выведены реакции мантийного метасоматоза, описывающие процесс образования К-Сг титанатов. При экспериментальном изучении реакции хромита и ильменита с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) получены пары фаз титанатов (прайдерит, имэнгит и имэнгит, матиасит) – минералов-индикаторов мантийного метасоматоза, что напрямую подтверждает возможность образования имэнгита, матиасита и К-Сг-прайдерита, а также других титанатов, в результате мантийного метасоматоза верхнемантийных перидотитов в условиях наиболее высоких активностей калия (Сафонов, Бутвина, 2016).

Работа выполнена при поддержке: НИР АААА-А18-118020590148-3.

Литература

- Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г. Образование имэнгита и хромистого прайдерита в результате взаимодействия хромита и ильменита с калиевым водно-карбонатным флюидом при 5.0 ГПа. // В сборнике: Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле Материалы Девятнадцатой международной конференции. 2018. С. 57-60.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. // Геохимия. 2016. № 10. С. 893-908
- Foley S., Hofer H., Brey G. 1994. High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series // Contrib. Mineral. Petrol., V. 117, pp. 164-174.
- Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. // Geology. 2012. V. 40. № 11. P. 967-970.
- Haggerty S. E., Smyth J. R., Erlank A. J., Rickard R.S., Danchin R. V. (1983) Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite series from the upper mantle. //Am Mineral, **68**, 494-505.
- Konzett J., Yang H., Frost D.J. // Journal of Petrology. 2005. V. 46. № 4. P. 749-781.
- Konzett J., Krenn K., Rubatto D., Hauzenberger C., and Stalder R. (2014) The formation of saline mantle fluids by open-system crystallization of hydrous silicate-rich vein assemblages—Evidence from fluid inclusions and their host phases in MARID xenoliths from the central Kaapvaal Craton, South Africa. //Geochim. Cosmochim. Acta **147**, 1–25.
- Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. 2013. Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases // Lithos. V. 182-183, pp. 165-184.

УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУБСОЛИДУСНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ УЛЬТРАМАФИЧЕСКИХ ЛАМПРОФИРОВ ИРКЕНЕЕВА-ЧАДОБЕЦКОГО ПРОГИБА, ЮГО-ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ, ПРИ ВЫСОКИХ РТ-ПАРАМЕТРАХ**Бутвина В.Г.¹, Смирнова М.Д.², Сафонов О.Г.¹, Ван К.В.¹**¹ИЭМ РАН, ²Геол. ф-м МГУ (butvina@iem.ac.ru)**EXPERIMENTAL MODELING OF SUBSOLIDUS PARAGENESES OF ULTRAMAFIC LAMPROPHYRES OF THE IRKENEEVA-CHADOBETS TROUGH, SOUTHWESTERN SIBERIA, AT HIGH PT-PARAMETERS****Butvina V.G.¹, Smirnova M.D.², Safonov O.G.¹, Van K.V.¹**¹IEM RAS, ²Geol. f-ty MSU, (butvina@iem.ac.ru)

Abstract. Paper presents the results of experiments on Devonian ultramafic lamprophyres from the Ilbokich uplift, Erkeneeva-Chadobetskaya trough, South-Western margin of the Siberian craton (Kargin et al., 2016). The studied rocks characterize the diversity and complexity of the Devonian alkaline magmatism of the region, they are manifested in the form of a series of low-power (5-100 cm) dikes, which were found in the core of the well at the Ilbokich Gas-condensate field. The experiments were carried out on the "anvil with a hole" type installation NL-13T in IEM RAS at pressures of 4 and 5 GPa and temperatures of 1100 - 1500°C. The results of the experiments showed that at a pressure of 5 GPa, paragenesis is obtained, which differs from the natural association of minerals: in the experiments, the appearance of clinohumite is observed, there is no olivine in the products of experiments conducted at temperatures below 1500°C. At 4 GPa there is a mineral paragenesis similar to the natural one: mica-olivine-pyroxene rock with carbonate minerals in the bulk. In all experiments, the paragenesis and composition of minerals are identical, the only difference is in their ratio. Thus, the composition of paragenetic minerals obtained by melting natural aillikites at 4 GPa is more consistent with the paragenesis of natural samples, which may indicate P-T parameters of formation of natural Siberian aillikites under identical thermodynamic conditions.

Keywords. Aillikites, alkaline-ultramafic lamprophyres, high-pressure experiment, experimental geochemistry, aillikites paragenesis, Chadobets uplift, Ilbokich uplift, Siberian craton

Введение. В работе обсуждаются результаты экспериментов по частичному плавлению образцов айликитов Ильбокического поднятия (Иркенеево-Чадобецком прогиб, Сибирь) при 5 ГПа, 1150 – 1500°C и 4 ГПа, 1450-1600°C. Эксперименты позволяют определить парагенезисы, характерные для сложных карбонат-силикатных систем при различных термодинамических условиях и характеризовать поведение подобных ассоциаций в природе.

Объектом изучения стали ультраосновные лампрофиры юго-западной окраины Сибирского кратона, обнаруженные на Ильбокическом поднятии в Иркенеево-Чадобецком прогибе. Лампрофиры образуют маломощные дайки мощностью до 1.5 м. Они также были обнаружены в керне скважин Ильбокического газоконденсатного месторождения (Kargin et al., 2016). Используя стандартные классификационные схемы, систематизировать породы сложно. Однако согласно (Tarpe et al., 2005) породы подходят под описание айликитов и дамтьернитов. Эксперименты по плавлению данных пород позволят выявить минеральные парагенезисы, характерные для различных термодинамических условий и, в совокупности с петрологическими данными, предположить механизм образования подобных пород. Петрологически были изучены образцы из Ильбокического поднятия, а также из схожих пород из Чадобецкого поднятия (Nosova et al., 2018). Изученные породы характеризуются порфировой и/или глобулярной структурой, обогащены магматическим карбонатом (до 25 мас.%) и вкрапленниками оливина, реже пироксена. Минералогический состав пород указывает на несколько этапов эволюции породы, в том числе и поздние автотетасоматические преобразования. Поэтому оценить условия образования породы очень сложно, более того выявить однозначно минеральные парагенезисы какой-либо стадии представляется крайне непростой задачей. Однако выявление минералов, характерных для солидусного парагенезиса, и РТ параметров кристаллизации породы важно для понимания генезиса. Для оценки термодинамических параметров айликитов был применён мономинеральный оливиновый термометр (De Hoog, 2010) и оценки ТР-параметров другими исследователями (Tarpe et al., 2006). Исследования показали, что возможными условиями образования айликитов были 5

ГПа и 1200-1400^oC (Smirnova et al., 2017). РТ-условия экспериментов были выбраны в соответствии с этими результатами.

Экспериментальная методика. Эксперименты проводились при 5 ГПа и 1150 – 1500^oC и при 4 ГПа и 1450 – 1550^oC (см. таблица 1), а также на основании результатов экспериментов был поставлен эксперимент с добавлением щавелевой кислоты при 5 ГПа и 1350^oC. Продолжительность экспериментов составляла от 3 до 10 часов в зависимости от температуры.

Эксперименты проводились с порошком породы, а также с добавлением в стартовую смесь 20% щавелевой кислоты. Для экспериментальной работы был выбран наименее вторично изменённый по петрографическим и геохимическим данным, а также наиболее представительный образец. Образец Ильб28 характеризуется идио- и субидиоморфными вкрапленниками оливина (200-900мкм), частично или полностью замещёнными вторичными минералами (серпентином, боулингом). В оливинах частично неизменённых может сохраниться до 90% исходного зерна, в таких случаях, как правило, наблюдается концентрическая зональность. Основная масса породы представлена флогопитом, карбонатом, гранатом, апатитом, магнетитом, шпинелью, а также псевдоморфозами ильменита и рутила по перовскиту. В качестве аксессуарных минералов встречаются клинопироксен с пятнистой зональностью и ксеноморфный амфибол. Вероятно, некоторые минералы, такие как гранат, клинопироксен и амфибол образовались на поздних автометасоматических этапах кристаллизации пород.

Эксперименты проводились на установке высокого давления «наковальня с лункой» (НЛ) в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН. Аппарат типа НЛ-13Т с тороидальным уплотнением работает с применением прессы с усилием 500 тонн, который позволяет достигать давления до 14.0 ГПа (Литвин, 1991). Давление в опытах задавалось с точностью ± 0.1 ГПа по калибровке на основе стандартных переходов в Вi, а температура контролировалась по кривой зависимости температуры от мощности тока нагрева, построенной по показаниям термопары Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ толщиной 0.5 мм. Ошибка измерения составляет для температур $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Порядок работы на установке подробно описан в методическом руководстве (Граменицкий и др., 2003). В качестве держателя образца использовались платиновые капсулы линзообразной формы, изготовленные из платинового листа толщиной 0.2 мм и вмещающие примерно 20 мг стартового вещества. Капсулы сваривались с помощью электродуговой аргоновой импульсной сварки РУК-04. Подготовка к опыту шла следующим образом: платиновые диски диаметром около 6,2 мм вырубали высечкой из листа, формовали в специальной пресс-форме. Заваривали, оставляя отверстие, куда засыпали реактив, после чего ампулу полностью заваривали. В качестве стартового вещества использовался природный измельченный айликиит. Результаты экспериментов анализировались на электронных микроскопах с энергодисперсионными спектрометрами в МГУ (JEOLJSM-6480LV) и ИЭМ РАН (Tescan Vega-II XMU).

Изучение продуктов экспериментов показало, что во всех образцах наблюдаются преобразования, связанные с частичным плавлением породы, а также относительная гомогенность вещества в экспериментальных образцах указывает на достижения равновесия в ампулах.

Обсуждение результатов. Минеральные ассоциации, полученные в экспериментах, приведены в табл. 1. Они меняются от клиногумит-гранат-пироксеновых до оливин-слюдяных. Давление и температура отвечают за появление граната, клиногумита/оливина, а повышение содержания CO₂ ожидается образует большое количество Mg-Fe карбоната. Химические составы фаз, вероятно в меньше степени отражают изменения РТ параметров (рис. 2 - 4). Клинопироксены имеют пятнистую зональность (рис.1) и широкий разброс отношения Fe/Mg (рис. 2). Зависимости состава от температуры не выявлено. Для гранатов, получившихся в экспериментах, характерно высокое содержание Al, Ca (рис. 3) и низкое содержание Ti.

Составы клиногумитов в разных экспериментах. Они богаты F (до 1.2 мас.%), TiO₂ (до 2 мас.%) и содержат 40-55 мас.% MgO. Высокие содержания фтора и титана расширяют поле стабильности клиногумита (Engi, Lindsley, 1980), и только при температуре 1500^oC и 5 ГПа клиногумит сменяется оливином. Оливины представлены двумя группами, различающимися по магниальности (88.4 – 89.4) и (93.0 – 94.6), но различия состава никак не коррелируют с РТ параметрами экспериментов. На рис. 4 видно, что клиногумиты содержат большее количество Ti, однако такое различие не велико, содержания Mg и Fe схожи.

Результаты экспериментов. Минеральные парагенезисы меняются от клиногумит-гранат-пироксеновых до оливин-слюдяных. Давление и температура отвечают за появление граната, клиногумита/оливина, а повышение содержания CO_2 стабилизирует оливин и увеличивает магнезиальность карбоната. Химические составы фаз, вероятно, в меньшей степени отражают изменения P-T параметров. Клинопироксены, практически всегда имеют пятнистую зональность (рис.1) и широкий разброс составов по соотношению Fe/Mg (рис.2-4). В результате плавления айлицитов при 4 и 5 ГПа выявлены минеральные парагенезисы, характерные для различных P-T условий, обозначены основные парагенезисы системы, смена парагенезисов в зависимости от наличия водно-углекислого флюида в системе, а также выявлены некоторые закономерности вариаций химических составов минералов.

Таблица 1. Минеральные парагенезисы природного и полученных в ходе экспериментов образцов

Образец	Главные минералы	Второстепенные минералы
Природный Ильб28 (стартовый состав)	Оливин (частично изменён), флогопит, кальцит	Клинопироксен, гранат, ильменит, перовскит, Ti-магнетит, апатит, амфибол,
Эксперимент 4 ГПа, 1450°C, 4ч	Слюда, клинопироксен, оливин	Карбонат (?), сульфиды, сфен
Эксперимент 4 ГПа, 1550°C, 4ч	Оливин, карбонат, слюда (?)	Сульфиды, фазы схожие с флогопитом
Эксперимент 5 ГПа, 1150°C, 10ч	Гранат, клиногумит, клинопироксен	Ильменит, перовскит, слюда
Эксперимент 5 ГПа, 1200°C, 10ч	Клинопироксен, клиногумит, слюда	Шпинель, перовскит, ильменит, пирит, апатит, кальцит
Эксперимент 5 ГПа, 1300°C, 10ч	Клиногумит, гранат, клинопироксен	Ильменит, перовскит, пирит
Эксперимент 5 ГПа, 1500°C, 4ч	Оливин, клинопироксен, гранат	Слюда, ильменит, перовскит, пирит
Эксперимент 5 ГПа, 1350°C, 4ч, +20% ш.к.	Mg-Fe-карбонаты, слюды	Сфен, сульфиды

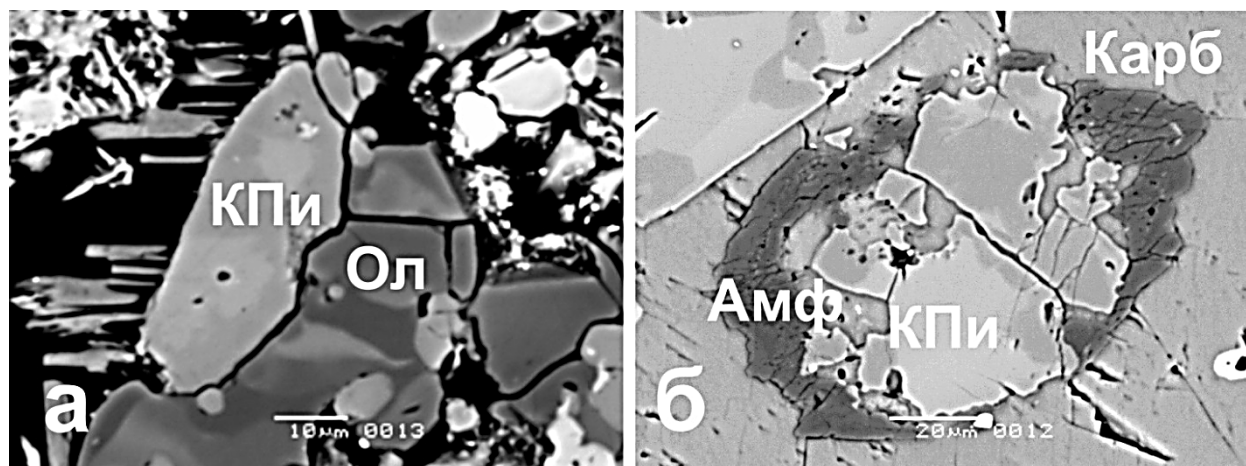


Рис. 1. Зональность в клинопироксене:

а) результаты эксперимента при 5 ГПа и 1500°C; б) природный образец Ильб28. КПи – клинопироксен, Ол – оливин, Амф – амфибол, Карб – карбонат.

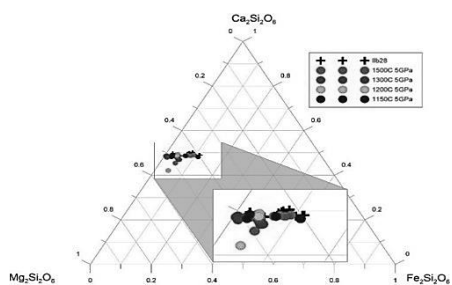


Рис. 2. Классификационный треугольник пироксенов.

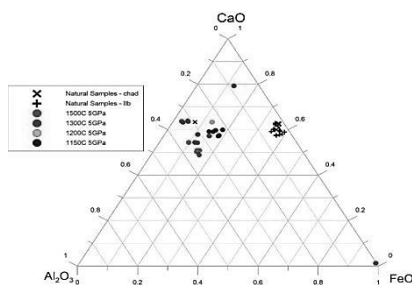


Рис. 3. Составы гранатов в координатах Al_2O_3 , CaO, FeO мас. %.

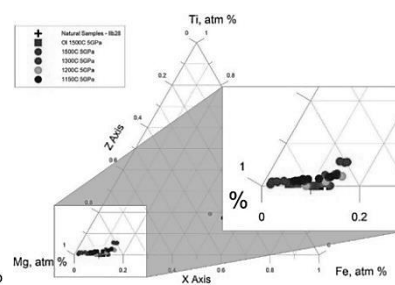


Рис. 4. Соотношение содержаний Mg, Ti, Fe ат. % в клиногумитах и оливинах.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что при давлении 5 ГПа получается парагенезис, который отличается от природной ассоциации минералов: в экспериментах наблюдается появление клиногумита, отсутствует оливин в продуктах опытов, проведенных при температурах ниже 1500°C. Кроме этого, экспериментальные образцы содержат большее количество клинопироксена и граната по сравнению с природными образцами. Однако при 4 ГПа наблюдается минеральная ассоциация очень схожая с природной: слюдяно-оливин-пироксеновая порода с карбонатными минералами в основной массе. Во всех экспериментах парагенезис и состав минералов идентичен, отличие только в их соотношении. Итак, состав минералов, полученных при плавлении айликита при 4 ГПа, в большей степени соответствует парагенезису природных айликитов. Это может свидетельствовать о том, что природные айликиты формировались при идентичных P-T условиях.

Работа выполнена при поддержке: НИР АААА-А18-118020590148-3.

Литература

- De Hoog et al., "Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry." // *Chemical Geology* 270.1 (2010): 196-215.
- Engi, Martin, and Donald H. Lindsley. "Stability of titanian clinohumite: experiments and thermodynamic analysis." // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 72.4 (1980): 415-424.
- Kargin, A. V., et al. "Devonian ultramafic lamprophyre in the Irkineeva-Chadobets trough in the southwest of the Siberian Platform: Age, composition, and implications for diamond potential prediction." // *Geology of Ore Deposits* 58.5 (2016): 383-403.
- Nosova et al. "Olivine in ultramafic lamprophyres: chemistry, crystallization, and melt sources of Seberian Pre- and post-trap aillikites." // *Cont. to Mineralogy and Petrology*. 173.7 (2018).
- Smirnova et al., 2017 "Phenocrysts and megacrysts of olivines from ultramafic lamprophyres of the Chadobets and Il' bokich uplifts, Southwestern Siberia" EGU General Assembly 2017.
- Tappe, Sebastian, et al. "Genesis of ultramafic lamprophyres and carbonatites at Aillik Bay, Labrador: a consequence of incipient lithospheric thinning beneath the North Atlantic craton." // *Journal of Petrology* 47.7 (2006): 1261-1315.
- Tappe, Sebastian, et al. "Integrating ultramafic lamprophyres into the IUGS classification of igneous rocks: rationale and implications." // *Journal of Petrology* 46.9 (2005): 1893-1900.

УДК 550.43

СИНТЕЗ АЛЛАНИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ**Ковальская Т.Н., Ханин Д.А., Варламов Д.А., Калинин Г.М.***(ИЭМ РАН), (tatiana76@iem.ac.ru)***ALLANITE SYNTHESIS IN HYDROTHERMAL CONDITIONS. PRELIMINARY DATA****Kovalskaya T.N., Khanin D.A., Varlamov D.A., Kalinin G.M.***(IEM RAS), (tatiana76@iem.ac.ru)*

Abstract: This work is devoted to the experimental study of the formation of allanite in hydrothermal conditions and isomorphic substitution $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ and $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ in it. Conducted 2 series of experiments on the synthesis at a temperature of 500-550 °C and a pressure of 4 kbar. Various silicate cerium and yttrium phases, including the epidote composition, were obtained in the products.

Keywords: epidote, allanite, hydrothermal conditions, experiment, cerium, yttrium, isomorphic substitution, allanite-(Ce), allanite-(Y)

Минералы группы эпидоты являются широко распространёнными породообразующими и аксессуарными минералами во многих типах метасоматических пород, а также в ряде магматических и метоморфических породах (Варламов и др., 2019). Они являются своего рода индикаторами геохимических процессов, которые происходят при образовании и изменении той или иной породы. Первоначальный интерес был вызван находкой при проведении полевых работ на рудопроявлении Тыкотлова (Полярный Урал) образцов галлий содержащего алланита-(Ce), в сростании с Ga эпидотом (Varlamov et al., 2011). Их совместное нахождение и сростание указывает на их одновременное образование (Ковальская и др., 2019), а неравномерность в перераспределении церия и галлия на необычность условий их образования. Авторами были проведены серии опытов по синтезу Ga – эпидота в широком диапазоне составов при температуре до 500°C и давлении до 5 кбар. С целью воссоздания условий образования ассоциации алланит –(Ce) – эпидот –(Ga) и оценки распределения компонентов при этом, в работе были предприняты попытки провести синтез алланита при аналогичных условиях. Для этого были приготовлены стехиометричные гелиевые смеси алланитов различного состава – алланита-(Ce) и алланита-(Y). Затем смеси загружались в платиновые ампулы диаметром 4-5 мм в соотношении флюид/навеска 1/10. В качестве флюида использовалась дистиллированная вода. Опыты проводились на газовой установке высокого давления с внутренним нагревом (УВД-10000) при температуре 500 и 550°C и давлении 4-5 кбар. Единственным отличием являлось то, что перед выдержкой при 500°C и 550°C и давлении 4 кбар реакционная смесь выдерживалась в течение 3 часов при температуре 1100°C и давлении 4 кбар. Это было необходимо для гомогенизации смеси. Затем происходило изобарическое охлаждение до 500°C. Длительность опытов составляла 10 суток.

В результате опытов были получены мелкие до 50 мкм сростки, сложенные из расщепленных кристаллов церийсодержащего эпидота (рис. 1). Кристаллы эти частично сростаются с кварцем и Ce_2O_3 , опыт этот проводился при полном замещении $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Первая серия опытов проводилась при температуре 550 °C и давлении 5 кбар. в продуктах этих опытов произошел распад алланита, аналогичных распаду «эпидота-Ga», описанный в работе Ковальской с соавторами (2015). В результате наблюдалось образование фазы со стехиометрией состава, отвечающей формуле $\text{Ca}_2\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и фазы $\text{Ca}_3\text{Ce}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3$, соответствующей по составу гранату.

При температуре 500 °C происходит частичное заполнение церием позиции А, вместо Al. Содержание Ce_2O_3 при этом достигает 8.6 мас.%, а Al_2O_3 – 33.2 мас.%. В целом при достаточно невысоких температурах происходит практически полное замещение кальция на церий, а также частичное замещение и алюминия. С еще большим понижением температуры происходит замещение только кальция на церий, а также кремния на алюминий для компенсации зарядов. При температурах более 550°C происходит образование более устойчивой анортитоподобной цериевой фазы вместо эпидота. В опытах с замещением $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ при 500°C и давлении 4 кбар наиболее устойчивой фазой является иттриалит состава $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. (рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что при данных P-T параметрах устойчивы силикаты церия и иттрия, однако таких условий недостаточно для образования алланитов как основной фазы. В некоторых опытах при температуре 500°C получены фазы, аналогичные алланитам по стехиометрии, но скорее всео

они являются заключительными фазами кристаллизации. Работы по синтезу и изучению аллатнитов, а также других фаз в системе Ca-Ce-Y-Fe-Al-Si-O-H₂O будут продолжены.



Рис. 1. Кристаллы синтезированного цериевого эпидота.

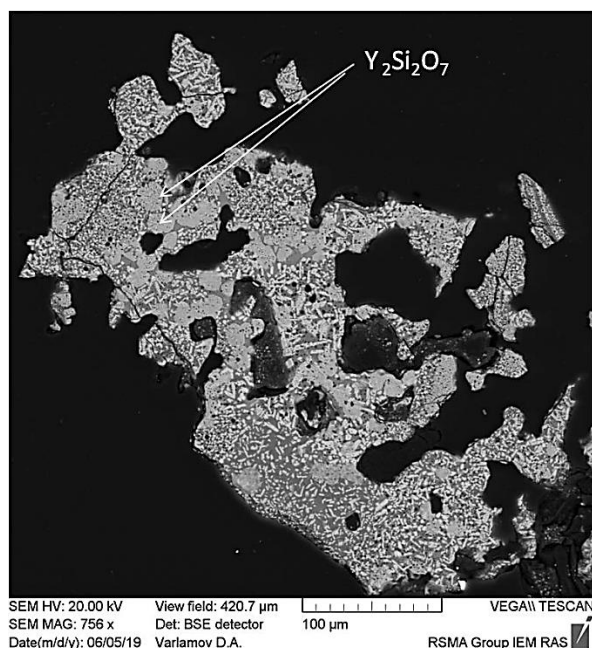


Рис. 2. Кристаллы синтетического иттриали.

Литература

- Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. (2019) Новые данные о химическом составе и КР-спектрах минералов надгруппы эпидота. // ЗРМО, 1, 79-99.
- Ковальская, Т. Н., Варламов, Д. А., Котельников, А. Р., Калинин, Г. М. Возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов. In Доклады VIII Международного симпозиума "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение" (2015), Национальный музей Земля и люди София, pp. 142–145.
- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Чуканов Н.В., Калинин Г.М. (2019) Гидротермальный синтез галлиевого эпидота – аналога фазы Ca₂Al₂Ga(Si₃O₁₂)(OH) из Тыкотловского золото-сульфидного проявления. //Геохимия, 10, в печати.
- Varlamov D., Soboleva A., Mayorova T., Kotelnikov A., Kovalskaya T. (2011) New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis In Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research and preservation», Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 22

УДК 550.4:549.651.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ**Котельников А.Р.¹, Ахмеджанова Г.М.¹, Сук Н.И.¹, Щипалкина Н.В.², Котельникова З.А.³, Ковальская Т.Н.¹, Ван К.В.¹**¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), геологический ф-т, Москва; ³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF GALLIUM FELDSPARS****Kotelnikov A.R.¹, Akhmedzhanova G.M.¹, Suk N.I.¹, Schipalkina N.V.², Kotelnikova Z.A.³, Kovalskaya T.N.¹, Van K.V.¹**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district; ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow; ³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Moscow (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

Abstract. The cation-exchange equilibria in the gallium feldspar – fluid system were studied: $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8\text{ss} + \text{KCl}_{\text{aq}} = \text{KGaSi}_3\text{O}_8\text{ss} + \text{NaCl}_{\text{aq}}$. The experiments were carried out according to the ampoule technique at $T=550^\circ\text{C}$ and $P=1.5$ kbar. Based on the data on the interphase distribution of sodium and potassium, as well as the boundaries of the solid solution decomposition region, excess mixing energies were calculated. The parameters of the elementary cells of synthetic gallium alkali feldspar were refined. It is shown that sodium feldspars belong to the structural type C1, and potassium differences – to C2/m. The concentration dependences of the parameters of the elementary cells are given. Excessive volumes of mixing of feldspar solid solution were calculated. A comparison of the functions of mixing gallium feldspar with other solid solutions of frame aluminosilicates is carried out.

Keywords: experiment, feldspar, parameters of elementary cells, solid solution, excess volumes of mixing

Введение

Галлиевые щелочные полевые шпаты ряда $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8 - \text{KGaSi}_3\text{O}_8$ интересны для изучения свойств минералов группы каркасных алюмосиликатов, а также как модели твердых растворов, в которых структурное упорядочение в значительной степени определяет их термодинамические свойства. В природных условиях галлиевые полевые шпаты $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ встречаются во флюидных включениях в сфалерите из месторождения Альмадена (Испания). Известно, что сфалерит является концентратором таких редких элементов как галлий и индий. Впервые Ga-полевые шпаты изучены в основополагающей работе (Pentlinghaus, 1980). На основе рентгеновских исследований синтетических галлиевых полевых шпатов была построена схематическая ТХ-диаграмма твердых растворов $(\text{Na},\text{K})\text{GaSi}_3\text{O}_8$ полевых шпатов и показана обширная область их несмесимости. Целью нашего исследования было изучение катионообменных равновесий галлиевых полевых шпатов с раствором: $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8 \text{ss} + \text{KCl aq} = \text{KGaSi}_3\text{O}_8 \text{ss} + \text{NaCl aq}$ для получения данных об избыточных энергиях смешения. Также предполагалось уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов галлиевых полевых шпатов.

Условия проведения экспериментов

Стартовые материалы. В качестве исходных материалов применяли стекла составов $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и KGaSi_3O_8 . Стекла были получены плавлением при 1200°C и давлении 2 кбар в течении 6 часов предварительно декарбонатизированных при 1000°C смесей оксидов и карбонатов. Для приготовления этих смесей использовали реактивы: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 . Микронзондовый анализ показал гомогенность этих стекол и соответствие их стехиометрическим формулам. В качестве растворов применяли 1М NaCl и 1М KCl.

Аппаратура. Все опыты проводили на гидротермальных установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором конструкции ИЭМ РАН. Точность регулировки и контроля температуры составляла $\pm 3^\circ\text{C}$; давления ± 50 бар. Время ввода в режим составляло порядка 1.5-2 часа. Время охлаждения (заковки) по окончании опыта составляло 5-10 мин. Длительность опытов при 550°C и давлении 1.5 кбар составляло от 12 до 22 суток.

Методика опытов. Все катионообменные опыты проводили по ампульной методике. В основном применяли золотые ампулы диаметром 5 мм, толщина стенок 0.2 мм. В ампулы загружали навески стекол составов $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и KGaSi_3O_8 и заливали раствор необходимого состава. Ампулу заваривали и взвешивали. Контроль герметичности проводили весовым методом. Составы исходных навесок подбирали так, чтобы подход к равновесию осуществлялся с двух сторон.

Методы анализа. Составы продуктов опытов определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Состав растворов изучали методом ААС. Проводили рентгеновское исследование синтезированных образцов и проводили уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ).

Результаты опытов

Условия и результатов опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из рисунка 1 видно, что распределение калия между полевым шпатом и флюидом неидеальное. При параметрах опытов наблюдается область распада твердого раствора. Границы области распада ($n=5$) следующие: $X_K^{(1)} = 0.14(6)$; $X_K^{(2)} = 0.88(5)$. Расчет параметров твердого раствора по Маргулесу по границам области распада (Котельников, 1995) позволил получить следующие значения параметров: $W1=17.83(\pm 0.18)$ и $W2 = 18.37(\pm 0.15)$ кДж/моль (при 550°C).

Таблица 1. Условия и результаты опытов по катионному обмену твердых растворов $(\text{Na,K})\text{GaSi}_3\text{O}_8$ с флюидом (550°C и 1.5 кбар)

№ оп	Навеска	X_K^n , д/о	Длит. сут.	X_K^{NaFsp} п/о	X_K^{KFsp} п/о	n	X_K^n , п/о
7229	100 мг Ga-Ab gl.	1	12	0.074(9)	0.87(2)	17	0.39
7230	100 мг Ga-Ksp gl.	0	12	0.16(1)	0.90(4)	12	0.396
7231	100 мг Ga-Ab gl.	0.5	12	0.07(2)	0.96	10	0.39
7232	100 мг Ga-Ksp gl.	0.5	12	-	0.98(2)	5	0.606
7233	50 мг Ga-Ab gl. + 50 мг Ga-Ksp gl.	0	12	0.18(5)	0.83(5)	5	0.404
7234	50 мг Ga-Ab gl. + 50 мг Ga-Ksp gl.	1	12	0.20(7)	0.85(5)	11	0.377
7247	150 мг Ga-Ksp gl.	0.72	20	-	0.97(3)	10	0.72
7248	150 мг Ga-Ab gl.	0.20	20	0.016(5)	-	6	0.24
7253	100 мг Ga-Ab gl.	0.30	25	0.056*	-	-	0.31
7254	100 мг Ga-Ksp gl.	0.40	25	-	0.91*	-	0.439

* - валовый анализ навески; n – число анализов.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $(\text{Na,K})\text{GaSi}_3\text{O}_8$

№ оп	X_K^{Fsp}	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	α , [°]	β , [°]	γ , [°]	V, [Å] ³
PDF	0	8.166	12.858	7.204	94.37	116.52	87.14	674.6
7248	0.020	8.163(1)	12.869(2)	7.207(1)	94.37(2)	116.52(1)	87.14(2)	675.9(2)
7229	0.074	8.202(1)	12.877(1)	7.202(1)	93.85(1)	116.44(1)	87.46(1)	679.5(2)
7231	0.070	8.201(1)	12.878(1)	7.201(1)	93.84(1)	116.45(1)	87.47(1)	679.3(2)
7233	0.092	8.205(1)	12.877(1)	7.200(1)	93.80(1)	116.39(1)	87.49(1)	679.9(2)
7234	0.150	8.252(1)	12.932(1)	7.218(1)	93.53(1)	116.28(1)	87.88(1)	689.4(2)
7230	0.160	8.243(1)	12.918(1)	7.210(1)	93.34(1)	116.38(1)	87.81(1)	686.1(2)
7233	0.800	8.560(3)	13.110(2)	7.229(1)	90.0	116.11(1)	90.0	728.5(4)
7229	0.870	8.610(2)	13.093(2)	7.218(1)	90.0	116.10(1)	90.0	730.8(3)
7230	0.900	8.612(1)	13.100(1)	7.235(1)	90.0	116.11(1)	90.0	733.5(2)
7231	0.960	8.642(4)	13.107(5)	7.235(3)	90.0	116.11(1)	90.0	735.8(7)
7232	0.980	8.653(1)	13.108(1)	7.240(1)	90.0	116.07(1)	90.0	737.7(1)
7247	0.980	8.667(1)	13.083(1)	7.225(1)	90.0	116.12(1)	90.0	735.4(1)
PDF	1.00	8.661	13.110	7.239	90.0	116.08	90.0	738.8

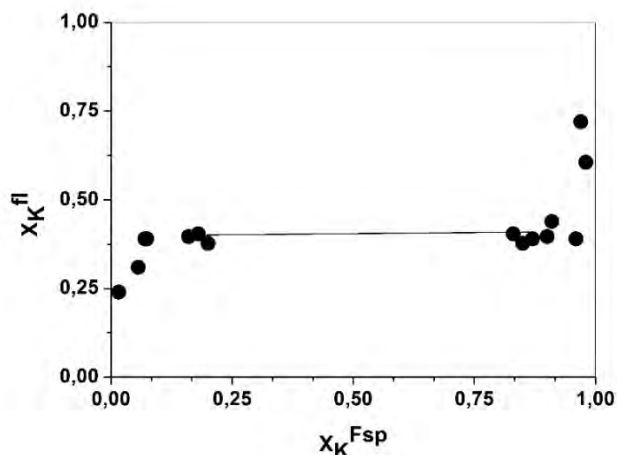


Рис. 1. Распределение калия между галлиевыми полевыми шпатом и флюидом при 550°C и 1.5 кбар.

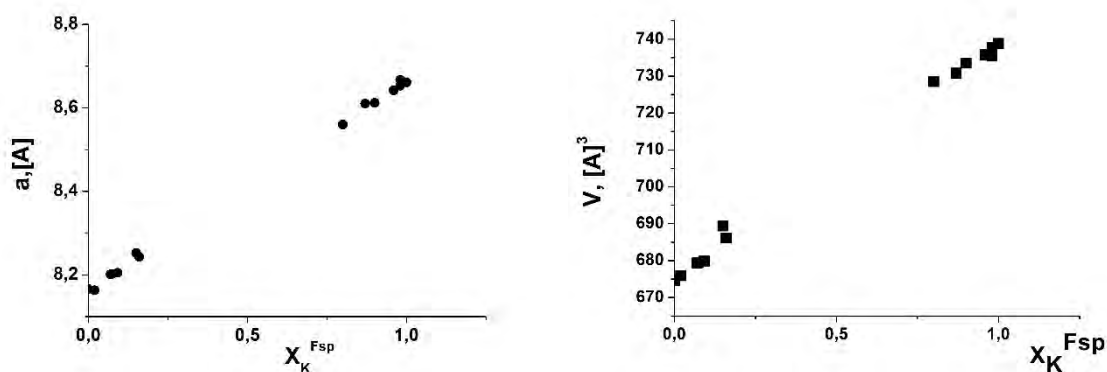


Рис.2. Концентрационные зависимости ПЭЯ твердых растворов (Na,K) GaSi₃O₈.

Рентгеновское изучение твердых растворов галлиевых полевых шпатов

Уточненные значения параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) приведены в табл. 2. На рис. 2 показаны концентрационные зависимости ПЭЯ. На основе зависимости $(\cos^2\alpha) \cdot 1000$ от состава твердого раствора определена точка структурного перехода $C1 \rightarrow c2/m$: этот переход осуществляется при $X_K^{Fsp} = 0.39 \pm 0.02$. По-видимому, область распада связана именно с этим структурным переходом.

Выводы

1. На основе катионообменных опытов построена изотерма распределения калия между твердым раствором $(Na,K)GaSi_3O_8$ и равновесным флюидом. Обнаружена область распада твердого раствора.
2. По границам области распада твердого раствора рассчитаны параметры модели Маргулеса.
3. Уточнены параметры элементарных ячеек твердого раствора галлиевых полевых шпатов и их концентрационные зависимости.
4. На основе зависимости $(\cos^2\alpha) \cdot 1000$ от состава твердого раствора определена точка структурного перехода $C1 \rightarrow c2/m$.

Литература

- Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореф. докт. диссерт., Москва, МГУ, 1995, с.41.
- Pentlinghaus H. Polymorphie in den feldspatbildenden systemen $A+T3+T4+O8$ und $A2+T23+T24+O8$ alkali- und erdalkali-, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und -germanate. Habil.Diss. 1980. Munster. 210 s.

УДК 550.89

СИНТЕЗ As-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ФЕЛЬДШПАТОИДОВ

Котельников А.Р.¹, Щипалкина Н.В.², Сук Н.И.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), геологический ф-т, Москва (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

SYNTHESIS OF AS-CONTAINING FELDSPARS AND FELDSPATHOIDS

Kotelnikov A.R.¹, Schipalkina N.V.², Suk N.I.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district, ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

Abstract. Feldspars with an isomorphic $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$ substitution, synthetic analogs of the filatovite $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$, were synthesized. The starting materials were glass of filatovite composition, obtained by fusing of potassium meta arsenate (KAsO_3) and sillimanite gel (Al_2SiO_5) at 1300°C for 6 hours. The experiments were carried out at $T=600\text{-}650^\circ\text{C}$, a $P=1\text{-}1.5$ kbar in gold ampoules. To maintain the required oxygen potential, a 10% H_2O_2 solution was added to the ampoules. Experiments were carried out in hydrothermal apparatus with external heating and cold gate. The products of the experiments were studied by X-ray and microprobe methods. In the products of the experiments, a mixture of phases consisting of crystals of filatovite, As-containing kalsilite, and raytite ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}[\text{AsO}_4]_2$) was fixed. Phase compositions and X-ray data are given.

Keywords: experiment, feldspar, feldspathoids, synthesis

Филатовит с усредненной формулой $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$ – мышьяковый полевой шпат из фумарол влк. Толбачик, был впервые изучен и описан в работе Вергасовой и др., (2004) (рис. 1). Ранее был синтезирован фосфорсодержащий калиевый полевой шпат с кристаллохимической формулой $\text{KAl}_2\text{SiPO}_8$ (Simpson, 1977; Бычков и др., 1989). В этих полевых шпатах осуществляется изоморфное замещение типа $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$. Мы решили осуществить синтез филатовита в лабораторных условиях.

Методика опытов

Исходные вещества. Для синтеза филатовита было решено использовать стекло состава $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$, поскольку другие стартовые вещества, например, гелевые смеси, были неприменимы вследствие различий в растворимости их компонентов. Соли ортомышьяковой кислоты (ортоарсенаты) активно гидратируются даже влагой из воздуха, поэтому использовать их было затруднительно. Гораздо более удобен метаарсенат калия – KAsO_3 . Метаарсенат калия был приготовлен следующим образом. Сначала путем окисления металлического мышьяка в перекиси водорода (30 мас.%) была получена ортомышьяковая кислота: $2\text{As}_{\text{met}} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$. Данная реакция протекает с большим выделением тепла. Для предотвращения вскипания необходимо охлаждать реакционную емкость. Затем, добавляя в раствор необходимое количество гидроокиси калия, и упаривая раствор, мы получили метаарсенат калия: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KOH} = \text{KAsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Процесс упаривания хорошо проводить в стеклоуглеродных чашках. Метаарсенат калия практически не поглощает влагу и с ним удобно работать. Мы смешивали метаарсенат калия и гель силлиманитового состава под слоем спирта в яшмовой ступке: $\text{KAsO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$. Полученную смесь просушивали 2-3 часа при 150°C в сушильном шкафу. После чего засыпали смесь в платиновый тигель и выдерживали при 1300°C в лабораторной печи КО-14. Разогрев до заданной температуры проводили за 6 часов. Выдержка при 1300°C составляла 2 часа. Микронзондовый анализ показал гомогенность стекла по составу. В стекле изредка встречались игольчатые кристаллики корунда размером $20 \times 2\text{-}3$ мкм.

Аппаратура. Все опыты проводили на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором (УВД) конструкции ИЭМ РАН. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$ и давления ± 50 бар. Опыты по пиросинтезу проводили в печи КО-14. Точность регулировки температуры также составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Методика опытов. Опыты по синтезу филатовита проводили в золотых ампулах, в которые загрузили 75-100 мг стекла $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$ и заливали 5 мкл 10% раствора перекиси водорода.

Перекись водорода нужна для поддержания необходимого потенциала кислорода. Ампулы заваривали и помещали в реакторы УВД. Длительность опытов при 650°C и 1.5 кбар составляла 14 суток. Контроль герметичности осуществляли весовым методом. Также проводили опыты по сухой раскristаллизации стекол (пиросинтез) при 750°C и атмосферном давлении в муфельной печи. Продолжительность пиросинтеза составляла 30 суток.

Методы анализа. Продукты опытов анализировали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащённом системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, а также изучали рентгеновским методом. Было проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз.

Результаты опытов

Были синтезированы полевые шпаты с изоморфным замещением $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$, синтетических аналогов филатовита $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$. В продуктах опыта фиксировалась смесь фаз, состоящая из кристаллов филатовита, As-содержащего кальсилита, и райтита ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}[\text{AsO}_4]_2$) (рис. 2). В гидротермальных условиях синтезированы мышьяк-содержащие полевые шпаты, кальсилиты, содержащие As, и некоторое количество минерала райтита. Их составы приведены в табл. 1.

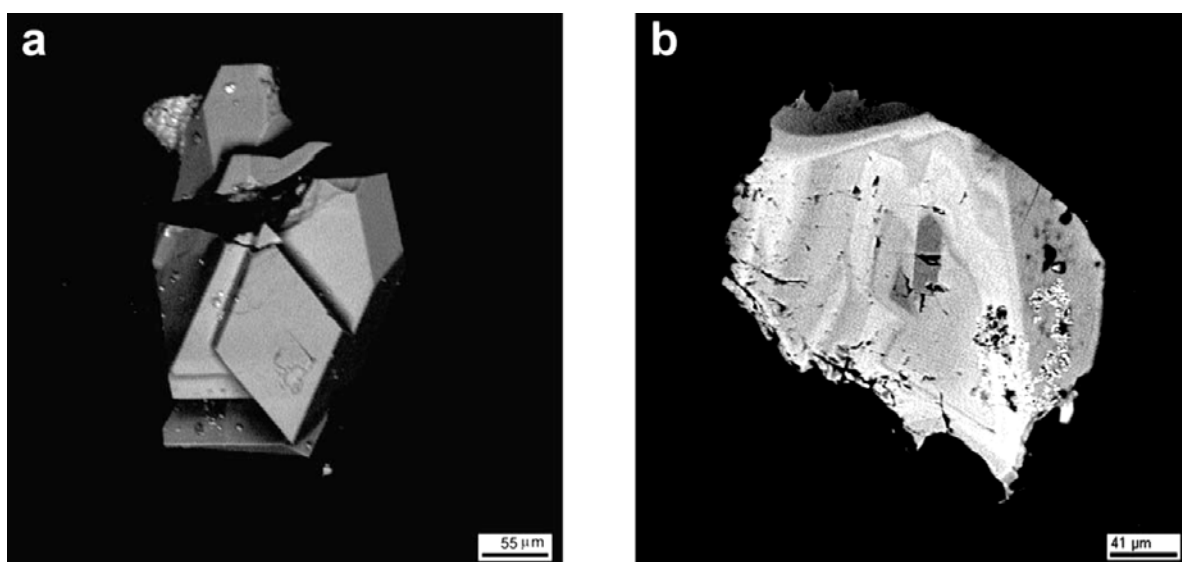


Рис. 1. Кристаллы филатовита $\text{K}[(\text{Al}, \text{Zn})_2(\text{As}, \text{Si})_2\text{O}_8]$ влк. Большой Толбачик, фумарольные образования (Vergasova et al, 2004).

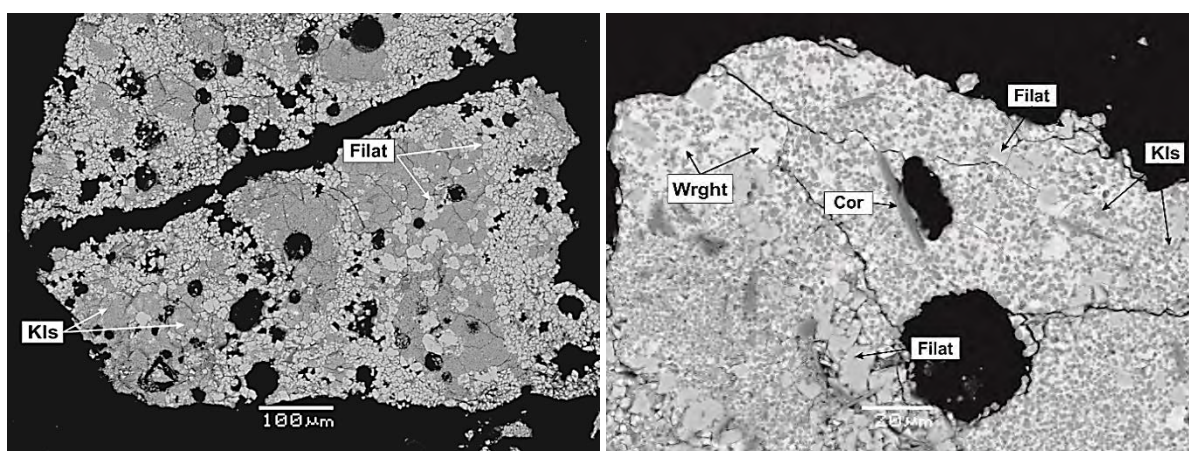


Рис. 2. Продукты опытов по гидротермальному синтезу филатовита. Видны кристаллы кальсилита (Kls), филатовита (Filat) и райтита (Wrght).

Кроме кальсилита и филатовита, в продуктах опытов найдены отдельные зерна минерала райтита. Пересчет его состава на 9 атомов (O) дал следующую формулу $K_{1.819}Al_{1.554}Si_{0.337}O_{0.864}[AsO_4]_{2.034}$. Как видно из таблицы 1, составы синтетических As-полевых шпатов варьируют незначительно, что косвенно свидетельствует об их равновесном синтезе. В то же время мышьяксодежащие кальсилиты отличаются значительными вариациями состава (табл. 1). Показано, что в кальсилитах осуществляются изоморфные замещения типа $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$. Зависимость $2Si=f(Al+As)$ имеет высокий коэффициент корреляции ($r_{xy} = 0.996$) и описывается уравнением регрессии: $Si = 4.257 - 2.224 \cdot (Al+As)$; $r=0.996$; $S_x=0.014$; $E_x=0.012$.

Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз. Данные приведены в таблице 2.

В таблице 3 и на рис. 3 показана зависимость ПЭЯ от среднего размера каркасообразующего тетраэдра (Al, Ga, Fe, Si, Ge, P, As)O₄.

Таблица 1. Составы синтетических филатовитов и кальсилитов (мас.%)

Филатовит				Кальсилит			
Оксид	Среднее	Вариация	E _x	Оксид	Среднее	Вариация	E _x
K ₂ O	12.48	12.05 ÷ 13.31	0.57	K ₂ O	27.04	24.33 ÷ 29.23	1.81
Al ₂ O ₃	32.13	31.17 ÷ 32.47	0.59	Al ₂ O ₃	32.35	30.95 ÷ 34.00	1.03
SiO ₂	19.92	19.58 ÷ 20.35	0.35	SiO ₂	33.25	28.70 ÷ 37.62	3.08
As ₂ O ₅	35.52	34.52 ÷ 36.75	0.93	As ₂ O ₅	5.70	0.10 ÷ 13.54	4.57
Sum	100.05	-	-	Sum	98.34	-	-
Формула (пересчет на 8 атомов O): K _{0.844} Al _{2.009} Si _{1.054} As _{0.982} O ₈				Формула (пересчет на 4 атома O): K _{0.930} Al _{1.027} Si _{0.896} As _{0.081} O ₄			

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек синтетических фаз

Обр.	Простр. группа	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	β, [°]	V, [Å] ³	Ссылка
Filat. синт.	I2/c	8.738(4)	13.330(5)	14.767(5)	115.96(3)	1536(1)	1
Filat. прир.	I2/c	8.772(1)	13.370(2)	14.690(2)	115.944(6)	1549.24	2
KIs синт.	P6 ₃	5.1664(9)	5.1664(9)	8.717(2)	-	201.49(7)	3
KIs- PDF	P6 ₃	5.161(4)	5.161(4)	8.693(5)	-	200.52	3

1-наши данные; 2 – Vergasova et al., 2004; 3 – PDF data base #85-1413

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек полевых шпатов в зависимости от среднего радиуса тетраэдрического катиона.

Полевой шпат, формула	R _i [Å], сред.	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [Å] ³	Ссылка
KAlSi ₃ O ₈ -h	0.43	8.605	13.031	7.177	90.0	116.00	90.0	723.3	1
KAl ₂ SiPO ₈	0.443	8.621	13.084	7.203	90.0	115.99	90.0	730.3	2
KGaSi ₃ O ₈	0.453	8.661	13.110	7.239	90.0	116.08	90.0	738.8	3
KFeSi ₃ O ₈	0.458	8.689	13.12	7.319	90.0	116.10	90.0	749.3	3
KAl ₂ SiAsO ₈	0.483	8.772	13.37	7.345	90.0	115.94	90.0	774.5	4
K _{0.84} Al _{2.01} Si _{1.05} As _{0.98} O ₈	0.467	8.738	13.330	7.383	90.0	115.96	90.0	768.4	5
KAlGe ₃ O ₈	0.53	8.816	13.55	7.457	90.0	115.89	90.0	801.7	6
KGaGe ₃ O ₈	0.55	8.872	13.631	7.491	90.0	115.99	90.0	814.3	7
KFeGe ₃ O ₈	0.56	8.891	13.703	7.542	90.0	115.86	90.0	826.9	7

1 - Kroll&Ribbe, 1987; 2 - Simpson, 1977; 3 - Pentinghaus, 1980; 4 - Vergasova, e.a. 2004; 5 - наши данные; 6 - Kroll, et.al, 1991; 7 - Pentinghaus, 1970.

Выводы

1. В гидротермальных условиях синтезированы мышьяксо­дер­жащие полевые шпаты и кальсилиты.
2. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз.
3. Показана зависимость ПЭЯ от среднего размера каркасообразующего тетраэдра (Al, Ga, Fe, Si, Ge, P, As) O_4 .

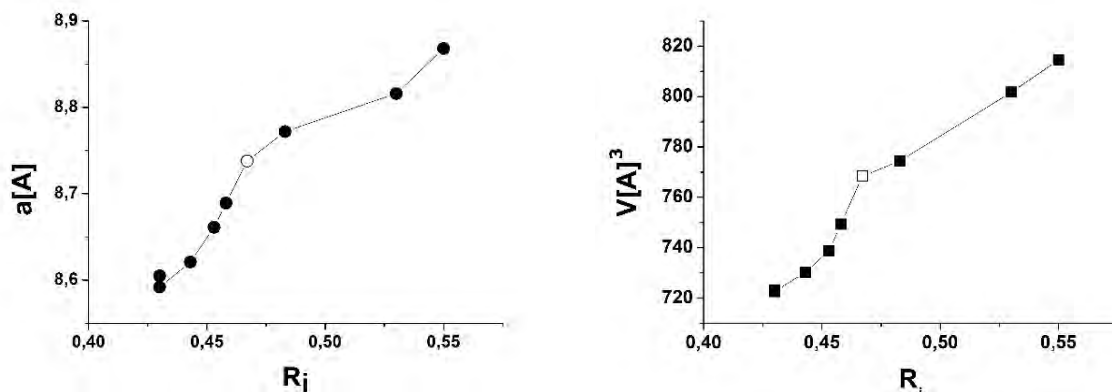


Рис. 3. Зависимости параметра (a) и объема элементарной ячейки (V) калиевых полевых шпатов (пр.гр. с2/m) от средней величины каркасообразующего катиона (R_i).

Литература

- Бычков А.М., Котельников А.Р., Романенко И.М., Сендеров Э.Э. Влияние изоморфного замещения кремния фосфором на структурные особенности полевых шпатов. //Геохимия. 1989. №2. С. 310-313.
- Kroll H., Ribbe P.H. Determining (Al,Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review. //Amer.Mineral., 1987, V. 72. P. 491-506.
- Kroll H., Flogel J., Breit U., Pentinghaus H. Order and anti-order in Ge- substituted alkali feldspars. //Eur.J.Mineral., 1991. V. 3. P. 739-749.
- Pentinghaus H. Der Einbau von Al(III), Ga(III), Fe(III) und Si(IV), Ge(IV) in syntetische Alkalifeldspate. Dissertation. 1970. Munster. 203 s.
- Pentinghaus H. Polymorphie in den feldspatbildenden systemen $A+T_3+T_4+O_8$ und $A_2+T_{23}+T_{24}+O_8$ alkali und erdalkali -, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und germanate. Habil.Diss., 1980. Munster. 210 s.
- Simpson D.R. Aluminium phosphate variants of feldspar. //American Mineralogist, 1977. V. 62. P. 351 -355.
- Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns C.P., Ananiev V.V. Filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. //Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 533-536.

УДК 549.612

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГАЛЛИЙ-, ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО АНАЛОГА ТУРМАЛИНА

Нестерова В.А.^{1,2}, Сеткова Т.В.², Пушчаровский Д.Ю.¹, Балицкий В.С.², Боровикова Е.Ю.¹, Некрасов А.Н.², Бубликова Т.М.², Квас П.С.^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (v_nest.243@mail.ru)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF GALLIUM-, GERMANIUM BEARING TOURMALINE'S ANALOGUE

Nesterova V.A.^{1,2}, Setkova T.V.², Pushcharovsky D.Yu.¹, Balitsky V.S.², Borovikova E.Y.¹, Nekrasov A.N.², Bublikova T.M.², Kvas P.S.^{1,2}

¹Department of Geology, Lomonosov MSU, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka (v_nest.243@mail.ru)

Abstract. Ga-rich, Ge-bearing tourmaline was synthesized in hydrothermal condition at temperature 600-650°C and pressure of 100 MPa in solutions of boric acid on elbaite seed. The newly formed layer of tourmaline reaches a thickness of 50-100 microns in a direction of the third order axis. The content of Ga₂O₃ and GeO₂ is about 20 and 2 wt. % respectively. EMPA – analysis detected uniform gallium and germanium spreading. Raman spectroscopy confirmed the identity of the overgrown layer to the mineralogical group of tourmaline.

Keywords tourmaline, crystal growth, hydrothermal synthesis, gallium, germanium, aluminosilicate, borosilicate, Raman spectroscopy

Турмалин обладает пиро- и пьезоэлектрическими свойствами, широко применяется в радиотехнике, а также в ювелирной промышленности благодаря красивой цветовой гамме, присущей окраске его кристаллов. Поскольку на сегодняшний день не удавалось получить синтетические кристаллы турмалина достаточного размера, для промышленных целей применяются в основном природные образцы турмалина. В конце 2018 г. было установлено (O'Bannon et al., 2018), что пространственная группа турмалина – R3m в структуре кристаллов, подвергнутых сжатию под давлением 15,4 ГПа, может замениться на R3 в первую очередь ввиду искажений кремнекислородных T₆O₁₈ колец. На примере большой группы минералов и синтетических кристаллов было показано, что изменения в их структурах под влиянием высоких давлений можно смоделировать химически путем введения в их состав более крупных катионов. В этом случае отношение ионных радиусов катион/анион возрастет, и соответствующие химические деформации в структуре можно считать аналогичными высокобарическим. Известно, что галлий и германий по химическим свойствам близки к алюминию и кремнию соответственно, но по размерам ионы Ga³⁺ и Ge⁴⁺ больше, (rGe⁴⁺/rSi⁴⁺=2,04; rGa³⁺/rAl³⁺=1,17). В связи с этим искусственное получение кристаллов турмалина, в которых галлий и германий будут изоморфно замещать алюминий и кремний представляет значительный интерес. Помимо сравнения структурных характеристик у таких кристаллов со структурными изменениями турмалина под действием высокого давления, можно предположить наличие у них более выраженных пиро- и пьезоэлектрических свойств. Ранее подобный эффект уже был установлен на примере кристаллов Ge-содержащего кварца (Балицкий и др., 2017).

Для выяснения возможности получения Ga- и Ge-замещенного турмалина нами были проведены опыты в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600-650°C и давлении 100 МПа в автоклавах, изготовленных из Cr-Ni сплава (ЭИ-437Б). За основу была взята ранее разработанная методика выращивания турмалина на затравку (Сеткова и др., 2009; Setkova et al. 2011; Vereshchagin et al. 2016). В качестве шихтового материала использовали смеси, близкие по стехиометрии к турмалину, приготовленные из обломков синтетического кварца и корунда с добавками порошков оксида галлия и германия. Затравками служили кристаллы эльбаита, отобранные из пегматитов Малханского месторождения (Забайкалье). Из кристаллов вырезали блоки размером 3x2x2 мм в направлении, перпендикулярном оптической оси кристаллов. Автоклавы, загруженные шихтой и затравками, заливали раствором борной кислоты (20 мас.% H₃BO₃). Давление задавали коэффициентом заполнения автоклава и оценивали по P-V-T диаграммам для близких по составу растворов, а в случае отсутствия таковых – по табличным P-V-T данным для чистой воды (Наумов и др., 1971). Продолжительность опытов составляла 20 дней.

Продукты опытов и затравочные кристаллы изучали под оптическим (МБС-10), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) и цифровым сканирующим электронным (Tescan Vega II XMU) микроскопами. Состав новообразованных фаз определяли с помощью электронно-зондового микроанализа (Tescan Vega II XMU). Идентификацию наросшего слоя проводили по КР-спектрам (JY Horiba XPLoRA) с учетом данных электронно-зондового микроанализа.

В результате опытов был получен нарост на эльбаитовую затравку толщиной 50-150 мкм (рис. 1) темно-коричневатого, почти черного цвета. Наросший слой образован на поверхности грани пинакоида $\{+0001\}$, характеризуется шероховатой поверхностью и сложен совокупностью граней тригональных пирамид $\{1011\}$, образованных вдоль главного кристаллографического направления турмалина (ось L3). На грани $\{-0001\}$ новообразованный слой отсутствует, что может быть связано с очень низкой скоростью роста турмалина в этом направлении. Содержание галлия и германия в новообразованном слое составляет 20 мас. % Ga_2O_3 и 2 мас. % GeO_2 соответственно (Таблица 1), а распределение примеси указанных элементов в наросшем слое имеет равномерный характер. Наблюдается повышенное содержание железа (9.5 мас. % FeO), титана (0.63 мас.% TiO_2) и пониженное, по сравнению с затравочным кристаллом, содержание кремния (27.7 мас. % SiO_2) и алюминия (21.6 мас. % Al_2O_3).

Принадлежность наросшего слоя к группе турмалина была подтверждена сравнением его КР-спектра со спектрами природных турмалинов (Watenphul et al., 2016). Поскольку в структуру новообразованного турмалина входят более тяжёлые катионы Ga и Ge, происходит сдвиг полос спектра в сторону меньших частот по сравнению с полосами спектра, снятого с затравочного эльбаита.

На основании данных электронно-зондового микроанализа рассчитана примерная кристаллохимическая формула новообразованного Ga, Ge – содержащего турмалина (см. таблица 1). Формула рассчитывалась исходя из суммы катионов в *T*-, *Y*- и *Z*- позициях равной 15. Валентности были скомпенсированы за счёт соотношения O^{2-} и OH^- в *U* и *W* позициях.

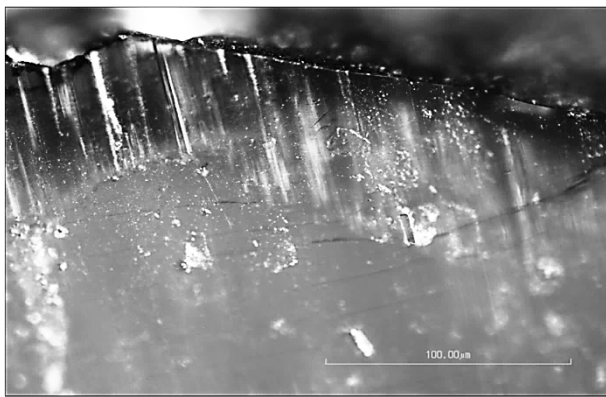


Рис. 1. Наросшего слоя Ga, Ge – содержащего турмалина (микроскоп Nikon Eclipse lv100PO L).

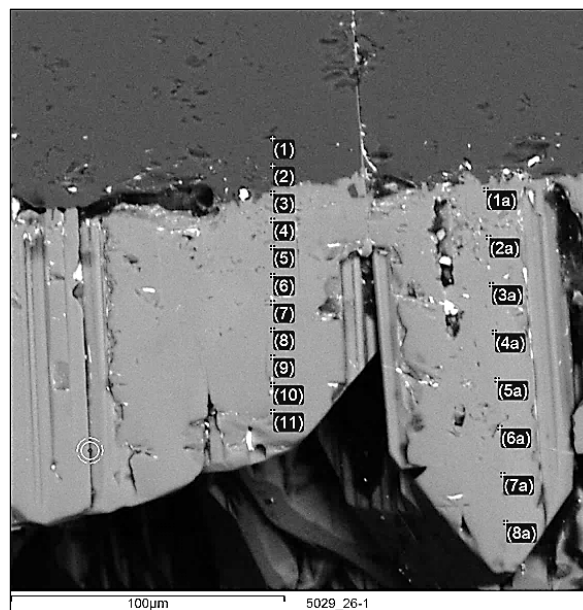


Рис. 2. СЭМ-изображение Ga,Ge-содержащего турмалина (светло-серый), образованного на эльбаитовой затравке (темно-серая). Точки, отмеченные на рисунке, использовались для получения средних данных о химическом составе.

Таким образом, экспериментально показана возможность получения кристаллов Ga, Ge – содержащего турмалина в гидротермальных условиях при температуре 600–650°C и давлении 100 МПа в растворах борной кислоты на эльбаитовые затравки. Новообразованный нарост (Ga, Ge)-содержащего турмалина в направлении пинакоида достигает толщины 50–150 мкм; содержания в нем Ga_2O_3 и GeO_2 составляет около 20 и 2 мас. % соответственно. Распределение примеси галлия и германия в наросшем слое имеет равномерный характер. Дальнейшие исследования необходимо

сосредоточить на увеличении толщины нарощенного слоя и доли примеси галлия и германия в выращенных кристаллах.

Таблица 1. Химический состав нарощенного слоя и предполагаемое распределение элементов по кристаллохимическим позициям

Оксид	Средние мас. %	Позиция	Элемент	Формульная единица
		<i>T</i>	Si	5.40
Na ₂ O	1.64		Ge	0.14
Al ₂ O ₃	21.62		Al	0.46
SiO ₂	27.73		Сумма	6
Ca ₂ O	0.25	<i>Y+Z</i>	Al	4.67
TiO ₂	0.63		Ga	2.62
Cr ₂ O ₃	0.02		Fe	1.59
FeO	9.49		Ti	0.10
NiO	0.13		Ni	0.02
Ga ₂ O ₃	20.77		Сумма	9
GeO ₂	1.63	<i>X</i>	Na	0.56
Сумма	83.95		Ca	0.06
ΣB ₂ O ₃ , H ₂ O	16.05		Сумма	0.62
		<i>V+W</i>	O	0.71
			OH	3.29
			Сумма	4



*Позиции *Y* и *Z* не разделены по причине отсутствия данных рентгеноструктурного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №17-05-00976 и №18-05-00332.

Литература

- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пушаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н. Рост и морфология монокристаллов высокогерманиевого кварца // ДАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 578 – 581.
- Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Балицкий В.С. Выращивание и структурно-морфологические характеристики Со-турмалина.// ДАН. 2009. 424, №1. С. 94-97.
- O’Vannon E., Beavers C., Kuntz M., Williams Q. High-pressure study of dravite tourmaline: Insights into the accommodating nature of the tourmaline structure // American mineralogist, 2018, V. 103. P. 1622-1633.
- Setkova T., Shapovalov Yu., Balitsky V. Growth of tourmaline single crystals containing transition metal elements in hydrothermal solutions // Journal of Crystal Growth. 2011. V.318, P. 904–907.
- Vereshchagin O.S., Setkova T.V., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Deyneko D.V., Pokholok K.V. Synthesis and crystal structure of Ga, Fe-bearing tourmaline.// European Journal of Mineralogy, 2016, V.28, 3, p. 593–599.
- Watenphul A., Burgdorf M., Schlüter J., Horn I., Malcherek T., Mihailova B. Exploring the potential of Raman spectroscopy for crystallochemical analyses of complex hydrous silicates: II. Tourmalines // American Mineralogist, 2016, V. 101, P. 970–985.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ**

УДК 552.11, 552.4, 551.22

РАСЧЕТ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРГАСИТА В АНДЕЗИТОВОМ РАСПЛАВЕДевятова В.Н.¹, Симакин А.Г.^{1,2}¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва (simakin@iem.ac.ru)**THERMODYNAMIC CALCULATION OF PARGASITE DECOMPOSITION AND ITS INTERACTION WITH ANDESITIC MELT**Deviatova V.N.¹, Simakin A.G.^{1,2}¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. The stability of amphibole can be limited by two types of reactions: self-decomposition and reaction with the host melt. Self-decomposition of pargasite was calculated by the reaction: $\text{Prg} = 2\text{Di} + \text{En} + \text{Ne} + \text{Spl} + \text{H}_2\text{O}$. Water melting of nepheline and or plagioclase was taken into account. Calculations showed that with a pressure of up to 4.5 Kb a free liquid phase can form. The balance in the ensemble pargasite - melt - anhydrous mafic phase was calculated by the reactions: $\text{Prg} + 4\text{SiO}_2^{\text{Liquid}} = \text{Di} + 3\text{En} + 2\text{Pl}_{\text{Ab50}} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Prg} + 2,5\text{SiO}_2^{\text{Liquid}} = \text{Di} + 1,5\text{Fo} + 2\text{Pl}_{\text{Ab50}} + \text{H}_2\text{O}$. Silica activity in the andesitic melt was taken from literature data. The determined temperature of the decomposition of amphibole increases from 1050 to 1225°C with an increase in pressure $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ to 8 Kb. The equilibrium of the phases of amphibole-melt-anhydrous, calculated at the same water pressures, is achieved at lower temperatures of 1000–1100°C, therefore, under all assumptions, it apparently determines the equilibrium liquidus of pargasite. In the case of $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, the amphibole liquidus is probably determined by the decomposition reaction.

Keywords: andesite, melts, pargasite, stability, decomposition, reaction

Кальциевые амфиболы являются типичными темноцветными минералами эффузивных пород. Поле стабильности амфиболов, как известно, ограничено по давлению воды - реакцией дегидратации, переходом в гранат, по температуре – реакцией собственного разложения и термодинамическим равновесием по отношению к сосуществующим фазам, в первую очередь расплава. Соответственно поведение амфибола в расплаве можно описать тремя типами равновесий (рис.1). Первый тип реализуется в случае прямой кристаллизации из расплава, когда $dG_{\text{amf}}^{\text{Liq-Sol}} > 0$. Второй – в равновесии с расплавом и твердыми фазами, находящимися в равновесии с расплавом. Третий – при разложении амфибола на щелочной расплав и твердые фазы при опациитизации.

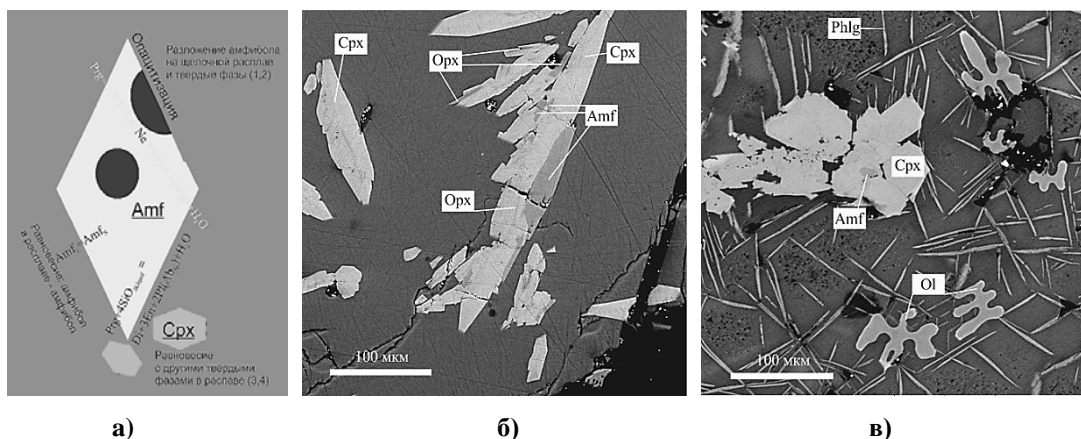


Рис. 1. Различные типы равновесия магматического амфибола.

а) схема трех типов разложения/реакций амфибола в расплаве; **б, в-** BSE –фотографии экспериментальных образцов ($P=3$ Kbar, $T=960^\circ\text{C}$).

б) магнезиогастингсит в 30-мин опыте (реализация равновесия $G_{\text{Amf}}^{\text{Liq}} > G_{\text{Amf}}^{\text{sol}}$)

в) растворение амфибола, сохранение его только во включениях в клинопироксене при выдержке 240 мин.

По границам амфибола отсутствуют реакционные каймы. Равновесие амфибол-расплав-твердые фазы.

В рамках экспериментального изучения кристаллизации амфибола (рис.1б, в) из андезитового расплава, был проведен термодинамический расчет разложения паргасита и его взаимодействия с расплавом.

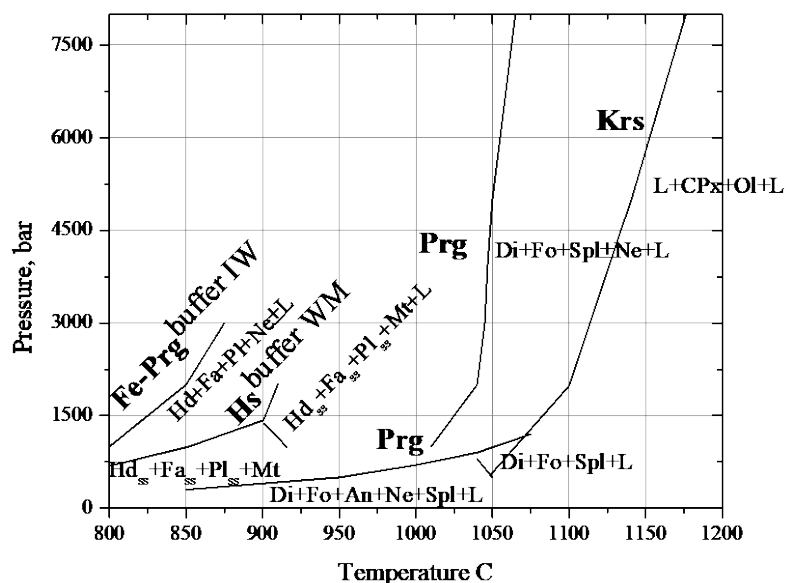


Рис. 2. Экспериментальные кривые разложение амфиболов, $x_{H_2O}=1$.

Krs - Merrill, Wyllie, 1975, Huckenholz et al. 1992, Prg – Holloway, 1973, Boyd 1959; Fe—Prg – Gilbert, 1966; Hs – Thomas, 1982; Krs – керсутит, Prg – паргасит, Fe-Prg – железистый паргасит,

Разложение рассчитывалось по реакциям:



Термодинамические данные фаз были взяты по работе Роби (Robie & Hemingway, 1995), теплоемкость паргасита по Дэчу (Dachs et al., 2010).

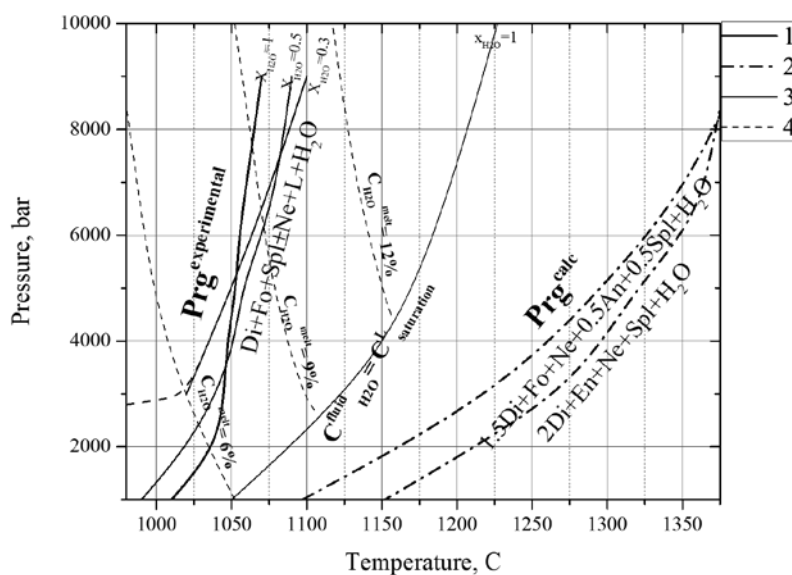


Рис. 3. Расчетная P-T-диаграмма разложения паргасита.

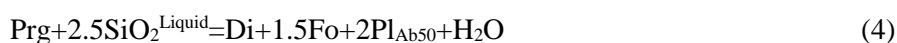
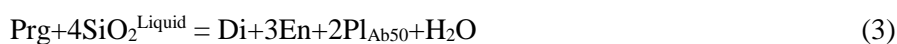
1 – экспериментальные данные Holloway, 1973; 2 – твердофазные реакции; 3 – рассчитанная линии разложения с учетом плавления анортита, нефелина соответственно в условиях насыщения по воде; 4 – изоплеты воды 6, 9, 12 вес. %.

Реакции (1,2) соответствуют продуктам разложения (1)- амфибола в апобозальтовом амфиболите (Spear,1981); (2) - паргасита или магнезиогастинсита в работах (Holloway,1973), (Eggler,1972) (Boyard, 1959). Расчет показал, что параметры протекания реакций близки и в дальнейшем мы будем опираться на реакцию 2, как наиболее близкую к экспериментальным парагенезисам. (Рис.2.)

Как известно по экспериментальным данным (Huckenholz et al. 1992, Holloway 1973 и др.) и уравнениям реакции (1,2) в продуктах разложения амфибола появляются Ne, An, которые в присутствии воды легко плавятся с образованием щелочного расплава. В расчетах по разложению паргасита рассмотрены случаи плавления нефелина в присутствии воды, выделяющейся при разложении амфибола и в условиях водонасыщения. Растворимость воды в Ne, Ne-Pl расплаве бралась по работе (Симакин и др. 2010), температура плавления по неопубликованным данным Симакина и Саловой, теплоты плавления по данным Роби (Robie&Hemingway,1995).

Было определено, что в случае содержания воды в амфиболе 2 вес.% в Ne –расплаве концентрация H₂O может достигать максимум 12 вес.%, в нефелин-анортитовом – 6 вес.%. Эти содержания могут обеспечивать, присутствие свободной флюидной фазы для нефелинового расплава до, примерно, 4.5 Кб, а для анортит-нефелинового до 1.5 Кб. Как видно на рис. 3? при внесении поправки на плавление линия реакции, по сравнению с твердофазной, смещается в более низкотемпературную область и на интервале давлений P_{H2O} = 1 – 8 Кб увеличивается с 1050 до 1225^oC. Уменьшение активности воды, приводит к сужению поля стабильности амфибола и к субвертикальному положению линий разложения. В широком диапазоне давлений разложение с учетом всех допущений, будет происходить при 6 вес.% H₂O ~ 1050-1000; 12 вес.% ~ 1150-1100^oC.

Равновесие паргасит – расплав - безводные мафические фазы рассчитывалось согласно реакциям:



Активность кремнезема в андезитовом расплаве задавалась по литературным данным (Thermodynamic Modeling., 1987).

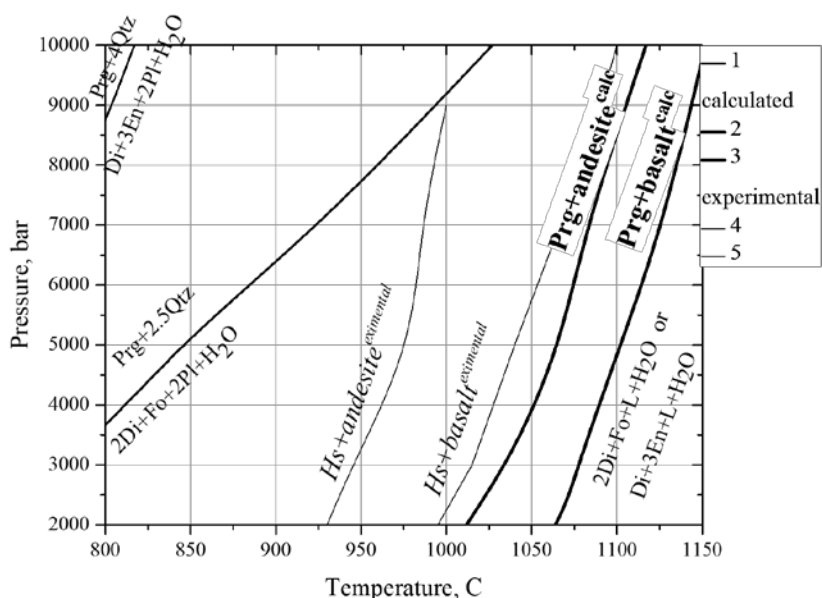


Рис. 4. Расчетная Т-Р-диаграмма реакций паргасита с учетом плавления и активности кремнезема в расплавах андезита и базальта в условиях насыщения водой.

1 – твердофазные реакции; 2, 3—рассчитанное положение линий реакции с учетом плавления плагиоклаза и активности кремнезема в расплавах;4,5 – ликвидус магнезиогастинсита в андезитовом, базальтовом расплавах по данным Кравчинского, Гроува (Krawchinskii et al, 2012; Grove et al.,2003).

Учет плавления плагиоклаза и активности кремнезема изменил положение линий реакций по сравнению с твердофазными. Реакции сдвинулись с 600-950⁰С к ~ 1000-1200⁰С. Параметры равновесий паргасита с андезитовым расплавом при взаимодействии с 2SiO₂^L и 4SiO₂^L (3,4) имеют близкие значения. Совпадение положения линий наблюдается и при взаимодействии с базальтовым расплавом, но со смещением, по отношению к линии паргасит-андезит-мафические минералы, в более высокотемпературную область на ~50⁰С. Реакция с кремнеземом андезитового расплава с учетом всех поправок при P_{H₂O} = 1 - 8 Кб составляет 1000-1100⁰С, для базальтового расплава 1050-1150⁰С. На близость к истинным расчетам косвенно указывают экспериментально полученные (Krawchinskii et al., 2012; Grove et al., 2003) линии ликвидуса магнезиогастингсита в андезитовом и базальтовом расплавах, располагающихся параллельно расчетным, со сдвигом в более низкотемпературную область.

Вывод:

Как видно на рис. 3, 4, равновесие паргасит – расплав – безводные фазы по сравнению с разложением паргасита для P_{H₂O} = 1 Кб – 8 Кб, с учетом всех допущений, достигается при меньших температурах ~1000-1100⁰С. На основании этого можно сделать вывод, что под давлением воды равновесный ликвидус паргасита, определяется реакцией взаимодействия амфибола с кремнеземом расплава. При уменьшении активности воды ликвидус амфибола может определяться реакцией разложения.

Литература

- Симакин А.Г., Салова Т.П., Завельский В.О. Вхождение воды в структуру нефелина по данным ЯМР и ИК спектроскопии // *Геохимия*, 2008, 6, 674–678.
- Boyd F.R. Hydrothermal investigations of the amphiboles. // In P. H. Abelson, Ed., *Researches in Geochemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959, 377–39.
- Dachs E., Baumgartner I. A., Bertoldi C., Benisik A., Tippelt G., Maresh W.V. Heat capacity and third-law entropy of kaersutite, pargasite, fluoropargasite, tremolite and fluorotremolite // *Eur. J. Mineral.* 2010, 22, 319–331.
- Eggler D.H. Principles of melting of hydrous phases in silicate melt // *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 1973, 12, 491–495.
- Gillbert M.C. Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite // *Am. J. Sci.*, 1966, 264, 698–742.
- Holloway J.R. The system pargasite H₂O-CO₂: a model for melting of a hydrous mineral with a mixed volatile fluid. I. Experimental results to 8 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, 651–666.
- Grove T.L., Elkins-Tanton L.T., Parman S.W., Chatterjee N., Müntener O., Gaetani G.A. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 145, 515–533.
- Huckenholz H.G., Gilbert M.C., Kunzmann T. Stability and phase relations of calcic amphiboles crystallized from magnesio-hastingsite compositions in the 1 to 45 kbar pressure range // *N. Jahr. Miner. Abh.*, 1992, 164, 229–268.
- Krawczynski M.J., Grove T.L., Behrens H. Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H₂O content, and oxygen fugacity // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 164, 317–319.
- Merrill R.B., Wyllie P.J. Kaersutite and kaersutite eclogite from Kakanui, New Zealand- water-excess and water-deficient melting to 30 kilobars // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1975, 86, 555–570.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and higher temperature. U.S. Geological Survey Bulletin 2131. Washington: United States government printing office, 1995. 461.
- Simakin A.G., Salova T.P., Eremyashev V. E. Mechanism of water solubility in silicate melts of the albite-nepheline system // *Miner. Petrol.*, 2010, 99, 279–285.
- Spear F.S. An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibolite // *American Journal of Science*, 1981, 281, 697–734
- Thermodynamic Modeling of Geologic Materials: Minerals, Fluids, and Melts // *Reviews in Mineralogy*, 1987, Editors: Carmichael I. S. E., Eugster H. P. 17, Mineralogical Society of America, 499.
- Thomas W.M. Stability relations of the amphibole hastingsite // *Am. J. Sci.*, 1982, 282, 136–164.

УДК 550.4.02

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ЗОЛОТО-СЕРЕБРО-ТЕЛЛУР ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ ФАЗ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.***Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), Черноголовка. (yakoff@iem.ac.ru, euo@iem.ac.ru)***MODELING OF A GOLD-SILVER-TELLURIUM PHASE DIAGRAM BY EXPERIMENTAL THERMODYNAMIC DATA OF PHASES AND SOLID SOLUTIONS****Korepanov Ya.I., Osadchii E.G.***Institute of Experimental Mineralogy RAS (yakoff@iem.ac.ru, euo@iem.ac.ru)*

Abstract. Based on the literature thermodynamic data for binary and ternary phases and our own data on the Ag_xAu_{1-x} solid solution, isothermal sections of the Ag-Au-Te phase diagram were calculated. The simulation was carried out using the TERNAPI program (Laboratory of Chemical Thermodynamics, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University). For the ternary associations (paragenesis) of Ag_2Te - Ag_3AuTe_2 - $AgAu$, the compositions of the equilibrium alloy at temperatures of 323 and 373 K are given (table 2.). The temperature dependence of the composition of the alloy is about 2 at% Ag per 100 degrees.

Keywords: Ag, Au, Te, alloy, thermodynamics, metals and alloys, solid solution, EMF, gold, silver

Введение

Теллуриды золота и серебра не имеют такой важности, как самородное золото. Хотя минеральные ассоциации Ag-Au-Te (рис.1.) присутствуют во многих золоторудных месторождениях и исследование их термодинамических свойств является важной задачей для понимания геохимии, процессов переноса и формирования золоторудных месторождений.

На основании опубликованных работ и данных готовящихся в печать по системе Ag-Au-Te была получена возможность теоретического изучения фазовой диаграммы с помощью TERNAPI (лаборатория химической термодинамики химического факультета МГУ им. Ломоносова)

Для моделирования фазовой диаграммы Ag-Au-Te были использованы следующие (таблица.1.) данные:

Таблица. 1. Термодинамические данные используемые для моделирования

Минерал	Состав	Уравнение	Температурный диапазон	Ссылка
Эмпрессит	$AgTe$	$-15980-14.88T$	282-465 К	Voronin et. al. 2017
Штюцит	Ag_5Te_3	$-110900+523.9T-86.55T \ln(T)$	298-672 К	
Нет минерала	$Ag_{1.9}Te_3$	$-34990+112.9*T-21.21T \ln(T)$	386-667 К	
Гессит	α - Ag_2Te	$-43620+175.9T-28.85T \ln(T)$	298-424 К	
	β - Ag_2Te	$-37330+146.1T-26.37T \ln(T)$	424-667 К	
Калаверит	$AuTe_2$	$-48094+439.5T-57.7T \ln(T)$	298-424 К	Echmaeva 2009
Петцит	Ag_3AuTe_2	$-56080 - 49.84*T$	298-400 К	Echmaeva 2009
Сильванит	$AuAgTe_4$	$-98596+847.4T-115.4T \ln(T)$	298-424 К	Echmaeva 2009
Самородное золото	Ag_xAu_{1-x}	$-10^{-3} \cdot 96484.56 \cdot (590 \cdot x^2/3 + 350 \cdot x + 200 + 0.1806 \cdot T) \cdot x(1-x)$ (J/mol)	273-723 К	Готовятся к публикации

Было установлено, что соотношение серебра и золота в сплаве находящегося в тройной фазовой ассоциации $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_3\text{AuTe}_2-\text{AgAu}$ зависит от температуры формирования парагенезисов. Этот факт при детальном изучении и сопоставлении с данными для природных образцов может быть использован в качестве геотермометра.

Таблица 2. Состав сплава, находящийся в поле 2(петцит)+3(гессит)+ $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ (самородное золото)

Температура		$\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_3\text{AuTe}_2-\text{AgAu}$
323.15 К		$\text{Ag}_{0.329}\text{Au}_{0.671}$
373.15 К	$\text{Ag}_{0.343}\text{Au}_{0.657}$	

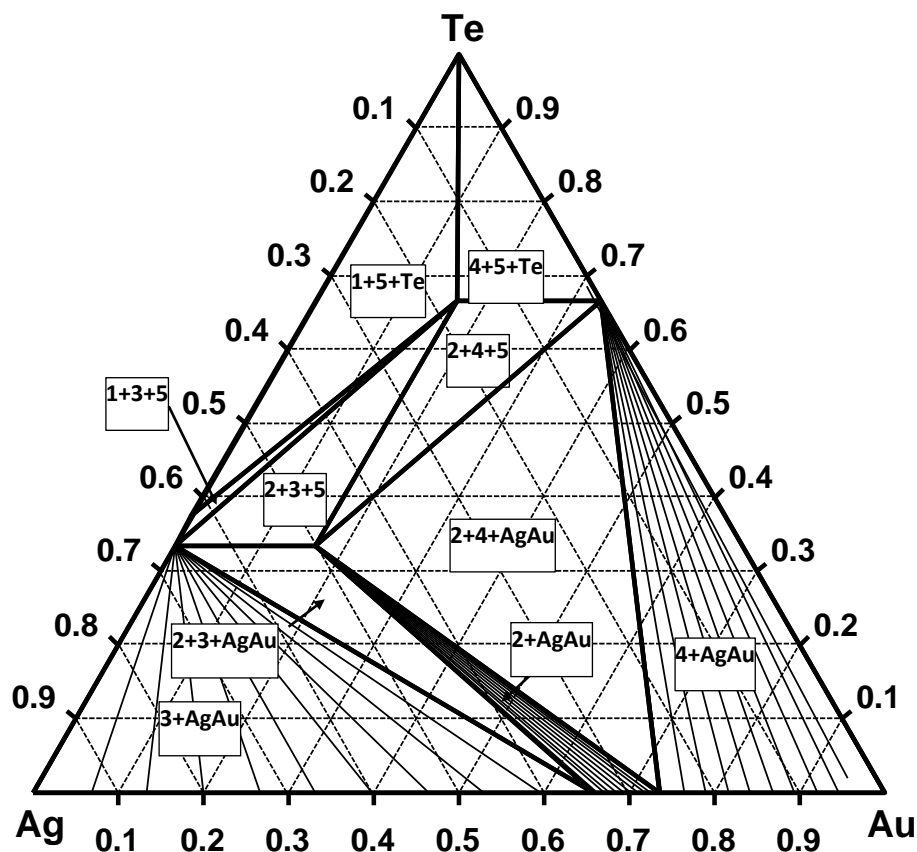


Рис. 1. Тройная фазовая диаграмма Ag-Au-Te, при температуре 373 К, где 1 – Ag_5Te_3 , 2 – Ag_3AuTe_2 , 3 – Ag_2Te , 4- AuTe_2 , 5 – AgAuTe_4 , 6 - $(\text{Ag},\text{Au})\text{Te}_2$, AgAu – твердый раствор $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$

Работа выполнена благодаря Программе ОНЗ РАН «Экспериментальное изучение минеральных равновесий и изотопных соотношений».

Литература

- Echmaeva E.A., Osadchii E.G. Determination of the thermodynamic properties of compounds in the Ag-Au-Se and Ag-Au-Te systems by the EMF method.// *Geology of Ore Deposits*. 2009. Т. 51. № 3. С. 247-258.
- Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A. Thermochemical properties of silver tellurides including empressite (AgTe) and phase diagrams for Ag-Te and Ag-Te-O.//*Phys Chem Minerals* (2017) 44:639–653 DOI 10.1007/s00269-017-0889-y

УДК 550.8.014:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Лебедев Е.Б.

(ГЕОХИ РАН). (leb@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF WATER ON PHYSICAL PROPERTIES OF MAGMATIC MELTS

Lebedev E.B.

GEOKHI RAS (leb@geokhi.ru)

Abstract. Experimental study of the effect of water on physical properties of magmatic melts. One of the geochemical approaches to the study of the nature of seismic heterogeneity of the lithosphere is associated with the identification of the role of volatile components in the change of its material composition, phase and physical state of rocks.

Keyword: Experiment, pressure, temperatures, magmatism, phase equilibria, seismicity, electrical conductivity, porosity, permeability

Один из геохимических подходов к изучению природы сейсмической неоднородности литосферы связан с выявлением роли летучих компонентов в изменении ее вещественного состава, фазового и физического состояния пород. Как показали экспериментальные исследования, структурные изменения пород должны оказывать существенное влияние на их геофизические свойства (Воларович, 1962; Кадик и др., 1971; Burkhardt, 1982; Kern, 1982; Хитаров и др., 1983; Павленкова, 1987; 2006).

В настоящей работе (под давлением воды до 5 кбар и температурах до 1000°C) исследованы растворимость, электропроводность, вязкость, поверхностное натяжение, скорости упругих волн в следующих образцах пород: амфиболит, обсидиан, гранит, базальт, пироксенит, дунит, серпентинит.

Опыты проводили в газовом аппарате с внутренним нагревом (Кадик и др., 1971).

В результате экспериментальных и теоретических исследований показано, что водные флюиды могут существенно влиять на физическое состояние глубинных пород и проявляться в их структурном изменении.

Геофизические исследования последних лет обнаружили в средней части земной коры существование зон с аномально низкими сейсмическими скоростями и повышенной электропроводностью. Природа этих зон окончательно не установлена. Имеются предположения, что они могут быть связаны с изменениями пористости и проницаемости пород, а также с присутствием флюидов. Глубинные флюиды как наиболее подвижная часть геологической среды играют важную роль в развитии геодинамических процессов. Результаты исследований геофизических неоднородностей коры дают основу для суждения о глубинных флюидах

Несмотря на значительный объем экспериментальных данных по физическим свойствам земного вещества при высоких термодинамических параметрах остается окончательно нерешенным вопрос о природе, строении и физических свойствах вещества в зонах низких скоростей (Kern, 1982).

Объяснением появления геофизических аномалий в значительной мере считается влияние летучих компонентов (Павленкова, 2006).

Одним из важных факторов влияния флюидов на физические свойства магматических пород и расплавов является существенное изменение их микроструктуры и как следствие изменение их упругих свойств под высоким давлением флюидов при высоких температурах.

Флюиды в глубоких зонах земной коры

В земной коре количество воды до глубины 20 км определяется не ниже 8%, и не уменьшения количества воды до 60 км.

В более поздних исследованиях количество воды оценивается: в "гранитном" слое 0,5-1,5%, в "базальтовом" - 0,1-0,7%; средние содержания воды в породах подкорового слоя верхней мантии и нижней части земной коры считается 0,3-0,5%;

Подобный подход позволяет судить только о наличии связанной воды в породах и не указывает на содержание свободной воды (Киссин, 2009)

Для сравнения экспериментальных данных два различных прибора высокого давления были использованы: шестипуансонный пресс (Kern, 1982) и газовый аппарат с внутренним нагревом (Хитаров и др., 1983; Кадик и др., 1971).

Шестипуансонный пресс обеспечивает близкое к гидростатическому давление благодаря

использованию шести пирамидальных поршней в трех ортогональных направлениях, образующих куб с размерами ребер равным 43 мм. Температура измеряется при помощи термопар, расположенных в полости конца каждого поршня, близко (около 1 мм) к образцу. Пьезоэлектрик был расположен в холодной части поршня. Точность измерения скорости оценивалась лучше, чем 1% (Керн, 1982).

В газовом аппарате с внутренним нагревом (Лебедев, Хитаров, 1979) достигалось истинное гидростатическое давление. Цилиндрический образец примерно 0,5 см высоты и диаметра 0,8 см присоединялся к стальному цилиндрическому звукопроводу и помещался в платиновую реакционную камеру, которая заполнялась водой. Реакционная камера уплотнялась ртутным затвором. Точность измерения в экспериментах составляла $\pm 5^\circ\text{C}$ для температуры, 1% для давления и 5% для измерения скорости

Таблица 1. Составы образцов, использованных для ультразвуковых исследований.

Объекты исследования	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
Песчаник Оберкирхен	94,87	0,04	0,14	2,99	0,02	0,57			0,06	0,21	99,79
Эльджуртинский гранит	72,40	0,45	2,59	14,42	1,50	0,296	0,053	0,048	2,58	5,07	
Амфиболит 470	51,26	7,25	12,37	13,28	10,84	1,62	0,23	0,242	0,59	0,26	97,943
Базальт Киргурич	54,20	8,49	8,98	15,11	9,44	0,892	0,164	0,150	1,60	0,55	99,576

Скорость продольных волн в породах под давлением флюидов показана на рисунке 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования проводились под давлением флюидов 300 МПа и температурах до 1200°C. Они показали, что наблюдается существенная зависимость упругих свойств и других свойств магматических расплавов в результате преобразования микроструктуры.

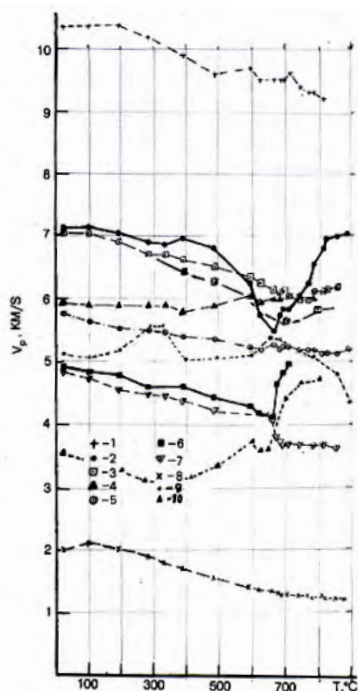


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольных волн в породах под давлением воды и флюидов (амфиболит, пироксенит, серпентинит, базальт, гранит, обсидиан, песчаник и др.) при 300 МПа. V_p – скорость упругих волн под давлением воды при высоких температурах для различных материалов при давлении 3 кбар;

1-алунд, 2- амфиболит 470 (Сев. Байкал), пироксенит КВ-430 (Карелия), обсидиан (Сев. Кавказ), 5-нержавеющая сталь, 6- гранит (Эльджуртинский, Сев. Кавказ), 7 –серпентинит (Сев. Кавказ), 8-вода, 9-базальт (Киргурич), 10-песчаник (Оберкирхен. Германия).

Литература

- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука. 1971.
 Киссин И.Г. Флюиды в земной коре, геофизические и тектонические аспекты. М., «Наука». 2009. 328 с.
 Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М.: Наука. 1971.
 Воларович М.М. Тр. Ин-та физ. Земли АН СССР. М., 1962, № 23 (190), с. 7.
 Павленкова Н.И. Строение и эволюция тектоносферы. М.: Наука, 1987.

Павленкова Н.И. Флюиды и геодинамика, М., «Наука». 2006, С. 201-218

Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М., Багдасаров Н.Ш. - Исследование процесса плавления базальта Киргурич волновым методом. //Геохимия, 1983, № 9, с. 1239.

Burkhardt H., Keller F., Sommer J. -Compressional and shear velocities in metamorphic rocks under high pressures and temperatures, in: High-Pressure Researches in Geoscience. Stuttgart, 47-65, 1982.

Kern H. P-and S-Wave Velocities in Crustal and Mantle Rocks. High-pressure researches in geoscience. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1982.

УДК 550.42:550.93

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ АРГОНА

Макаров В.П.

Российский государственный геологоразведочный университет, г. Москва. (litology-kaf@mgri-rggru.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF NATURAL FRACTIONATION OF ARGON ISOTOPES

Makarov V.P.

Russian State Geological Prospecting University, Moscow. (litology-kaf@mgri-rggru.ru)

Annotation. The field and experimental features of the isotope distributions in the triad (^{36}Ar , ^{39}Ar , ^{40}Ar), mainly in biotite, at high T were analyzed. It was established that in pairs ($^{40}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}$) and ($^{39}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}$) a linear relationship is observed with and not related to the isochron. The $^{40(39)}\text{Ar}$ - T distribution is described by a parabolic equation, the total square of which has the form $\ln (^{40}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}) \approx -A (1 / T - 1 / T_0)^2 + B$. Here $RTA = \Delta H_0$ is the enthalpy of sublimation (dissolution) Ar isotopes, i.e. the heat of dissolution of the impurity (Ar) in the mineral at the temperature T_0 (in Kelvin) of the mineral crystallization under natural conditions. They are related by the equation $\Delta H_0 = 22.51T_0 - 10545$.

Keywords: sublimates, argon, temperature effects, parabolic equations, pressure of argon

Весь комплекс геологических наблюдений о поведении РГИИ (Радиогенные Изотопы и Изобары) в термоградиентных полях свидетельствует о возможности фракционирования их в природных условиях. Редкие, имеющиеся у нас результаты теоретических расчётов, также говорят об этой возможности при высоких T . Цель ранее проводимых экспериментов - установление степени сохранности изотопных отношений при различных термодинамических условиях. Вместе с этим они имеют и ряд общих недостатков: 1). Они рассматриваются не с позиции фракционирования изотопов, а с позиций сохранности изотопных отношений, что ведёт к игнорированию явления равновесного распределения изотопов. 2). По теории фракционирования (ТФ) необходим анализ изотопного состава двух соединений, но в экспериментах, как правило, изучается только одно. 3). Все экспериментальные исследования заканчивались качественной констатацией результатов изменения изотопных отношений без расчёта соответствующих параметров: показателя фракционирования, кинетических коэффициентов и пр.

Таким образом, если опираться на теоретический и экспериментальный материалы по фракционированию СИЛЭ (Стабильные Изотопы Лёгких Элементов), то все эксперименты по разделению РГИИ выполнены методически на низком уровне. Ниже приведены материалы анализа уже проведённых экспериментов по опубликованным данным.

Аргон в природных образованиях

Эти эксперименты направлены на изучение особенностей миграции и выделения из кристаллической решётки ^{40}Ar под влиянием высоких T с целью выявления влияния метаморфизма пород на результаты определения возраста этих пород K - Ar -методом. В нашей стране в широком масштабе эти исследования проводили прежде всего Э.К. Герлинг и Х.И. Амирханов. Однако с точки зрения анализа влияния T эти исследования обладают существенными недостатками, основные из которых состоят в следующем:

1) согласно ТФ СИЛЭ влияние T на фракционирование отражается не изменением абсолютных содержаний изотопов, а изменением отношений этих содержаний. Это означает, что для температурного анализа необходимо отношение двух изотопов, по крайней мере, одного элемента. Однако в упомянутых выше работах этому анализу подвергался только изотоп ^{40}Ar . Правда, в последнее время, в связи с появлением метода определения возраста по соотношению изотопов ^{40}Ar - ^{39}Ar (Далмейр, 1984), стали анализировать отношение $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

2) по теории определения возраста K - Ar -методом исходным для определения возраста является отношение $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$. Однако при наличии детальных исследований по диффузии и потерям аргона практически нет таких же исследований для ^{40}K . Имеющиеся данные позволяют говорить о возможности миграции ^{40}K при высоких T .

3) несоответствие условий экспериментов с Ar реальным природным условиям и в связи с этим не совсем корректная интерпретации явления "потери аргона" при нагревании. Дело в том, что

при анализе температурной зависимости количества ^{40}Ar все эксперименты ведутся в вакууме или другой газовой (воздух и др.) среде. Но это- среды, в которых газообразный Ar свободно выделяется и именно они и были учтены при формировании гипотезы о "потерях" Ar при нагревании (Амирханов Х.И., 1960). С другой стороны, имеются экспериментальные данные по искусственному внедрению Ar в минералы (Герлинг Э.К. др., 1965; и др.) в условиях повышенного Ar давления. Эти эксперименты обычно друг с другом никоим образом не связываются. В тоже время в природных условиях минералы находятся, как правило, в тесных срастаниях друг с другом, имея многочисленные границы соприкосновения, поэтому при нагревании Ar должен преодолевать именно эти границы и выделяться прежде всего не в вакуум, а в окружающие минералы. Таким образом, объединение обоих экспериментов приводит к выводу об обычном изотопном обмене между двумя минералами, который наблюдался ранее в других изотопных системах. Другими словами, при высоких T прогрева образцов пород или минералов мы должны, в основной, наблюдать не потери Ar и K (через межзерновые промежутки), а явление обычного изотопного (изобарного) обмена, или фракционирования Ar и K .

О возможности фракционирования изотопов этих элементов говорят и анализы их распределений в природных минералах.

В последнее время в связи с появлением нового $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ метода определения возраста появились материалы по влиянию T на отношения изотопов $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Используется (Далмейр, 1984, стр. 100) и изохронный метод. В этом случае вычисляется отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для каждой газовой фракции при ступенчатом нагреве, которые наносятся на изохронную диаграмму в аналогичных координатах.

Таким образом, мы видим здесь полную аналогию с пирохимическим методом выделения Pb . Поскольку ^{39}Ar отражает распределение ^{39}K , то можно говорить о разных формах нахождения ^{40}K в минерале. Эта аналогия со свинцовыми системами позволяет принимать один и тот же механизм в объяснении закономерностей в поведении изотопов Ar .

Зависимость отношений изотопов Ar от T

Построена диаграмма распределения изотопных отношений от T по материалам (Далмейр, 1984), которая была названа изохронной. Как видим, динамика изменения соответствующих изотопных отношений показывает их чёткую зависимость от T . Это однозначно свидетельствует, что полученная диаграмма к изохроне отношения не имеет, а представляет собой температурную прямую, показывающую зависимость величины изотопных отношений от T . Угловым коэффициентом наклона этой прямой согласно ТФ СИЛЭ отражает физико-химические условия фракционирования изотопов Ar в системе $\text{Ar}_{\text{порода}} \rightarrow \text{Ar}_{\text{пар(газ)}}$.

Поскольку при нагревании Ar выделяется вплоть до расплавления минерала, то общее количество выделенного аргона в первом приближении характеризует весь Ar , присутствующий в минерале. Сопоставление выделенного Ar с оставшимся аргоном позволяет рассчитать показатель фракционирования при температурном воздействии на минерал согласно формуле $\alpha = ({}^i\text{Ar}/{}^j\text{Ar})_{\text{газ}} / ({}^i\text{Ar}/{}^j\text{Ar})_{\text{пор}}$, который приведены в табл. 1. В табл.2 показан расчёт углового коэффициента изотермы для системы $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

При фракционировании изотопов ^{40}Ar и ^{39}Ar наблюдается обеднение газовой фазы изотопами ^{40}Ar и ^{39}Ar относительно изотопа ^{36}Ar , соответствующие показатели фракционирования значительно меньше 1.

Таблица 1. Расчёт показателей фракционирования при выделении аргона

Изотопное отношение	Температура, °C				
	600	750	950	1025	1075
$\alpha(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$	0,2897	0,4026	0,3460	0,3265	0,3551
$\ln \alpha$	-1,2389	-0,9098	-1,0613	-1,1193	-1,0354
$\alpha(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$	0,2703	0,3884	0,3330	0,3128	0,3395
$\ln \alpha$	-1,3082	-0,9457	-1,0996	-1,1622	-1,0803
$\alpha(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})$	1,0708	1,0365	1,0385	1,0438	1,0460
$\ln \alpha$	0,0684	0,0359	0,0378	0,0429	0,0450

В работе (Ашкинадзе, 1980) описаны данные по ступенчатому отжигу *Vi* из фенитизированных гнейсов на контакте с интрузией Озёрная Варака. Кажущиеся возраста - 1296-2027 млн.лет. Для отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ она колоколообразная, для $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -приблизительно монотонно изменяющаяся с чётко выраженной субгоризонтальной частью, известной как «плато» (Далмейр, 1984).

Таблица 2. Расчёт углового коэффициента изотермы в системе

Параметр	Температура прогрева °С				
	600	750	950	1025	1075
$S = tg\gamma$	0,9470	0,9620	0,9652	0,9631	0,9584
γ°	43,44	43,89	43,99	43,92	43,78

Таблица 3. Зависимость изотопных отношений Ar от T

Отношение	Температура отжига, °С									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	
$\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$	8,35	9,19	10,69	10,99	10,30	10,02	9,57	7,07	8,392	
$\ln(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$	0,51	0,98	2,433	1,893	1,884	1,716	1,263	-1,594	-2,753	
$\ln(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})$	7,85	8,21	8,257	8,353	8,305	8,303	8,309	8,660	6,392	

На общем интервале 600-1200°С выявлены два типа кривых, на которых поведение одних и тех же отношений противоположны друг другу.

Выявлены особенности в характере поведения изотопов с изменением *T*. Если в одном случае можно говорить о прямой зависимости величины отношений от *T*, то во втором- обратная зависимость для тех же отношений, а в третьем- нечто промежуточное. Согласно, ТФ СИЛЭ подобное различие обусловлено составом равновесного с ним соединения. Например, в случае пирита, равновесного с окисными соединениями *S*, например, с SO_4^{2-} , изотопный состав *S* пирита сера облегчается с падением *T*. В случае равновесия с восстановленными формами *S*, например, H_2S , происходит обратное изменение, т.е. с падением *T* сера пирита утяжеляется. Возможно, что в случаях с изотопами *Ar* это также имеет место.

Изотопы $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$. В современной геохронологии большое внимание уделяется изучению так называемого «плато», т.е. той части диаграммы, на которой отражена независимость этого отношения от *T*. Однако детально это свойство не изучено. Анализ материалов выявляет несколько типов «плато». В ряде случаев оно вообще не выявляется. Таких проб ~25%. Выявлено и разное качество этих «плато»: в одних случаях максимальные значения величин отношений ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) приходится на низкие значения *T* возгона; в других - при высоких значениях *T*.

Изотопы $^{40}\text{Ar} - ^{36}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$. График изменений этих отношений аппроксимируется параболической кривой с общим уравнением $Y = Ax^2 + Bx + C$, описывающим параболу, ветви которой могут идти либо вверх, либо вниз. Наличие двух форм парабол говорит о наличии двух механизмов формирования соотношений изотопов.

Из этого квадратного трёхчлена выделен полный квадрат в форме $y = A(x - x_0)^2 + C$, где $x = 1000/T^\circ\text{K}$, допускающий уже его генетическую интерпретацию.

Тогда общее уравнение распределения для обоих изотопных отношений имеет вид:

$$\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) \approx -A(1/T - 1/T_0)^2 + B. \quad (1)$$

Интерпретация этого уравнения возможна в двух направлениях.

- Физический подход. По существующим взглядам «уравнения параболического типа описывают процессы ... диффузии (движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций) ...» (Чупров и др.,1980). Этот подход мало информативен, поэтому он не рассматривается.

- Термодинамический подход. Наиболее близки этой ситуации уравнения фракционирования изотопов лёгких элементов (*O*, *C* и пр.). Например, для распределения изотопов кислорода между SiO_2 и водой это уравнение имеет вид (*J.Kawabe*, 1978)

$$\ln\alpha(\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}^*) = 1,92 \cdot 10^6/T^2 + 8,58 \cdot 10^3/T - 18,98 \quad (2)$$

и представляет собой типичное полиномиальное (параболическое) уравнение второго порядка. В петрологии известен вид распределения примеси между расплавом и кристаллической фазой. Один из них представлен уравнением $\ln(N_i/N_c) = (-\Delta H_{пл}/R)(1/T - 1/T_{пл})$, где N_i и N_c – мольные доли примеси в расплавленной и кристаллической фазах, $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ – теплота и температура плавления растворителя, T – текущая температура, R – универсальная газовая постоянная. Это уравнение не совсем соответствует уравнению (2): отличие заключается в наличии T^2 в (2). С учётом этих данных, а также соблюдения принципов размерности, выражение (1) переписывается в виде

$$\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) - \ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0 \approx -[(\Delta H_i/R)^2 (1/T - 1/T_0)^2], \quad (3)$$

где ΔH_i – энтальпия возгона (растворения) изотопов аргона, т.е. теплота растворения примеси при температуре T_0 (в кельвинах), выделяемой в виде возгона и определяемая через [кал/моль]. То же самое можно сказать и о паре $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. В этом уравнении параметры $(1/T_0)$ и $\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0$ – координаты «макушки» параболы. По аналогии в уравнении (3) параметры $(1/T_{пл})$ и $\ln N_0$ также являются координатами макушки параболы. Поэтому для одной ветви параболы уравнение (4) записывается в виде (5)

$$\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) - \ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0 \approx -(\Delta H_i/R) (1/T - 1/T_0). \quad (4)$$

Это преобразование облегчает интерпретацию температурных исследований аргона в Bi . Величина T_0 изменяется в пределах 571 - 977°C, соответствуя T кристаллизации (ТК) Bi в природных условиях (Макаров, 2005). Величина ΔH изменяется в пределах 3809 – 16160 кал/моль.

Проведено сопоставление T образования Bi с использованных отношений изотопов: ТК(^{40}Ar) для отношения ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) и ТК(^{39}Ar) - ($^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$). Эти температуры чётко связаны уравнением $\text{TK}(^{39}\text{Ar}) = 1,137\text{TK}(^{40}\text{Ar}) - 127,7$. Угловые коэффициенты (A) связаны уравнением $A(^{39}\text{Ar}) = 0,991A(^{40}\text{Ar}) - 43800$ ($R^2 = 0,995$). Для системы $^{40}\text{Ar}-^{36}\text{Ar}$ выявляется линейная связь между T и ΔH : $\Delta H_0 = 22,51T - 10545$ ($R^2 = 0,927$). Для $C(^{40}\text{Ar})$ и $C(^{39}\text{Ar})$ - $C(^{39}\text{Ar}) = 0,761C(^{40}\text{Ar}) - 3,531$ ($R^2 = 0,924$).

Изотопы ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) - ($^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$). Распределение имеет линейную форму, которую мы назвали «температурной прямой». Её обобщённый вид $\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) = A\ln(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) + B$. Подобная зависимость известна давно; в работе (Далмейр, 1984 (она названа изохроной, угловой коэффициент отражает возраст Bi . В подавляющем большинстве случаев – это прямая линия. По этим данным угловой коэффициент A близок единице.

Кроме того, это уравнение является комбинацией двух уравнений- $\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) \approx -A(1/T - 1/T_{o1})^2 + B$ и $\ln(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) \approx -C(1/T - 1/T_{o2})^2 + D$. В последних уравнениях принято, что $(1/T - 1/T_{o1}) \approx (1/T - 1/T_{o2})$. Запишем эти уравнения в более удобной форме: $Y = aX^2 + A$; $Z = bX^2 + B$. Комбинация этих уравнений при данных условиях даёт окончательное выражение $Y \approx (a/b)Z + [A - (a/b)B]$. Далее проведён расчёт теоретической формы температурной прямой, показывающий, что эта прямая является комбинацией двух параболических уравнений и **к геохронологии отношения не имеет**. С этим ассоциирует и другое свойство температурной прямой. Так в паре $\ln(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$ и $\ln(^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$ в знаменателе этих дробей фигурирует один компонент ^{36}Ar . В связи с этим возникает предположение о линейной связи между компонентами ^{40}Ar и ^{39}Ar , отражаемой уравнением $^{39}\text{Ar} = 0,039^{40}\text{Ar} + 0,021$ ($R^2 = 0,992$) и подтверждаемой расчётами. Физический смысл коэффициентов уравнения не ясен.

Литература

- Амирханов Х.И. и др. О механизме потерь радиогенного аргона в слюдах. //Труды VII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М.: АН СССР, 1960, С.350-356.
- Ашкинадзе Г.Ш. Миграция радиогенных изотопов в минералах. Л.: Наука, 1980. 144с.
- Герлинг Э.К. др. Поведение некоторых минералов при нагревании в условиях повышенного давления аргона. // Изв. АН СССР, сер. Геология, 1965, 11, 3 – 13.
- Далмейр Р. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ метод определения возраста: принципы, методика и применение в орогенных областях. В кн. Изотопная геология. М.: Недра, 1984, 90 – 117.
- Макаров В.П. Изотопные геотермометры.//Материалы XIII научного семинара «Система планета Земля». М.: РОО «Гармония строения Земли и планет». 2005, С.93-115.
- Чупров И. Ф., Канева Е. А. Уравнения параболического типа и некоторые методы их решения. Ухта: УГТУ, 2012. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01005508530>

УДК 553.98

НЕФТЬ. НОВЫЕ СВОЙСТВА: ВОЗГОНЫ И ПОЛИНОМИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ.**Макаров В.П.**

(МГРИ-ПИГПУ), (litology-kaf@mgri-rggru.ru)

OIL. NEW PROPERTIES: SUBLIMATES AND POLYNOMIAL EQUATIONS.**Makarov V.P.**

(MGPI-RSGPU) (litology-kaf@mgri-rggru.ru)

Abstract. The behavior of oil when exposed to high temperatures in her experimental conditions (oil sublimates), and found that its distribution is described by a polynomial of the second degree, identifying a parabolic equation of the form $y = Ax^2 + Bx + C$. In the family of parabolic equations of the parameters described by equations of the straight line $B = mA + M$ and $C = kA + K$. For oil, these equations take the form $B = -4,089A - 0,489$ and $C = 3,996A - 1,629$. Interpretation of polynomials based on the idea of the distribution of admixture between the two substances, with sublimate parallelized with an admixture of some substance. Then sublimates distribution is described by the equation $\ln(Fr/100) - \ln(Fr_0/100) \approx -[(\Delta H)_i / R^2 (1/T - 1/T_0)^2]$. Distribution parameters fluctuate within: $T_0 = 100 - 550^\circ\text{C}$, $\Delta H_i = 1,764 - 2,237$ kcal/mol, $Fr_0 = 5 - 24\%$. A statistically positive relationship T_0 and ΔH , and with age the value pairs are reduced.

Keywords: oil, fumes, parabola, polynomial of the second degree, impurities, compensation equations

Введение

Проведённые ранее исследования (Макаров, 2013; 2016) с применением корреляционного анализа показали широкое развитие в нефтях линейной зависимости (до 99% объектов) между компонентами состава нефти, в частности, $d - n$ – физические свойства нефти, $C-H$ (химический состав нефти), $C_m - H_n$ (молекулярные содержания элементов), параметры группового состава - Нф (нафтены), Мн (метановые компоненты), Ар (ароматические компоненты). В редких случаях найдена зависимость, которая отражает связь между Нф и Ар и, описываясь уравнением $Ar = -1,4812(Нф)^2 + 4,1584(Нф) - 1,0284$, имеет вид полиномиального, или параболического уравнения $y = Ax^2 + Bx + C$. Этот результат говорит о возможном распространении в природе полиномиальных распределений геологических компонентов. Видимо, впервые этот факт был установлен при изучении распределений изотопов в минералах. Наиболее близки к этой ситуации уравнения фракционирования изотопов лёгких элементов (O , C и пр.). Например, для распределения изотопов кислорода между кварцем и водой это уравнение имеет вид $\ln\alpha(SiO_2-H_2O^*) = 1,92 \cdot 10^6/T^2 + 8,58 \cdot 10^3/T - 18,98$ (J.Kawabe, 1978), представляющее типичное полиномиальное (параболическое) уравнение второго порядка. Этим же путём пошёл и В.Б.Поляков (Поляков, 2007). На рис. 1А1 и 1А2 представлены также материалы и по другим объектам. Были и более редкие случаи: в одной выборке дегазированной нефти (Брусиловский, 2002, табл. 12.2) фиксировались по два полинома (рис. 1Б). В связи с этим, были изучены зависимости от T количеств возгонов по опубликованным данным. Результаты этих исследований вынесены в табл.1 ($X=1000/T^\circ\text{K}$, $Y = \ln(Фр/100)$; Фр – количество нефти в возгоне (во фракции) в %). В табл.1 отмечены анализы проб до отделения ароматики – индекс «*да*», и после отделения ароматики – индекс «*на*».

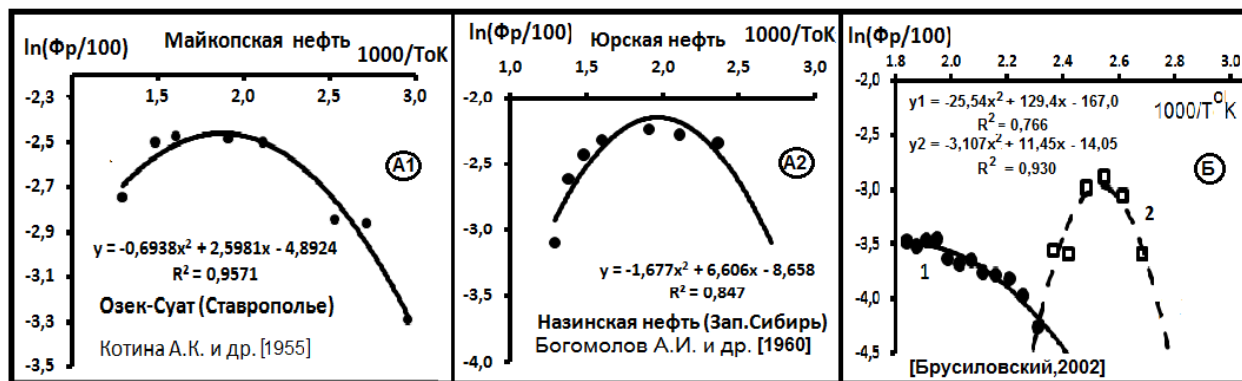


Рис. 1. Динамика получения возгонов на месторождениях А1 и А2 нефти.
Б.- Динамика получения возгонов из дегазированной нефти.

Свойства полиномиальных (параболических) уравнений

Полученные данные свидетельствуют о широком распространении в геологической среде полиномиальных уравнений вида

$$y = Ax^2 + Bx + C. \quad (1)$$

Свойства же их изучены недостаточно. В реальной ситуации множество параметров линейных уравнений обобщаются с помощью компенсационных уравнений. Поэтому параметры полиномиальных уравнений также были подвергнуты компенсационному анализу (Макаров, 2006¹). Результаты отражены на рис.2, который показывает, что эти условия выполняются, соответствующие уравнения имеют вид (2) и (3) и представлены на рис. 2.

$$B = mA + M, \quad (2)$$

$$C = kA + K. \quad (3)$$

Эти данные говорят о том, что какой бы ни была нефть, между параметрами параболического уравнения существует устойчивая линейная связь. На диаграмму рис.3. вынесены также точки *da* и *na* для двух проб. Для удобства анализа они обозначены цифрами 1 и 2 (*da*-1, *da*-2 и *na*-1, *na*-2), а точки выделены цветом. Как показывает сопоставление, эти точки, перемещаясь вдоль компенсации, нигде не выходят за её пределы. В особых точках, которыми мы называем точки пересечения кривых, параболические уравнения можно преобразовать в квадратичные уравнения. Действительно, в этих точках $y_1 = y_2$; тогда две параболы объединяются в параболу

$$(A_2 - A_1)x^2 + (B_2 - B_1)x + (C_2 - C_1) = 0$$

$$\text{или} \quad x^2 + \frac{B_2 - B_1}{A_2 - A_1}x + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} = x^2 + \frac{\Delta B}{\Delta A}x + \frac{\Delta C}{\Delta A} = 0$$

Сравнение коэффициентов в этом уравнении с параметрами компенсаций на рис.2. показывает, что статистически первые - это угловые коэффициенты соответствующих компенсаций (рис.2), поэтому можно записать: $x^2 + mx + k = 0$.

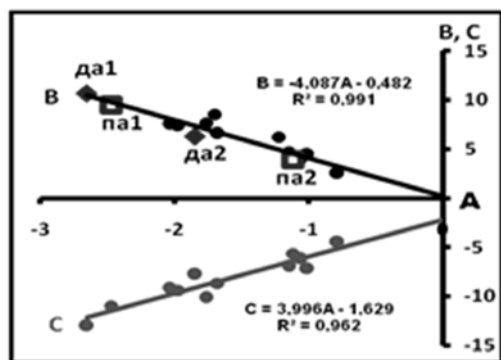


Рис. 2. Компенсационные уравнения по параметрам полиномиальных (параболических) уравнений второго порядка.

(4)

Таблица 1. Параметры полиномиальных уравнений, описывающих возгоны из нефтей

№ п.п.	Месторождение	Возраст	Параметры уравнения $y = Ax^2 + Bx + C$				Регион
			A	B	C	A'	
1	Супса.	N	-1,767	7,667	-10,13	-1,232	Грузия
2	Чаладиди	K	-0,788	2,517	-4,469	-0,976	Грузия
3	Озек-Суат, скв.69, <i>da</i>	K	-2,655	10,65	-12,98	-1,165	Ставрополье
4	Озек-Суэт, скв.69, <i>na</i>	K	-2,476	9,501	-10,97	-0,735	Ставрополье
5	Озек-Суэт, скв.42, <i>da</i>	J	-1,12	3,946	-5,644	-0,849	Ставрополье
6	Озек-Суэт, скв.42, <i>na</i>	J	-1,846	6,282	-7,748	-0,733	Ставрополье
7	Назинская нефть	J	-1,677	6,606	-8,658	-1,026	Зап. Сибирь
8	Назинская нефть	J	-2,041	7,551	-9,19	-0,820	Зап. Сибирь
9	Красноярка, скв.42	C	-1,974	7,389	-9,373	-0,992	Волго-Урал
10	Красноярка, скв. 41.	C	-1,061	3,964	-6,137	-1,087	Волго-Урал
11	Краснокамское	C	-1,704	8,556	-13,78	-2,612	Волго-Урал
12	Зольный Овраг, скв. 69.	C	-1,148	4,6	-6,951	-1,176	Волго-Урал
13	Зольный Овраг, скв.87.	D	-1,012	4,451	-7,191	-1,37	Волго-Урал
14	Сепарированная нефть		-1,226	6,251	-9,856	-1,803	

Наконец, табл.1 показывает, что параметры A , B и C связаны ещё соотношением $2A \approx B + C$ (см.столбец A'). Для раскрытия смысла компенсаций найдём первую производную по x уравнения $y = Ax^2 + Bx + C$, имеющая вид $1/(\Phi p/100) = 100/\Phi p = 2Ax + B$. На рис. 3 приведена компенсационная диаграмма по параметрам производных. Сопоставление показывает аналогию между ними.

Производные описываются уравнениями прямых линий, и эти прямые пересекаются в точке с параметрами $D_0 = (2A_0) = 1,928$ и $B_0 = 0,227$. Согласно (Брусиловский, 2002) с ростом T возгона происходит рост молекулярного веса и стандартной плотности возгона нефти (см. табл.2) (там же, табл.6). Таким образом, сопоставление всех этих данных показывает наличие у них такого свойства как компенсация. Более-менее чёткий смысл имеет компенсация $(A - B)$, и он связан с компенсациями первых производных к этим полиномам. Близкий смысл имеет $(B - C)$. Она связана с первой производной по x уже полинома третьей степени $y = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D$.

Интерпретация полиномиального (параболического) уравнения

Проведённые исследования выявляют несколько закономерностей: **а)** несмотря на то, что содержания фракций в нефтях различны, все точки располагаются закономерно; **б)** распределение точек хорошо описывается параболическим уравнением, имеющим обобщённый вид:

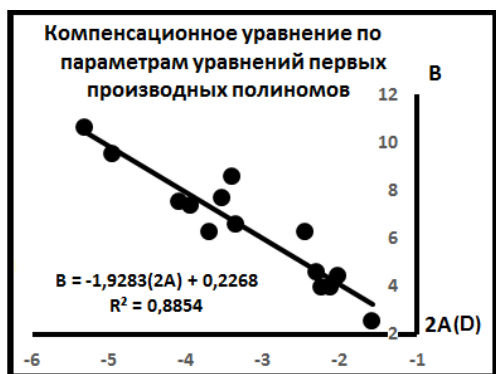


Рис. 3. Компенсационное уравнение по параметрам уравнений первых производных полиномов второй степени.

$$\ln(\Phi_p/100) \approx -[A(1/T - 1/T_0)^2] + B. \quad (5)$$

Интерпретация этого уравнения возможна двумя путями:

1) Согласно существующим точкам зрения «уравнения параболического типа описывают процессы диффузии (движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций) и определяются условием $B^2 - 4AC = 0$ » (Чупров, Канева, 2012). Поскольку в данном случае рассматривается воздействие только одного параметра (температуры), то уравнение диффузии приобретает вид (Чупров, Канева, 2012, ур.2.18)

$$\frac{d\Phi_p}{dT} = D \frac{d^2\Phi_p}{dT^2}$$

Здесь D – коэффициент пропорциональности. Этот подход не информативен, далее он не рассматривается.

Таблица 2. Поведение компонентов в сепарированной нефти

Месторождение	Возраст	T_0C	ΔH_0 , ккал	Φ_0 , %	Регион
Супса	<i>N</i>	194,3	2,641	13	Грузия
Чаладиди	<i>K</i>	420,3	1,764	9	Грузия
Озек-Суэт, скв.69. <i>да</i>	<i>K</i>	539,4	3,237	10	Ставрополье
Озек-Суэт, скв.69. <i>па</i>	<i>K</i>	547,1	3,126	16	Ставрополье
Озек-Суэт, скв.42. <i>да</i>	<i>J</i>	525,5	2,700	9	Ставрополье
Озек-Суэт, скв.42. <i>па</i>	<i>J</i>	327,8	2,103	11	Ставрополье
Назинская нефть	<i>J</i>	384,5	2,573	24	З. Сибирь.
Назинская нефть	<i>J</i>	499,3	2,839	11	З. Сибирь.
Зольный Овраг, скв.3	<i>C</i>	477,7	2,792	9	Волго-Урал.
Красноярка, скв. 42	<i>C</i>	137,7	2,016	9	Волго-Урал.
Красноярка, скв. 41	<i>C</i>	261,8	2,129	10	Волго-Урал.
Краснокамское, табл.159	<i>C</i>	246,95	2,594	5	Волго-Урал.
Зольный Овраг, скв. 87	<i>D</i>	100,5	1,999	10	Волго-Урал.
Брусиловский (2002)	-	119(122)*	2,200	15	-

2) Термодинамический подход. Рассматривая физическую природу этих уравнений, прежде всего заметим, что «фракция» означает относительное количество выделившегося вещества, т.е. если абсолютное количество выделившегося вещества – n , а всего навеса – N , то величина фракции $\Phi_p = n \cdot 100/N$. В грубом приближении можно принять, что величина n/N компонентов условно равна отношениям их мольных долей. Они отражают состояние термодинамического равновесного распределения возгонов между остаточной нефтью и воздухом.

В физической химии известен вид распределения примеси между расплавом и кристаллической фазой. Один из них представлен уравнением (Макаров, 2006²) $\ln(N_i/N_c) = (-\Delta H_{in}/R)(1/T - 1/T_{in})$, где N_i и N_c – мольные доли примеси в расплавленной и кристаллической фазах, ΔH_{in} и T_{in} – соответственно теплота и температура плавления растворителя, T – текущая температура. Это уравнение не совсем соответствует уравнению (5). Главное отличие – наличие T^2 в (5). Ближе всего к этой ситуации приближаются уравнения фракционирования изотопов лёгких элементов, полученные на основе статистической термодинамики. Заметим, что сравнение обусловлено аналогией в распределении примеси между расплавом и кристаллом с одной стороны и, как в нашем случае, распределение примеси (возгона) между жидким веществом (нефтью) и газом (воздухом). Эта аналогия и позволила использовать термодинамические исследования в системе жидкость- кристалл. С учётом этих данных, а также соблюдения принципов размерности выражение (5) можно представить в виде уравнения

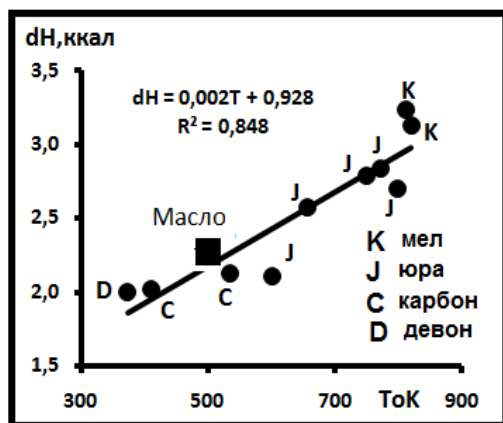


Рис. 4. Диаграмма совместного поведения $T^{\circ}C$ и ΔH_0 .

данные по техническому маслу CO - 100. На графике латинскими буквами отмечен возраст пород, вмещающих нефть. По этим данным отмечается положительная связь между этими параметрами в течение всего времени нахождения нефти. Это говорит о примерном постоянстве во времени отношения $\Delta H/T$. В свою очередь это отношение имеет размерность энтропии, что позволяет предложить равенство $\Delta S_p \approx 2 \text{ кал}/(\text{М} \cdot \text{К}) = 8,334 \text{ Дж}/(\text{М} \cdot \text{К})$ и отметить её примерное постоянство во времени в изученном пространстве параметров.

Литература

- Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Изд. дом «Грааль», 2002.
- Макаров В.П. Нефть. Новые данные об её составе. / Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2013». //Одесса: изд-во Куприенко С.В., 2013, Т.51. С. 71 - 77. URL: [sworld.com.ua/konfer32/90.pdf](http://www.lithology.ru/node/926). <http://www.lithology.ru/node/926>.
- Макаров В.П. Нефть. Основные свойства (сводные данные). /Материалы международного симпозиума «Перспективные тренды развития науки: медицина и фармацевтика, биология, география и геология». Глава 4. Одесса: изд-во Куприенко С.В., 2016. С.78-100. URL: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/c216-13/28011-c216-002>. DOI:10.21893/978-966-2769-7.0.
- Макаров В.П. Явление компенсации» - новый вид связи между геологическими объектами/материалы I Международной научно- практической конференции «Становление современной науки – 2006». Днепропетровск, 2006. т.10, стр. 85- 115. URL: <http://www.litология.pf/node/817>.
- Макаров В.П. К теории геохимических геотермометров. 3. Новая интерпретация параметров уравнения геотермометра. //«Вестник отделения наук о земле РАН». Электронный научно-информационный журнал, № 1(24) 2006. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-22.pdf.
- Поляков В.Б. Новые калибровки углеродных и кислородных изотопных геотермометров (карбонаты, графит, магнетит). URL: <http://geo.web.ru/conf/alkaline/2007/62.pdf>.
- Чупров И. Ф., Канева Е. А. Уравнения параболического типа и некоторые методы их решения. Ухта: УГТУ, 2012. URL: ib.ugtu.net/system/files/books/2012...i...uravneniya...

УДК 551.311.22+553.2

О МЕХАНИЗМЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ОРТОКЛАЗОВ В НЕФТЕНОСНЫХ ТЕРРИГЕНАХ ФЕРГАНСКОЙ ДЕПРЕССИИ.**Макаров В.П.***МГРИ-РГГУ, Москва (litology-kaf@mgri-rggu.ru)***ON THE MECHANISM OF WEATHERING OF ORTHOCLASE IN THE OIL TERRIGENA THE FERGANA DEPRESSION.****Makarov V.P.***MGRI-RSGPU, Moscow, Russia (litology-kaf@mgri-rggu.ru)*

Abstract. The possibility of transition of orthoclase to kaolinite during weathering on the example of chalk sedimentary deposits of Fergana valley is analyzed. It is established that, approximately in 95% of samples between mineral contents correlation is completely absent. In rare cases, have established a linear relationship between the content of the potassium feldspar and clay aggregate (CA) containing montmorillonite, hydromice or sericite. The species distribution $(CA) = AKf + B$ ($A < 0$) for minerals - Kf and CA is source. This equation is a typical manifestation of the mixing process components, one of the mechanisms-chemical reaction, for example: $2KAlSi_3O_8 + 2H_2O + CO_2 = H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2$. It reflects the direct transfer of orthoclase to kaolinite (Kao). It is shown that with thermodyn. equilibrium conditions for standard conditions ($T = 298^\circ K$ and $P = 1$ bar.) and $T = 373^\circ K$ $\Delta G^\circ_{298} = 19,36$ kcal/M, the second - $\Delta G^\circ_{373} = 24,18$ kcal/M. In both cases, the reaction is always shifted to the left; i.e., Kao is not formed due to the decomposition of Kf. Reactions were also analyzed: $2KAlSi_3O_8 + 3H_2O = 2KOH + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 4SiO_2$ and $6KAlSi_3O_8 + 2H_2O + 2CO_2 = 2KAl_2(Al_3O_{10})(OH)_2 + 2K_2CO_3 + 12SiO_2$. Many authors suggest that phasic mechanism of the conversion of K-feldspar to kaolinite. On the first stage of the formation of intermediate minerals of the type montmorillonite, hydromica or sericite, the second stage – the last turn into the kaolinite. It follows from these data that all micaceous minerals, including montmorillonite, cannot directly replace Kf during weathering. First of all, this may be because the above equations do not reflect the true relationship between minerals, and therefore do not allow an adequate description of them.

Keywords: montmorillonite, hydromica, sericite, orthoclase, kaolinite, weathering, thermodynamic condition, thermodynamic equilibrium

Рассмотрены результаты (Акрамходжаев, 1960) изучения меловых отложений Ферганской долины с целью выявления новых особенностей формирования механогенных, прежде всего песчаных, коллекторов на основе использования новых методик интерпретации материалов. Исследования охватили районы Узбекистана и Киргизии. Исследованы толщи и слагающие их свиты, сложенные в разных сочетаниях песчаниками, песчано-глинистыми и глинистыми образованиями, алевролитами, конгломератами с гравелитами, карбонатами иногда с доломитами, сульфатами.

Все пробы подвергались петрографическому и минералогическому изучению в шлифах и иммерсионных препаратах. В рыхлых образцах выделялись «лёгкая» и «тяжёлая» фракции в пробах размером 0,10 – 0,01 мм. Были установлены: лёгкая фракция- главные минералы: кварц *Qw*, полевые шпаты (калиевые шпаты *Kf* – ортоклаз и микроклин, редко плагиоклаз *Pl*), обломки глинистых агрегатов (*GA*); редкие минералы и акцессории: биотит, мусковит, слюды (без разделения), доломит, каолинит *Kao* и др. Тяжёлая фракция- главные минералы: магнетит *Mt* + ильменит *Il*, гематит + лимонит, гранат, циркон, турмалин; редкие минералы: ставролит *Stav*, сфен, эпидоты, хлориты, барит; акцессории: целестин, биотит, мусковит, амфиболы и др. Основные приёмы изучения минералов - построение корреляционных прямых вида $Y = AX + B$, расчёты их параметров и построение при необходимости компенсационных прямых $B = (X_0)A + B_0$ [Макаров, 2006]. Важный момент - выяснения физического смысла параметров этих уравнений. В целях описания механизмов взаимоотношений минералов применён термодинамический анализ. Прямые наблюдения показали, что обломки *GA* сложены в основном глинисто-серицитовым образованиями и в них установлены монтмориллонит, бейделит, гидрослюды (гидробиотит и гидромусковит [иллит]) и каолинит, однако количественные соотношения между минералами глин не приводятся.

Анализ выявил, что, во-первых, примерно в 95% выборок между содержаниями минералов

- корреляционная связь полностью отсутствует, на диаграммах точки образуют облако неопределённой

• формы без внутренней структуры в их распределении. Далее подобные структуры будем называть «облачными» (рис.1А). Прямые наблюдения показали, что обломки ГА сложены в основном глинисто-серицитовым образованиями и в них установлены монтмориллонит, бейделит, гидрослюды (гидробиотит и гидромусковит [иллит]) и каолинит, однако количественные соотношения между минералами глин не приводятся.

Во-вторых, много реже в этом облаке вырисовываются внутренние структуры: выявлены и линейная связь, и облачное распределение. Намечается географическая дифференциация вещества. Такая же ситуация наблюдается и в муянской свите и подустричной толще, но пространственная дифференциация в них уже отсутствует. В-третьих, в очень редких случаях установлена линейная связь (рис.1Б) между содержаниями минералов. Прежде всего, это характерно для пары «калиевый полевой шпат- глинистые агрегаты» (9 выборок) (рис.1Б). Все они выписаны в табл.1. На компенсационной диаграмме (Макаров, 2006) точки группируются вдоль прямой $A = -43,82B + 23,68$ (рис.1В). Можно предположить, что состав источника этих минералов примерно постоянен и соответствует исходным концентрациям калишпата (Kf)_о=43,82% и глинистых агрегатов (ГА)_о = 23,68%. Кроме этой пары ещё реже появляются пары $Kf - Pl$ ($Pl=0,009Kf+0,059$), $(Mt+Il) - Stavr$ [$Stavr= 0,187(Mt+Il) - 3,005$], $(Mt+Il) - Tur$ [$Tur = 0,107(Mt+Il)$], а также связи $Kf = 0,352Qw + 9,003$ и $Kf = 0,715Qw + 0,26$.

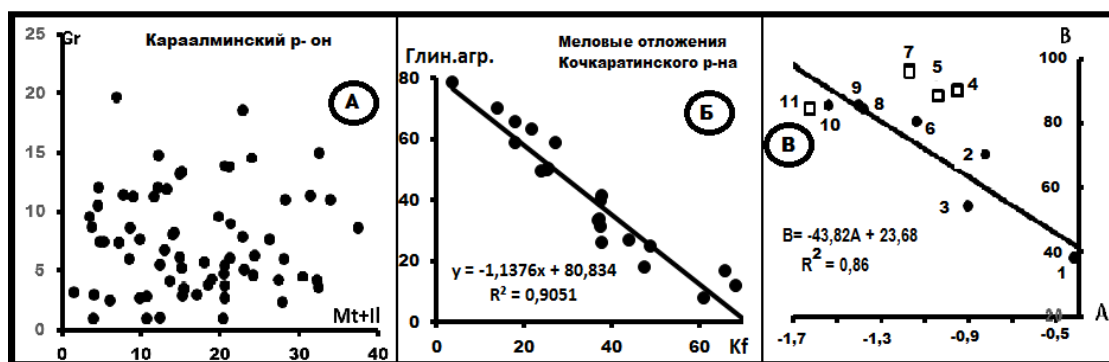


Рис. 1. Типы связи между минералами. А-облачное и Б-линейное распределение между минералами; В-компенсационное уравнение.

Таблица 1. Параметры уравнения связи $Kf = A(ГА) + B$ между калишпатом (Кф) и глинистыми агрегатами (ГА)

№.№ П.п.	Район	А	В	R ²
1	Варзыкский	-0,423	37,82	0,984
2	Гульчинский	-0,826	70,34	0,918
3	Токубайский	-0,903	54,39	0,540
4	Варзыкский	-0,954	90,39	0,994
5	Ляканская свита	-1,040	88,04	0,888
6	Кочкаратинский	-1,137	80,83	0,905
7	Муянская свита	-1,171	96,44	0,908
8	Караалминский	-1,379	84,48	0,901
9	Чангырташ-Сузакский	-1,398	85,65	0,958
10	Абширский	-1,539	85,56	0,902
11	Наукатский	-1,625	84,70	0,875
12	Нарынский	-5,215	87,05	0,827

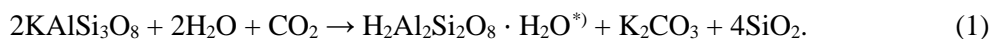
Таким образом, выделяются закономерности:

1. Последовательность в формировании корреляционной связи: а) облачное распределение – преобладающий вид распределения (рис. 1А); б) смешанное распределение – комбинация облачного и линейного распределения; в) линейное распределение - связи описываются уравнениями вида $M1 = cM2 + C$. В подавляющем большинстве случаев $R^2 \gg 0,80$ (рис. 1Б). Характер распределения по площади этих типов связи установить не удалось. Тем не менее, можно предположить, что распределения третьего типа являются исходными, а в последующем под действием различных процессов преобразования пород это распределение разрушалось, слагающие пробы минералы перемешивались, создав, в конечном счёте, равномерное «облачное» распределение.

2. Распределение вида $(ГА) = AKf + B$ ($A < 0$) для минералов- Kf и ГА является исходным. «...в ряде случаев рост количества глинистых мелкочешуйчатых образований, связано с уменьшением количества полевых шпатов и, наоборот...» (Акрамходжаев, 1960, стр. 203). Поскольку $A < 0$, то

можно говорить, что эти выводы подтверждают наблюдения А.М. Акрамходжаева. Однако он не рассматривал механизм подобного разделения.

С учётом знака при постоянной A данное уравнение рассматривается как сумма двух компонентов, являющейся постоянной величиной, т.е. имеем $(\Gamma A) + AKf = B = const$. Здесь один компонент заменяется другим компонентом. Это типичное проявление процесса смешения компонентов, но механизмов смешения может быть несколько: механическое поступление в зону смешения одного из компонентов; смешение происходит за счёт химической реакции, в результате которой один из компонентов исчезает, а другой появляется; например, по реакции (Короновский, 2018):



Эти уравнения отражают непосредственный переход ортоклаза в смесь, содержащую каолинит. Детально существование этого явление в природных условиях никто не проверял. Анализ (1) для условий термодинамического равновесия показывает следующее: **а)** Так как эта реакция – реакция замещения, то Kf и Kao должны находиться в обратной зависимости: уменьшение Kf должно сопровождаться ростом содержания Kao , и наоборот. То же можно сказать и о взаимоотношениях Kf и кварца Qw ; **б)** Поскольку количество частиц, участвующих в реакции, в обеих её частях не равны, реакция зависит от давления, причём с ростом внешнего давления она сдвигается влево, т.е. Kao не образуется; **в)** Для оценки влияния T на ход реакции определены величины ΔG для стандартных условий ($T= 298^\circ K$ и $P= 1$ атм.) и $T = 373^\circ K$ (по приближённому уравнению $\Delta G^o_T \approx \Delta H^o_{298} - T \cdot \Delta S^o_{298}$ (Духанин, 2010)). Исходные термодинамические данные приведены в табл.2. Тогда в первом случае $\Delta G^o_{298} = 19,36$ ккал/М, во втором - $\Delta G^o_{373} = 24,18$ ккал/М. В обоих случаях значения свободной энергии Гиббса положительны, говоря, что реакция всегда сдвинута влево. Следовательно, Kao не образуется непосредственно при разложении Kf .

Таблица 2. Исходные термодинамические данные (Карпов,1968)

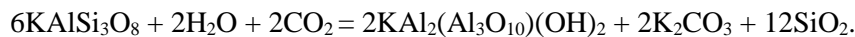
Соединение	$-\Delta H^o_{298}$ ккал/Моль	$-\Delta G^o_{298}$ ккал/Моль	ΔS^o_{298} Кал/М•К	$c_p = a + bT + c/T^2$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
KAlSi ₃ O ₈ (ортоклаз)	946,10	892,7	50,7	63,83	2,90	-17,05
H ₂ O (ж)	68,31	56,69	16,716	18,08	-	-
CO ₂ (г)	94,05	94,26	51,061	10,57	2,10	-2,06
Каолинит	978,1	901,4	48,5	57,47	35,3	-7,87
K ₂ CO ₃ (тв)	273,93	255,5	33,7	19,19	26,06	-
SiO ₂	217,65	204,64	9,88	11,22	8,20	-2,7
Мусковит (серицит) KAl ₂ (Al ₃ O ₁₀)(OH) ₂	1424,4	1334,2	70,82	97,56	26,38	-25,44
КОН (тв)	101,78	89,5	14,2	нет данных		

3. С другой стороны, при избытке вполне подвижных компонентов H₂O и CO₂ в левой части уравнения, а также при удалении по мере течения реакции из правой части поташа и кварца, реакция стремится сдвинуться влево, т.е. в сторону образования Kao ; но здесь уже проявляются динамические факторы, соответствуя неравновесным термодинамическим условиям. Наблюдения показали, что при наличии в породах свободного Kao , точки $Kf - Kao$ образуют облачное распределение, т.е. между минералами связи нет. И, следовательно, обратная связь ($Kf - \Gamma A$) не обусловлена реакцией между Kf и Kao . В пользу этого предположения говорит также и отсутствие связи либо прямая связь между Kf и Qw .

*) **Примечание:** Kf имеет две формы записи- в приведённых выше уравнениях он записывается как H₂Al₂Si₂O₈ • H₂O, а в [Карпов,1968] – как Al₂Si₂O₅(OH)₄. Термодинамические данные из табл.2 относятся ко второй форме. Тождественность этих уравнений не ясна. Хотя набор элементов и их количества одинаковые в обеих записях, но структурное положение их разное, а значит, они должны иметь различные термодинамические параметры. Кроме того, упоминается и форма Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈ [Выветривание...], которая представляет собой удвоенный вариант второй разновидности. И здесь не ясна их термодинамическая тождественность.

В литературе (Чертко, 2007) упоминается ещё реакция $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2$, протекающая в присутствии CO_2 ; она в целом близка реакции (1). Для этого уравнения $\Delta G^\circ_{298} = 225,6$ ккал/М, эта величина положительна и настолько велика по сравнению с предыдущими оценками ΔG , что говорит о малой вероятности её вообще. Кроме того, это утверждение противоречиво: по (Чертко, 2007) «каолинит устойчив в сильнокислой и кислой среде», здесь же в правой части установлена сильная щёлочь, что не соответствует этому условию.

В.Т.Фролов (Фролов, 1992) приводит уравнение разложения *Kf* с образованием серицита:



Для мусковита (серицита) (табл. 2) $\Delta G^\circ_{298} = 22,97$ ккал/М, т.е. в стандартных условиях эта реакция должна проходить в сторону сохранения *Kf*. Поскольку для реакции $\Delta S^\circ_{298} > 0$, то она будет сдвинута влево и при повышенной *T*.

Многие авторы (Горшков, 1973) предлагают стадийный механизм превращения *Kf* в *Kao*. На первой стадии образуются промежуточные минералы типа монтмориллонита, гидрослюд или серицита (соотношения не установлены), на второй ступени – последние превращаются в *Kao*. Полученные данные позволяют предположить, что все слюдястые минералы, в том числе и монтмориллонит, не могут непосредственно замещать *Kf*. В первую очередь может быть это несоответствие реальям потому, что приведённые выше уравнения не отражают истинные связи между минералами, а потому не позволяют адекватно описать взаимоотношения *Kf* и *Kao*. В работе (Выветривание...) упоминается связь калишпата с гидрослюдой (иллитом) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \rightarrow (\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (иллит) $\rightarrow \text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, однако сама реакция не прописана.

Таким образом, в процессе образования породы на взаимоотношения *Kf* и *Kao* оказывает влияние главным образом смешение минералов из некоторого источника. Состав этого источника определяется значениями содержания минералов: калишпата ($(Kf)_o = 43,82\%$ и глинистых агрегатов $(GA)_o = 23,68\%$.

Литература

- Акрамходжаев А.М. Литология нефтегазоносных отложений Ферганской депрессии. Ташкент: изд-во АН Узбекской ССР, 1960.
- Выветривание (гипергенез) горных пород. URL: <http://poznayka.org/s102863t1.html>.
- Горшков Г.П., Якушева А.Ф. Общая геология. М.: издание МГУ, 1973. 592 с.
- Духанин Г.П., Козловцев В.А. Термодинамические расчёты химических реакций. Волгоград: ВолгГТУ, 2010. URL: <https://www.twirpx.com/file/490490/>
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчётов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968.
- Короновский Н.В. Общая геология. М.: КДУ «ДОБРОСВЕТ», 2018. URL: <https://bookonlime.ru/product/obshchaya-geologiya>
- Макаров В.П. «Явление компенсации»- новый вид связи между геологическими объектами.// Материалы I Междунар. научно-практич. конференции «Становление современной науки – 2006». Днепропетровск, 2006. т.10, стр. 85- 115. URL: <http://www.lithology.ru/node/817>
- Рухин Л.Б., Рухина Е.В. Меловые отложения Ферганской котловины. Л.: изд-во ЛГУ, 1961.
- Фролов В.Т. Литология. Книга 1. М.: изд-во МГУ, 1992. URL: http://docplayer.ru/29098236-V-t-frolov-litologiya-kniga-i.html#show_full_text/
- Чертко Н.К. Геохимия. Минск, Издательство «ТЕТРА СИСТЕМС», 2007. URL: <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/24189/1/geochem07.pdf>

УДК 550.4.02

СИНТЕЗ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ AgTe_3 **Осадчий Е.Г.¹, Хасанов С.С.²**¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Московской области, ²ИФТТ РАН, Черноголовка, Московской области, (eio@iem.ac.ru, khasanov@issp.ac.ru)**SYNTHESIS OF HIGH PRESSURE PHASE AgTe_3** **Osadchii E.G.¹, Khasanov S.S.²**¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²ISSP RAS, Chernogolovka, Moscow district, (eio@iem.ac.ru, khasanov@issp.ac.ru)

Abstract. The AgTe_3 phase was synthesized from a stoichiometric mixture of elements pressed into a tablet weighing 0.3 g, and then under a hydrostatic pressure of argon of 6000 bar and a temperature of 473 K in a high-pressure gas vessel and an exposure of 10 days. Under normal conditions, the AgTe_3 phase in powder form slowly decomposes into Ag_5Te_3 and Te. Probably a complete decomposition will occur in a few years

Keywords: AgTe_3 , synthesis, high pressure

Фаза высокого давления с химической формулой AgTe_3 впервые была синтезирована Range et al. (1982). Авторами установлены пределы гомогенности фазы от 75.6 до 60.8 ат % Te при 25 кбар до 75.0 – 73.0 ат % Te при 10 кбар., а также возможность замещения атомов теллура на серебро в объемно-центрированной псевдокубической ($\alpha=90.15^\circ$) кристаллической решетке. Система Ag-Te с составом 75 ат. % была изучена (Range and Thomas, 1983) методом ДТА высокого давления до 3.2 ГПа и построена *p-T* фазовая диаграмма.

В работе Chitrakha et al. (1995) механическим легированием различных составов в системе Ag-Te была получена фаза AgTe_3 с примитивной кубической ячейкой (π -фаза) в смеси с другими теллуридами серебра.

Для получения чистой фазы AgTe_3 элементы в мольном отношении 1:3 и общим весом 0.3 грамма тщательно смешивались в агатовой ступке. Смесь под нагрузкой 2-2.5 тонны прессовалась в таблетку диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Таблетка имела отчетливый серебристый блеск. Несколько таблеток, разделенных слюдой, помещались в открытую ампулу из кварцевого стекла, а затем в сосуд высокого газового давления. При комнатной температуре давление аргона поднималось до 6500 бар, после чего температура плавно поднималась до 473 К. Время экспозиции составляло 10 суток. Охлаждение образцов до комнатной температуры происходило под давлением 6500 бар. После опыта таблетки приобрели отчетливый золотистый блеск.

Рентгенограмма свежего образца с добавкой кремния в качестве эталона показаны на Рис. 1, а структурные и подгоночные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные и подгоночные параметры полнопрофильного анализа

Идеальная химическая формула	AgTe_3
Группа симметрии	$R\bar{3}m(H)$
Параметры решетки	$a = 8.6528 \text{ \AA}$, $c = 5.2783 \text{ \AA}$, $V = 342.240 \text{ \AA}^3$
Структурные параметры	Ag : $3a(0,0,0)$ Te : $9b(0.1656, -0.1656, 0.3479)$
Параметры полно-профильной подгонки	$R_{wp} = 0.104$, $GoF = 2.02$, $R_{Bragg} = 0.018$

Фаза при нормальных условиях медленно разлагается на Ag_5Te_3 и теллур (Рис. 2). За три месяца разлагается примерно 10%, а полное разложение происходит, вероятно, в течение нескольких лет.

Фазовая диаграмма системы Ag-Te показана на Рис. 3. Монотеллурид серебра, известный как минерал импрессит при изучении системы не был зафиксирован. Неоднократные попытки многих исследователей синтезировать эмпрессит также не увенчались успехом.

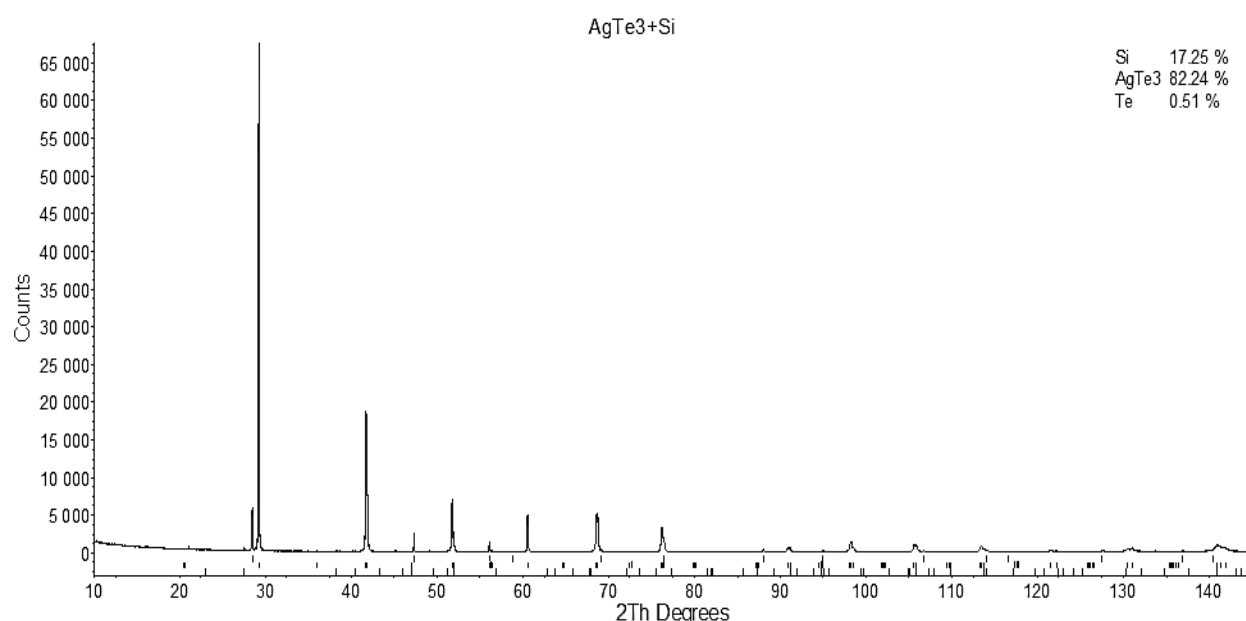


Рис. 1. Экспериментальный спектр (синяя линия) и результат полнопрофильной подгонки (красная линия) для порошка AgTe_3 с добавкой порошка Si как внутреннего стандарта. Штрих-диаграмма под линиями обозначают положения линий входящих в образец кристаллических фаз, которые перечислены в правом верхнем углу. По результату подгонки образец содержит небольшое количество Te, около 0.5% вес.

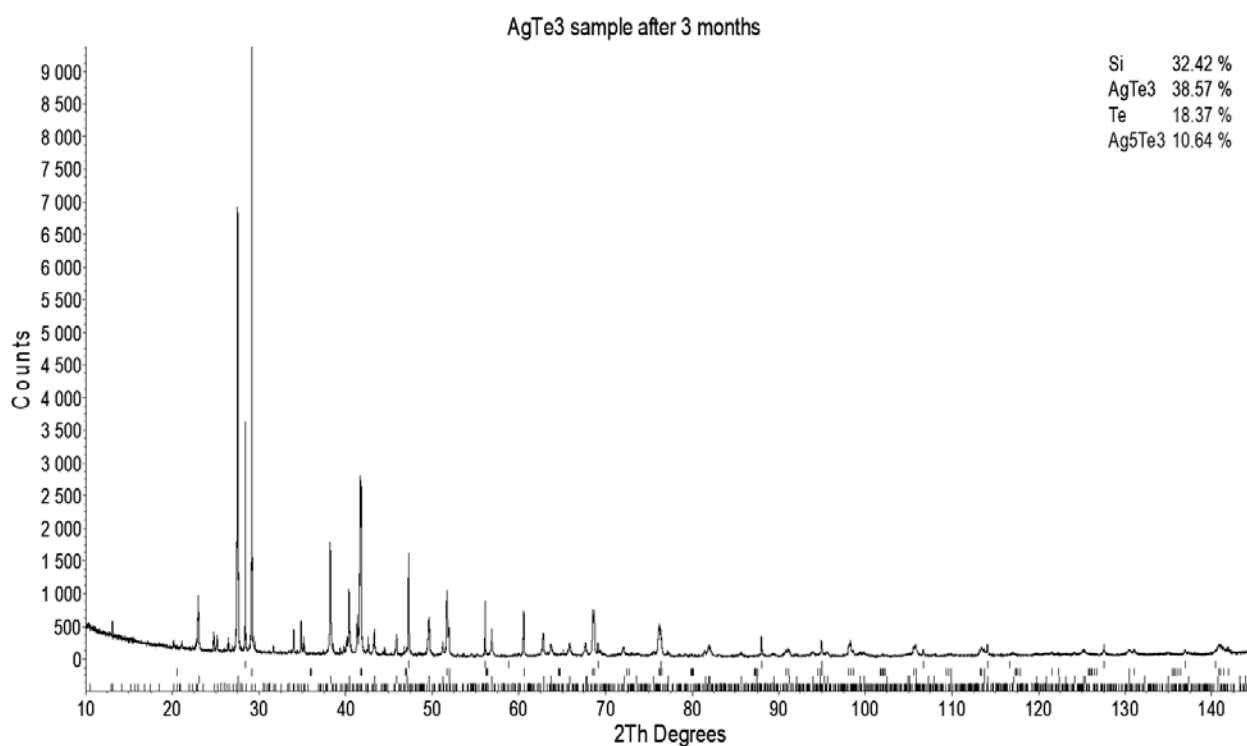


Рис. 2. Экспериментальный спектр (синяя линия) и результат полнопрофильной подгонки (красная линия) для порошка AgTe_3 после 100 дневной выдержки в нормальных условиях с добавкой порошка Si как внутреннего стандарта. Штрих-диаграмма под линиями обозначают положения линий входящих в образец кристаллических фаз, которые перечислены в правом верхнем углу. По результату подгонки образец содержит, кроме стандарта, фазы AgTe_3 , Te и Ag_5Te_3 в соотношении приблизительно 4:2:1 по весу.

Литература

- Chitrlekha J., Raviprasad K., Gopal E. S.R, Chattopadhyay K. Formation of metastable π phase in mechanically alloyed tellurium-rich Ag-Te alloys. // J. Mater. Res., Vol. 10, No. 8, Aug 1995, 1897-1904.
- Karakaya I, Thompson WT (1991) The Ag-Te (silver-tellurium) system. J Phase Equilib 12:56-63. doi:10.1007/BF02663676.
- Range K-J., Zabel M., Rau F., Krziwanek F., Marx R., and Panzer B. A Novel Three-Dimensional Tellurium Array: High-pressure Synthesis and Crystal Structure of AgTe_3 . // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) No. 9, p. 706-7.
- Range K-J. and Thomas M. Pressure - Temperature Relations in the Silver - Tellurium System at 75 at-% Tellurium. // Mat. Res. Bull., Vol. 18, pp. 1195-1202, 1983.

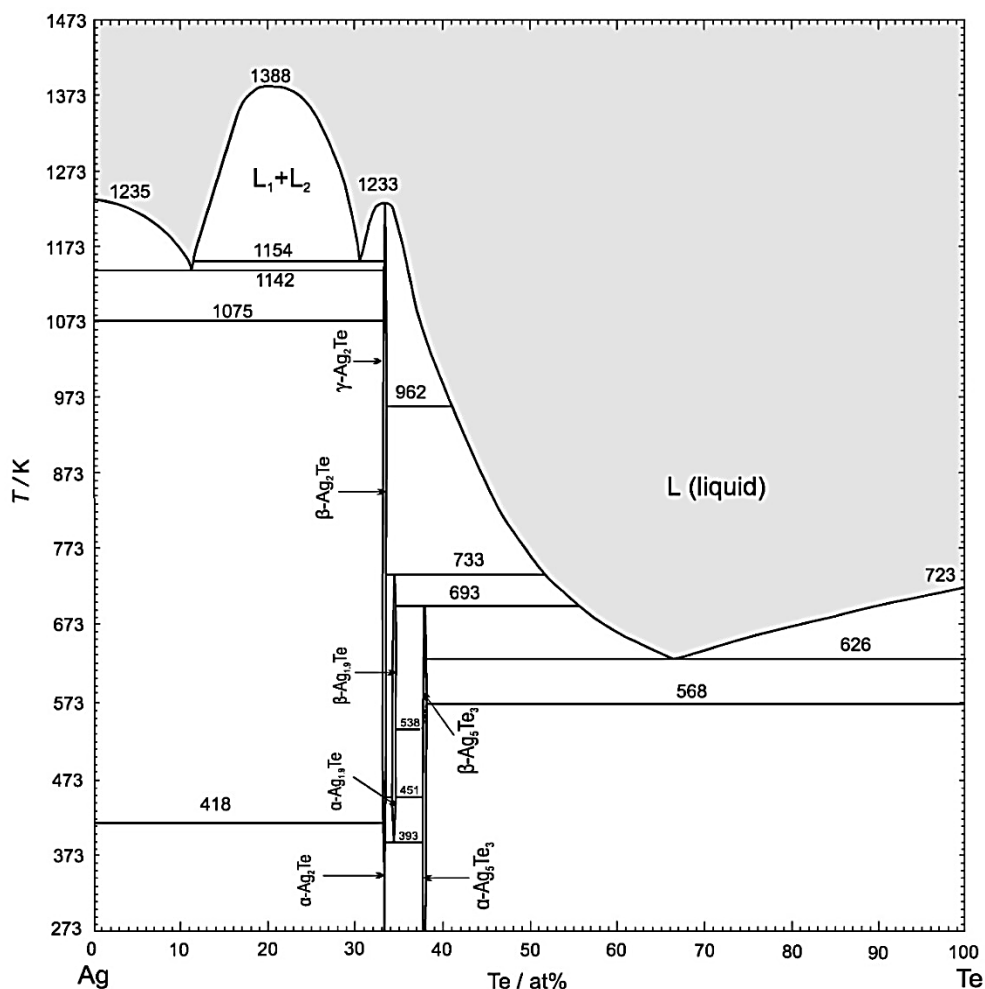


Рис. 3. Фазовая диаграмма Ag-Te (Karakaya, Thompson, 1991).

УДК 536.71

**УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРТОФЕРРОСИЛИТА****Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.***Институт земной коры СО РАН, Иркутск (sokolovats@crust.irk.ru)***EQUATION OF STATE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ORTHOFERROSILITE****Sokolova T.S., Dorogokupets P.I.***Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk (sokolovats@crust.irk.ru)*

Abstract. The equation of state of orthoferrosilite (FeSiO_3) is constructed according to modified thermodynamic model based on the Helmholtz free energy. The modified formalism from (Dinsdale, 1991; Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010) is used to determine the magnetic contribution to the Helmholtz free energy. The proposed thermodynamic model allowed us to calculate different thermodynamic properties (heat capacity, bulk moduli, thermal expansion, entropy, enthalpy, Gibbs energy, etc.) of orthoferrosilite at relevant temperatures and pressures. The calculated properties can be used for refine of phase equilibriums in the $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ system in the upper mantle conditions.

Keywords: Equation of state, the Helmholtz free energy, magnetic contribution, thermodynamic properties, orthoferrosilite, FeSiO_3

Термодинамическое описание ортоферросилита важно в рамках изучения минералов группы $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, которые широко распространены в земной коре и верхней мантии. В области низких давлений до 10–15 ГПа фазовая диаграмма системы FeSiO_3 аналогична MgSiO_3 . Известны несколько устойчивых модификаций FeSiO_3 . Кристаллизация ромбической фазы FeSiO_3 (пространственная группа *Pbca*) установлена при стандартном давлении и температурах выше 800 К (Hugh-Jones et al., 1994). При стандартной температуре и давлении выше 4.2 ГПа ортоферросилит переходит в фазу клиноферросилита высокого давления (*C₂/c*), согласно (Hugh-Jones et al., 1994). Моноклинная фаза клиноферросилита низкого давления (*P2₁/c*) образуется при декомпрессии фазы высокого деления (Woodland, Angel, 1997). Недавно методом рентгеновской дифракции в интервале давлений 30–36 ГПа был определен переход клиноферросилита высокого давления в новую стабильную высокобарическую фазу – *P2₁/c* (Pakhomova et al., 2017). Таким образом, топология фазовых диаграмм магнезиальной и железистой систем практически совпадает, однако фазовые границы для железистых пироксенов смещены в область более низких давлений (Woodland, Angel, 1997; Kung, Li, 2014; и др). Ранее нами уже были построены уравнения состояния низкобарных фаз системы MgSiO_3 (Соколова, Дорогокупец, 2018). Целью настоящей работы является расчет термодинамики ортоферросилита, как наиболее исследованной фазы из группы железистых пироксенов. Современные расчеты и измерения *P-V-T* свойств ортоферросилита являются основой для построения его уравнения состояния и расчета термодинамических свойств при заданных *P-T* параметрах.

Используя модифицированный формализм на основе свободной энергии Гельмгольца (Дорогокупец и др., 2015; Sokolova et al., 2018) с учетом магнитного вклада (Dorogokupets et al., 2017), общая схема построения уравнения состояния ортоферросилита выглядит следующим образом. Свободную энергию Гельмгольца можно представить, как сумму потенциальной и тепловой части и дополнительных вкладов, связанных с влиянием внутренней ангармоничности и магнитным вкладом:

$$F(V, T) = U_0 + F_{298}(V) + F_{th}(V, T) + F_{anh}(V, T) + F_{mag}(T), \quad (1)$$

где U_0 – отсчетная энергия, $F_{298}(V)$ – потенциальная часть свободной энергии на отсчетной изотерме $T_0 = 298.15$ К, которая зависит только от объема, $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_{anh}(V, T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который также зависит от объема и температуры, и $F_{mag}(T)$ – магнитный вклад, который зависит только от температуры.

Потенциальная часть свободной энергии Гельмгольца в уравнении (1) определяется путем интегрирования давления на отсчетной изотерме по объему. Давление на отсчетной изотерме определяем из уравнения Кунца (Kunc et al., 2003), которое является достаточно гибким в расчетах, поскольку содержит параметр k :

$$P_{298}(V) = 3K_0X^{-k}(1 - X)\exp[\eta(1 - X)], \quad (2)$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $\eta = 1.5K' - k + 0.5$, k – дополнительный параметр, который в настоящих расчетах принимает значение $k = 5$.

Дифференцируя уравнение (2) по объему, получаем изотермический модуль сжатия на отсчетной изотерме, из которого определяем параметр K' . Таким образом, из уравнения (2) могут быть найдены все потенциальные (не зависящие от температуры) части уравнения состояния.

Для расчета тепловой части свободной энергии Гельмгольца при температурах выше комнатной и более точного расчета стандартной энтропии используем модель Эйнштейна с двумя характеристическими температурами Θ_1 и Θ_2 . Вклад внутренней ангармоничности может быть представлен классическим уравнением, согласно (Жарков, Калинин, 1986). Тогда из уравнения (1) тепловую часть, которая зависит от объема и температуры, запишем как:

$$F_{th}(V, T) + F_{anh}(V, T) = \sum_{i=1,2} m_i RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_i}{T} \right) + \left(-\frac{3}{2} n R a_0 x^m T^2 \right), \quad (3)$$

где Θ_i – характеристическая температура Эйнштейна, которая зависят только от объема ($i = 1, 2$), $x = V/V_0$, $m_1 + m_2 = 3n$, n – число атомов в химической формуле соединения, a_0 – параметр внутренней ангармоничности, m – ангармонический аналог параметра Грюнайзена, R – газовая постоянная.

Объемная зависимость характеристических температур в уравнении (3) может быть представлена уравнением Альтшулера (Альтшулер и др., 1987):

$$\Theta_i = \Theta_{0i} x^{-\gamma_\infty} \exp \left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta} (1 - x^\beta) \right], \quad (4)$$

где Θ_{0i} – характеристическая температура при стандартных условиях ($i = 1, 2$), γ_0 – параметр Грюнейзена при стандартных условиях, γ_∞ – параметр Грюнейзена при бесконечном сжатии, когда $x \rightarrow 0$, и β – дополнительный параметр.

Параметр Грюнайзена по уравнению Альтшулера определяется как:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_i}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) x^\beta. \quad (5)$$

Магнитный вклад в свободную энергию Гельмгольца в уравнении (1) представим согласно формализму из работ (Dinsdale, 1991; Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010):

$$F_{mag}(T) = RT \ln(B_0 + 1)(g(\tau) - 1), \quad (6)$$

где B_0 – средний магнитный момент на атом, $\tau = T/T_C$, T_C – температура Кюри.

Функция $g(\tau)$ имеет вид:

$$g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D, \text{ при } \tau \leq 1, \\ g(\tau) = \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / D, \text{ при } \tau > 1. \quad (7)$$

Величина D в уравнении (7) рассчитывается из следующего соотношения:

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right), \quad (8)$$

где p – фракция магнитной энтальпии.

Магнитный вклад, согласно уравнению (6), не зависит от давления, поэтому он будет одинаков для как для свободной энергии Гельмгольца, так и для энергии Гиббса. Уравнения для магнитного вклада в энтропию, энтальпию и теплоемкость можно найти в работе (Dinsdale, 1991). Отметим, что уравнение (6) корректно определяет магнитный вклад для ортоферросилита, как для соединения с одним атомом железа (FeSiO_3). Для ряда других соединений может понадобиться численный множитель, как, например, было сделано в нашей работе по расчету свойств порообразующих оксидов (Dorogokupets et al., 2016). Параметры B_0 и p в уравнениях (6–8) определяются путем подгонки теплоемкости в области λ -аномалии. Согласно данным из работы (Semic, Dachs, 2006) в теплоемкости ортоферросилита зафиксированы два перехода – небольшой скачок около 9 К и резкий λ -видный переход при температуре 38.7 К, связанный с антиферромагнитным упорядочением ионов железа в структуре минерала.

Таким образом, определив все составляющие уравнения (1), можно рассчитать полный набор термодинамических функций ортоферросилита. Путем дифференцирования уравнения (3) по

температуре при постоянном объеме и по объему при постоянной температуре, находим энтропию, внутреннюю энергию, изохорную теплоемкость, тепловые части давления и изотермического модуля сжатия и наклон $(\partial P/\partial T)_V$. Далее из этих функций могут быть рассчитаны коэффициент термического расширения, изобарная теплоемкость, адиабатический модуль сжатия, энтальпия и энергия Гиббса. Полные уравнения термодинамических функций представлены в работах (Дорогокупец и др., 2015; Sokolova et al., 2018). Предлагаемая модель построения уравнения состояния содержит небольшую группу подгоночных величин, значения которых определяются методом наименьших квадратов в программе Excel (см. описание в Sokolova et al., 2018). Рассчитанные параметры уравнений состояния ортоферросилита следующие: $U_0 = -1233.81$ кДжмоль⁻¹, $V_0 = 32.95$ см³моль⁻¹, $K_0 = 101.7$ ГПа, $K' = 6.86$, $\Theta_{01} = 949.6$ К, $m_{1=2} = 7.5$, $\Theta_{02} = 262.3$ К, $\gamma_0 = 0.952$, $\beta = 0.587$, $a_0 = 56.26 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $m = 1$, $B_0 = 0.622$, $p = 0.28$. Рассчитанное значение U_0 из уравнения (1) определяет энергию Гиббса при стандартных условиях. В уравнении (5) принимаем $\gamma_\infty = 0$, что сводит уравнение Альтшулера к классическому уравнению: $\gamma = \gamma_0 \alpha^\beta$. Ниже на рисунке 1 приведена рассчитанная теплоемкость ортоферросилита в сравнении с экспериментальными измерениями и другими расчетами.

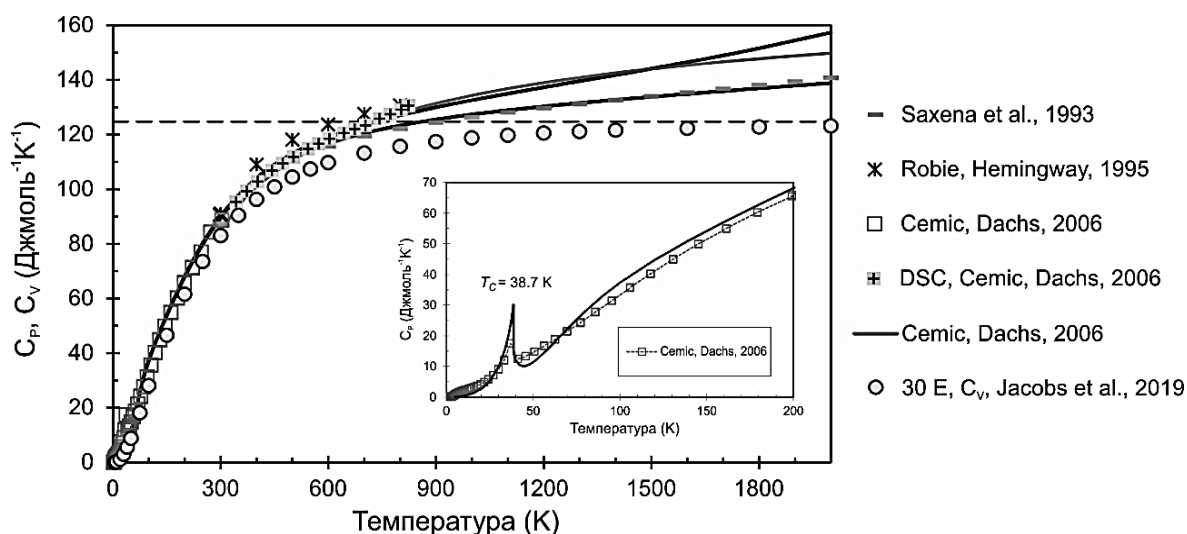


Рис. 1. Рассчитанная теплоемкость ортоферросилита (FeSiO_3) в сравнении с другими данными.

Как видно, полученные данные хорошо согласуются с другими расчетами и прямыми измерениями. Нам также удалось описать λ -аномалию в теплоемкости ортоферросилита в низкотемпературной области. Критическая температура перехода определена при 38.7 К, аналогично работе (Cemic, Dachs, 2006). Полученные результаты могут быть использованы при расчете и уточнении фазовых границ в системе $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ при P - T параметрах верхней мантии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № МК-3520.2018.5).

Литература

- Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. Изотермы и функции Грюнейзена 25 металлов // Прикладная механика и теоретическая физика. 1987. Т. 161. С. 134–146.
- Дорогокупец П.И., Дымшиц А.М., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Уравнения состояния форстерита, вадслеита, рингвудита, акимотоита, MgSiO_3 -перовскита и постперовскита и фазовая диаграмма системы Mg_2SiO_4 при давлениях до 130 ГПа // Геология и Геофизика. 2015. Т. 56 (1–2). С. 224–246.
- Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых веществ при высоких давлениях и температурах. Москва, Наука, 1968, 311 с.
- Соколова Т.С., Дорогокупец П.И. Уравнения состояния низкобарных фаз MgSiO_3 // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2018. С. 277–280.

- Cemic L., Dachs E. Heat capacity of ferrosilite, $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2006. V. 33. P. 457–464.
- Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *CALPHAD*. 1991. V. 15 (4). P. 317–425.
- Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Litasov K.D., Sokolova T.S. Thermodynamics and equations of state of iron to 350 GPa and 6000 K // *Scientific Reports*. 2017. V. 7 (41863).
- Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Dymshits A.M., Litasov K.D. Thermodynamic properties of rock-forming oxides, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 at high temperatures and pressures // *Geodynamics and Tectonophysics*. 2016. V. 7 (3). P. 459–478.
- Hugh-Jones D.A., Woodland A.B., Angel R.J. The structure of high-pressure C2/c ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure C2/c pyroxenes // *American Mineralogist*. 1994. V. 79. P. 1032–1041.
- Jacobs M.H., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic properties and equation of state of fcc aluminum and bcc iron, derived from a lattice vibrational method // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2010. V. 37. P. 721–739.
- Jacobs M.H., Schmid-Fetzer R., Berg A.P. Thermophysical properties and phase diagrams in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-FeO}$ at upper mantle and transition zone conditions derived from a multiple-Einstein method // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2019. V. 46 (5). P. 513–534.
- Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Physical Review B*. 2003. V. 68 (094107).
- Kung J., Li B., Uchida T., Wang Y., Neuville D., Liebermann R.C. In situ measurements of sound velocities and densities across the orthopyroxene \rightarrow high-pressure clinopyroxene transition in MgSiO_3 at high pressure // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 147. P. 27–44.
- Pakhomova A., Ismailova L., Bykova E., Bykov M., Ballaran T.B., Dubrovinsky L. A new high-pressure phase transition in clinoferrosilite: In situ single-crystal X-ray diffraction study // *American Mineralogist*. 2017. V. 102 (3). P. 666–673.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. Washington, 1995, 470 p.
- Saxena S.K., Chatterjee N., Fei Y., Shen G. Thermodynamic data on oxides and silicates: An assessed data set based on thermochemistry and high pressure phase equilibrium. New York, 1993, 428 p.
- Sokolova T.S., Dorogokupets P.I., Litasov K.D., Danilov B.S., Dymshits A.M. Spreadsheets to calculate P - V - T relations, thermodynamic and thermoelastic properties of silicates in the $\text{MgSiO}_3\text{-MgO}$ system // *High Pressure Research*. 2018. V. 38 (3). P. 193–211.
- Woodland A.B., Angel R.J. Reversal of the orthoferrosilite – high-P clinoferrosilite transition, a phase diagram for FeSiO_3 and implications for the mineralogy of the Earth's upper mantle // *European J. Mineralogy*. 1997. V. 9 (2). P. 245–254.

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОХИТА Cu_2SnS_3 **Столярова Т.А.¹, Бричкина Е.А.¹, Осадчий Е.Г.¹, Баранов А.В.^{1,2}**¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²Геологический ф-т, МГУ, Москва (schuchkina@mail.ru, euo@iem.ac.ru)**CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF MOHITE (Cu_2SnS_3) FORMATION****Stolyarova T.A.¹, Brichkina E.A.¹, Osadchii E.G.¹, Baranov A.V.^{1,2}**¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Department of Geology of MSU, Moscow (schuchkina@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

Abstract. Value of the standard reaction enthalpy of mohite (Cu_2SnS_3) formation from sulfides have been obtained experimentally according to the reaction $2\text{CuS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3$: $\Delta_r H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -(50.83 \pm 0.47) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The measurements were carried out with vacuum-block calorimeter in 10 run series. Using literature data for the binary sulfides the value of standard enthalpy of mohite formation from the elements were calculated $\Delta_r H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -(263.61 \pm 2.28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: standard enthalpy, mohite, Cu_2SnS_3 , calorimetry

Мохит - редкий минерал, встречается в гидротермальных жилах, но соединение Cu_2SnS_3 может использоваться в качестве прекурсора для синтеза материалов, обладающих свойствами фотовольтаиков. Также соединение может появляться в результате диссоциации материалов на основе станнинов и кестерита.

В работе проводилось калориметрическое определение стандартной энтальпии реакции образования Cu_2SnS_3 из сульфидов CuS и SnS . Энтальпия определялась методом сравнения значения теплоты, переданной системе образца в виде электрической энергии для проведения реакции и значения теплоты, полученной в ходе охлаждения системы, включающей в себя теплоту, выделившуюся во время прохождения реакции. Предварительными исследованиями было установлено, что синтез Cu_2SnS_3 из сульфидов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла происходит при температуре $\sim 850^\circ\text{C}$ в течение 6–7 минут, согласно реакции (R1):



Синтез проводился из элементов высокой и особо высокой чистоты. Медь особой чистоты, порошок (99.999%), олово особой чистоты, брусок (99.999%); сера кристаллическая (99.99%, Alfa Aesar). Общая масса навески в каждом из образцов составляла примерно 1.8 г.

Калориметрические исследования проводились в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном и усовершенствованном в лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН (лабораторный номер VBC-3) и описанном ранее в работах (Васильев, Соболева, 1962; Флейшер, Столярова, 1978). Процесс управления работой калориметра, визуализация и обработка данных осуществлялись с помощью специально разработанного блока управления, интерфейса и компьютерной программы (Жданов и др., 2005).

Ампула со смесью элементов заданного состава откачивалась до остаточного давления 10^{-2} Па, герметизировалась в пламени кислородной горелки и помещалась в печь сопротивления внутри массивного медного блока. Блок заполнялся аргоном под давлением 10^6 Па (для улучшения теплообмена между нагревателем и медным блоком). Вакуумный блок (изотермическая оболочка), куда помещался массивный блок, откачивался до остаточного давления 10^3 Па, которое поддерживалось постоянным в процессе всего опыта. Температура изотермической оболочки (298.15 ± 0.02) К поддерживалась водяным термостатом объемом 300 литров, снабженным пропеллерной мешалкой. Заданная температура термостата поддерживалась с помощью специального термоконтроллера.

Электрическая энергия измерялась с точностью 0.02%. Подъем температуры во время опыта измерялся термометром сопротивления, состоящим из девяти миниатюрных платиновых датчиков температуры, расположенных равномерно по образующей массивного блока, общее сопротивление 988 Ом при 298.15 К. Калориметр калибровался с помощью электрической энергии с ампулой в печи сопротивления, в которой исследуемая реакция уже произошла в условиях, идентичных условиям опыта (время нагрева, количество электрической энергии и значении начальной температуры).

Время нагрева во всех опытах фиксировалось автоматически. Также фиксировалось общее время проведения опыта (50 мин). Точность определения теплового значения 0.05%. Повторное нагревание не давало дополнительного теплового эффекта, что подтверждает полное прохождение реакции за время первого нагрева. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Bruker D2 PHASER, $\text{CoK}\alpha_1$ излучение, $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$) продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них

только заданного вещества Cu_2SnS_3 .

В литературе известны только рассчитанные теоретически (DFT – с помощью теории функционала плотности и DFT-D2 - основанные на Вандерваальсовых силах молекулярного (атомного) взаимодействия) данные по энтальпии образования мохита (Shigemi, Wada, 2018):

$$\Delta H_f^{\text{DFT}} = -241.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \quad \Delta H_f^{\text{DFT-D2}} = -338.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

В данной работе серия из 10 опытов проводилась в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпия образования мохита из сульфидов (М.М.= 342.0 г/моль)

№ опыта	Навеска (г)	$\Delta R + \sigma$ (Ом)	Количество тепла, выделенного в опыте (Дж)			$-\Delta_f H_{298.15}^0$ кДж/моль
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.7977	28.3292	82154.7	81888.5	266.2	50.64
2	1.7975	28.3229	82136.4	81863.0	273.4	52.02
3	1.7994	28.3651	82258.8	81997.2	261.6	49.72
4	1.8031	28.436	82464.4	82192.2	272.2	51.63
5	1.7993	28.4376	82469.0	82202.6	266.4	50.64
6	1.8009	28.3179	82121.9	81851.0	270.9	51.45
7	1.8011	28.3329	82165.4	81904.6	260.8	49.52
8	1.8041	28.3289	82153.8	81880.9	272.9	51.73
9	1.8005	28.2948	82176.8	81905.6	271.2	51.51
10	1.8008	28.2916	82167.3	81906.9	260.4	49.45
<i>Среднее:</i>						50.83 ± 0.47

Примечание: $\Delta R + \sigma$ - изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опытах 1-8 – тепловое значение калориметра $W = (2900.0 \pm 1.0) \text{ Дж}\cdot\text{Ом}^{-1}$, 9-10 $W = (2904.3 \pm 1.0) \text{ Дж}\cdot\text{Ом}^{-1}$.

Энтальпия реакции образования мохита из сульфидов, согласно реакции (R1):

$$\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(R1) = -(50.83 \pm 0.47) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Используя литературные данные по энтальпиям образования сульфидов:

$$\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(\text{CuS, cr}) = -(53.14 \pm 2.28) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (Cemic, Kleppa, 1988),}$$

$$\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(\text{SnS, cr}) = -(106.5 \pm 1.5) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (Robie, Hemingway, 1995),}$$

получена величина энтальпии образования мохита из элементов:

$$\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(\text{Cu}_2\text{SnS}_3, \text{cr}) = 2\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(\text{CuS}) + \Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(\text{SnS}) + \Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^0(R1) = -(263.61 \pm 2.28) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов.

Литература

- Васильев Я.В., Соболева М.С. Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов // Журн. фнз. хим. – 1962. – Т. 36. – С. 907-909.
- Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г., Зотов А.В. Универсальная измерительная система для электрохимических измерений в гидротермальных и конденсированных средах // Сборник материалов XV Российского Совецания по Экспериментальной Минералогии. Сыктывкар: Изд-во “Геопринт”. – 2005. – с. 166-168.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измерительная техника. – 1978. – № 2. – с. 60.
- Cemic L., Kleppa O. J. High temperature calorimetry of sulfide systems // Physics and Chemistry of Minerals. – 1988. – V.16. – Is. 2. – pp. 172–179.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Government Printing Office. – 1995. – p. 461.
- Shigemi A., Wada T. First-principles studies on the interface between light-absorbing layer and Mo back electrode in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, and Cu_2SnS_3 solar cells // The Japan Society of Applied Physics Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – V.57. – N. 8S3.

УДК 550.4.02

РАСТВОРИМОСТЬ КАССИТЕРИТА В СИСТЕМЕ SnO₂-H₂O ПРИ 400°C И 260-450 БАРСуворова В.А.¹, Осадчий В.О.^{1,2}, Акинфиев Н.Н.^{3,4}¹ИЭМ РАН, г. Черноголовка, ²Геологический ф-т МГУ, г. Москва, ³ИГЕМ РАН, г. Москва, ⁴МГРИ-РГГУ, г. Москва (lera@iem.ac.ru, v.osadchii@iem.ac.ru, akinfieiev@igem.ru)**THE SOLUBILITY OF CASSITERITE IN THE SnO₂-H₂O SYSTEM AT 400°C AND 260-450 BAR**Suvorova V.A.¹, Osadchii V.O.^{1,2}, Akinfieiev N.N.^{3,4}¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia, ²MSU, Faculty of Geology, Moscow, Russia, ³IGEM RAS, Moscow, Russia, ⁴MSGPI-RSGPU, Moscow, Russia (lera@iem.ac.ru, v.osadchii@iem.ac.ru, akinfieiev@igem.ru)

Abstract. We measured the solubility of cassiterite in low-density water fluid at 400°C and 260-450 bar. Measured solubility is consistent with cassiterite solubility predicted by Akinfieiev-Diamond equation of state for Sn(OH)₄(aq) with parameters obtained from high-density fluid experiments published elsewhere.

Keywords: cassiterite, tin oxide, solubility, fluid

Олово является компонентом многих гидротермальных систем, в которых в зависимости от условий оно может находиться в II и IV-валентном состоянии. В природных водах олово присутствует преимущественно в виде гидроксокомплексов, а в HCl-содержащих водах в качестве лигандов могут выступать ионы хлора (Migdisov, Williams-Jones, 2005). Олово проявляет амфотерные свойства, и в широком диапазоне pH доминируют нейтральные комплексы – Sn(OH)₂ и Sn(OH)₄ (Sorokin, Dadze, 1994; Cigala et al., 2012). В то время как поведение Sn(II) в гидротермальных системах изучено довольно хорошо (Cigala et al., 2012), поведение Sn(IV) изучено слабо в силу низкой растворимости касситерита (SnO₂) (Sorokin, Dadze, 1994). Целью данной работы являлось определение растворимости Sn(IV) в малоплотном надкритическом флюиде при 400°C и давлении 260-450 бар. Эти данные интересны как для геохимии олова, так и для моделирования захоронения радиоактивных отходов, одним из компонентов которого является ¹²⁶Sn (T_{1/2} = 105 лет) (Cigala et al., 2012).

Эксперименты по растворимости проводились в титановом (BT8) автоклаве (120 см³) с внутренней ампулой (13 см³) для пробоотбора паровой фазы in situ (Рис. 1) (Zakirov et al., 2007; Akinfieiev, Zotov, 2016). Температура контролировалась термопарой S-типа, давление – датчиком давления D100. Точность измерения составляла ±0.3МПа и 2К, соответственно. В опытах использовалась дистиллированная вода и кристаллический оксид олова SnO₂ производства Сигма-Алдрич, бравшийся с избытком. После нагрева установки в течение суток и выдержки при заданной температуре в течение 2-3 суток (которых было достаточно для установления равновесия) внутренняя ампула открывалась на 5 минут и заполнялась флюидом. После этого ампула закрывалась, и автоклав закачивался в холодной воде. Впоследствии ампула промывалась 5 раз известным количеством царской водки. Эти растворы разбавлялись в 5 раз и анализировались методом ИСП-МС.

Значения растворимости, измеренные при близких P-T параметрах, были усреднены, в результате чего были получены растворимость SnO₂ при давлении 264, 293 и 450 бар (Табл. 1).

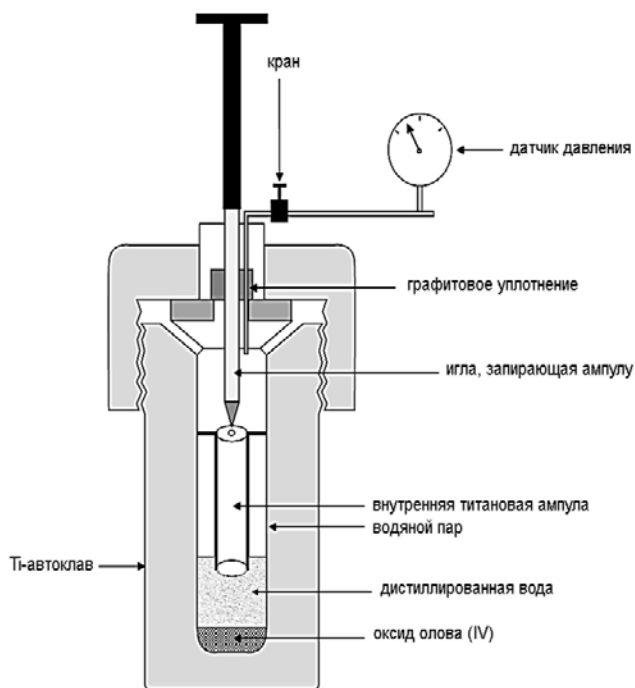


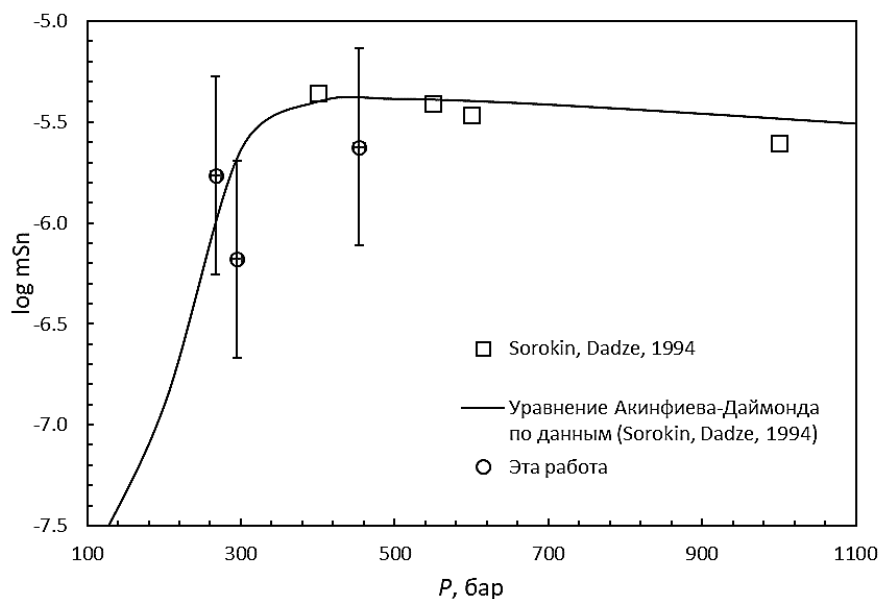
Рис. 1. Схема титанового автоклава с внутренней ампулой, позволяющей проводить отбор пробы in situ.

Таблица 1. Растворимость касситерита в воде при 400 °С и соответствующие значения $\log K^\circ(1)$

	P (бар)	$m_{\text{Sn}} \cdot 10^{-6}$ (моль·кг H_2O^{-1})	$\log K^\circ$
	252.4	0.3	-6.54
	262.1	8.1	-5.09
	266.4	12.4	-4.91
	263.7	0.3	-6.55
	272.8	0.4	-6.41
	275.1	1.0	-6.01
	275.3	9.9	-5.00
	248.3	2.5	-5.61
<i>среднее</i>	264.5 ±7.0*	4.4 ±3.4	-5.76 ±0.49
	291.7	0.2	-6.77
	291.5	0.2	-6.61
	288.5	2.5	-5.61
	294.9	1.9	-5.73
	293.3	0.7	-6.18
<i>среднее</i>	291.98 ±2.1	1.1 ±0.9	-6.18 ±0.45
	449.5	2.4 ±3.4**	-5.62 ±0.49**

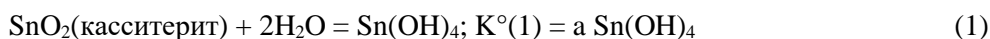
* Доверительный интервал 95%

** Доверительный интервал для единичного значения был заимствован из экспериментов при 248-275 бар


Рис. 2. Растворимость олова в водном флюиде при 400°C и различном давлении.

Обработка экспериментальных данных (Sorokin, Dadze, 1994) по растворимости касситерита при температурах 200 – 400°C и давлений $P_{\text{sat.}}$ – 150 МПа, а также описание термодинамических свойств $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$ были основаны на уравнении состояния Акинфиева-Даймонда (Akinfiyev, Diamond, 2003).(рис.2)

Реакция растворения касситерита может быть записана в виде:



Это уравнение первоначально было использовано для описания нейтральных молекул летучих компонентов в состоянии бесконечного разведения в широком диапазоне температур (0–800°C) и давлений (0.1–300 МПа), а затем обобщено на случай нелетучих гидроксидов ($\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$, $\text{Ge}(\text{OH})_4(\text{aq})$) (Akinfiyev, Plyasunov, 2014).

В рамках этой модели стандартный химический потенциал растворённого компонента при заданных температуре T (К) и давлении P (МПа) записывается в виде

$$\mu_{2,aq}^{\infty}(P,T) = \mu_{2,g}^{\circ}(T) - RT \ln N_w + (1-\xi)RT \ln \frac{f_1^*}{P^{\circ}} + RT \xi \ln \left(\frac{RT}{P^{\circ} M_w} \rho_1^* \right) + RT \rho_1^* \left[a + b \left(\frac{10^3}{T} \right)^{0.5} \right] \quad (2)$$

где $\mu(\text{SnO}_2(\text{cr.}))$ и μ_1^* – химические потенциалы касситерита и воды при заданной температуре T и давлении P , а m – экспериментальное значение растворимости в моль*кг⁻¹.

Полученные значения термодинамических свойств $\text{Sn}(\text{OH})_4$ представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические свойства газовой молекулы $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Компонент	Свойства молекулы в состоянии идеального газа			Параметры уравнения состояния Акинфиева-Даймонда		
	$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж*моль ⁻¹	S_{298}° , Дж*моль ⁻¹ *К ⁻¹	$C_p(T)$, Дж*моль ⁻¹ *К	ξ	a , см ³ *г ⁻¹	b , см ³ *К ^{0.5} *г ⁻¹
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	-841.7 ± 6.1	380.2	$140.14 + 59.84 * 10^{-3} * T - 2.207 * 10^6 * T^{-2} - 3.499 * 10^{-5} * T^2 + 9.916 * 10^{-9} * T^3$	-3.404 ± 0.30	19.66 ± 3.5	-13.03 ± 2.3

Растворимость касситерита в малоплотном водном флюиде, рассчитанная с использованием термодинамических свойств $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$ и уравнения состояния Акинфиева-Даймонда, согласуется с результатами эксперимента. Термодинамические параметры газовой частицы $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$, приведенные в данной работе, могут быть с осторожностью использованы при моделировании гидротермальных процессов с участием олова. Дополнительные эксперименты по растворимости олова в надкритическом флюиде при температуре, отличной от 400 °С, а также в паровой фазе при P_{sat} , позволят получить более надежное термодинамическое описание $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$.

Мы благодарны Я.В. Бычковой за проведение масс-спектрометрического анализа.

Литература

- Akinfiev NN, Diamond LW (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. // *Geochim Cosmochim Acta* 67: 613–627. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01141-9.
- Akinfiev NN, Plyasunov AV (2014) Application of the Akinfiev-Diamond equation of state to neutral hydroxides of metalloids (B(OH)₃, Si(OH)₄, As(OH)₃) at infinite dilution in water over a wide range of the state parameters. // *Geochim. Cosmochim Acta* 126:338–351. doi: 10.1016/j.gca.2013.11.013.
- Akinfiev NN, Zotov AV. (2016) Solubility of chlorargyrite (AgCl(cr./l.)) in water: New experimental data and a predictive model valid for a wide range of temperatures (273–873K) and water densities (0.01–1g·cm⁻³). // *Geochim Cosmochim Acta* 178:178–194. doi: 10.1016/j.gca.2016.01.027.
- Cigala RM, Crea F, De Stefano C, et al (2012) The inorganic speciation of tin (II) in aqueous solution. // *Geochim Cosmochim Acta* 87:1–20. doi: 10.1016/j.gca.2012.03.029.
- Frisch M.J., Trucks G.W.... Fox. D.J. (2009) Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Migdisov AA, Williams-Jones AE (2005) An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350°C. Implications for tin ore formation. // *Chem Geol* 217:29–40. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.11.018.
- Plyasunov AV., O'Connell JP., Wood RH (2000) Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. I. Equations for partial molar volumes at infinite dilution and standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 495-512. Doi: [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00322-1](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00322-1).
- Sorokin VI, Dadze TP (1994) Solubility and complex formation in the systems Hg-H₂O, S-H₂O, SiO₂-H₂O and SnO₂-H₂O. In: *Fluids in the Crust*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 57–93.
- Zakirov IV, Sretenskaja NG, Aranovich LY, Volchenkova VA (2007) Solubility of NaCl in CO₂ at high pressure and temperature: First experimental measurements. // *Geochim Cosmochim Acta* 71:4251–4255. doi: 10.1016/j.gca.2007.01.028.

УДК 544.31:549.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MgO–TiO₂

Шорников С.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
(sergey.shornikov@gmail.com)*THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MgO–TiO₂ MELTS

Shornikov S.I.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow
(sergey.shornikov@gmail.com)*

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the MgO–TiO₂ melts in the temperature region 1800–2500 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available experimental information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the MgO–TiO₂ system

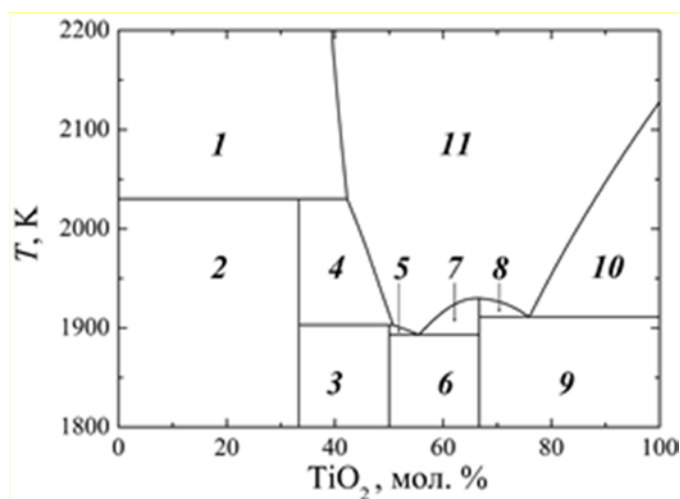


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–TiO₂.

Обозначения: 1 – MgO + жидкость; 2 – MgO + Mg₂TiO₄; 3 – Mg₂TiO₄ + MgTiO₃; 4 – Mg₂TiO₄ + жидкость; 5 – MgTiO₃ + жидкость; 6 – MgTiO₃ + MgTi₂O₅; 7 и 8 – MgTi₂O₅ + жидкость; 9 – MgTi₂O₅ + TiO₂; 10 – TiO₂ + жидкость; 11 – жидкость.

Физико-химические свойства системы MgO–TiO₂ представляют интерес для петрологии и промышленных технологий (металлургия титана, производство радиокерамики). На диаграмме состояния системы MgO–TiO₂ (рис. 1) идентифицированы кандилит Mg₂TiO₄, гейкилит MgTiO₃ и карроит MgTi₂O₅ (Coughanour and DeProsse, 1953), положения которых были впоследствии уточнены (Massazza and Sirchia, 1958; Shindo, 1980). Стандартные энтальпии и энтропии образования титанатов магния определены калориметрическими методами (Shomate, 1946; Todd, 1952; Kelley et al., 1954; Wechsler and Navrotsky, 1984; Robie et al., 1989). Высокотемпературные теплоемкости титанатов магния определены в интервале температур 300–1820 К (Naylor and Cook, 1946; Orr and Coughlin, 1952; Robie et al., 1989; Platovskaia et al., 2018). Однако эти данные не соответствовали результатам Муан и др. (Brezny and Muan, 1971; Evans and Muan, 1971), рассчитывавших энергию образования титанатов магния при исследованиях гетерогенных равновесий в оксидных системах при температурах 1573 и 1673 К. Бейл и др. (Bale et al., 2016) оценили величину энтальпии плавления MgTi₂O₅ при температуре 1930 К, равной 54.343 кДж/моль. В рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена в интервале температур 2100–2400 К Лопатин и Семенов (Lopatin and Semenov, 2001) наблюдали в составе газовой фазы над титанатами магния газообразные (Mg), (TiO) и (TiO₂), количество газообразных молекулярных форм (MgO) и (MgTiO₃) оценивалась величиной, не превышающей 0.1 % от количества (Mg). Оценка величины энтальпии образования (MgTiO₃) составляла $\Delta_f H_{298} \approx -856$ кДж/моль. Результаты экспериментальных исследований титанатов магния даны в табл. 1.

Результаты многочисленных теоретических работ, выполненных в рамках различных моделей, касались в большей степени расчетов диаграммы состояния системы MgO–TiO₂ (Platovskaia and Fabrichnaya, 2019). Значения активностей оксидов магния и титана в расплавах системы MgO–TiO₂ в области температур 1973–2373 К были рассчитаны в рамках квазихимической модели в единственной работе (Eriksson and Pelton, 1993), до сих пор не имеющей сопоставления как с экспериментальными данными, так и с результатами других теоретических расчетов.

Таблица 1. Энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования титанатов магния из простых оксидов (при расчете на 1 моль соединения)

Соединение	T, К	ΔH_f , кДж/моль	ΔS_f , Дж/(моль×К)	ΔG_f , кДж/моль	Ссылка
Mg ₂ TiO ₄	298		-0.26±0.21		Todd, 1952
–“–	298	-5.69±0.33			Kelley et al., 1954
–“–	973	-1.40±0.73			Wechsler and Navrotsky, 1984
–“–	1573			-7.11±0.70	Brezny and Muan, 1971
–“–	1673			-8.09±1.26	Evans and Muan, 1971
–“–	1700–2030	-0.68±0.09	5.34±0.05		Bale et al., 2016
MgTiO ₃	298		-2.30±0.21		Shomate, 1946
–“–	298	-13.26±0.46			Kelley et al., 1954
–“–	298		-1.39±0.15		Robie et al., 1989
–“–	973	-10.55±0.65			Wechsler and Navrotsky, 1984
–“–	1573			-10.04±2.09	Brezny and Muan, 1971
–“–	1673			-10.67±1.05	Evans and Muan, 1971
–“–	1700–1903	-10.26±0.06	0.91±0.03		Bale et al., 2016
MgTi ₂ O ₅	298		-0.23±0.28		Todd, 1952
–“–	298	-6.22±0.60			Kelley et al., 1954
–“–	973	-4.67±0.57			Wechsler and Navrotsky, 1984
–“–	1573			-9.48±1.39	Brezny and Muan, 1971
–“–	1673			-10.18±1.12	Evans and Muan, 1971
–“–	1700–1930	-3.27±0.05	4.24±0.03		Bale et al., 2016

Таблица 2. Рассчитанные стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой MgO–TiO₂ при температуре 2173 К

Конденсированные фазы			Газовая фаза		
Твердые фазы	ΔG°_{2173} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{2173} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{2173} , кДж/моль
MgO	-355.987	MgO	-329.234	Mg	-72.400
Mg ₂ TiO ₄	-1300.488			Mg ₂	20.659
MgTiO ₃	-932.105			MgO	-120.207
MgTi ₂ O ₅	-1496.736	MgTi ₂ O ₅	-1511.848	Ti	170.472
TiO ₂	-551.661	TiO ₂	-551.278	TiO	-136.688
				TiO ₂	-334.779
				Ti ₂ O ₃	-641.289
				Ti ₂ O ₄	-794.803
				O	110.091
				O ₂	0.000
				O ₃	283.608
				O ₄	209.765

В настоящей работе в рамках разработанной полуэмпирической модели, рассчитаны величины активностей оксидов (a_i) и энергий смешения (ΔG^m) в расплавах системы MgO–TiO₂ в области температур 1800–2500 К с целью уточнения параметров используемой полуэмпирической модели, предназначенной для расчетов активностей в расплавах многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в широком интервале составов и температур. Параметры модели, как и ранее (Shornikov, 2016), были рассчитаны из экспериментальных и теоретических данных (Bale et al., 2016).

Исходными данными для термодинамических расчетов являлись экспериментальные данные о стандартных энергиях Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов и титанатов магния в кристаллическом и жидком состоянии; в составе газовой фазы рассматривались компоненты, перечисленные в табл. 2. В этой же таблице приведены рассчитанные значения стандартных энергий Гиббса для соединений и компонентов газовой фазы над системой MgO–TiO₂. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Сопоставление рассчитанных нами величин активностей оксидов в расплавах системы MgO–TiO₂ с таковыми, определенными в работе (Eriksson and Pelton, 1993), показывает их существенное различие. При температуре 1973 К (рис. 2а) в области, близкой к полю «Mg₂TiO₄ + жидкость», значения a_i , рассчитанные Эрикссон и Пелтон (Eriksson and Pelton, 1993), не согласуются с данными работ (Brezny and Muan, 1971; Evans and Muan, 1971), а в случае температуры 2173 К в области, близкой к полю «MgO + жидкость», рассчитанные значения a_{MgO} далеки от 1 (рис. 2б). Различие в величинах ΔG^m превышает 10 кДж/моль в области концентраций соединения MgTiO₃ (рис. 3), где наблюдается их минимальные значения, рассчитанные в работе (Eriksson and Pelton, 1993).

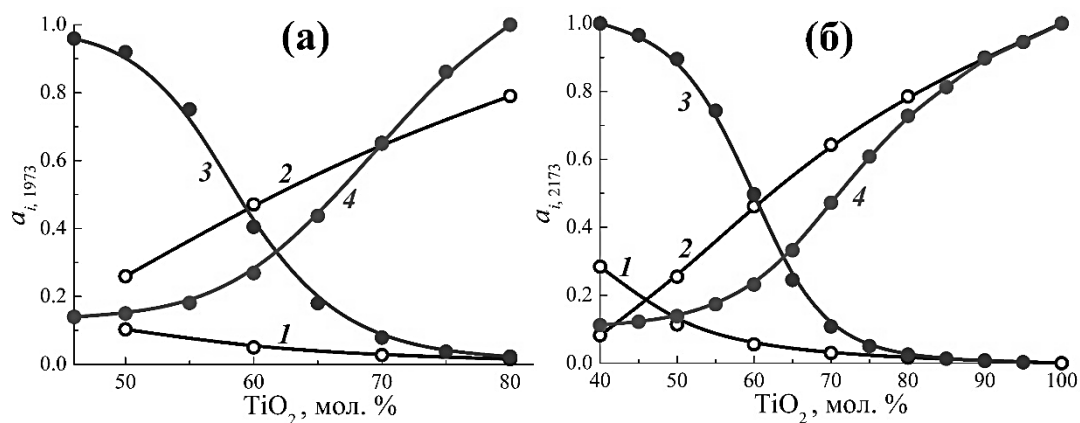


Рис. 2. Активности MgO (1, 3) и TiO₂ (2, 4) в системе MgO–TiO₂ при температурах 1973 (а) и 2173 К (б), рассчитанные: 1 и 2 – Эрикссон и Пелтон (Eriksson and Pelton, 1993), а также 3 и 4 – в настоящей работе.

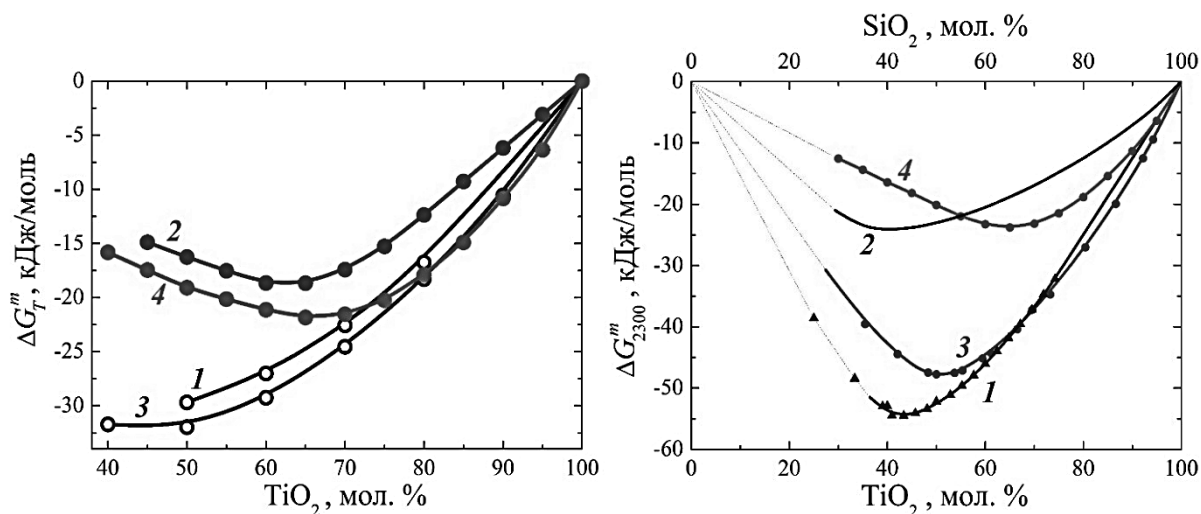


Рис. 3. Энергии смешения расплавов в системе MgO–TiO₂ при температурах 1973 (1, 2) и 2173 К (3, 4), рассчитанные: 1 и 3 – Эрикссон и Пелтон (Eriksson and Pelton, 1993), а также 2 и 4 – в настоящей работе.

Рис. 4. Энергии смешения расплавов в системах CaO–SiO₂ (1), MgO–SiO₂ (2), CaO–TiO₂ (3) и MgO–TiO₂ (4) при температуре 2300 К, определенные в работах (Shornikov and Archakov, 2000; Shornikov, 2006; Shornikov, 2019) и в настоящей работе, соответственно. Пунктирные линии соответствуют гетерогенным областям.

Как следует из рис. 4, минимум значений ΔG^m в расплавах системы MgO–TiO₂ находится в области конгруэнтно плавящегося соединения MgTi₂O₅ и соответствует по величине для подобных расплавов силикатных (титанатных) систем CaO–SiO₂, MgO–SiO₂ и CaO–TiO₂, изученных ранее (Shornikov and Archakov, 2000; Shornikov, 2006; Shornikov, 2019).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00801А).

Литература

- 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.
- Brezny B., Muan A. Activity–composition relations of solid solutions and stabilities of Mg_2TiO_4 , $MgTiO_3$ and $MgTi_2O_5$ as determined from equilibria in the system $MgO-CoO-TiO_2$ at $1300^\circ C$ // Thermochim. Acta. 1971. V. 2. № 2. P. 107–119.
- Coughanour L. W., DeProse V. A. Phase equilibria in the system $MgO-TiO_2$ // J. Res. NBS. 1953. V. 51. № 2. P. 85–88.
- Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagram of the $MnO-TiO_2$, $MgO-TiO_2$, $FeO-TiO_2$, $Ti_2O_3-TiO_2$, Na_2O-TiO_2 , and K_2O-TiO_2 systems // Metall. Trans. B. 1993. V. 24. № 10. P. 795–805.
- Evans L. G., Muan A. Activity–composition relations of solid solutions and stabilities of end-member compounds in the system $MgO-NiO-TiO_2$ in contact with metallic nickel at $1400^\circ C$ // Thermochim. Acta. 1971. V. 2. № 2. P. 121–134.
- Ilatovskaia M., Saenko I., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental study of phase equilibria in the $Al_2O_3-MgO-TiO_2$ system and thermodynamic assessment of the binary $MgO-TiO_2$ system // J. Amer. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 11. P. 5198–5218.
- Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the $Al_2O_3-MgO-TiO_2$ system // J. Alloys Comp. 2019. V. 790. P. 1137–1148.
- Kelley K. K., Todd S. S., King E. G. Heat and free energy data for titanates of iron and the alkaline-earth metals // U. S. Bur. Min. Repts. 1954. № 5059. 37 p.
- Lopatin S. I., Semenov G. A. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XI. Alkaline-earth metal titanates // Russ. J. General Chem. 2001. V. 71. № 10. P. 1522–1526.
- Massazza F., Sirchia E. The system $MgO-SiO_2-TiO_2$. I. Revision of the binary systems // Chim. Ind. 1958. V. 40. № 5. P. 376–380.
- Naylor B. F., Cook O. A. High-temperature contents of the metatitanates of calcium, iron and magnesium // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 6. P. 1003–1005.
- Orr R. L., Coughlin J. P. High temperature heat contents of magnesium orthotitanate and magnesium dititanate // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74 № 12. P. 3186–3187.
- Robie R. A., Haselton T. H., Hemingway B. S. Heat capacities and entropies at 298.15 K of $MgTiO_3$ (geikielite), YnO (zincite), and $ZnCO_3$ (smithsonite) // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. № 7. P. 743–749.
- Shindo I. Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: the system $MgO-TiO_2$ // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. № 4. P. 839–851.
- Shomate C. H. Heat capacities at low temperatures of the metatitanates of iron, calcium and magnesium // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 6. P. 964–966.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu. 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.
- Shornikov S. I. Thermodynamic properties of $MgO-SiO_2$ melts // Experiment in Geosciences. 2006. V. 13. № 1. P. 56–57.
- Shornikov S. I. Thermodynamic properties of the $CaO-MgO-SiO_2$ melts // Experiment in Geosciences. 2016. V. 22. № 1. P. 40–42.
- Shornikov S. I. High-temperature study of perovskite evaporation // Materials Processing Fundamentals 2019. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham, Switzerland: Springer, 2019. P. 253–263.
- Todd S. S. Low temperature heat capacities and entropies at 298.16 K of magnesium orthotitanate and magnesium dititanate // J. Amer. Chem. Soc. 1952 V. 74. № 18. P. 4669–4670.
- Wechsler B. A., Navrotsky A. Thermodynamics and structural chemistry of compounds in the system $MgO-TiO_2$ // J. Solid State Chem. 1984. V. 55. № 2. P. 165–180.

УДК 544.31:549.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CaO–FeO

Шорников С.И.¹, Шорникова М.С.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, ²IponWeb, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE CaO–FeO MELTS

Shornikov S.I.¹, Shornikova M.S.²¹V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²IponWeb, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the CaO–FeO melts in the temperature region 1300–2200 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available experimental information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the CaO–FeO system

Физико-химические свойства соединений системы CaO–FeO и их расплавов, входящих в состав многокомпонентных оксидных систем, представляют значительный интерес для геохимии и техники. Оелсен и Майтц (Oelsen and Maetz, 1941) впервые построили диаграмму состояния этой системы, содержащую единственное соединение – кальциовюстит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, разлагающийся при температуре 1423 К, что было позднее подтверждено в работе (Schurmann and Kraume, 1976). Однако Аллен и Сноу (Allen and Snow, 1955) сообщили о более низкой температуре разложения $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, равной 1381 ± 3 К, и обнаружили соединение CaFe_2O_3 , диссоциирующее при температуре 1406 ± 3 К. Заметим, что Фишер и Флетчер (Fischer and Fleischer, 1961), как и другие исследователи, не обнаружили в системе никаких соединений. При спекании шламов в области температур 1173–1523 К в составе синтезированных материалов (Srikanth et al., 2005), а также в отходах электролизного производства (Бажин и др., 2017) было обнаружено соединение CaFeO_2 , структура которого была изучена детально в работах (Tassel et al., 2009; Matsumoto et al., 2010; Gupta et al., 2016). Шугуров и др. (Shugurov et al., 2005) провели квантово-механические расчеты для сложного газообразного оксида (CaFeO_2), рассчитанная величина энтальпии образования (ΔH_{298}) которого была равной -213.7 кДж/моль. Диаграмма состояния системы CaO–FeO, представленная на рис. 1, является компиляцией результатов, полученных в работах (Abbattista et al., 1975; Schurmann and

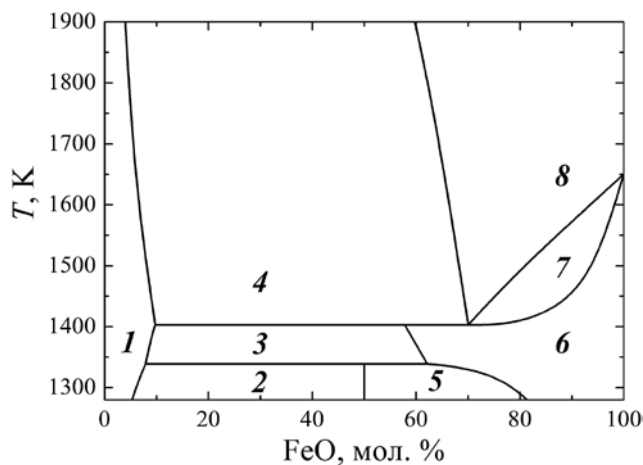


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–FeO. Обозначения: 1 – CaO (твердый раствор); 2 – CaO + CaFeO_2 ; 3 – CaO (твердый раствор) + CaFeO_2 ; 4 – CaO (твердый раствор) + жидкость; 5 – CaFeO_2 + FeO (твердый раствор); 6 – FeO (твердый раствор) + жидкость; 7 – FeO (твердый раствор) + жидкость; 8 – жидкость.

Kraume, 1976), и предположения о наличии соединения CaFeO_2 в системе CaO–FeO.

Значения активностей оксида железа (a_{FeO}) в системе CaO–FeO были определены экспериментально в области температур 1473–1873 К в работах (Fujita et al., 1968; Van-Ya et al., 1980; Iwase et al., 1984), величины активностей CaO в системе CaO–FeO рассчитывались из значений активностей FeO, что и обуславливало их расхождение.

Результаты теоретических работ, выполненных в рамках различных моделей (Hillert et al., 1990; Selleby and Sundman, 1996; Selleby, 1997; Hidayat et al., 2016), касались в большей степени расчетов диаграммы состояния системы Ca–Fe–O. Что касается результатов расчетов величин активностей оксидов железа и кальция в системе CaO–FeO (Wu et al., 1993; Bygden et al., 1994; Bjorkvall et

al., 2001; Tao, 2006; Yang et al., 2012), то между ними наблюдаются значительные расхождения и отличия от экспериментальных значений, что может быть обусловлено довольно сложным строением системы (рис. 1).

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств расплавов системы CaO–FeO в области температур 1300–2200 К с целью уточнения параметров используемой полуэмпирической модели, предназначенной для расчетов активностей в расплавах многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в широком интервале составов и температур. Параметры модели, как и ранее (Shornikov, 2016), были рассчитаны из экспериментальных и теоретических данных (Глушко и др., 1978–1982; Vale et al., 2016).

Исходные термодинамические данные учитывали 5 конденсированных фаз (3 твердых и 2 жидких) и 11 компонентов газовой фазы, перечисленных в табл. 1. В этой же таблице приведены рассчитанные значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) для соединений и компонентов газовой фазы над системой CaO–FeO. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Таблица 1. Рассчитанные стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO–FeO при температуре 1873 К

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	ΔG°_{1873} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{1873} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{1873} , кДж/моль
CaO	-435.296	CaO	-422.317	Ca	-9.985
CaFeO ₂	-599.816			Ca ₂	90.363
FeO	-153.762	FeO	-157.951	CaO	-68.953
				Fe	145.501
				Fe ₂	399.724
				FeO	76.891
				FeO ₂	34.624
				O	130.138
				O ₂	0.000
				O ₃	266.369
				O ₄	181.230

Как следует из рис. 2, рассчитанные в настоящей работе активности оксида железа в расплавах системы CaO–FeO удовлетворительно соответствуют экспериментальным результатам, полученным Бан-Я и др. (Ban-Ya et al., 1980) при исследованиях равновесий водородно-водных газовых смесей со шлаками при температуре 1673 К и Фуджита и др. (Fujita et al., 1968) при изучении распределения кислорода между расплавом железа и шлаком при температуре 1833 К. Результаты расчетов активностей FeO в расплавах системы CaO–FeO согласуются с информацией, полученной ранее Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001) в рамках полуэмпирической модели, базирующейся на теории ионных расплавов Темкина. Заметим, что величины a_{CaO} , рассчитанные Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001), несколько ниже, чем полученные в настоящей работе, что противоречит данным о положении поля «CaO (твердый раствор) + жидкость» на диаграмме состояния системы CaO–FeO (рис. 1). Значения активностей FeO и CaO в кальциевоферритных расплавах, вычисленные Ву и др. (Wu et al., 1993) в рамках квазихимической модели в меньшей степени соответствуют экспериментальным данным по сравнению с таковыми, полученными Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001) и в настоящей работе.

На рис. 3 представлены значения энергий смешения (ΔG^m) расплавов в системе CaO–FeO при температурах 1673 и 1873 К. Можно заметить, что величины ΔG^m , полученные в настоящей работе и Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001) близки. Минимум значений ΔG^m находится в области эвтектической композиции твердых растворов CaO и FeO (поля 4 и 7 на рис. 1) и находится в пределах от -6.5 до -9.0 кДж/моль в рассматриваемом интервале температур. Величины ΔG^m , определенные Ву и др. (Wu et al., 1993) почти в 2 раза отличаются от этих данных.

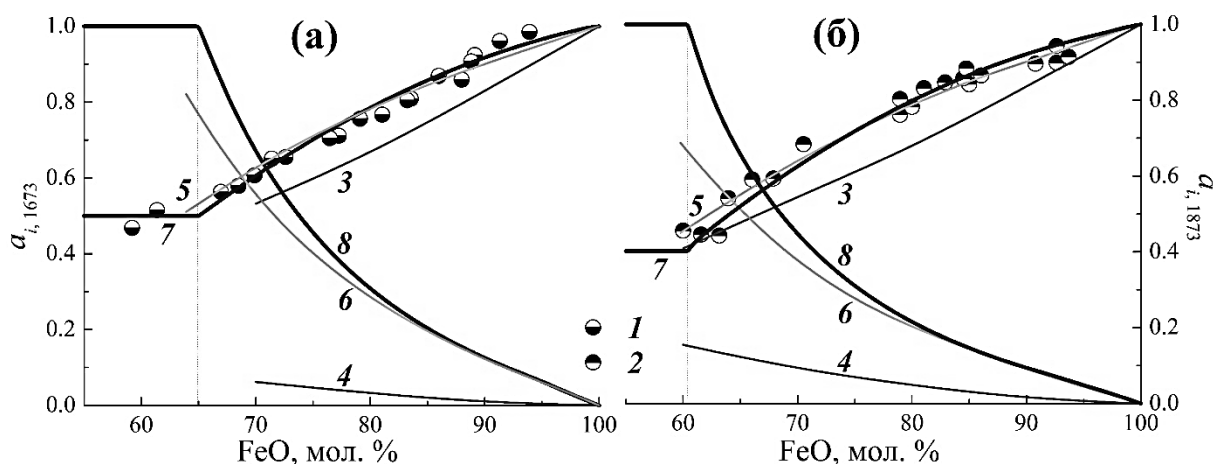


Рис. 2. Активности FeO (1–3, 5, 7) и CaO (4, 6, 8) в системе CaO–FeO при температурах 1673 (а) и 1873 К (б), определенные экспериментально:

1 – Бан-Я и др. (Ban-Ya et al., 1980) и 2 – Фуджита и др. (Fujita et al., 1968), а также рассчитанные: 3 и 4 – Ву и др. (Wu et al., 1993), 5 и 6 – Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001), 7 и 8 – в настоящей работе. Вертикальной пунктирной линией обозначена граница области «CaO (твердый раствор) + жидкость» и расплава.

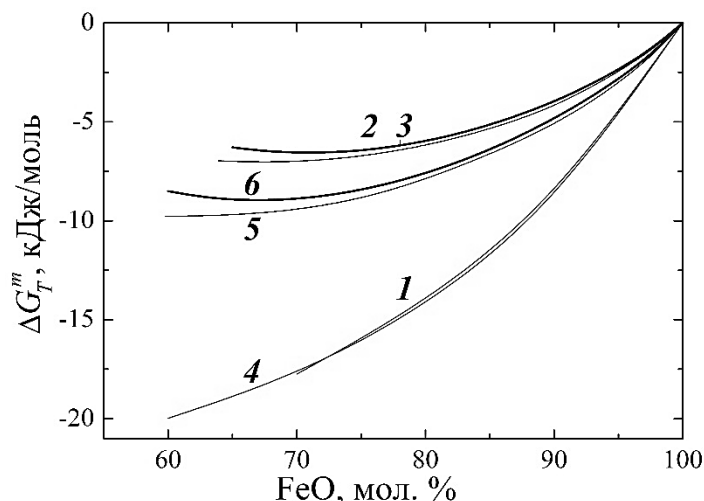


Рис. 3. Энергии смешения расплавов в системе CaO–FeO при температурах 1673 (1–3) и 1873 К (4–6), рассчитанные: 1 и 4 – Ву и др. (Wu et al., 1993), 2 и 5 – Берквалл и др. (Bjorkvall et al., 2001), 3 и 6 – в настоящей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике» и РФФИ (проект № 19-05-00801А).

Литература

- Бажин В. Ю., Савченков С. А., Фещенко Р. Ю. Проблемы утилизации техногенных отходов алюминиевого производства // Горный инф.-анал. бюлл. 2017. № 4. Вып. 5–2. С. 187–193.
- Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1–4. 1978–1982.
- Abbattista F., Burdese A., Maja M. Equilibrium diagram of the system CaO–FeO // Rev. Int. Haut. Temp. Refr. 1975. V. 12. №. 4. P. 337–342.
- Allen W.C., Snow R.B. The orthosilicate-iron oxide portion of the system CaO–“FeO”–SiO₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1955. V. 38. № 8. P. 264–280.
- 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.
- Ban-Ya S., Chiba A., Hilkosaka A. Thermodynamics of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) binary melts in equilibrium with solid iron // Tetsu to Hagane. 1980. V. 66. № 10. P. 1484–1493.
- Bjorkvall J., Sichen D., Stolyarova V. L., Seetharaman S. A model description of the thermochemical properties of multicomponent slags and its application to slag viscosities // Russ. Glass Phys. Chem. 2001. V. 27. № 2. P. 132–147.
- Bygden J., Sichen D., Seetharaman S. Thermodynamic activities of FeO in $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ slags // Steel Res. 1994. V. 65. № 10. P. 421–428.
- Fischer W.A., Fleischer H.J. Die reaktionen von manganhaltigem eisen mit seinen oxyden im kalkiegel bei 1600 bis 1800°C // Arch. Eisenhutten. 1961. V. 32. № 5. P. 305–313.
- Fujita H., Iritani Y., Maruhashi S. Activities in the iron-oxide lime slags // Tetsu to Hagane. 1968. V. 54. № 4. P. 359–370.
- Gupta M.K., Mittal R., Chaplot S. L., Tassel C., Kageyama H., Tomiyasu K., Taylor J. Phonons and stability of infinite-layer iron oxides SrFeO_2 and CaFeO_2 // Solid State Comm. 2016. V. 241. P. 43–55.
- Hidayat T., Shishin D., Deckerov S. A., Jak E. Thermodynamic optimization of the $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}$ system // Met. Mater. Trans. B. 2016. V. 47B. № 2. P. 256–281.
- Hillert M., Selleby M., Sundman B. An assessment of the $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}$ system // Met. Mater. Trans. A. 1990. V. 21. № 10. P. 2759–2776.
- Iwase M., Yamada N., Nishida K., Ichise. E. Rapid determinations of the activities in $\text{CaO}-\text{Fe}_x\text{O}$ liquid slags by disposable electrochemical oxygen probes // Trans. Iron Steel Soc. AIME. 1984. V. 4. P. 69–75.
- Matsumoto K., Haruta M., Kawai M., Sakaiguchi A., Ichikawa N., Kurata H., Shimakawa Y. Artificial superlattice thin film of infinite-layer structure [CaFeO_2] / [SrFeO_2] // Appl. Phys. Exp. 2010. V. 3. № 10. P. 105601-1–105601-3.
- Oelsen W., Maetz H. Das verhalten des flusspates und der kalziumphosphate gegenuber dem eisenoxydul im schmelzfluss und seine metallurgische bedeutung // Mitteilung Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. 1941. V. 23. P. 195–245.
- Schurmann E., Kraume G. Phasengleichgewichte des schnittes FeO_n-CaO im dreistoffsystem $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ bei eisensiittigung // Arch. Eisenhutten. 1976. V. 47. № 6. P. 327–331.
- Selleby M., Sundman B. A reassessment of the $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}$ system // CALPHAD. 1996. V. 20. № 3. P. 381–392.
- Selleby M. An assessment of the $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ system // Met. Mater. Trans. B. 1997. V. 28. № 8. P. 577–596.
- Shornikov S. I. Thermodynamic properties of the $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ melts // Experiment in Geosciences. 2016. V. 22. № 1. P. 40–42.
- Shugurov S. V., Lopatin S. I., Semenov G. A., Stolyarova V. L. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XVI. Iron (II) salts // Russ. J. General Chem. 2005. V. 75. № 3. P. 325–331.
- Srikanth S., Ray A. K., Bandopadhyay A., Ravikumar B., Jha A. Phase constitution during sintering of red mud and red mud-fly ash mixtures // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 9. P. 2396–2401.
- Tao D. P. Prediction of activities of three components in the ternary molten slag $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ by the molecular interaction volume model // Met. Mater. Trans. B. 2006. V. 37. № 12. P. 1091–1097.
- Tassel C., Pruneda J. M., Hayashi N., Watanabe T., Kitada A., Tsujimoto Y., Kageyama H., Yoshimura K., Takano M., Nishi M., Ohoyama K., Mizumaki M., Kawamura N., Iniguez J., Canadell E. CaFeO_2 : a new type of layered structure with iron in a distorted square planar coordination // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 1. P. 221–229.
- Wu P., Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO}-\text{FeO}$, $\text{CaO}-\text{MgO}$, $\text{CaO}-\text{MnO}$, $\text{FeO}-\text{MgO}$, $\text{FeO}-\text{MnO}$, and $\text{MgO}-\text{MnO}$ systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 8. P. 2065–2075.
- Yang X., Shi C., Zhang M., Zhang J. A thermodynamic model for prediction of iron oxide activity in some FeO-containing slag systems // Steel Res. Int. 2012. V. 83. № 3. P. 244–258.

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

УДК 550.42

ТРЕКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТНЫХ ПАДЕНИЙ 2018 ГОДА, ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ АБЛАКЕТКА (H5) И ОЗЁРКИ (L6)

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

ГЕОХИ РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

TRACK STUDIES OF 2018-YEAR FALLS OF ABLAKETKA (H5) AND OZERKI (L6) ORDINARY CHONDRITES

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

GEOKHI RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. Track studies of the 2018-year falls of the Ablaketka (H5) and Ozerki (L6) ordinary chondrites were performed. Using data on the depth distribution of the formation rate of tracks of galactic cosmic ray VH-nuclei in meteorites of different pre-atmospheric sizes, pre-atmospheric sizes of these meteorites (R) and depths of location (d) of the samples studied were evaluated. For the Ablaketka chondrite, these values were found $d = 2-6$ cm in the pre-atmospheric body with $R \geq 6$ cm. The absence of tracks in olivine grains of the chondrite Ozerki is possibly due to the low cosmic-ray exposure age of this meteorite.

Keywords: chondrites, pre-atmospheric sizes, cosmic-ray exposure ages, VH-nuclei of galactic cosmic rays

Введение

Основными источниками треков, наблюдаемых в метеоритах, являются ядра группы железа (VH-ядра, $23 < Z < 28$), распространенность которых в составе галактических космических лучей (ГКЛ) намного превышает распространенность более тяжелых элементов. При торможении этих ядер в веществе метеоритов, в кристаллах силикатов образуются зоны радиационных микронарушений. С помощью соответствующего химического травления они могут быть увеличены до микронных размеров, т.е. до треков, видимых с помощью оптического микроскопа. Длина треков зависит от заряда и энергии тормозящихся ядер. В наиболее распространенных в каменных метеоритах силикатных минералах – оливине и пироксене, VH-ядра образуют треки, средняя длина которых составляет около 10 мкм.

Скорость образования треков сильно зависит от глубины залегания кристаллов, т.е. от их экранирования слоем вышележащего вещества. Так, на глубине 40 см от поверхности метеороида скорость образования треков VH-ядер уменьшается на восемь порядков величины (Bhattacharya et al., 1973). Это делает треки точнейшими индикаторами глубины залегания исследуемых образцов и позволяет оценивать доатмосферные размеры метеоритов и их абляцию при прохождении земной атмосферы. Трековые данные, с привлечением результатов анализа содержания в метеоритах космогенных нуклидов, успешно используются при комплексных исследованиях свежесвыпавших метеоритов, что позволяет установить не только радиационную историю метеоритов, но и выполнить оценки распределения и вариаций космического излучения в гелиосфере (см., например, Алексеев, 2005).

В работе приведены результаты трековых исследований двух хондритов – падений 2018 г.

Результаты исследований

Методика проводимых нами трековых исследований рассмотрена в работе (Алексеев и др., 2012). Для измерения параметров треков использовались зерна оливина (размерная фракция 50-200 мкм). Из 0.5-1 г. навески каждого из исследуемых образцов хондритов, предоставленных из Коллекции метеоритов РАН, было выделено по несколько десятков зерен силикатов, пригодных для проведения трековых исследований. Отобранные вручную под биноклем зерна оливина монтировались в эпоксидные таблетки, шлифовались и подвергались химическому травлению при температуре 110°C в многокомпонентном растворе WN (Krishnaswami et al., 1974), предназначенном для выявления треков, образованных VH-ядрами ГКЛ в оливине. Перед травлением исследуемые поверхности каждого кристалла просматривались под микроскопом, для того чтобы выявить и зафиксировать разного рода дислокации, дефекты и другие трекоподобные микронарушения структуры кристалла. Контроль химического травления естественных треков в

исследуемых зернах оливина осуществлялся путем регистрации искусственно наведенных треков от осколков деления источника ^{252}Cf (Алексеев и др., 2012).

При изучении распределений треков в кристаллах оливина хондритов обычно привлекаются расчетные скорости образования треков (ρ/t , где ρ – плотность треков, см^{-2} и t – радиационный возраст метеорита, млн лет) в *пироксене* в зависимости от глубины залегания образца (d , см) в метеоритах разных доатмосферных размеров (Bhattacharya et al., 1973). В этой связи данные, полученные для оливина, корректируют на пироксен. При коррекции учитывается, что скорость образования треков в пироксене выше, чем в оливине. Коэффициент превышения был найден равным 1.8 ± 0.5 ; 2.4 ± 0.5 ; 2.1 ; 2.9 (по данным (Аалоз и др., 1979; Перелыгин и др., 1975) и др.). В данной работе для расчетов бралась средняя величина этих значений, составившая 2.3 ± 0.5 (Алексеев и др., 2018).

Хондриты Ablakotka (H6) и Озёрки (L6) сложены хондритовой и ударно-метаморфизованной составляющими. В обоих метеоритах объем ударно-метаморфизованной составляющей не превышает 30%. Хондритовая составляющая обоих метеоритов имеет светло-серый цвет и типичную для хондритов высоких петрологических типов перекристаллизованную структуру, образованную неравномерно-зернистой массой силикатов с включениями хондр и их фрагментов.

Метеорит Ablakotka выпал 16 февраля 2018 г. около пос. Аблакетка в районе г. Усть-Каменогорск, Казахстан. Масса отдельных экземпляров составляла от 0.1 до 1.2 кг. Всего найдено 10 экземпляров. Общая собранная масса метеоритного ливня составила около 5.5 кг. По данным петрографического анализа метеорит классифицирован как обыкновенный хондрит (H5, мономиктовая брекчия), ударная стадия S3, класс выветривания W0 (Meteoritical Bulletin, 2018).

Метеорит Ablakotka имеет брекчиевую структуру и содержит примерно 20 об. % макроскопически черных включений размером до нескольких сантиметров, сложенных сильно ударно-метаморфизованным хондритовым веществом.

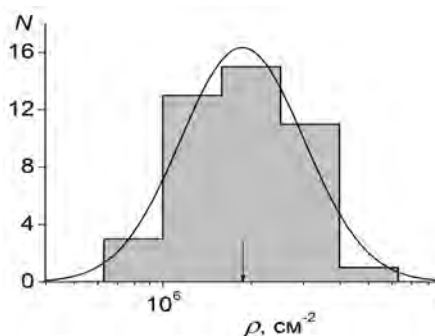


Рис. 1. Распределение значений плотности треков (ρ) VH-ядер ГКЛ в зернах оливина ($N = 43$) хондрита Ablakotka H5.

Распределение аппроксимировано гауссовой кривой. Стрелкой отмечено положение максимума: $\rho = (1.9 \pm 0.2)10^6 \text{ см}^{-2}$.

Измерения треков проводились в кристаллах оливина, выделенных из навески массой 560 мг. В 43 кристаллах на общей площади $1.35 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ подсчитан 2561 трек, что соответствует средней плотности треков $\rho_{01} = 1.9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Распределение треков показано на **рис. 1**. Сведения о радиационном возрасте (t) метеорита Ablakotka к настоящему времени отсутствуют. В этой связи для расчетов скорости образования треков (ρ/t), необходимой для оценки значений d и R , были привлечены данные о распределении радиационных возрастов H-хондритов (**рис. 2**): именно к этой химической группе хондритов относится исследуемый метеорит. Согласно кумулятивной кривой, выбраны три "реперных" значения возраста: 4.0; 8.8 и 38.2 млн лет, соответствующие значениям накопленной частоты $w = 0.1$; 0.5 и 0.9. (Величина частоты w показывает, какая доля метеоритов имеет возраст $t < t_w$.) Для выбранных реперных значений возраста рассчитаны скорости образования треков и выполнены оценки d и R согласно зависимостям, полученным Bhattacharya et al. (1973). Схема расчетов и результаты для $w = 0.5$ (и, соответственно, $t = 8.8$ млн лет)

приведены на **рис. 3** и в Таблице. Из этих данных следует, что для выбранного радиационного возраста глубина залегания исследованного образца составляла $d \sim 2\text{-}6$ см в доатмосферном теле радиусом $R \geq 6$ см. Аналогичные расчеты, выполненные для других реперных значений возраста (4.0 и 38.2 млн лет), дали близкие значения – 2-4 и 5-10 см для d и ≥ 4 и ≥ 10 см для R , соответственно.

Метеорит Озёрки выпал 21 июня 2018 г. в Липецкой области, Россия. Найдено более 91 экземпляра. Общая собранная масса метеоритного дождя составила более 6.5 кг. По результатам петрографического анализа метеорит классифицирован как обыкновенный хондрит (L6), ударная стадия S4/5, класс выветривания W0 (Meteoritical Bulletin, 2018).

В метеорите Озёрки брекчия образована обломками хондритового вещества размером от десятков мкм до 1 см, заключенными в темном цементе (матрице), представляющем собой ударный расплав хондрита. Обломки имеют сглаженные очертания.

В ударно-расплавной составляющей метеорита мелкие металл-троилитовые глобулы концентрируются вдоль границы с обломками. Размер глобул от 5 до 200 мкм, структура и соотношение троилита и металла в них сильно варьируют. В крупных выделениях троилит имеет

поликристаллическое строение, что может быть результатом ударной перекристаллизации при давлении 40-60 ГПа (Bennett, McSween, 1996).

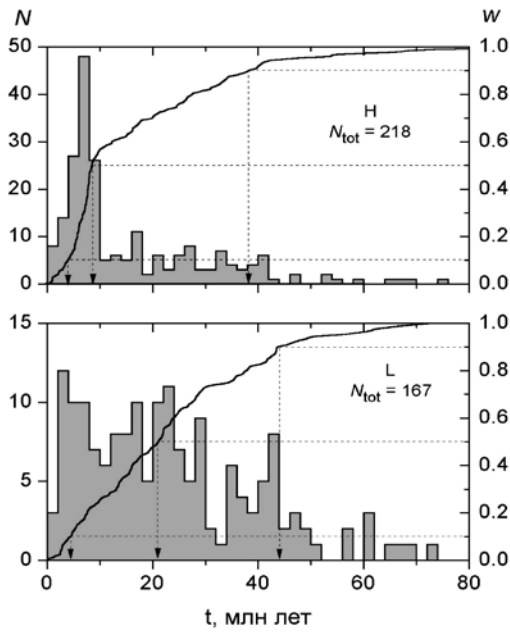


Рис. 2. Распределения радиационных возрастов (t) падений Н-и L-хондритов (гистограммы).

Сплошные линии – кумулятивные кривые распределений. Пунктирными линиями выделены значения накопленной частоты $w = 0.1$; 0.5 и 0.9 и соответствующие этим частотам значения возрастов (показаны стрелками): 4.0 ; 8.8 и 38.2 млн лет для Н-хондритов и 4.5 ; 21.0 и 44.0 млн лет для L-хондритов.

Крупные металл-троилитовые глобулы неправильной формы имеют микрографическую внутреннюю структуру, образованную ориентированными по направлениям октаэдра скелетными кристаллами никелистого железа размером до 50 мкм в троилитовой матрице. В троилите некоторых глобул также содержатся полиминеральные глобулы, вероятно, сложенные силикатным стеклом и кристаллами хромита. Относительно крупнокристаллическая структура металл-троилитовых глобул свидетельствует о более низкой скорости остывания расплава по сравнению с типичными ударными расплавами в хондритах ($5-50^\circ\text{C s}^{-1}$). Этот вывод находится в соответствии с кристаллической структурой ударно-расплавной матрицы в брекчии и, вероятно, свидетельствует о том, что вещество исследованного образца находилось на некоторой глубине под поверхностью родительского тела метеорита, в термоизолирующей обстановке.

Измерения треков проводились в кристаллах оливина, выделенных из двух навесок массой 550 и 162 мг образца № Oz-1. В 163 кристаллах на общей площади $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ не было найдено треков, т.е. плотность треков в выделенных зёрнах оливина составила $\rho_{\text{Ol}} \leq 36 \text{ см}^{-2}$ и, в пересчете на пироксен, $\rho_{\text{Px}} \leq 90 \text{ см}^{-2}$.

Сведения о радиационном возрасте (t) метеорита Озёрки отсутствуют. В этой связи для расчетов скорости образования треков (ρ/t), необходимой для оценки значений d и R , были привлечены данные о распределении радиационных возрастов L-хондритов (рис. 2). Согласно кумулятивной кривой, для значений накопленной частоты 0.1 ; 0.5 и 0.9 выбраны три "реперных" значения возраста: 4.5 ; 21.0 и 44.0 млн лет. Однако отсутствие треков в зёрнах оливина метеорита Озёрки может быть обусловлено малой продолжительностью облучения галактическими космическими лучами метеороида после его выделения из родительского тела. В этой связи, при расчете минимальных значений d и R для расчета скорости накопления треков было выбрано значение радиационного возраста $t = 1$ млн лет. Схема расчетов и полученные предельные (минимальные) значения d и R приведены на рис. 3 и в Таблице 1. Из этих данных следует, что даже для столь низкого радиационного возраста $t = 1$ млн лет отсутствие треков может быть обусловлено

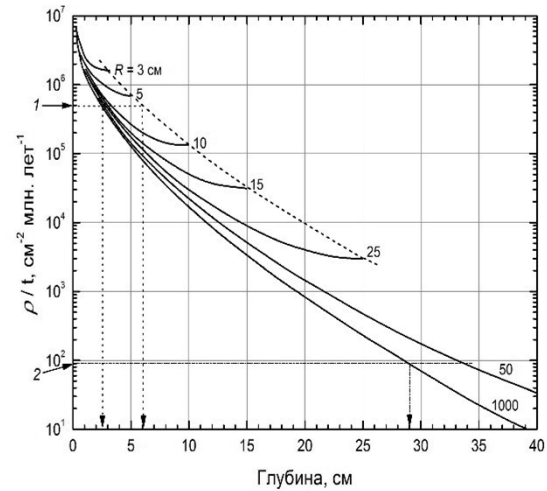


Рис. 3. Скорость образования треков (ρ/t) VN-ядер ГКЛ в хондритах в зависимости от глубины залегания образца в доатмосферном теле радиуса R .

Штриховая линия – интерполяция значений скорости образования треков в центрах доатмосферных тел. Пунктир – оценка глубины залегания образца и доатмосферного размера хондрита Ablaketta по величине средней скорости образования треков (стрелка 1 к оси ординат). Штрих-пунктир – оценка предельных значений глубины залегания и доатмосферного размера по предельному значению скорости образования треков в хондрите Озёрки (стрелка 2 к оси ординат).

значительной глубиной залегания исследуемого образца $d \geq 30$ см в теле с доатмосферным радиусом $R \geq 50$ см.

Таблица 1. Результаты трековых исследований метеоритов

Метеорит	N_{tr}	$S,$ 10^{-3} см^2	$\rho_{0t},$ см^{-2}	$\rho_{Px},$ см^{-2}	$t_{w=0.5},$ млн лет	$\rho_{Px}/t_{w=0.5},$ $\text{см}^{-2} \text{ млн лет}^{-1}$	$d,$ см	$R,$ см
Ablakетка	2561	1.35	$1.9 \cdot 10^6$	$4.4 \cdot 10^6$	8.8	$5.0 \cdot 10^5$	2-6	≥ 6
Озёрки	≤ 1	28	≤ 36	≤ 90	21	$< 100^*$	≥ 30	≥ 50

* Для $t = 1$ млн лет.

Если же при расчете скоростей образования треков выбрать более высокие значения радиационного возраста: $t = 4.5; 21.0$ и 44.0 млн лет, соответствующие значениям $w = 0.1, 0.5$ и 0.9 в рассмотренном выше распределении возрастов L-хондритов (рис. 2), то полученные значения d и R получатся существенно выше значений, приведенных в Таблице для этого метеорита.

Выводы

Выполнены трековые исследования кристаллов оливина, выделенных из хондритов Ablakетка (H5) и Озёрки (L6), выпавших в 2018 г. С привлечением данных о глубинном распределении скорости образования треков VH-ядер ГКЛ в метеоритах разных доатмосферных размеров проведена оценка доатмосферных размеров метеоритов (R) и глубины залегания (d) в них исследованных образцов. Для хондрита Ablakетка эти значения составили $d = 2-6$ см в доатмосферном теле с $R \geq 6$ см. Отсутствие треков в оливине хондрита Озёрки предполагает нахождение исследованного образца на большой глубине – $d \geq 30$ см в доатмосферном теле с $R \geq 50$ см. Этот вывод (о залегании на большой глубине исследованного образца метеорита Озёрки) требует дальнейших исследований с привлечением новых образцов.

Работа частично поддержана Программой № 28 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Аалое А.О., Коломенский В.Д., Левский Л.К., Лхагвасурэн Д., Пеллас П., Перельгин В.П., Стеценко С.Г. (1979) О доатмосферных размерах палласита Ямышева // Краткие сообщения ОИЯИ, P14-12937, Дубна.
- Алексеев В.А. (2005) История обыкновенных хондритов по данным о стабильных изотопах благородных газов (обзор) // Астрон. вестн. **39** (2), 141-168.
- Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернявский М.М., Щедрина Т.В. (2018) Трековые исследования оливинов палласитов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2018), 18–19 апреля 2018 года, Москва - М.: ГЕОХИ РАН. С. 286-289.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Отт У., Садиленко Д.А., Устинова Г.К. (2012) Комплексные исследования термолюминесценции, благородных газов, треков и радионуклидов в свежес выпавших хондритах Ash Creek (L6) и Tamdakht (H5) // Геохимия, 2, 115-136.
- Перельгин В.П., Виик Ш.Б., Отгонсурэн О. (1975) Об определении доатмосферного размера метеорита Марьялахти // Краткие сообщения ОИЯИ, P13-8359, Дубна.
- Bennett, M. E., & McSween, H. Y. (1996). Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites // Meteoritics & Planetary Science, **31**(2), 255–264.
- Bhattacharya S.K., Goswami J.N., Lal D. (1973) Semiempirical rates of formation of cosmic ray tracks in spherical objects exposed in space: pre- and post-atmospheric depth profiles // J. Geophys. Res., **78** (34), 8356-8363.
- Krishnaswami S., Lal D., Prabhu N., Tamhane A.S. (1974) Olivines: revelation of tracks of charged particles // Science, **174** (4006), 287–291.
- Meteoritical Bulletin, no. 107 (2018) <https://www.lpi.usra.edu/meteor/> .

УДК 550.42

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТОВ ГАЗОУДЕРЖАНИЯ И РАДИАЦИОННЫХ ВОЗРАСТОВ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Алексеев В.А., Павлова Т.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

PECULIARITIES OF DISTRIBUTION OF THE GAS-RETENTION AND COSMIC-RAY EXPOSURE AGES OF ORDINARY CHONDRITES DEPENDING ON THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Alexeev V.A., Pavlova T.A.

GEOKHI RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract The distributions of the gas retention and cosmic-ray exposure ages for ordinary chondrites are studied depending on their porosity. A positive correlation with the porosity of both the contents of radiogenic and cosmogenic isotopes of noble gases in chondrites and the corresponding ages of meteorites is found. In all distributions, chondrites with small porosity have smaller ages.

Keywords: meteorites, gas-retention ages, cosmic-ray exposure ages, porosity

Введение. Сведения о возрастах газоудержания и радиационных возрастах метеоритов могут быть привлечены для получения информации о структуре и тепловой истории их родительских тел, о катастрофических столкновениях в космосе, при идентификации метеороидных потоков, при решении вопроса о потенциальном различии источников антарктических и неантарктических метеоритов, при выявлении парных метеоритов, т.е. образцов, принадлежащих одному и тому же падению. Знание радиационных возрастов необходимо для определения равновесных содержаний долгоживущих космогенных радионуклидов в метеоритах при изучении вариаций галактических космических лучей, а также при решении других задач.

Возраст метеорита может быть искажен за счет диффузионных потерь газов. Эти потери, в

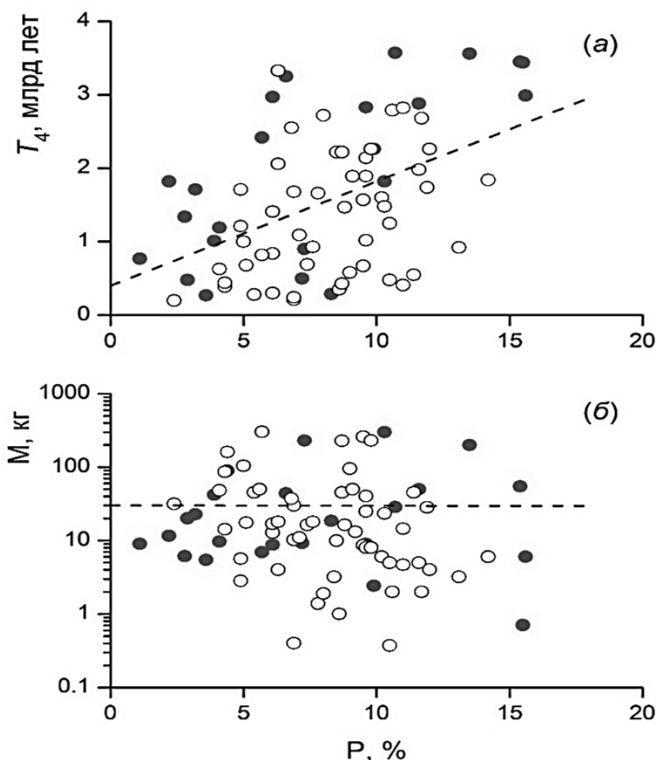


Рис. 1. Распределения: (а) U,Th-He-возрастов газоудержания (T_4) и (б) найденных масс (M) падений L-хондритов разных петрологических типов в зависимости от пористости метеоритов (P). Заполненные символы относятся к хондритам L3, L4 и L5, открытые символы – к L6. Пунктир – линии регрессии для всех L-хондритов (параметры уравнения линий даны в таблице 1).

частности, определяются физическими свойствами метеоритного вещества. Одним из фундаментальных свойств является пористость, изучению которой в метеоритах разных химических классов посвящены многие работы (Wasson, 1974; Yomogida, Matsui 1983; Алексеев, Куюнко, 1997; Consolmagno, Britt, 1998; Britt, Consolmagno, 2003; Consolmagno et al., 2008). Наиболее представительная сводка данных о пористости опубликована в работе (Maske, 2010), где приведены результаты измерения и анализа данных о пористости, плотности и магнитной восприимчивости более 1200 образцов из 664 метеоритов.

В данной работе мы рассматриваем особенности распределения возрастов в зависимости от пористости для наиболее распространенных химических групп метеоритов – H- и L-хондритов (на их долю приходится более 80% от всех падений метеоритов). Распределения возрастов для метеоритов с известной пористостью сопоставлены с полученными ранее распределениями возрастов более 350 H- и L-хондритов.

Детали расчетов и результаты определения возрастов даны в работе (Алексеев, 2005) и приведенных там ссылках. Сведения о пористости взяты из (Maske, 2010).

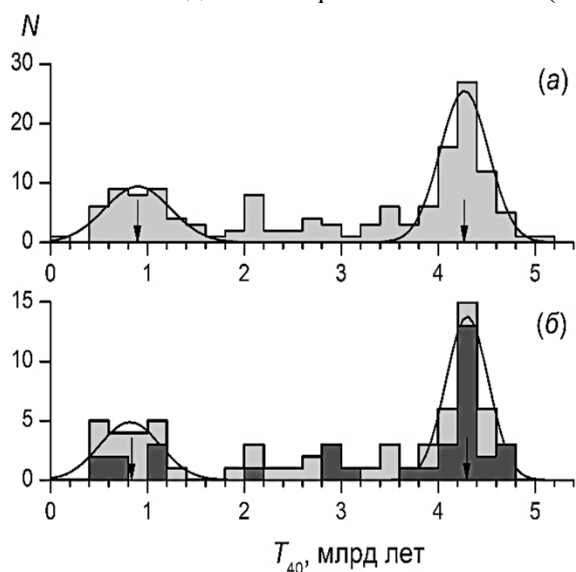


Рис. 2. Распределения К-Аг-возрастов газодержания (T_{40}) падений L-хондритов.

a) – Все метеориты ($n = 143$); *б*) – метеориты с известными значениями пористости P ($n = 69$). Более темное заполнение – метеориты с пористостью $P \geq P_{\text{med}}$ ($n = 35$). Стрелками указаны положения максимумов гауссовых кривых.

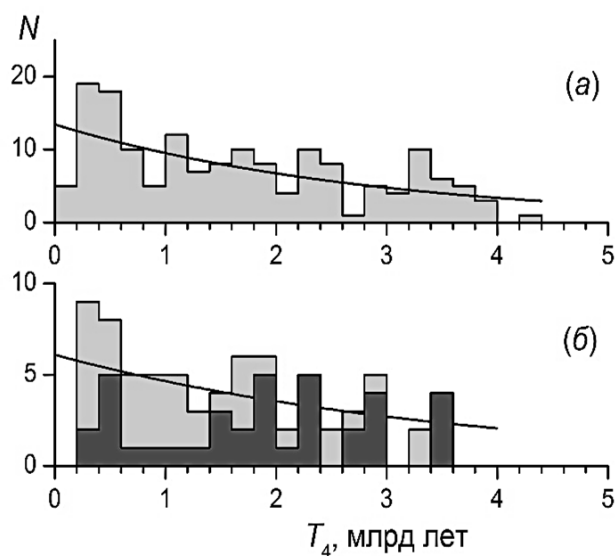


Рис. 3. Распределения U, Th-He-возрастов газодержания (T_4) падений L-хондритов.

a) – Все метеориты ($n = 159$); *б*) – метеориты с известными значениями пористости P ($n = 74$). Более темное заполнение – метеориты с пористостью $P \geq P_{\text{med}}$ ($n = 37$). Кривые – линии регрессии.

Корреляционные зависимости. Для всех исследованных распределений характерна основная особенность: увеличение с ростом пористости как содержаний космогенных и радиогенных газов, так и соответствующих возрастов. Так, например, на рис. 1*a* видно увеличение U,Th-He возрастов газодержания (T_4) L-хондритов с ростом пористости. Параметр b в уравнении линии регрессии ($y = a + bx$) для всех показанных на рисунке L-хондритов (0.142 ± 0.031) и соответствующий коэффициент корреляции r (0.47 ± 0.09) значительно отличаются от нуля. Аналогичная тенденция сохраняется и в случае рассмотрения данных отдельно для двух групп L-хондритов – низких (L3+L4+L5) и высокого (L6) петрологических типов (таблица 1). При этом характерно, что для хондритов низких петрологических типов (L3-L5) значения b и r существенно выше, чем для наиболее метаморфизованных хондритов (L6). Уменьшение значений b и r с ростом петрологического типа свидетельствует об уменьшении зависимости возраста от пористости.

Рассмотренные особенности распределений найдены только для газов и рассчитанных по их содержанию возрастов; содержание газов может уменьшаться за счет диффузионных потерь, что обусловит и соответствующее уменьшение возрастов. Не найдено какой-либо корреляционной зависимости между пористостью и найденными массами как L-хондритов (рис. 1*б*, таблица 1), так и H-хондритов разных петрологических типов.

Таблица 1. Параметры уравнения линий регрессии $y = a + bx$ в распределениях возрастов газодержания (T_4) и найденных масс (M) L-хондритов разных петрологических типов в зависимостях от пористости метеоритов (рис. 1)

Распределения	Метеориты	n	a	b	r
T_4 , млрд лет	Все	74	0.40 ± 0.27	0.142 ± 0.031	0.47 ± 0.09
	L3, L4, L5	23	0.61 ± 0.36	0.178 ± 0.041	0.69 ± 0.11
	L6	51	0.41 ± 0.37	0.113 ± 0.043	0.35 ± 0.12
lg M, кг	Все	80	1.48 ± 0.18	-0.036 ± 0.021	-0.04 ± 0.11
	L3, L4, L5	25	1.36 ± 0.23	-0.008 ± 0.027	-0.06 ± 0.20
	L6	55	1.76 ± 0.30	-0.074 ± 0.034	-0.29 ± 0.13

Примечания: n – число метеоритов; r – коэффициент корреляции.

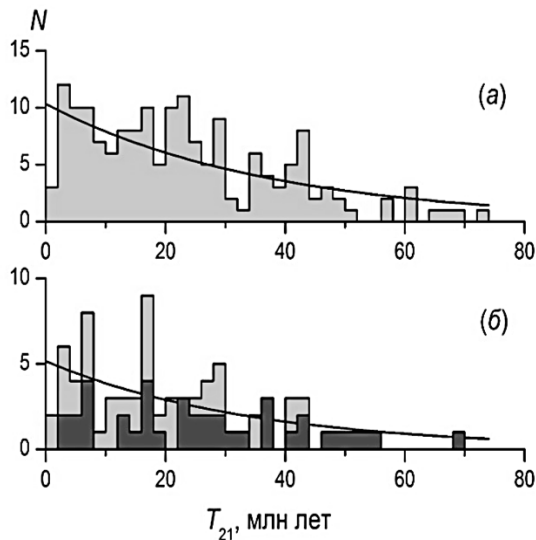


Рис. 4. Распределения радиационных возрастов (T_{21}) падений L-хондритов.

a) – Все метеориты ($n = 167$); *б*) – метеориты с известными значениями пористости P ($n = 78$). Более темное заполнение – метеориты с пористостью $P \geq P_{med}$ ($n = 39$). Кривые – линии регрессии.

Таблица 2. Медианные значения возрастов в распределениях T_{40} , T_4 и T_{21} L-хондритов (рис. 2-4)

Возраст	Метеориты			
	Все	$P > 0$	$P < P_{med}$	$P \geq P_{med}$
T_{40} , млрд лет	3.5	3.5	2.6	4.2
T_4 , млрд лет	1.5	1.5	1.0	1.9
T_{21} , млн лет	21.1	18.0	16.1	24.2

обыкновенных хондритов в зависимости от их пористости. Найдена положительная корреляция с пористостью как содержания радиогенных и космогенных изотопов благородных газов в хондритах, так и соответствующих возрастов метеоритов. Во всех распределениях хондритам с малой пористостью свойственны более низкие значения возрастов, чем метеоритам с высокой пористостью. Найденные закономерности могут быть объяснены более высокими диффузионными потерями благородных газов (особенно He) из метеоритов с низкой пористостью, которая, вероятнее всего, сформировалась при заполнении крупных пор мелкодисперсными минеральными компонентами в процессе ударных событий на родительских телах метеоритов.

Работа частично поддержана Программой № 28 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В.А. (2005) История обыкновенных хондритов по данным о стабильных изотопах благородных газов (обзор) // *Астрон. вестн.* 39 (2), 141 – 168.
- Алексеев В.А., Куянок Н.С. (1997) Пористость и тепловая история метеоритов // *Астрон. вестн.* 31 (2), 174 – 180.
- Britt D.T., Consolmagno G.J. (2003) Stony meteorite porosities and densities: A review of the data through 2001 // *Meteoritics & Planetary Science* 38, 1161-1180.
- Consolmagno G.J., Britt D.T. (1998) The density and porosity of meteorites from the Vatican collection // *Meteoritics & Planetary Science* 33, 1231-1241.
- Consolmagno G.J., Britt D.T. Macke R.J. (2008) The significance of meteorite density and porosity // *Chemie der Erde – Geochemistry* 68, 1-29.
- Graf Th., Marti K. (1995) Collisional history of H chondrites / *J. Geophys. Res.* 100 (E10), 21247-21263.
- Macke R.J. (2010) Survey of Meteorite Physical Properties: Density, Porosity and Magnetic Susceptibility // Ph.D. Thesis, University of Central Florida. 332 p.
- Wasson J.T. (1974) *Meteorites* / Berlin: Heidelberg: N.Y.: Springer-Verlag, 316 p.
- Yomogida K., Matsui T. (1983) Physical properties of ordinary chondrites // *J. Geophys. Res.* 88, 9513-9533.

УДК 669 72

ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПСО МЕТЕОРИТА ЧИНГЕ ПРИ ФРОНТАЛЬНОМ ОТРАЖЕНИИ СВЕТА**Бадеха К.А.¹, Уймин А.А.²**¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, ²Уральский Технический Институт Связи и Информатики, г. Екатеринбург (ksenia_uimina@mail.ru)**OPTICAL FEATURES OF THE SCHLIEREN BANDS IN CHINGA METEORITE IN A FRONT REFLECTION OF LIGHT****Badekha K.A.¹, Uymin A.A.²**¹Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow, ²Ural Technical Institute of Communications and Informatics, Ekaterinburg (ksenia_uimina@mail.ru)

Abstract. Most of the ataxites demonstrate the bands of selective reflection (Schlieren bands) in the polished and etched sections. Optical properties of Chinga meteorite (Fe-18 weight.% Ni) with different depth of etching relief – 10, 85, 280, 500 nm were investigated in the paper. Measurements were carried out on a single-beam spectral installation in the range 180-1080 nm. A halogen lamp with a power of 12-35 V was used as a radiation source, the spectrum was recorded using the FSD-8 mini-spectrometer connected to the microscope by a special single-mode fiber-optic cable. When snapping the reflection spectra, it was found that the Schlieren bands differ only in the ratio of the picks on the plot. Frontal reflection shows that the critical wavelength is 350 nm, in the area of which there is a change in the sign of the graph of subtraction of the reflection spectra of “light” and “dark” Schlieren bands.

Keywords: ataxites, plessite structure, spectrometer, spectrum

Метод отражения достаточно давно и традиционно применяется для измерения оптических характеристик широкого класса материалов. Он основан на определении коэффициента отражения $R(\hbar\omega)$ световой волны по данным измерений интенсивности падающего $I_0(\hbar\omega)$ и отраженного $I(\hbar\omega)$ света: $R(\hbar\omega) = I(\hbar\omega) / I_0(\hbar\omega)$. Нами он был использован для количественной оценки оптического эффекта полос селективного отражения (ПСО) в метеоритах класса атакситов.

Группа высоконикелевых (15-18 вес.% Ni) метеоритов-атакситов отличается от других групп ярко выраженной структурой плессита, состоящей из смеси субмикроскопических ОЦК и ГЦК фаз. Лишь изредка встречаются мелкие (15x100 мкм) зародыши видманштеттенового ОЦК-камасита. Одной из особенностей представителей этой группы является наличие параллельных полос селективного отражения (ПСО) шириной 1-10 см на поверхности травленных шлифов, исследованные нами ранее на примере Чинге ~17 вес.% Ni (Гроховский, 2008; Buchwald V. F., 1981). Чтобы попытаться оценить эффект ПСО количественно, были записаны спектры фронтального отражения света от заданных участков полированного шлифа. В метеорите Чинге встречаются участки плессита с большим или меньшим упорядочением продуктов распада мартенсита.

Материал и методы исследования. Для исследования был выбран образец метеорита Чинге (16,58% Ni, 0,55% Co, 0,05%P), демонстрирующий наиболее мелкодисперсную структуру среди всех изученных метеоритов (рис. 1). Образец был отполирован на алмазной пасте с последующей финишной обработкой на коллоиде. Затем образец подвергался последовательному травлению в HNO_3 с последующей очисткой в дистиллированной воде с помощью УЗ ванны. Глубиной рельефа травления полированной поверхности составила 10, 85, 280, 500 нм.

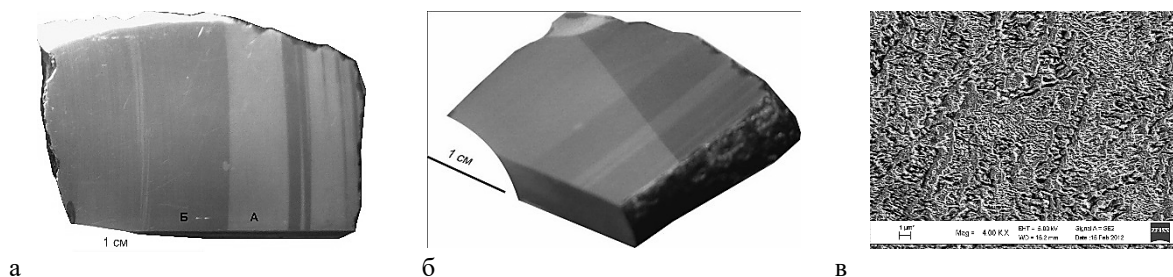


Рис. 1. – Шлиф метеорита Чинге после травления: (а), (б) – ПСО при разных углах съемки; (в) - изображение в отраженных электронах поверхности шлифа - видна структура плессита.

После травления на образце с помощью СЗМ «Фемтоскан Онлайн» была оценена глубина рельефа поверхности и размер субзерен в плессите. Размер мелких зерен округлой формы и поперечного сечения гряд зерен в светлой области «А» – 270, 310, 323, 344, 372, 417 и 524 нм (в среднем – 365 нм), размер мелких зерен в темной области 286, 284, 452 нм, крупных зерен 1,6 мкм.

Измерения спектральных характеристик проводились на однолучевой спектральной установке, предназначенной для измерения спектров отражения, реализованной на микроскопе Zeiss Axiovert 40 MAT. С помощью апертуры микроскопа выбирался локальный участок шлифа, выбиралось увеличение $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$. В качестве источника излучения применялась галогеновая лампа с варьируемой мощностью излучения 12-35 В. Регистрация спектра проводилась с помощью миниспектрометра FSD-8, соединенного с микроскопом специальным одномодовым оптоволоконным кабелем (рис. 2). Был проанализирован спектр фронтального отражения в диапазоне 180-1080 нм. Вследствие особенностей излучателя и оптики микроскопа, надежные данные удалось получить с участка спектра 410-660 нм. Так как зарегистрировать собственный спектр источника излучения в данной установке затруднительно, использовалось сравнение двух спектров отражения в широком спектральном диапазоне. Для организации соединения выхода микроскопа с входом оптоволоконного кабеля были специально изготовлены переходники с регулируемым фокусным расстоянием, позволяющие регулировать величину засвета матрицы ИФД-линейки. В качестве входной оптической щели измерительной схемы служило оптическое волокно диаметром 50, 100 или 200 мкм, снабженное оптическим разъемом, установленном на стенке прибора и позволяющим подключать внешний оптоволоконный кабель для доставки оптического излучения. Входное отверстие, являющееся полированным торцом оптоволокна, находится в фокальной плоскости сферической (вогнутой) дифракционной решетки и служит для ввода исследуемого излучения, доставленного оптоволоконным кабелем.

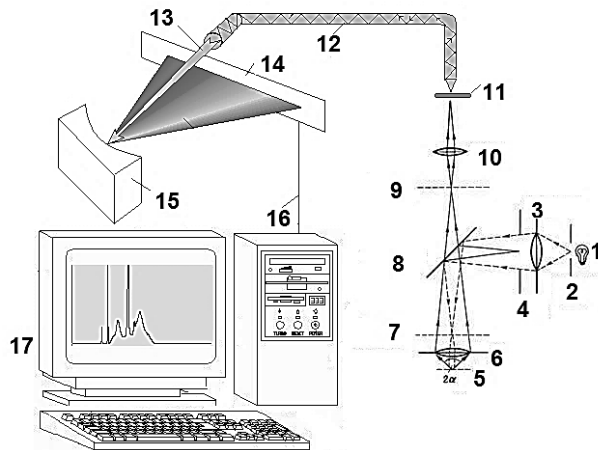


Рис. 2. - Схема установки для измерения интенсивности отраженного излучения от заданной области поверхности образца:

1 – лампа, 2 – апертурная диафрагма конденсатора, 3 – конденсаторная линза, 4 – истинное изображение, 5 – образец, 6 – объектив, 7 – задняя фокальная плоскость объектива, 8 – полупрозрачное зеркало, 9 – плоскость первого изображения, 10 – окуляр, 11 – переходник, 12 – оптоволоконный кабель, 13 – исследуемое излучение, 14 – плоскость оптического датчика, 15 – сферическая дифракционная решетка, 16 – спектральные данные, 17 – ПК.

Дифракционная решетка раскладывает световой сигнал на монохроматические составляющие и создает в своей фокальной плоскости изображение спектра. В этой фокальной плоскости установлен оптический датчик с линейно расположенными светочувствительными элементами (пикселями). Данные по распределению интенсивности от длины волны передавались на ПК с помощью стандартного кабеля с разъемом USB. Первоначальный анализ спектров производился в программе FSD Soft 1.1. Программное обеспечение позволяет вести пересчет спектров и экспортировать их для дальнейшей обработки в программе Microsoft Exel или Origin.

Результаты и их обсуждение. Измерения велись при разном увеличении, чтобы оценить степень влияния площади, с которой снимается изображение, на величину эффекта ПСО. При большом увеличении различие между получаемыми спектрами сходило на нет. В остальных случаях оценивалось соотношение между пиками спектров одного вида (рис. 3).

Заметно, что в спектрах областей «А» и «Б» выделяются три основных пика, соответствующих 470, 510 и 660 нм, что выделяет синюю, зеленую и красную компоненты спектра. При увеличении глубины травления вид спектров слабо меняется (рис. 4). Информативным становится лишь увеличение $\times 20$.

При анализе разностных спектров заметно, что в области «А» слегка преобладает оранжево-красная составляющая, в области «Б» – выражена сине-зеленая. При этом в области «Б» с увеличением травления происходит насыщение в области 410-470 нм (рисунок 26,36, увеличение $\times 20$), а область «А» остается слегка обогащенной в области спектра выше 510 нм. Таким образом, не смотря на потери освещенности в оптике микроскопа, до фотодетектора доходит достаточно излучения, чтобы зафиксировать отличие спектров отражения ПСО.

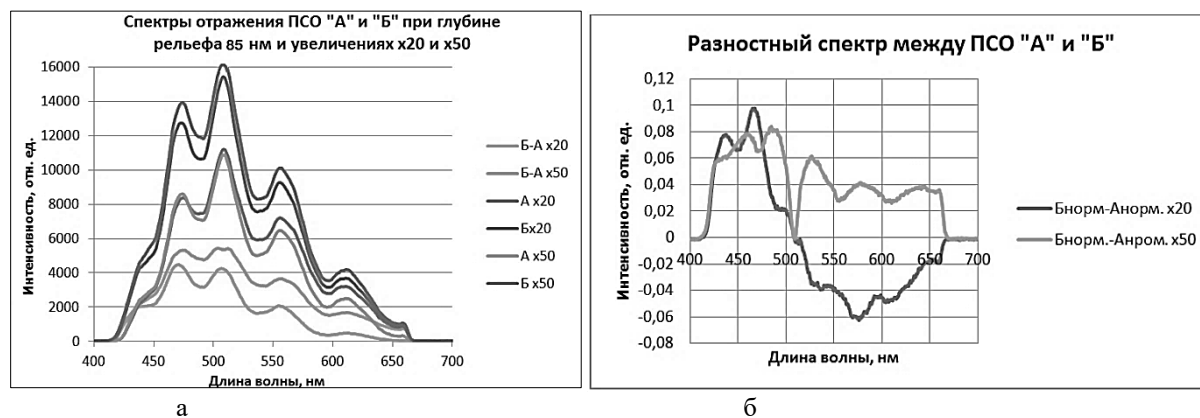


Рис. 3. – Анализ спектров отражения при глубине травления 85 нм:

(а) – Спектры отражения ПСО (синяя и красная для увеличения x20, зеленая и фиолетовая- для увеличения x50), (б) – разностные нормализованные спектры для ПСО «А» и «Б» при увеличении x20 (красная кривая) и x50 (зеленая кривая). Диафрагма 512 мс.

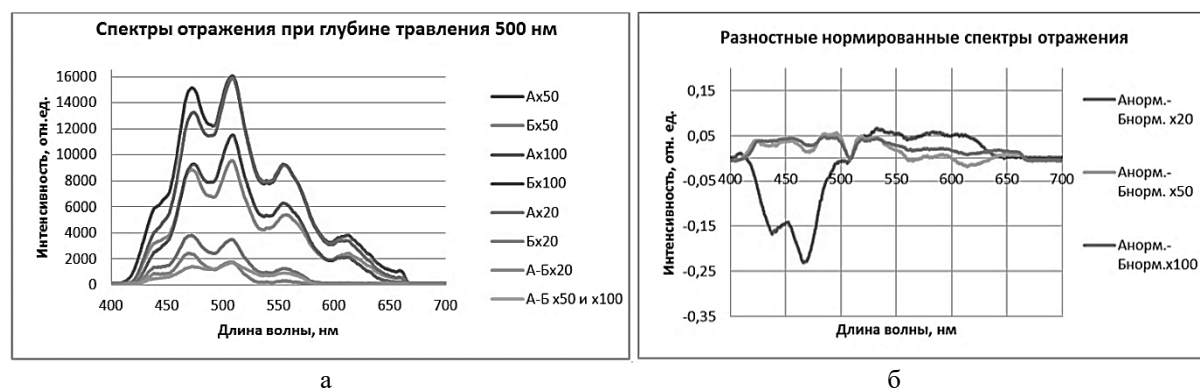


Рис. 4. – Анализ спектров отражения при глубине травления 500 нм:

а – Спектры отражения ПСО, б – разностные нормализованные спектры для ПСО «А» и «Б» при увеличении x20, x50 и x100. Диафрагма 1024 мс.

Анализируя нормированные спектры нужно отметить, что при рассмотрении участков при большом увеличении спектр отражения между ПСО сглаживается. Это, по-видимому, связано с тем, что черный плессит – продукт распада мартенсита (Goldstein J.I., 2006) занимает соизмеримую площадь исследуемой поверхности, в сравнении с направленным плесситом. Интенсивность всегда выше для светлой области и ниже для матовой. В ПСО «Б» преобладают длины волн 400-500 нм, в ПСО «А» преобладает диапазон 500-650 нм.

Заключение. Спектры фронтального отражения для «светлой» и «темной» ПСО позволяют оценить вклад спектральных составляющих в эффект ПСО. Отличия видны при анализе соотношения между пиками 470, 510 и 660 нм. Увеличение глубины травления приводит к изменению интенсивности для обеих полос синхронно с сохранением эффекта спектрального разделения по длинам волн. При анализе рельефа наблюдается периодичность структуры в ПСО «Б», также можно выделить единичный пик в разностном спектре отражения, соответствующий $\lambda=470$ нм, поэтому данную структуру можно представить, как дифракционную решетку. Ее период, по данным спектрального анализа, кратен 235 нм ($2d \sin\alpha=k\lambda$, $\sin\alpha=1$, $\lambda=470$ нм), что соотносится с данными измерения рельефа с помощью СЗМ. Для ПСО «А» сложно выделить отдельный период, но по существующим пикам на графике разностного спектра, выделяются структуры с периодом ~280 нм и 300 нм ($\lambda\sim 560$ и 600 нм). Так как изменение знака графика наблюдается при 510 нм, то можно сказать, что структуры ~250 нм размера наблюдаются в обеих ПСО.

Литература

- Buchwald V. F. On the Oriented Sheen in Ataxites / Buchwald, V. F. // *Meteoritics*. 1981. Vol. 16. P.298-299.
 Goldstein J.I. The formation of plessite in meteoritic metal / Goldstein J.I., Michael J.R. // *Meteoritics and Planetary Science*. 2006. Vol. 41. № 4. P. 553-570.
 Гроховский В.И. Природа полос селективного отражения в метеоритном сплаве Fe-17 вес.% Ni / Гроховский В.И. [и др.]// XIX Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов». Сборник материалов. 2008. С.24.

УДК: 550.2: 523.4-1/-8

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КРАТЕРОВ, МОРЕЙ И МАСКОНОВ НА ЛУНЕ В СВЕТЕ ГАЛАКТОЦЕНТРИЧЕСКОЙ ПАРАДИГМЫ.**Баренбаум А.А., Шпекин М.Л.**¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва; ²Казанский федеральный университет, Казань (azary@mail.ru, michael1@yandex.ru)**ORIGIN OF CRATERS, MARES AND MASCONS ON MOON IN THE LIGHT OF THE GALACTOCENTRIC PARADIGM.****Barenbaum A.A.¹, Shpekin M.I.²**¹Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow, ²Kazan Federal University, Kazan (azary@mail.ru, michael1@yandex.ru)

Abstract. Previously from the positions of the Galactocentric paradigm representations, the authors concluded that large craters and mares on the Moon, Mars and Mercury have a very young age and originated during one – three latest bombardments of the Solar System by galactic comets. In this paper we explain the size-distributions of lunar craters and mares by their creation by galactic comets. Craters with a diameter of more than ≈ 10 km are formed by falls of individual comets, while mares are the result of craters imposition from many comets falls. In the latter case, along with the heating and melting of lunar crust material, there is a melting and rise to the surface of large masses of more dense mantle substance, forming mascons.

Keywords: Galactocentric paradigm; galactic comets; craters, mares and mascons on Moon

Введение

Поверхность Луны, Марса и Меркурия, как известно, почти сплошь покрыта кратерами и морями ударного происхождения. В лунных морях с $D > 218$ км под слоем базальтовой лавы имеются скопления мантийного вещества – масконы, создающие положительные гравитационные аномалии Буге (Melosh et al., 2013; Neumann et al., 2015; Soderblom et al., 2015). Полагают, что кратеры, моря и масконы на Луне созданы падениями межпланетных космических тел. В случае очень крупных тел наряду с образованием кратера и дроблением материала коры происходит плавление и подъем к поверхности больших масс более тяжелого мантийного вещества. Считается также, что существующие на Луне, Марсе и Меркурии кратеры и моря в подавляющем большинстве возникли в интервале времени от 4.1 до 3.8 млрд лет назад в период так называемой «поздней тяжелой метеоритной бомбардировки» (Gomes et al., 2005).

Эти представления, однако, сталкиваются с серьезными трудностями. Главной является объяснение распределения кратеров по размерам. Это относится как к «континентальным» кратерам – на возвышенных участках поверхности (рис. 1), так и кратерам «морским» – на поверхности морей (рис. 2). Первых, наиболее крупных и морфологически более сложных, на 1–2 порядка больше, чем вторых, а их распределение по размерам носит более сложный характер. Объяснить происхождение этих кратеров падениями космических тел с распределением по размерам таким же, как у тел современного пояса астероидов, не представляется возможным (Wogonov, 1977; Neumann et al., 2015).

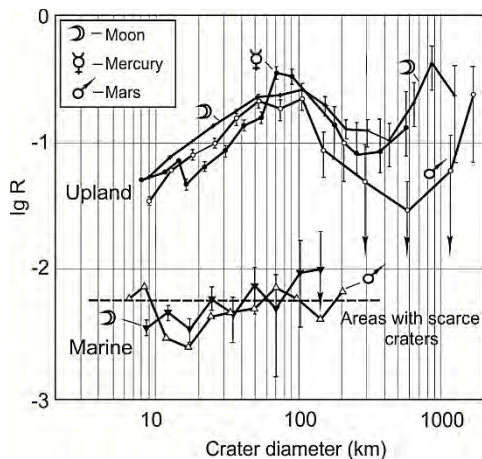


Рис. 1. Плотность кратеров (Воронов и др., 1986) на возвышенных участках Луны, Марса и Меркурия (верхний график) и морях (нижний график).

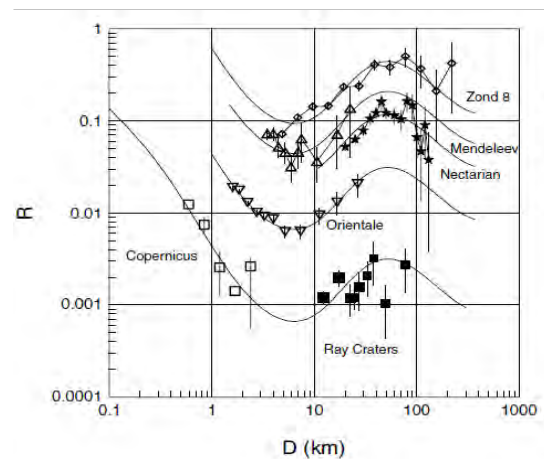


Рис. 2. Плотность кратеров диаметром от 0.01 до 200 км в морях Луны. Кривые – теоретическое описание плотности кратеров формулой (1) (Neukum et al., 2001).

Не меньше трудностей и с объяснением происхождения морских кратеров (рис. 2). Их распределение также весьма сложно. Его формально описывают полиномом (Neukum et al., 2001):

$$\log(N) = a_0 + \sum_{n=1}^{11} a_n [\log(D)]^n \quad (1)$$

где N – число кратеров с диаметром $> D$, возникающих за время 1 млрд лет на площади 1 км²; a_0 и a_n – постоянные коэффициенты, величины которых определяют из фактических данных.

Аппроксимацию (1) используют при оценке возраста кратерированной поверхности по измеренной плотности, существующих на ней кратеров. Эту связь выражают формулой (Neukum et al., 2001):

$$N(1) = 5.44 \times 10^{-14} (\exp(6.93T) - 1) + 8.38 \times 10^{-4} T \quad (2)$$

где $N(1)$ – количество кратеров с $D > 1$ км на площади 1 км², T – время накопления кратеров в млрд лет.

Формула (2) получена при следующих предположениях (Ivanov et al., 2001): 1) плотность кратеров на Луне тесно связана с возрастом образцов пород, доставленных на Землю с мест посадки «Аполлонов»; 2) распределение кратерообразующих тел по размерам и их частота падений были относительно стабильными на протяжении последних 4 млрд лет; 3) распределение кратерообразующих тел по размерам в первом приближении можно принять аналогичным современному распределению тел в поясе астероидов; и 4) с увеличением плотности кратеров возраст кратерированной поверхности возрастает.

Все 4 предположения и формула (2) не соответствуют действительности. Отождествление возраста образцов пород Луны и времени формирования участков поверхности, откуда они взяты, является глубоким заблуждением (Баренбаум, Шпекин, 2011). В настоящее время во всех науках на стыке астрономической и геологической областей знания происходит научная революция, вызванная их переходом к представлениям Галактоцентрической парадигмы (Баренбаум, 2010, 2016, 2018). Эти представления позволяют по-новому подойти к решению проблем отдельных наук, включая сравнительную планетологию (Barenbaum, 2016).

Нами на основе Галактоцентрической парадигмы развит новый подход к интерпретации кратерных данных (Barenbaum, 2015; Barenbaum, Shpekin, 2016, 2018, 2019), который, на наш взгляд, вполне адекватно объясняет происхождение и распределение по размерам кратеров, морей и масконов на Луне. Данная статья кратко знакомит с этим подходом и его результатами.

Галактоцентрическая парадигма

Галактоцентрическая парадигма впервые учитывает важное физическое явление – струйное истечение вещества из газопылевого ядерного диска спиральных галактик (Баренбаум, 2002), долго ускользавшее от внимания исследователей. В соответствии с ее представлениями, при орбитальном движении Солнца в Галактике все объекты Солнечной Системы время от времени подвергаются интенсивным бомбардировкам галактическими кометами. Кометы возникают в зонах газоконденсации (звездообразования) галактических рукавов и поступают в Солнечную Систему исключительно в периоды пересечения Солнцем струйных потоков и спиральных рукавов Галактики. Поэтому падения галактических комет на планеты носят характер «кометных ливней» длительностью ~1-5 млн. лет, которые повторяются через 20-37 млн. лет. При этом через 150 млн. лет кометы попеременно бомбардируют то южное, то северное полушария планет.

Последняя кометная бомбардировка заняла время от 5 до 0.7 млн лет назад. Кометы двигались относительно Солнца со скоростью ~450 км/с, состояли в основном из водного льда плотностью ≈ 1 г/см³, имели диаметр 0.1÷3.5 км, массу 10^{12} ÷ 10^{17} г и энергию 10^{20} ÷ 10^{25} Дж. Распределение комет по размерам подчинялось экспоненциальной зависимости, плотность падений составляла 3–5 комет всех размеров на площади 100×100 км², а их бомбардировка преимущественно пришлась на южное полушарие планет.

Взаимодействие галактических комет с планетами

При скорости ~450 км/с галактические кометы взаимодействуют с планетами иначе (Barenbaum, 2015; Barenbaum, Shpekin, 2016), чем межпланетные тела (Melosh, 1989), выпадающих на планеты со скоростями на порядок меньшими. Падения галактических комет на Землю сопровождается образованием в атмосфере узконаправленной гиперзвуковой ударной волны, которая может глубоко проникать в литосферу, вызывая сильный нагрев пород вплоть до глубин ~300 км.

Высокая плотность падений комет приводит также к возникновению в литосфере крупных линз сильно нагретых и частично расплавленных пород астеносферы (Баренбаум, 2016а). Их образование на Земле в условиях «толстой» литосферы (континенты) вызывает значительный подъем поверхности материков, а в условиях «тонкой» литосферы (океаны) приводит к излиянию на океанское дно больших количеств базальтовых магм. В промежутках времени между кометными бомбардировками вещество линз остывает, и релаксационные процессы в литосфере нивелируют эффекты на поверхности.

Изложенный механизм взаимодействия галактических комет с планетами относится ко всем планетам земной группы, включая Луну. В зависимости от сочетания ряда условий такие кометы могут создавать на планетах: кратеры, диатремы, лавовые покровы, вулканы, куполовидные поднятия поверхности, а также короны и монсы (на Венере). Главными факторами образования этих структур являются (Varembaum, 2015): 1) плотность газовой оболочки планеты, 2) толщина планетной литосферы, 3) состав и степень нагрева пород литосферы, а также 4) частота падений галактических комет.

Новый подход к интерпретации кратерных данных

Мы утверждаем, что кратеры на Луне, Марсе и Меркурии образованы двумя разными популяциями космических тел: 1) межпланетными астероидами и кометами и 2) галактическими кометами. Первые характеризуются обратно-квадратичным распределением по размерам, а вторые – экспоненциальным. Поэтому возникающие в результате их падений кратеры и другие импактные структуры имеют распределения по размерам такого же типа, что и у создавших их космических тел.

На рис. 3 показаны интегральные распределения континентальных кратеров на Луне, Марсе и Меркурии (см. рис. 1), а на рис. 4 распределения по размерам лунных морей, причем отдельно для ближней и дальней стороны Луны. Все графики приведены в полулогарифмической системе координат.

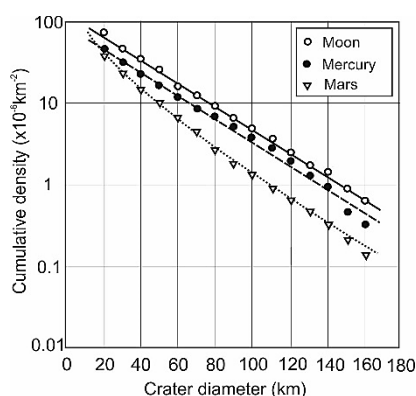


Рис. 3. Интегральные распределения по диаметрам кратеров на континентальных участках поверхности Луны, Меркурии и Марса (Баренбаум, 2010).

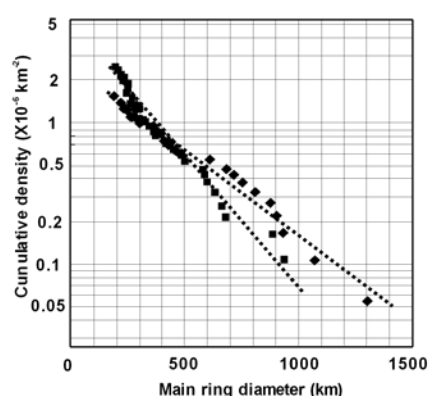


Рис. 4. Интегральные распределения по диаметрам морей на ближней (черные значки) и дальней (красные значки) стороне Луны (Neumann et al., 2015).

Мы видим, что интегральные распределения по диаметрам крупных кратеров (рис. 3) и лунных морей (рис. 4) следуют экспоненциальной зависимости $N(D) = N(0) \exp(-\lambda D)$, где λ – константа, а диаметры меняются в пределах $a \leq D_i \leq b$. Эти зависимости однозначно указывают на образование кратеров и морей галактическими кометами. Распределение кратеров на континентах характеризуется величиной $\lambda_{ct} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ км}^{-1}$, а морей на ближней и дальней стороне Луны $\lambda_{ns} = 1.923 \cdot 10^{-3} \text{ км}^{-1}$ и $\lambda_{fs} = 2.857 \cdot 10^{-3} \text{ км}^{-1}$.

Само существование морей на Луне мы объясняем пороговым характером их образования кометами. Пока энергия комет, передаваемая породам поверхности, мала и процесс кратерообразования развивается, не выходя за пределы тугоплавкой анортозитовой коры Луны, падения комет приводят к многократному «перепахиванию» ее поверхности, при которой новые кратеры нивелируют ранее возникшие. Показано (Баренбаум, 2010), что континенты Луны, Марса и Меркурия полностью насыщены кратерами диаметром >10 км. Кратеры меньшего диаметра при равновесном процессе уничтожаются. Предельное насыщение поверхности кратерами на Луне, Марсе и Меркурии почти одинаково и составляет ≈ 100 кратеров $D > 10$ км на площади 10^6 км^2 . Такая плотность кратеров, в принципе, могла быть обеспечена лишь при последней бомбардировке

галактическими кометами в период от 5 до 0.7 млн лет назад. По предварительным оценкам плотность их падений составила $\approx 3\text{--}5$ комет всех размеров на площади $100 \times 100 \text{ км}^2$.

При столь интенсивных кометных бомбардировках на Луне и Меркурии, а также обладающем очень разреженной газовой оболочкой Марсе происходит наложение кратерных воронок от падений многих комет. Это приводит к увеличению диаметра результирующего кратера и нагреву нижележащих мантийных пород. При этом с одной стороны, возникает большое количество лавы, которая заливает кратер, превращая его в морской бассейн, а с другой, плотные мантийные породы нагреваются и плавятся, что вызывает их подъем к поверхности и приводит к появлению над морями положительных гравитационных аномалий Буге.

Таким образом, моря возникают при наложении кратеров в условиях высокой интенсивности падений комет, а отличия в распределении морей на дальней и ближней стороне Луны являются следствием разной толщины тугоплавкой анокритической коры на обеих сторонах Луны.

Поскольку падения комет процесс случайный, к его изучению можно привлечь теорию вероятности, которая оперирует математическими ожиданиями, т.е. средними значениями случайных величин. В нашем случае это средние диаметры кратеров \bar{D}_{cr} и морей \bar{D}_{ns} . Их значения найдем как:

$$\bar{D} = \frac{\int_{\alpha}^b D e^{-\lambda D} dD}{\int_{\alpha}^b e^{-\lambda D} dD} = \frac{(\alpha + \lambda^{-1})e^{-\lambda\alpha} - (b + \lambda^{-1})e^{-\lambda b}}{e^{-\lambda\alpha} - e^{-\lambda b}} \quad (3)$$

Необходимые для расчета по формуле (3) параметры распределений возьмем из графиков рис. 3 и 4. Для кратеров находим $\bar{D}_{cr} \approx 39$ км, а для морей на ближней и дальней стороне Луны $\bar{D}_{ns} \approx 520$ км и $\bar{D}_{fs} \approx 350$ км. Полагая, что моря образованы наложением кратеров от падений одиночных комет, заключаем, что на ближней стороне Луны моря в среднем возникли от падений $k = \bar{D}_{ns}/\bar{D}_{cr} \approx 13$ комет, а на дальней $\bar{D}_{fs}/\bar{D}_{cr} \approx 9$ комет. Эти различия мы объясняем более мощной толщиной коры на дальней стороне Луны по сравнению с ближней (Barenbaum, Shpekin, 2019).

Это рассуждение является общим и потому применимо также к масконам. С ростом числа наложений кратеров k увеличивается передаваемая породам тепловая энергия, в результате возрастает объем возникших магматических расплавов, формирующих базальтовые моря, и под кратерами растет глубина проплавления мантийных пород. Начиная с диаметра морей $D > 218 \pm 17$ км (Soderblom et al., 2015), это приводит к наблюдаемому, почти пропорциональному росту над морями амплитуд аномалий Буге.

Поскольку при формировании морей плотность падений комет $k \approx 11 \pm 2$ на площади $100 \times 100 \text{ км}^2$, то кометные кратеры обязательно присутствуют в морях (см. рис. 2). По данным рис. 2 трудно сомневаться в том, что кратеры диаметрами $10 < D < 160$ км образованы кометами, а кратеры с $D < 1$ км астероидными телами. При хорошей статистике, которая для кратеров комет в морях вряд ли достижима, они покажут распределение с тем же наклоном, что и на рис. 3, в то время как кратеры от падений астероидных тел дадут обратно-квадратичную зависимость.

Литература

- Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. М.: ГЕОС. 2002. 353 с.
- Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
- Баренбаум А.А. О научной революции в сравнительной планетологии // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2016). М: ГЕОХИ РАН, 2016, С. 82–83.
- Баренбаум А.А. Образование астеносферы галактическими кометами как новое направление тектонофизики // Тектонофизика и актуальные вопросы наук о Земле. Матер. конф.: М.: ИФЗ РАН. 2016а. Т.2. Раздел 5. С.430–438. http://www.ifz.ru/lab_204/konferencii/chetvertaja-tk-2016/materialy-konf/
- Баренбаум А.А. Науки о Космосе в преддверии смены научных парадигм // Инженерная физика № 9. 2018. С. 30–47. doi: 10.25791/infizik.09.2018.

- Баренбаум А.А., Шпекин М.И. О возрасте поверхности Луны // Вестник ОНЗ РАН, 2011, 3, NZ6011, doi:10.2205/2011NZ000141.
- Воронов А., Стром Р.Г., Гаркис М. Интерпретация кратерной летописи: от Меркурия до Ганимеда и Каллисто // Спутники Юпитера, под ред. Д. Моррисона – М.: Мир. 1986. Т.2. С. 5–48.
- Barenbaum A.A. On the mechanism of energy dissipation of galactic comets bombarding terrestrial planets // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2015, 653 012073, doi:10.1088/1742-6596/653/1/012073.
- Barenbaum A.A. *On the modern state of Comparative Planetology // 7-th Moscow Solar System Symposium Moscow. 2016. 7MS3-PS-65.*
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. To the development of the mechanism of interaction of galactic comets with the terrestrial planets // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2016, 774 012096, doi: 10.1088/1742-6596/774/1/012096.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problem of lunar mascons: an alternative approach // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2018. 946. 012079, doi:10.1088/1742-6596/946/1/012079.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Origin and formation mechanism of craters, seas and mascons on the Moon // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 1147, 2019, 012057. doi:10.1088/1742-6596/1147/1/012057
- Gomes R., Levison H.F., Tsiganis K., Morbidelli A. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets // *Nature*, 2005, Vol. 435, Issue 7041. pp. 466–469. DOI:10.1038/nature 03676.
- Melosh H.J. *Impact Cratering. A Geological Process.* 1989. (New York: Oxford University Press Inc.)
- Melosh H.J., Freed A.M., Johnson B.C., Blair D.M., Andrews-Hanna J.C., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Wieczorek M.A., Zuber M.T. The origin of lunar mascon basins // *Science*. 2013, Vol. 340, Issue 6140, pp. 1552–1555. doi: 10.1126/Science. 1235768
- Ivanov B. A., Neukum G., Wagner R. Size-frequency distributions of planetary impact craters and asteroids // *Collisional Processes in the Solar System* (eds.: H. Rickman and M. Marov), 2001, pp. 1–34. Kluwer, Dordrecht.
- Neukum G., Ivanov B.A., Hartmann W.K. Cratering records in the inner Solar System in relation to the lunar reference system // *Space Science Reviews*, 2001. V. 96 (1-4), pp. 55–86. doi: 10.1023/A:1011989004263.
- Neumann G.A., Zuber M.T., Wieczorek M.A., Head J.W., Baker D.M.H., Solomon S.C., Smith D.E., Lemoine F.G., Mazarico E., Sabaka T.J., Goossens S.J., Melosh H.J., Phillips R.J., Asmar S.W., Konopliv A.S., Williams J.G., Sori M.M., Soderblom J.M., Miljković K., Andrews-Hanna J.C., Nimmo F., Kiefer W.S. Lunar impact basins revealed by Gravity Recovery and Interior Laboratory measurements // *Science Advances*. 1, 2015, e1500852, doi: 10.1126/ sciadv.1500852
- Soderblom J.M., Evans A.J. Johnson B.C., Melosh H.J., Miljković K., Phillips R.J., Andrews-Hanna J.C., Bierson C.J., Head J.W., Milbury C., Neumann G.A., Nimmo F., Smith D.E., Solomon S.C., Sori M.M., Wieczorek M.A., Zuber M.T. The fractured Moon: Production and saturation of porosity in the lunar highlands from impact cratering // *Geophys. Res. Lett.*, 2015, 42, 6939–6944, doi:10.1002/2015GL065022
- Woronov A. *Crater saturation and equilibrium: A Monte Carlo simulation // J. Geophys. Res.* 1977, Vol. 82, p. 2447–2456.

УДК 551.14:554.015.4

СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ЛУННЫХ ПОРОДАХ

Демидова С.И., Аносова М.О., Бадеха К.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
(demidova.si@yandex.ru)*

SOME EVIDENCE OF THE METASOMATIC ACTIVITY IN THE LUNAR ROCKS

Demidova S.I., Anosova M.O., Badekha K.A.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
(demidova.si@yandex.ru)*

Abstract. Metasomatic processes are widespread on the Earth and might be possible on the Moon. Two mineralogical evidences of metasomatic activity in lunar material have been found in olivine fragments of Apollo 14321 lunar sample and gabbro-noritic anorthositic clast of Dhofar 301 lunar meteorite. The rock and mineral fragments are thought to be related to the high-Mg suite rocks (HMS). The presence of chains of inclusions of Ca-phosphate and zirconite/zirconolite in magnesian olivines of Apollo 14321 lunar sample suggests their possible formation during infiltration metasomatism with addition of incompatible elements. Unlikely fluid metasomatism with the participation of CO fluid could be responsible for the unusual high-Mg mineral association of the gabbro-noritic anorthosite clast of Dhofar 301 lunar meteorite.

Keywords: lunar rocks, lunar meteorites, lunar samples, lunar metasomatism

Метасоматические процессы, распространенные на Земле, могут быть проявлены и на Луне. Поиск минералогических свидетельств участия таких процессов позволяет изучить особенности их протекания и установить возможную приуроченность к некоторым типам лунных пород. Среди первичных лунных материковых пород особый интерес вызывают так называемые породы магнезиальной серии (HMS), которые помимо высокой магнезиальности мафических минералов обычно обладают удивительно высокими содержаниями несовместимых элементов. Это обогащение связывают с высоким модалльным содержанием фосфатов. Считается, что их появление в таких примитивных породах связано либо с геохимическими особенностями их родительских магм, либо с участием метасоматических процессов.

Образцы и методы исследования. Методами стандартной оптической микроскопии детально изучены плоско-полированные шлифы образца 14321 «Apollo-14» и лунного метеорита Dhofar 301. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся на приборах Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН, Венский университет) при напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА. Содержание редких и некоторых главных элементов в оливинах образца 14321 определялось методом лазерной абляции (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Element-XR (Thermo Finnigan) с лазерной системой UP-213 (New Wave Research) (ГЕОХИ РАН). Все анализы выполнены «in situ» в шлифе, размер лазерного пучка составил 30 мкм, частота 4 Гц. В качестве внешних стандартов использовались стекла NIST 610 и ML3B и оливин MongOl Sh11-2. В качестве внутреннего стандарта для оливинов использовался Mg, ранее измеренные микрозондом. Результаты обрабатывались с помощью программ Glitter и Isoplot. Детали методики анализа опубликованы в работе (Демидова и др., 2019).

Результаты. Крупный камень 14321 (8998 г) «Большая Берта» был обнаружен у края кратера Кон во время работы миссии «Apollo 14» и считается фрагментом формации Фра Мауро (Grieve et al., 1975). Образец является фрагментной брекчией, содержащей обломки пород как морского, так и неморского происхождения. В нем присутствуют три компонента: 1) округлые фрагменты «темной» микробрекчии, в которой фрагменты пород и минералов заключены в тонкозернистой матрице; 2) разнообразные низкотитанистые, высокоалюминиевые морские базальты; 3) светлая матрица, в которой преобладают фрагменты базальтов и «темной» микробрекчии (Grieve et al., 1975). Микробрекчии содержат фрагменты разнообразных материковых пород, варьирующих по составу от дунитов до фельзитов (Lindstrom et al., 1984; Velucci et al., 2019). Некоторые магнезиальные оливины Fo_{76-88} крупного фрагмента темной микробрекчии содержат до 0.4 мас.% P_2O_5 , до 0.2 мас.% Cr_2O_3 . Они присутствуют во фрагменте оливинового норитового анортозита, в плагиоклаз-оливиновом сростке и в виде нескольких крупных минеральных фрагментов (размером от 40x60 до 280x400 мкм). Ассоциирующий пироксен представлен энстатитом ($En_{87-88}Wo_{1-2}$),

плаггиоклаз – анортитом ($An_{94-96}Or_{0-1}$). Некоторые обломки оливина (Fo_{78-84}) содержат мельчайшие включения (<1 мкм), расположенные вдоль трещин или в виде участков в зернах (рис. 1). Методом лазерной абляции установлено, что включения представлены кальциевым фосфатом, обогащенным Y и легкими р.з.э., а также Zr-Ti фазой, предположительно циркелитом или цирконолитом. Кроме того, в участках, свободных от включений, эти оливины обогащены Zr, Hf, р.з.э. и Y (1-9хСІ), но обеднены V, Co и Cr (0.01-0.1хСІ).

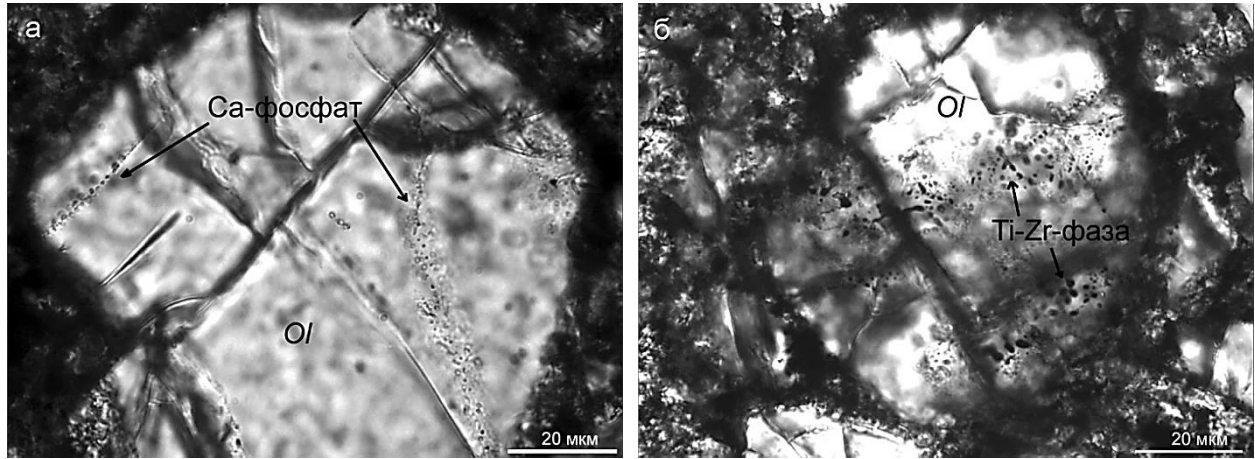


Рис. 1. Включения Са-фосфата (а) и Ti-Zr фазы (б) в обломках оливина лунного образца 1432 (изображения в проходящем свете).

В материковом метеорите Dho 301, который предположительно является парным метеоритам Dhofar 025, 304, 308, описан фрагмент (0.4x0.5 мм) габбро-норитового анортозита (Nazarov et al., 2011). Порода обладает неравномернoзернистой структурой и состоит из срastаний неправильных выделений плаггиоклаза и интерстициальных зерен пироксена. Последние часто насыщены мельчайшими (около 1 мкм) включениями металлического железа, не содержащего Ni, которые часто концентрируются вдоль трещин (рис. 2). Акцессорные фазы представлены карбонатом Са, троилитом, Fe,Ni-металлом и гидроокислами железа. Последние иногда содержат Ni, S и реже Cr и Ti. Обнаружены также единичные выделения фазы кремнезема, которая, по-видимому, ассоциирует с Fe,Ni-металлом. Пироксены представлены практически чистыми магнeзиальными разновидностями: энстатитом ($En_{94-99}Wo_{1-3}$) и диопсидом ($En_{55-58}Wo_{42-44}$), содержат главным образом <0.2 мас. % FeO, <0.1 мас. % Cr_2O_3 и обладают очень низким отношением FeO/MnO (1-4). Плаггиоклаз представлен анортитом $An_{90-97}Ab_{3-10}$. Кроме того, в нем наблюдается заметное преобладание магния над железом.

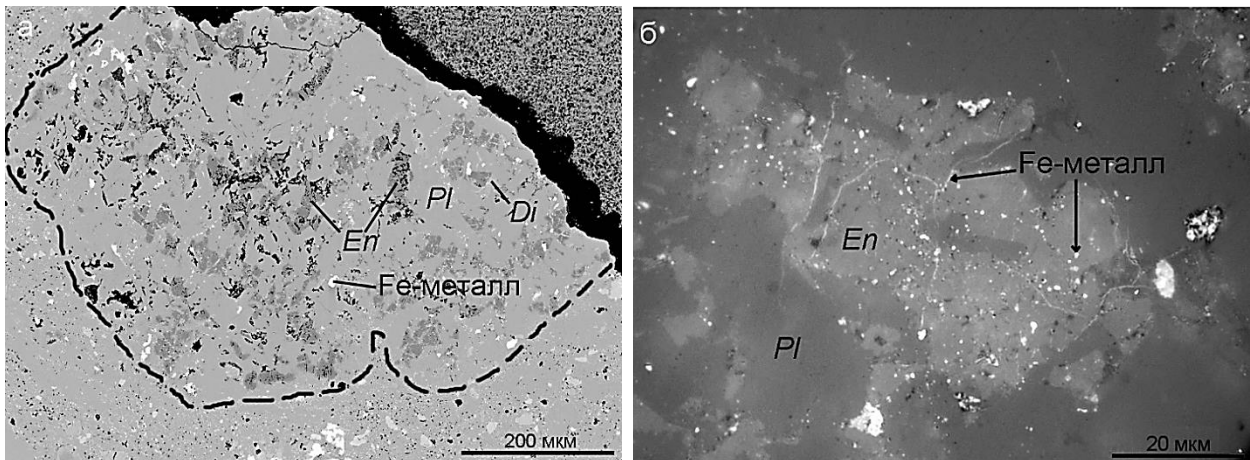


Рис. 2. Фрагмент габбро-норитового анортозита метеорита Dho 301:

(а) – общий вид (изображение в отраженных электронах), (б) - мельчайшие включения металлического железа в энстатите, часто концентрующиеся вдоль трещин (изображение в отраженном свете).

Обсуждение. Ранее было установлено, что в образце 14321 фрагменты разнообразных материковых пород, варьирующих по составу от дунитов до гранитов приурочены к фрагментам наиболее древнего компонента брекчии, кластам так называемой «темной» микробрекчии, которые резко обогащены р.з.э. (Lindstrom et al., 1972). Фосфор-содержащие оливины с необычными включениями обнаружены в одном из таких кластов. Большинство изученных фрагментов фосфор-содержащих оливинов образца 14321 имеют магнезиальный состав, обогащены несовместимыми элементами, но обеднены Co и Cr (рис. 6), что типично для первичных HMS пород. Ранее было предположено, что присутствующие в образцах Apollo 14 магнезиальные породы, представленные дунитом, троктолитами и анортозитами, имеющие примитивный состав, но при этом в различной степени обогащенные р.з.э., взаимосвязаны и могут представлять фрагменты расслоенного интрузивного комплекса троктолитового состава (Warren et al., 1981; Lindstrom et al., 1984). Сходство химического состава фосфор-содержащих оливинов и ассоциирующих с ним фаз образца 14321 с таковыми ранее описанных магнезиальных анортозитов и троктолитов с большой вероятностью указывает на их родство.

Напротив, происхождение габбро-норитового класта метеорита Dho 301 не так очевидно. Высокая магнезиальность, наблюдаемая в этой породе, не может возникнуть в ходе фракционирования расплава, что наряду со структурными особенностями может свидетельствовать о ее метаморфическом происхождении. Обеднение Fe, Cr, Mn и низкое (нелунное) Fe/Mn отношение в пироксенах, а также низкое Fe/Mg отношение в сосуществующих плагиоклазах свидетельствует о том, что порода претерпела сильное восстановление в ходе метасоматических процессов. Однако довольно высокое содержание альбитового компонента в плагиоклазах свидетельствует о том, что родоначальной породой все же является не ферроанортозит (FAN), а порода магнезиальной серии (HMS).

Считается, что первичные материковые HMS породы являются продуктом ранней стадии формирования лунной коры после первичной дифференциации, но высокое содержание в них несовместимых элементов не соответствует их примитивному составу (напр. Shearer et al., 2015 и ссылки в ней). Ряд исследователей полагали, что это обогащение явилось следствием метасоматических процессов в лунной коре, происходивших под воздействием флюидов богатых несовместимыми элементами (Neal, Taylor, 1991; Shervais, Vetter, 1991). В качестве альтернативы предполагалось, что высокие содержания этих элементов представляют характерную черту их родительских магм. Для объяснения обогащения несовместимыми элементами источников рассматривались различные возможности, в числе которых ассимиляция KREEP материала (см. напр. обзор Shearer et al., 2015 и ссылки в ней).

Присутствие включений Са-фосфатов и Ti-Zr фаз в некоторых зернах магнезиального фосфор-содержащего оливина образца 14321 удивительна, так как в кристаллизационном процессе эти фазы не образуются одновременно. Одно из возможных объяснений появления такой ассоциации заключается в сегрегации примесей в ходе отжига после кристаллизации оливина из расплава богатого P, Ti, Zr и р.з.э., но такой процесс кажется не возможным вследствие крайне медленной скорости диффузии фосфора. Характерное расположение включений вдоль цепочек или в некоторых плоскостях указывает на то, что эта минерализация является наложенной, и мы, по-видимому, наблюдаем залеченные трещины в оливине. Ранее подобные цепочки включений фосфата были обнаружены в кристаллах основного плагиоклаза в образце 14305,400 (Shervais, Vetter, 1991). Кроме того, в матрице образца 14321 наблюдались дискретные интерстициальные участки, обогащенные Ti, P, K (Grieve et al., 1975; Neal, Taylor, 1991). Таким образом, возможным объяснением присутствия таких включений в ранних фазах является инфильтрация богатого P, Zr, Ti, р.з.э. ударного расплава через оливин-содержащую породу. В качестве альтернативы могут быть предложены метасоматические процессы с участием газовой фазы, которые согласно последним изотопным данным были предположительно распространены на видимой стороне Луны 4 млрд. лет назад (Potts et al., 2018). Из этого следует, что в образцах «Apollo-14» часть фосфора и других несовместимых элементов могла быть привнесена в ходе наложенных процессов.

Напротив, другой тип метасоматических процессов может быть ответственен за образование необычной ассоциации габбро-норитового класта метеорита Dho 301 и мельчайших металлических включений в пироксене этого класта. Ассоциация пироксен - металлическое железо – фаза кремнезема указывает на образование в сильно восстановительных условиях, при которых железо восстанавливается из пироксена с формированием металлического железа и соответствующего количества фазы кремнезема. Отсутствие сульфидов и водосодержащих фаз может указывать на участие CO в качестве восстановителя, согласно реакции: $FeSiO_3 + CO = Fe + SiO_2 + CO_2$ (Nazarov et al., 2011 и ссылки в ней).

Заключение.

Состав изученных оливинов и ассоциирующих фаз образца 14321 и минеральный состав фрагмента габбро-норитового анортозита Dho 301 указывает на принадлежность к первичным материковым породам магнезиальной серии. Вторичные включения кальциевого фосфата и циркелита/цирконолита в магнезиальном оливине образца 14321 вероятно образовались при инфильтрации расплава, обогащенного P, Zr, Ti, REE, что указывает на возможность инфильтрационного метасоматоза в лунных HMS породах. Минеральная ассоциация габбро-норитового анортозита лунного метеорита Dho 301 предполагает возможность флюидного метасоматоза с участием CO флюида.

Работа частично выполнена при поддержке Российской Академии Наук (Программа №28 Президиума РАН).

Литература

- Демидова С.И., Аносова М.О., Кононкова Н.Н., Брандштеттер Ф., Нтафлос Т. Фосфор-содержащие оливины лунных пород: источники и их локализация в лунной коре // Геохимия. 2019 №8 (в печати).
- Bellucci J.J., Nemchin A.A., Grange M. et al. Terrestrial-like zircon in a clast from an Apollo 14 breccia // Earth and Planetary Science Letters. 2019. V. 510. P. 173–185.
- Grieve R.A., McKay G.A., Smith H.D., Weill D.F. Lunar polymict breccia 14321: a petrographic study. Geochim Cosmochim Acta // 1975. V. 39. P. 229-245.
- Lindstrom M.M., Duncan A.R., Fruchter J.S., et al. Compositional characteristics of some Apollo 14 clastic materials // Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 3rd. 1972. P. 1201-1214.
- Lindstrom M.M., Knapp S.A., Shervais J.W., Taylor L.A. Magnesian anorthosites and associated troctolites and dunite in Apollo 14 breccias // Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 15th. J. Geophys. Res. 1984. P. C41-C49.
- Nazarov M.A., Demidova S.I., Brandstätter F., Ntaflos T. Dhofar 301: Evidence for strong reduction in lunar highland rocks // Lunar Planet. Sci. Conf. 42. 2011. #1228.pdf.
- Neal C.R., Taylor L.A. Evidence for metasomatism of the lunar highlands and the origin of whitlockite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2965-2980.
- Potts N. J., Barnes J. J., Tartese R. et al. Chlorine isotopic compositions of apatite in Apollo 14 rocks: Evidence for widespread vapor-phase metasomatism on the lunar nearside ~4 billion years ago // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 230 P. 46-59.
- Shearer C.K., Elardo M.E., Petro N.E., et al. Origin of the lunar highlands Mg-suite: An integrated petrology, geochemistry, chronology, and remote sensing perspective // Amer. Miner. 2015. V. 100. P. 294–325.
- Shervais J.W., Vetter S.K. Auto-metasomatism of the western lunar highlands: Result of closed system fractionation and mobilization of a KREEPy trapped liquid // Lunar Planet. Sci. 22nd. 1991. P. 1237-1238.
- Warren P.H., Taylor G.J., Keil K. et al. Foraging westward for pristine nonmare rocks: Complications for petrogenetic models // Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 12th. 1981. P. 21-40.

УДК 523.64.

БАЗА ДАННЫХ ПО СОСТАВУ КОМЕТ

Дорофеева В.А.^{1,2}

¹ГЕОХИ РАН, ²ИНАСАН, Москва (dorofeeva@geokhi.ru)

COMETS COMPOSITION DATABASE

Dorofeeva V.A.^{1,2}

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ²Institute of Astronomy of the RAS, Moscow (dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract. The creation of a database on the composition of comets is intended to contribute to the solution topical tasks of cosmogony and cosmochemistry - the development, taking into account modern data, of the theory of the origin of the solar system and assessing the composition of the gas-dust substance from which it was formed. The paper formulates the main problems that arise when comparing experimental data on the composition of comets with the composition of cores. They are mainly due to the dynamics, structural features, and macroscale heterogeneity of the composition of cometary nuclei. The possible reasons for the observed variation in experimental data on the composition of cometary cores both within comets of the same dynamic type and for a single comet are also indicated. Accounting for these features is necessary when creating a database on the composition of comets.

Keywords: Solar system formation, comets, core, dust, volatiles

Актуальными задачами космогонии и космохимии в настоящее время остаются разработка с учетом современных данных теории происхождения Солнечной системы и оценка состава газопылевого вещества, из которого около 4.6 млрд. лет назад она образовалась. Решению этих задач должна способствовать *База данных по составу комет*, в которой, как предполагается, будут собраны и структурированы экспериментальные данные по строению и составу кометных ядер. Ценность этой информации заключается в том, что кометные ядра вероятнее всего являются первичными телами, сохранившими в неизменном состоянии протосолнечное вещество (Davidsson et al., 2016). Они образовались в первые миллионы лет эволюции Солнечной системы в транснептуновом регионе, где температуры не превышали 20-25К. В силу своего небольшого размера (не более нескольких десятков км) ядра не могли быть нагреты радиогенным теплом короткоживущих изотопов (²⁶Al и ⁶⁰Fe) и вследствие этого полностью потерять даже самые легколетучие элементы, такие как CO, N₂ и Ar. Кроме того, из-за очень высокой микропористости (до 70%) теплопроводность вещества кометных ядер крайне низка, поэтому даже при значительной инсоляции в период прохождения ими перигелия солнечное тепло распространяется только на первые метры вглубь, не изменяя состава ядер в целом (Rusol, Dorofeeva, 2018).

Кометные ядра состоят из каменной пыли, тугоплавких органических соединений - CHON (в сумме ~ 50 - 70 мас.%) и смеси льдов (~ 30-50 мас.%). Тугоплавкая компонента кометных ядер представляет собой неравновесную в субмикронных масштабах смесь высоко- и низкотемпературных компонентов различного генезиса (Kissel et al., 1986; Kissel, Krueger 1987). Ее основными составляющими являются аморфные и кристаллические силикаты, сульфид железа, металл (Fe-Ni) и органическое вещество широкого спектра составов. Состав пылевой компоненты ряда комет, таких как 1P/Halley, 103P/Hartley 2, 9P/Tempel, 67P/Churumov-Gerasimenko (далее 67P/C-G) был изучен *in situ* в результате успешных космических экспериментов Giotto, Vega, NEXT, EPOXI, Rosetta, а в случае кометы 81P/Wild 2 (эксперимент Stardust) капсула с образцами пылевого вещества была доставлена на Землю. Дополнительная информация о составе тугоплавкой компоненты комет получается при изучении объектов, происхождение которых связывается с разрушением кометных ядер – субмикронных безводных пористые частиц межпланетной пыли (IDPs и CP IDPs) и ультра-углеродистых антарктических микрометеоритов (UCAMM). К настоящему времени известно, что помимо фаз, имеющих досолнечное происхождение – аморфные силикаты, тугоплавкие органические соединения и другие, минеральная компонента кометных ядер содержит фазы небулярного происхождения, причем их образованные вероятнее всего происходило на ранней стадии эволюции околосолнечного газопылевого протопланетного диска (до ~ 1 млн. лет) в областях близких к Солнцу ($r < 1$ а.е.). Это прежде всего кристаллические преимущественно обогащенные магнием оливины, обнаруженные в кометах разных динамических типов (короткопериодических - 103P/Hartley 2, 81P/Wild 2, 9P/Tempel, 78P/Gehrels, 73P/Schwassmann-

Wachmann, долгопериодических - C/1995 O1 (Хейл-Бопп) и C/2001Q4 (NEAT)) и обогащенные алюминием и кальцием тугоплавкие включения (CAIs), которые были найдены в кометах 1P/Halley, 81P/Wild 2 и 67P/C-G. Присутствие этих фаз является важным свидетельством радиального транспорта газопылевого вещества в околосолнечном диске из внутренних горячих регионов в холодные внешние области на ранних этапах его эволюции.

Основная компонента кометных льдов – лед H₂O (80-85%), остальные льды – это CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, NH₃ и др. (Bockelée-Morvan, 2011). О химическом составе ледяной компоненты судят в основном по составу кометной комы – газопылевой оболочки диаметром в несколько десятков тысяч километров, которая образуется вокруг ядра благодаря испарению льдов при приближении кометы к Солнцу на $r \leq 5$ а.е., т.е. при пересечении орбиты Юпитера. Температуры сублимации основных компонентов кометных льдов представлены в Таблице 1. Благодаря переходу льдов в газообразное состояние, появляется возможность спектроскопическими методами определить не только качественный, но и количественный состав комы. К настоящему времени в комах комет различных динамических типов экспериментально обнаружено более 20-ти, так называемых, материнских молекул и радикалов, и большое количество вторичных молекул. В ряде молекул и радикалах были определены значения изотопных отношений, например, D/H молекулах H₂O и HCN, а также ¹⁴N/¹⁵N в CN, HCN и NH₂⁺. Установлено, что максимальными обилиями в комах комет, кроме молекул H₂O, обладают молекулы CO₂ и CO, остальные же компоненты, включая и многочисленные органические молекулы, содержатся в подчиненных количествах (Рис. 1).

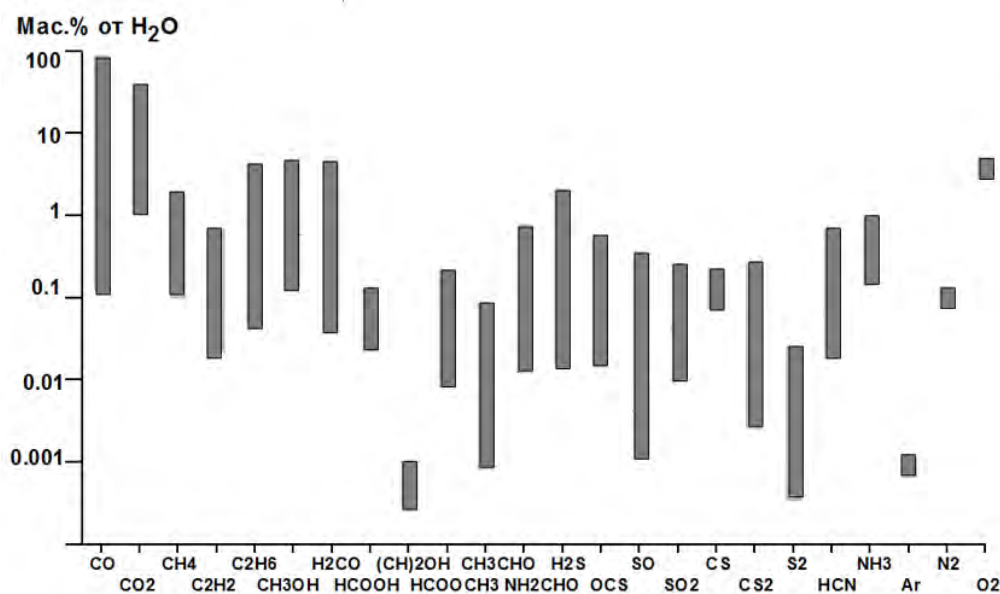


Рис. 1. Интервалы изменений значений относительных содержаний газовых компонентов в комах 25-ти комет различных динамических типов (мас.% от M_{H₂O}) по данным Bockelée-Morvan, 2011; Mumma, Charnley, 2011; Villanueva et al., 2011; Le Roy et al., 2015; Rubin et al., 2015; Balsiger et al., 2015 и др.

Таблица 1. Температуры сублимации основных компонентов кометных льдов в условиях космического пространства, К

H ₂ O	150 - 140	CO ₂	90 - 80	CO	25
CH ₃ OH	100	NH ₃	80 - 70	N ₂	22
HCN	110 - 95	CH ₄	30	Ar	22

Данные о компонентном и изотопном составе вещества комет случит важным источником информации о термодинамических условиях в протопланетном газопылевом околосолнечном диске и, принципе, позволяют

- реконструировать термодинамические условия во внешнем регионе допланетного газопылевого диска;

- получить информацию о составе первичных тел, из которых, помимо комет, в значительной мере образовались каменно-ледяные спутники планет-гигантов, тела транснептунового региона и койперовского пояса;

- оценить возможный вклад этих тел в состав летучих земных планет и планет-гигантов.

- Однако сопоставление экспериментальных данных по составу кометных ком с составом их ядер сталкивается с рядом проблемы, которые можно разделить на:

- проблемы, связанные с особенностями динамики комет: количество оборотов кометы вокруг Солнца, параметры орбиты, в особенности положение точки перигелия, количество собственных осей вращения кометы и их наклоны к плоскости эклиптики, что определяет чередование максимальной освещенности ее областей;

- проблемы, связанные с физическими характеристиками кометных ядер: их размеры и возможная крупномасштабная неоднородность состава, форма поверхности, характер освещенности отдельных ее участков, толщина экранирующего слоя органического и пылевого вещества и изменение последнего в результате переотложения пыли, наличие «камней» или иных крупных объектов, выброшенных из тела кометы интенсивными газовыми потоками и находящихся как на ее поверхности, так и в окружающем комету пространстве, будучи гравитационно с ней связанными. Предполагается, что эти «камни», размер которых может достигать десятки и сотни метров являются источником гиперактивности, наблюдаемой для ряда комет, например, у короткопериодической кометы семейства Юпитера 103P/Hartley 2;

- проблемы, непосредственно влияющие на измеряемый состав комы: зависимость от радиальных расстояний, на которых проводятся измерения, положение измерительных приборов относительно газовых струй (джетов), если измерения проводятся *in situ* и ряд других проблем.

Все это обуславливает разброс значений относительных обилий одного и того же компонента на два и более порядка (см. Рис. 1). Например, интервал значений CO/H₂O, измеренных для 23-х долгопериодических комет, составляет от 0.4 до 28% массы H₂O (Paganini et al., 2014). В то же время соотношение CO/CO₂ является важнейшим космохимическим параметром, поскольку в сочетании с долей углерода, входившего в состав CHON, однозначно определяет относительное содержание H₂O в околосолнечном газопылевом протопланетном диске (Дорофеева, 2015).

Среди основных возможных причин наблюдаемого разброса экспериментальных данных состава кометных ком можно указать следующие.

1. Существенные различия в температурах сублимации льда воды ($T_{\text{субл}} \approx 140-150\text{K}$), относительно которой определяется содержание всех других компонентов, и температур сублимации льдов других газов (см. Таб. 1). Это обуславливает зависимость интенсивности газовой выделения различных компонентов от гелиоцентрических расстояний.

2. Особенности газовой выделения кометных ядер, которое происходит не со всей поверхности, а из депрессий, площадь которых составляет ~10% от общей площади поверхности ядра кометы. Геометрические размеры таких депрессий, определенные, например, для кометы 67P/C-G, варьируются от нескольких десятков до нескольких сотен метров в диаметре, а их глубина может достигать двухсот метров. Таким образом, газовыделение происходит из внутренних, слоев кометных ядер. Это подтверждается и тем фактом, что газовыделение даже самых высоколетучих компонентов (Ar, N₂) начинается на значительно более близких радиальных расстояниях от Солнца, чем это можно было бы ожидать, исходя из сопоставления температур абсолютно черного тела, которыми в первом приближении можно считать ядра комет, и равновесных температур сублимации льдов основных материнских молекул кометных ядер (рис. 2).

3. Макромасштабную гетерогенность кометных ядер (Ciarletti et al., 2014), когда из разных участков кометы одновременно происходит выделение газов с разной степенью интенсивности, или разного химического состава, как это, например, наблюдается у кометы 103P/Hartley и у кометы 67P/C-G.

4. Образование некоторых молекул непосредственно в коме. Например, CO может быть не только оригинального происхождения, но и образоваться в коме в результате диссоциации CO₂, что может увеличивать наблюдаемое CO/H₂O.

5. Перекристаллизация льда и образование клатратных гидратов внутри тела кометы, что существенно повышает температуру сублимации образовавшегося соединения. Например, для кометы 67P на $r = 3.1$ а.е., была получена высокая линейная корреляция между мольными содержаниями сверхлетучих ³⁶Ar и N₂ ($T_{\text{субл.}} \approx 22\text{K}$): $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2 = (9.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ (Balsiger et al., 2015). В то же время корреляции между ³⁶Ar и N₂ и другим высоколетучим компонентом – CO установлено не было. Возможно, это связано с изменением структуры льда воды с аморфной на кристаллическую и образованием клатратного гидрата CO·5.75H₂O, температура сублимации которого в условиях космоса составляет уже $T_{\text{субл.}} \approx 60\text{K}$.

6. Зависимость удельной интенсивности газовой выделению H₂O_r от гелиоцентрического расстояния кометы - $Q(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})$ - поскольку именно по отношению к ней определяется состав всех других компонентов ком. Как показал анализ данных по $Q(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})$ для 6-ти комет разных геодинамических типов (Marboeuf, Schmitt, 2014), характер $Q(r)$ у этих комет мало сопоставим. Так, для двух комет (96P/Machholz 1 и C/2002 V1 (NEAT)) значения $Q(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})$ выше после прохождения перигелия, чем до него, для трех (21P/Giacobini-Zinner, C/2009 P1 (Garrad) и C/1995 O1 (Hale-Bopp)) наоборот – значения $Q(r)$ выше в период до прохождения перигелия. Для одной кометы (19P/Borghelli) $Q(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})$ вообще не зависит от положения относительно перигелия. Возможно, такая особенность связана со значительным разрушением ядер некоторых комет из-за малого значения перигелия, в результате чего обнажаются внутренние, богатые летучими участки тела кометы. Повышение постперигелийной активности может быть также обусловлена дополнительным уносом летучих с поверхности ядра кометы в постперигелийный период.

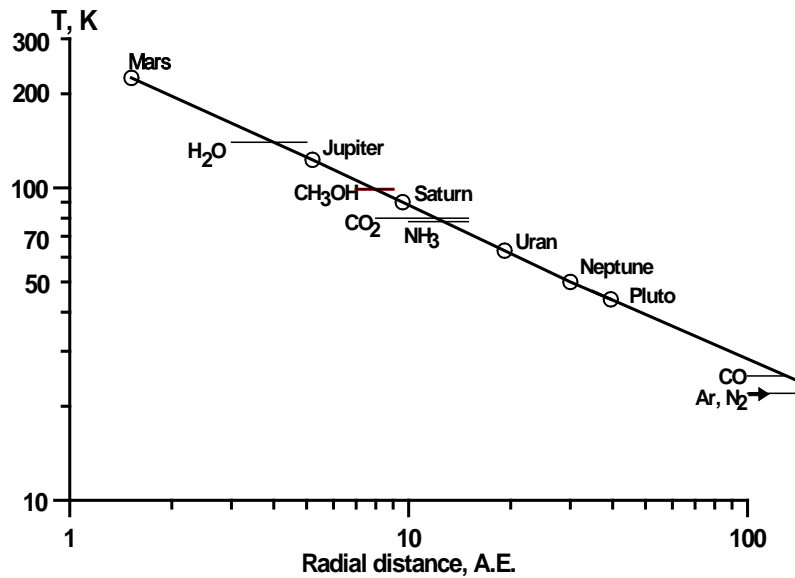


Рис. 2. Температуры абсолютно черного тела на радиальных расстояниях 1-100 а.е. в сопоставлении с равновесными температурами сублимации льдов основных материнских молекул кометных ядер в условиях вакуума. Указаны значение орбит внешних планет, а также орбиты Марса и Плутона.

Учет указанных особенностей экспериментального определения состава кометных ком и их сопоставления с составом кометных ядер необходим при создании возможно более надежной базы данных по составу комет, которая может быть использована для решений актуальных задач космогонии и космохимии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №17-12-01441.

Литература

- Дорофеева В.А. Дорофеева В.А. Структура, состав и условия образования каменно-ледяных планетезималей во внешнем регионе околозвездного протопланетного диска: ограничения для моделей/Механика, управление и информатика. 2015. Т. 7. №3. С. 400-424.
- Balsiger H., Altwegg K., Bar-Nun A., et al. Detection of argon in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko/ *Science Advances*. 2015. Vol. 1. № 8, e1500377
- Bockelée-Morvan D. An overview of comet composition/Proceed. Intern. Astron. Union. 2011. V. 7. P. 261–274.
- Ciarletti V., Lasue J., Herique A., et al. CONSERT's first constraints on the fine scale heterogeneity inside the nucleus of 67P/Churyumov-Gerasimenko/ 47th LPSC. 2016. 2722.pdf
- Davidsson B.J.R., Sierks H. et al. The primordial nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko // *Astron. and Astrophys.* 2016. V. 592. Article id. A63. 30 p.
- Marboeuf U., Schmitt B. How to link the relative abundances of gas species in coma of comets to their initial chemical composition? / *Icarus*. 2014. V. 242. P. 225-248.
- Rusol A.V., Dorofeeva V.A. Thermal Evolution of the Nucleus of the Comet 67P for 120 Years: Numerical Simulations. *Open astronomy*. 2018. V. 27. Iss. 1. P. 175-182.
- Paganini L., et al. *The Astrophysical Journal*. 2014. V. 791. Issue 2. Article id. 122. 8 pp.

УДК 523.64

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ В ПЫЛЕВОЙ КОМПОНЕНТЕ КОМЕТ**Дорофеева В.А., Шилобреева С.Н.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (dorofeeva@geokhi.ru)***ORIGIN OF SILICATE PHASES IN THE COMET DUST COMPONENT****Dorofeeva V.A., Shilobreeva S.N.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dorofeeva@geokhi.ru)*

Abstract. The mechanisms of formation and modification of amorphous iron-magnesium silicates in the mineral component of comets are considered on the basis of own and literary experimental data. These mechanisms include pre-solar origin, formation of crystalline magnesium silicates in the solar gas-dust protoplanetary disk, and modification of silicates (changes in composition and structure) by charged particles simulating certain types of cosmic radiation in interstellar environment. It is shown that ionizing radiation is an important factor influencing not only the structure but also the change of chemical and phase composition of silicates, and its interaction with the objects of the circumstellar environment should be considered as one of the mechanisms that initiate and/or to amorphization or/and crystallization of the silicates.

Keywords: comets, comet dust, silicate formation, irradiation, ion modification, amorphization

Изучения генезиса компонентов вещества кометных ядер, в том числе ее пылевой (тугоплавкой) составляющей, позволяет получить важнейшую информацию о механизмах образования и ранней эволюции Солнечной системы. Долгое время в космохимии господствовало представление, что минеральное вещество, входящее в состав пылевой компоненты кометных ядер – наиболее примитивное в Солнечной системе, поскольку оно образовалось в межзвездной среде, а попав в околосолнечный диск и находясь на значительном ($> 15-20$ а.е.) удалении от Солнца, не могло претерпеть существенных изменений. Однако за последние десятилетия по мере накопления данных экспериментальных исследований состава пылевой компоненты ряда комет (эксперименты Giotto, Vega, Stardust, NEХТ, EPOXI, Rosetta), а также объектов, происхождение которых связывается с разрушением кометных ядер – субмикронных безводных пористые частицы межпланетной пыли (IDPs и CP IDPs) и ультра-углеродистых антарктических микрометеоритов (UCAMM), существенно изменили эту точку зрения. Результаты исследований показали, что тугоплавкое вещество кометных ком представляет собой неравновесную в субмикронных масштабах смесь высоко- и низкотемпературных компонентов различного генезиса (Kissel et al., 1986; Kissel, Krueger 1987). Ее основными составляющими являются аморфные и кристаллические силикаты, сульфид железа, металл (Fe-Ni) и органическое вещество широкого спектра составов.

Особый интерес представляет состав силикатной фракции кометной пыли, которая представлена как аморфными Fe-Mg силикатами пироксеном и оливином (Dorschner et al. 1995), так и кристаллическими преимущественно обогащенными магнием оливинами (Fabian 2001). Массовое соотношение между кристаллическими и аморфными силикатами варьируется в широких пределах и составляет $\sim 0.2-2$. Кристаллические силикаты, были обнаружены в комах комет разных динамических типов: как в короткопериодических - 103P/Hartley 2, 81P/Wild 2, 9P/Tempel, 78P/Gehrels, 73P/Schwassmann-Wachmann, так и в долгопериодических, таких как C/1995 O1 (Хейл-Бопп) и C/2001Q4 (NEAT). Размер кристаллических зерен силикатов составляет $< \sim 1 \mu\text{m}$, а массовая доля существенно выше по сравнению с содержанием кристаллических силикатов в межзвездных молекулярных облаках (ISM), где содержание кристаллических силикатов не превышает первых процентов. Поэтому более обоснованной выглядит версия образования кристаллических магниевых силикатов в околосолнечном газопылевом протопланетном диске (солнечной небуле). Действительно, согласно моделям внутреннего строения диска (Макалкин, Дорофеева, 2009), на ранней стадии его эволюции (до ~ 1 млн. лет) в областях близких к Солнцу ($r < 1$ а.е.) максимальные температуры были достаточно высоки ($T > 1500\text{K}$ при $P = 10^{-3}-10^{-4}$ бар), и основная пылевая компонента диска была испарена. На стадии остывания диска, как показали термодинамические расчеты, в системе солнечного состава, в которой парциальное давление водорода (p_{H_2}) на 3 порядка выше, чем парциальное давление любого другого химически активного компонента, в том числе и p_{O_2} , образуются кристаллические магниевые силикаты, преимущественно в форме форстерита и иногда энстатита, металл (Fe-Ni), который в дальнейшем при понижении температуры,

взаимодействуя с H_2S , частично преобразуется сульфид железа. Дополнительным доказательством небулярного происхождения кристаллических силикатов служат открытия экзосистем с дисками, в которых внутренние области обогащены кристаллическими силикатами по сравнению с их внешними зонами (Olofsson et al. 2009), например, газопылевой диск вокруг звезды HD 100546 (Bouwman et al., 2003).

Попадание мелкокристаллических магниевых силикатов в зону образования каменно-ледяных тел, в том числе и ядер комет, как было показано в ряде работ (например, Bockelée-Morvan et al., 2002; Gail, 2004), могло происходить благодаря турбулентной диффузии, обеспечившей вынос газопылевого вещества из внутренней зоны околосолнечного диска в его внешнюю зону, за характерные времена $\sim n \cdot 10^4$ лет, т.е. еще до образования Юпитера. Реальность существования такого механизма подтверждается обнаружением в пылевой компоненте ряда комет обогащенных алюминием и кальцием тугоплавких включений (CAIs). Так, CAIs были найдены в кометах 1P/Halley (Schulze et al., 1997), 81P/Wild 2 и 67P/Churumov-Gerasimenko (Joswiak et al., 2017; Paquette et al., 2016), что может служить важным свидетельством радиального транспорта вещества в околосолнечном диске из внутренних горячих регионов в холодные внешние области.

Аморфные Fe-Mg силикаты вероятнее всего имеют досолнечное происхождение, они попали в околосолнечный диск вместе с веществом межзвездного молекулярного облака, фрагмент которого послужил строительным материалом для нашей Солнечной системы. Генезис вещества ISM связан с эволюцией звезд большой массы, в которых происходит нуклеосинтез основных порообразующих элементов, в процессе которого расходуется практически весь водород, изначально содержащийся в звезде. Конечный этап эволюции массивной звезды - взрыв сверхновой. При остывании в ее оболочке, имеющей высокие p_{O_2}/p_{H_2} , конденсируются кристаллические Fe-Mg силикаты микронного размера. При дальнейшем рассеивании звездной оболочки микронные пылинки кристаллических силикатов находятся в межзвездном пространстве. Со временем они могут войти в состав межзвездных молекулярных облаков (ISM), из фрагмента которых образуются звезды следующего поколения; у некоторых из них могут образоваться протопланетные диски. Однако экспериментально показано, что межзвездные молекулярные облака содержат в основном аморфные Fe-Mg силикаты, а содержание кристаллических силикатов в ISM не превышает по одним данным 2,5% (Kemper et al., 204; 2005), а по другим 5% (Li, Draine, 2001). Следует отметить, что важной компонентой аморфных силикатов является стекло SiO_2 с вкраплениями металла и сульфидов, идентифицируемое как GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides) (Bradley, 2013). Можно предположить, что аморфизация кристаллических Fe-Mg силикатов, как и образование GEMS происходит на стадии, когда кристаллические Fe-Mg силикаты находились в межзвездном пространстве, подвергаясь воздействию межгалактических лучей.

В последние десятилетия проводятся исследования модификации силикатов (изменения состава и структуры) под воздействием заряженных частиц, имитирующих отдельные виды космических излучений (Leroux et al., 2001; Carrez et al., 2001, Guyot et al., 2002 Colangeli et al., 2003, Шилобреева, Кузьмин, 2004). В этих экспериментальных работах, проводимых в основном с использованием ускорителей, исследовалось взаимодействие различных видов ионизирующего излучения с силикатами. Экспериментальные исследования силикатов при облучении протонами, ионами гелия и аргона, а также электронами в вакуумной среде ускорителей при различных температурах являются лучшим приближением к реальным условиям космического пространства при моделировании процессов модификации силикатов и диффузии элементов. Как известно, космические лучи – это в основном протоны. По количеству частиц космические лучи на 92 % состоят из протонов, на 6 % — из ядер гелия, около 1 % составляют более тяжелые элементы, и около 1 % приходится на электроны. Энергетический спектр космических лучей на 43 % состоит из энергии протонов, ещё на 23 % — из энергии ядер гелия (альфа-частиц) и на 34 % из энергии, переносимой остальными частицами. Процесс модификации силикатов под воздействием пучков ионов гелия был исследован при условиях существенно превышающих порог аморфизации $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (Leroux et al., 2001, Shrempel et al., 2002). В этих работах (Shrempel et al., 2002) было обнаружено, что атомы с ковалентной связью, более чувствительны к аморфизации, чем атомы с ионной связью. Аморфизация слоев оливина до глубин 40 и 90 нм наблюдалась под пучком ионов гелия с энергией 4 и 10 кэВ соответственно (Leroux, 2001). В образовавшихся аморфизованных слоях отмечено обеднение кислородом и магнием. Установлено также присутствие металлического железа в образцах, для которых использовали пучки с дозой 10^{18} см^{-2} . Лабораторные исследования модификации оливинов и пироксенов (Carrez et al., 2002) с использованием пучков электронов при высоких дозах (до 10^{20} см^{-2}) показали десорбцию (испарение) основных порообразующих элементов (O, Mg, Si, Fe). В работах (Carrez et al., 2001, Guyot et al., 2002) при облучении электронами (300 и 30 кэВ) при высоких дозах (до

10^{20} см^{-2}) было показано разрушение поверхностного слоя и последующая десорбция (или улетучивание) O, Mg, Si, Fe в кристаллах оливина и пироксена, величина которой определяется летучестью элемента. Порядок испарения зависит от энергии пучков электронов: при 300кэВ потеря элементов происходит в следующем порядке O>Mg>Si>Fe, при 30кэВ – O >Si >Mg, Fe. Авторами работы (Carrez et al., 2001) отмечена также объемная диффузия кислорода к поверхности кристаллов с последующей его десорбцией. Как полагают авторы, в результате подобного эффекта в ранней солнечной системе возможно образование металлических фаз и увеличение отношения пироксен/оливин.

Проведенные до 2004 г. экспериментальные исследования мало касались вопроса модификации и миграции элементов силикатов под воздействием ионов водорода. В одной из первых работ (Bradley, 1994) при облучении протонами с $E=20 \text{ кэВ}$ оливина метеорита Allende в оливине был обнаружен дефицит Mg и относительное превышение концентрации кислорода, когда наблюдалось распыление образца, при облучении кристалла дозой $> 10^{18} \text{ см}^{-2}$, т.е. происходило обогащение оливина железом. Особенно следует отметить работу Шилобреевой и Кузьмина (2004), в которой экспериментально изучена модификация кристаллов оливинов под действием пучка дейтронов с энергией 1,43 МэВ при дозах дейтронов ($3-8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Для изучения радиационной миграции O, Mg, Si, Fe в кристаллах оливинов использовали метод резерфордского обратного рассеяния (ROR) с пучком дейтронов электростатического ускорителя. При экспериментальном моделировании методом ROR предпочтительнее дейтроны, чем протоны, так как в последнем случае снижается массовое разрешение метода. Обработка спектров осуществлялась с помощью интегрированного пакета программ BEAM EXPERT. В работе показано, что содержания Mg и Fe снижаются в приповерхностном слое кристалла от 0 до 225 нм, причем уменьшение содержания Mg выражено более резко, чем уменьшение содержания Fe. Тем самым получены данные о частичном распаде оливина в поверхностном слое до 200 нм, который обусловлен ионизацией и десорбцией атомов Mg и Fe при дозах дейтронов значительно ниже порога аморфизации (для протонов и дейтронов эта величина соответствует $10^{18}-10^{19} \text{ ион/см}^2$ в зависимости от глубины). Предполагается, что отрицательный заряд анионной группы SiO_4^{4-} нейтрализуется в результате взаимодействия с ионами дейтерия и вакансиями пар Френкеля.

Как видно из профилей рис.2 матричный эффект сильный: концентрация Mg уменьшается по всей глубине, особенно сильно к поверхности, содержание Fe практически не изменяется, с небольшим увеличением на глубине кристалла, содержание O и Si увеличивается по всей глубине, особенно сильно к поверхности. При взаимодействии с дейтронами в зависимости от глубины от 2-х до 15% Mg^{+2} восстанавливается до Mg^0 и удаляется с поверхности. Эквивалентное количество кремния остается в слое в форме стекла SiO_2 . Таким образом, наблюдаемый процесс (Bradley, 1994; Шилобреева, Кузьмин, 2004) может приводить к увеличению содержания железа по сравнению с исходным содержанием в кристаллах оливинов после облучения протонами.

Работы по модификации силикатов под воздействием заряженных частиц, имитирующие отдельные виды космических излучений продолжились и после 2004г. В работе Davoisne et al. (2008) показано, что при облучении низкоэнергетичными ионами H^+ , He^+ and Ar^+ поверхностный слой кристалла оливина изменяет содержание петрогенных элементов, причем валентное состояние железа также изменяется, происходит восстановление железа при высоких потоках ионов: при низких потоках железо окисляется от Fe^{2+} до Fe^{3+} . В работе (Dukes et al., 1999) также отмечен химический эффект в оливине при облучения солнечным ветром, приводящий к восстановлению железа до металлических форм. В экспериментальных работах (Шилобреева и др., 2006, Shilobreeva и др. 2006) впервые было показано радиационностимулированное перераспределение имплантированных в кварц атомов железа, вызванное последующим облучением ускоренными протонами. Кварц с имплантированным железом рассматривался как модель силиката, подвергнувшегося облучению ускоренными протонами при температурах, моделирующих реальные условия космического пространства (Шилобреева и др., 2006). Атомы железа либо диффундируют в объеме кварца, либо вступают в химическое взаимодействие на поверхности кварца с образованием модифицированного по химическому составу приповерхностного слоя. Радиационно-стимулированная диффузия для больших глубин может трактоваться как сегрегация атомов Fe на некоторых центрах таких, например, как кислородные вакансии кварца. Крайне важным в этих исследованиях является экспериментальное определение степени радиационно-индуцируемого разрушения (аморфизации) кристаллической решетки вещества.

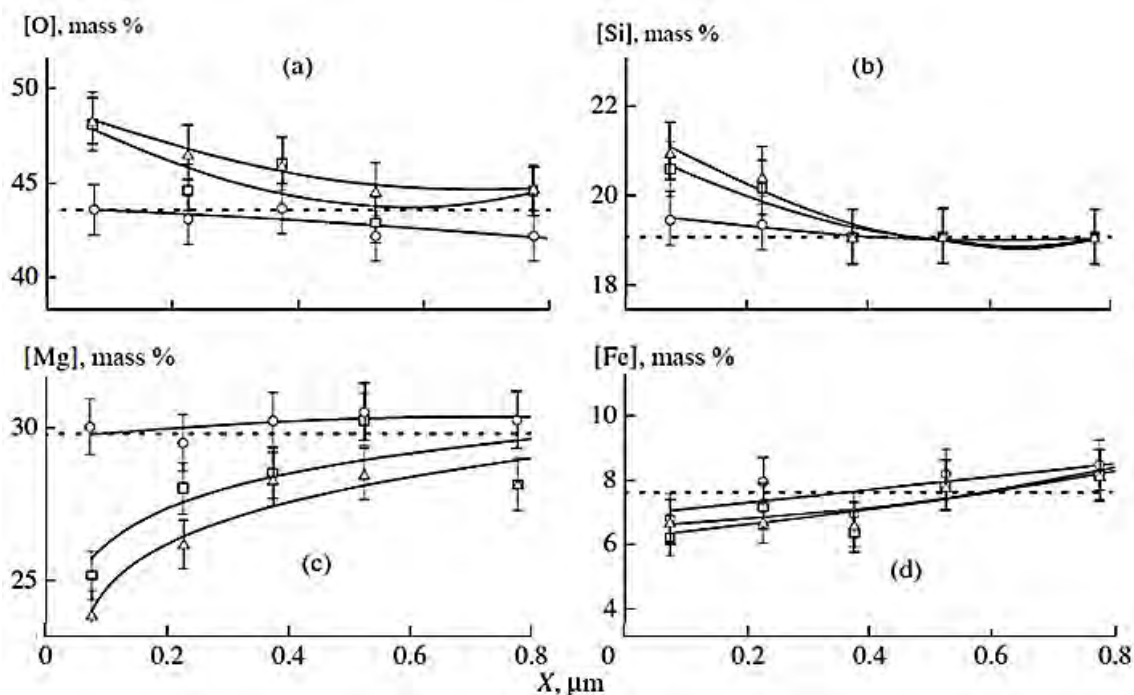


Рис.1. Профили концентрации основных элементов в оливине из нодуля щелочного базальта (Монголия), полученные с помощью программы BEAM EXPERT после облучения дейтронами с энергией 1,43 MeV.

Данные получены из работы Шилобреевой, Кузьмина (2004). Пунктирная линия – состав исходного оливина, \circ – кристалл до радиационного отжига, режим измерения POP, \square – радиационный отжиг дозой $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, \triangle – радиационный отжиг дозой $8,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Приведенные выше экспериментальные исследования по взаимодействию различных видов ионизирующего излучения с силикатами (в основном с оливинами) показывают, что структура и состав частиц околозвездной пыли, находящейся и в кометах могут быть модифицированы, что приводит к изменению содержания петрогенных компонентов в этих силикатах. Т.е. ионизирующее излучение является важным фактором, влияющим не только на структуру, но и изменение химического и фазового состава пыли (Carrez и др., 2001;2002), а его взаимодействие с объектами околозвездной среды нужно рассматривать как один из механизмов, приводящий либо/и к аморфизации, либо/и к кристаллизации силикатов.

Работа частично поддержана Программой № 28 Президиума РАН.

Литература

- Дорофеева В.А. (2016) *Труды ВЕСЭМПГ-2016*. ISBN 978-5-88918-041-8. С. 86-87;
 Макалкин А.Б., Дорофеева В.А. (2009) *Астроном. вест.* 43(6), 528-554;
 Шилобреева С.Н., Кашкаров Л.Л. и др. (2006) *ДАН*, т. 411, №5, стр. 676 - 679;
 Bradley, J.P., (1994) *Science*, v. 265, pp. 925–929;
 Bradley J.P. (2013) *Geochim. Cosmochim. Acta* 107, 336–340;
 Carrez, P., Leroux, H., et al. (2001), *Philosoph. Magazine A*, vol. 81, no. 12, p. 2823–2840;
 Carrez, P., Demyk, K., et al. (2002) *Met. Plan. Sci.*, v. 37, pp. 1599–1614;
 Davoisne J., C., Leroux H., et al. (2008). *Astronomy and astrophysics*, v. 482, p. 541-548;
 Dukes C.A., Baradgiola R.A., et al. (1999) *J. of Geophysical Research*, v.104, No E1, p.1865-1872;
 Guyot F., Leroux H., et al. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 66. P. A300;
 A’Hearn, M. F., Belton, M. J. S., et al. (2011) *Science*, V. 332, Issue 6036, p. 1396-1400;
 Kemper F, Vriend WJ, et al. (2004) *Astrophys. J.* V. 609, 826–837;
 Kemper F, Vriend WJ et al.. (2005) Erratum: *Astrophys. J.* V. 633, p. 534–534;
 Leroux H., Demyk K, et al. (2001) *Abstr. 64th Annu. Meteorit. Soc. Meeting*. P. 5273;
 Draine B.T. (2001) *Astrophys. J. Lett.* V. 550, p. L213–L217;
 Shilobreeva S.N., Kashkarov L.L et al. (2006) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, V. 256, No.1, p. 216 - 218.

УДК 523

ОЦЕНКА ТЕПЛООВОГО ПОТОКА В ТИТАНЕ ПРИ РАЗНЫХ СОСТАВАХ ХОНДРИТОВОГО ВЕЩЕСТВА**Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (dunaeva.an@gmail.com)***THERMAL FLUX IN TITAN FOR THE DIFFERENT composition OF CHONDRITIC SUBSTANCE****Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dunaeva.an@gmail.com)*

Abstract. In this paper, the total radiogenic heat rates of different types of chondrites (L/LL and CI) were found to be equal to 5.14×10^{-12} W/kg and 3.46×10^{-12} W/kg, respectively. Based on these values, the heat fluxes of partially differentiated Titan completed by a different type of chondritic substance were obtained. Calculations have shown that, depending on chondritic composition of rocky component, Titan's heat flux varies in the range of $3.65\text{--}5$ mW/m². The corresponding structure parameters of satellite are as follows: the thickness of outer icy shell is 110–145 km, the depth of internal ocean is 100–250 km, Love number k_2 values are 0.46–0.52.

Keywords: Titan heat flux, CI, L/LL chondrites

Тепловой поток Титана (F) является важным параметром при изучении тепловой эволюции спутника и, кроме того, накладывает определенные ограничения на состав и структуру его внутренних областей. В частности, величина теплового потока определяет строение внешней водно-ледяной оболочки Титана, условия существования в нем внутреннего океана и каменно-ледяной мантии, указывает на применимость модели частичной дифференциации каменно-ледяного вещества спутника. Поскольку прямые измерения поверхностного теплового потока Титана инструментальными методами не проводились, значение F может быть получено на основе различных математических моделей тепловых процессов в недрах спутника.

К наиболее значимым тепловым процессам, происходящим в недрах Титана, можно отнести: процесс гравитационной дифференциации вещества по плотности, приводящий к высвобождению потенциальной энергии и переходу ее в тепло, фазовые переходы в водно-ледяной системе, химические реакции гидратации/серпентинизации (и обратные им), сопровождающиеся значительными тепловыми эффектами, а также приливный разогрев спутника и распад радиоактивных элементов, идущие с выделением тепловой энергии. Анализ интенсивности этих процессов позволяет полагать, что основная стадия гравитационного перераспределения вещества в Титане завершилась в период ~500 млн лет от CAI (Castillo-Rogez, Lunine, 2010) после выделения в изначально однородном каменно-ледяном спутнике железокремнистого ядра (рис. 1). Химические реакции и фазовые переходы в Титане являются обратимыми благодаря конвективному перемешиванию вещества в мантии и ядре спутника; тепловые эффекты этих процессов противоположны по знаку и взаимно скомпенсированы. Приливный разогрев недр Титана, включающий приливную диссипацию во внутреннем океане, в верхней ледяной коре и нижележащих слоях (каменно-ледяной мантии и железокремнистом ядре) оказывается значительно меньше по сравнению с радиогенным разогревом вещества спутника и составляет порядка 15% от общей поступающей в Титан энергии (Hay, Matsuyama, 2019; Sohl et al., 1995). Таким образом, основным тепловым процессом в Титане можно считать радиогенный разогрев недр от долгоживущих изотопов, содержащихся в железокремнистом веществе при подчиненном энергетическом вкладе приливных эффектов.

Железокремнистое вещество Титана, как и других крупных ледяных спутников Солнечной системы, моделируется веществом обыкновенных (L/LL) или углистых (CI) хондритов (Kuskov, Kronrod, 2001, 2005; Castillo-Rogez, Lunine, 2010). Поэтому величина радиогенной энергии, выделяющейся в спутнике, будет определяться типом хондритового вещества, а именно, концентрацией в нем радиоактивных элементов и их радиационными свойствами. Содержания и радиационные характеристики основных радиоактивных изотопов (²⁶Al, ⁵³Mn, ⁶⁰Fe, ⁴⁰K, ²³²Th, ²³⁵U, ²³⁸U) в L/LL и CI хондритах представлены в табл. 1, 2.

На основе данных табл. 2 рассчитывается радиоактивность хондритового вещества в момент времени t по формуле: $H(t) = \sum_{i=1}^7 H_{0i} e^{-\lambda_i t}$.

Согласно произведенным расчетам (рис. 1) в настоящее время радиоактивность L/LL и CI хондритов составляет $5.14 \cdot 10^{-12}$ Вт/кг и $3.46 \cdot 10^{-12}$ Вт/кг соответственно.

Таблица 1. Содержание основных радиоактивных изотопов в L/LL и CI хондритах.

Элемент	Содержание в хондритах		Изотоп	Распространенность изотопа в наст. время, % [3]*	Начальное изотопное отношение	Начальная концентрация изотопов, ppb	
	CI [1]*	L/LL [2]*				CI	L/LL
Al, mg/g	7.967	11.9-12.2	²⁶ Al	0	²⁶ Al/ ²⁷ Al = $5.1 \cdot 10^{-5}$ [4]*	402	608
Mn, mg/g	2.04	2.57-2.62	⁵³ Mn	0	⁵³ Mn/ ⁵⁵ Mn = $9.1 \cdot 10^{-6}$ [4]*	18.6	23.6
Fe, mg/g	182.348	185-215	⁶⁰ Fe	0	⁶⁰ Fe/ ⁵⁶ Fe = $1.01 \cdot 10^{-8}$ [5]*	1.69	1.85
K, μ g/g	407	790-825	⁴⁰ K	$1.1668 \cdot 10^{-2}$	-	823	1199.9
Th, ng/g	25.1	43	²³² Th	100	-	36.36	53.91
U, ng/g	6.0	8.2	²³⁵ U	0.72045	-	5.22	8.28
			²³⁸ U	99.27955	-	16.53	26.21

* [1] – (Braukmüller et al., 2018); * [2] – (Wasson, Kalleyman, 1988); * [3] – (Ruedas, 2017);

* [4] – (Nyquist, 2009); * [5] – (Tang, Dauphas, 2015)

Таблица 2. Характеристики радиоактивных изотопов.

λ_i – константа радиоактивного распада i -го изотопа; $T_{1/2}$ – период полураспада;

H_{0i} – радиоактивность i -го изотопа в хондритах в начальный момент времени от CAI.

Изотоп	$T_{1/2}$, млн. лет	λ_i , лет ⁻¹	Удельная радиоактивность, Вт/кг [3]	H_{0i} , Вт/кг	
				CI	L/LL
²⁶ Al	0.717	9.68E-07	0.3583	1.44E-07	2.18E-07
⁵³ Mn	3.7	1.87E-07	2.70E-02	5.01E-10	6.38E-10
⁶⁰ Fe	2.62	2.64E-07	$3.6579 \cdot 10^{-2}$	6.18E-11	6.78E-11
⁴⁰ K	1248	5.55E-10	$2.8761 \cdot 10^{-5}$	2.38E-11	3.45E-11
²³² Th	14000	4.95E-11	$2.6368 \cdot 10^{-5}$	9.59E-13	1.42E-12
²³⁵ U	704	9.84E-10	$5.68402 \cdot 10^{-4}$	2.97E-12	4.71E-12
²³⁸ U	4468	1.55E-10	$9.4946 \cdot 10^{-5}$	1.57E-12	2.49E-12

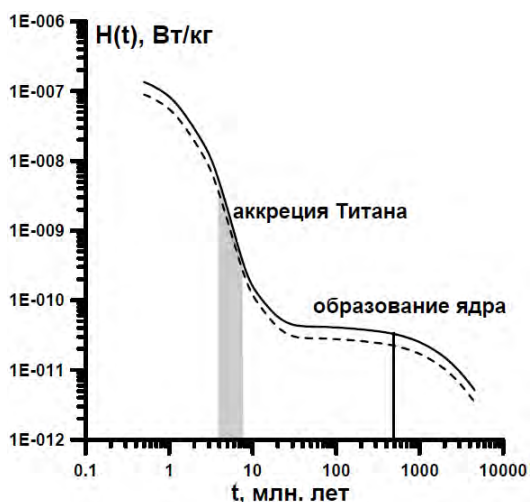


Рис. 1. Изменение радиоактивности хондритового вещества во времени.

Сплошные линии – L/LL-хондриты, пунктир – CI-хондриты.

Содержание хондритовой компоненты в Титане зависит от выбранной модели спутника. В работе рассмотрена модель частично-дифференцированного Титана, включающая внешнюю водно-ледяную оболочку (высокобарные льды + водный океан), каменно-ледяную мантию и центральное железосиликатное ядро (Дунаева и др., 2016). Для данной модели максимальное содержание L/LL-хондритовой компоненты в спутнике составляет ~50 мас. % (Дунаева и др., 2014). Это дает возможность определить радиогенный тепловой поток, генерируемый в Титане L/LL хондритовым веществом, который в пересчете на единицу площади поверхности оказывается равным

4.15 мВт/м². С учетом дополнительного вклада приливного разогрева недр поверхностный тепловой поток в Титане составляет ~5 мВт/м². Такая величина теплового потока, по-видимому, является максимальной для рассматриваемой модели спутника.

Минимальное значение поверхностного теплового потока в Титане должно быть не ниже 3.1-3.3 мВт/м² (Дунаева и др., 2016, Кронрод и др., 2019), что следует из условия существования в спутнике внутреннего океана, предположения кондуктивного теплопереноса во внешней ледяной коре и ограничений на числа Лява, полученных для данной модели спутника. На рис. 2 показаны основные характеристики частично дифференцированного Титана (толщина ледяной коры I_h , мощность внутреннего океана H_w , числа Лява k_2) для различных значений поверхностных тепловых потоков F (Кронрод и др., 2019). Теоретически все модели спутника должны располагаться в диапазоне F от 3.1-3.3 до 5 мВт/м² и в интервалах значений I_h , H_w , k_2 , соответствующих данному диапазону. При этом промежуточные величины тепловых потоков, вероятно, возникают в результате гидратации входящих в L/LL хондриты железомagneзиальных силикатов (оливинов и пироксенов) либо в случае неоднородного хондритового состава каменной компоненты, т.е. при формировании спутника из смеси L/LL и CI хондритов.

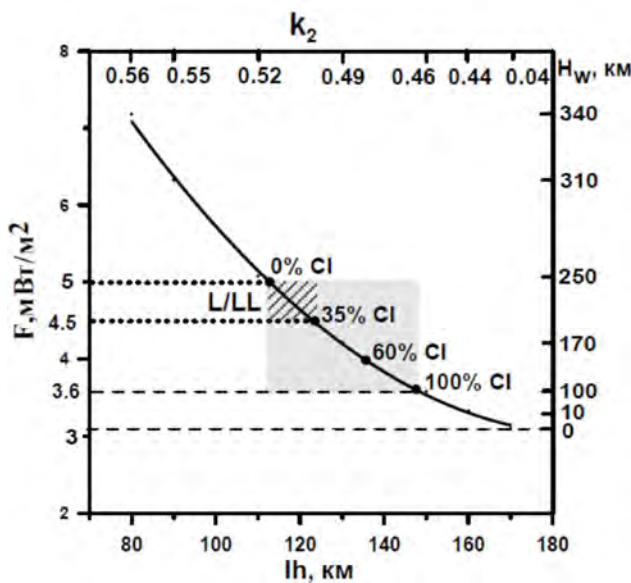


Рис. 2. Зависимость основных характеристик частично-дифференцированного Титана (H_w - H_w - k_2) от величины теплового потока и состава хондритового вещества спутника.

Штриховка – интервалы тепловых потоков и соответствующие им значения H_w - H_w - k_2 для Титана L/LL-хондритового состава с разной степенью гидратации хондритового вещества; Серая область – интервалы допустимых значений F - H_w - H_w - k_2 в Титане.

Процессы гидратации L/LL-хондритовой компоненты Титана могут происходить на разных стадиях формирования и эволюции спутника и приводить к образованию низкоплотных водосодержащих силикатов (серпентинов, смектитов) по реакциям серпентинизации. Гидратированные минералы содержат до 14% присоединенной воды, оказывающей «разбавляющий» эффект на концентрацию радиоактивных изотопов в хондритовом веществе, понижая тем самым его удельную радиоактивность, а значит, и величину теплового потока в спутнике. Поскольку в L/LL-хондритах количество способных к гидратации силикатов не превышает 70% (McSween et al., 1991) данное значение можно считать наибольшей степенью замещения силикатов гидросиликатами (степенью гидратации) в хондритах данного класса. Проведенные расчеты показали, что при максимальной степени гидратации L/LL-хондритового вещества (70%) тепловой поток Титана понизится до 4.5 мВт/м², что удовлетворяет рассматриваемой модели спутника (штриховая область на рис. 2). Таким образом, можно заключить, что тепловой поток Титана, сформированного веществом L/LL хондритов, составляет 4.5-5 мВт/м² и приводит к образованию в спутнике ледяной коры мощностью 110-125 км, внутреннего океана ~180-250 км; значения чисел Лява для такой модели находятся в интервале ~0.5-0.52.

При смешанном хондритовом составе каменной компоненты тепловой поток складывается пропорционально относительным долям L/LL- и CI- составляющих в веществе спутника. На рис. 2 показано изменение теплового потока Титана в зависимости от доли CI хондритового вещества. Как видно из рисунка, при чисто CI-хондритовом составе (CI-100%) тепловой поток спутника равен 3.6 мВт/м², и это значение следует считать минимальным тепловым потоком для модели частично дифференцированного Титана. Толщина ледяной коры, соответствующая значению $F=3.6$ мВт/м², составляет 145 км, мощность внутреннего океана – 100 км, $k_2 = 0.46$. Данные результаты

подтверждают теорию существования в Титане значительных объемов жидкости, т.к. независимо от состава хондритового вещества, слагающего спутник, количество производимой им радиогенной и приливной энергии оказывается достаточным для поддержания внутреннего океана в жидком состоянии.

Выполненные расчеты позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Радиогенное тепловыделение L/LL- и CI- хондритового вещества существенно различается и составляет 5.14×10^{-12} Вт/кг и 3.46×10^{-12} Вт/кг соответственно.

2. Тепловой поток Титана, сложенного веществом L/LL хондритов, находится в интервале 4.5-5 мВт/м²; что соответствует мощности ледяной коры 110-125 км и глубине внутреннего океана ~180-250 км.

3. Для Титана CI хондритового состава тепловой поток равен 3.6 мВт/м², соответствующая мощность ледяной коры 145 км, глубина внутреннего океана 100 км.

4. Смешанный (L/LL+CI) состав каменной компоненты спутника приводит к тепловому потоку в диапазоне 3.6-5 мВт/м², мощности ледяной коры 110-145 км, глубине внутреннего океана 100-250 км, $k_2 = 0.46-0.52$. Полученные интервалы $F-N_{th}-N_w-k_2$ являются также основными ограничениями модели частично-дифференцированного Титана.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00685).

Литература

- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2014). Модели Титана с водно-ледяной оболочкой, каменно-ледяной мантией и ограничениями на состав железокремнистой компоненты. Докл. РАН 454(3), 1-6.
- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2016). Физико-химические модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана. Геохимия, 1, 1-23.
- Кронрод В.А., Дунаева А.Н., Гудкова Т.В., Кусков О.Л. Согласование моделей внутреннего строения частично дифференцированного Титана с данными гравитационного поля и хондритовым составом железокремнистой компоненты. 2019, Труды ВЭСЭМПГ – 2019.
- Braukmüller N. et al. (2018). The chemical composition of carbonaceous chondrites: Implications for volatile element depletion, complementarity and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 17-48.
- Castillo-Rogez J.C., Lunine J.I. (2010). Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations. *Geophys. Res. Lett.* 37, L20205.
- Hay N.C., Matsuyama I. (2019). Nonlinear tidal dissipation in the subsurface oceans of Enceladus and other icy satellites. *Icarus*, 319, 68-85.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2001). Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites. *Icarus*, V. 151, 204-227.
- Kuskov O.L., Kronrod, V.A. (2005). Internal structure of Europa and Callisto, *Icarus*, V. 177, 550–569.
- McSween H.Y., Bennett M.E., Jarosewich E. (1991). The mineralogy of ordinary chondrites and implications for asteroid spectrophotometry. *Icarus*, 90(1), 107-116.
- Nyquist L.E., Kleine T., Shih C.Y., Reese Y.D. (2009). The distribution of short-lived radioisotopes in the early solar system and the chronology of asteroid accretion, differentiation, and secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17), 5115-5136.
- Ruedas T. (2017). Radioactive heat production of six geologically important nuclides. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(9), 3530-3541.
- Sohl F., Sears W.D., Lorenz R.D. (1995). Tidal dissipation on Titan. *Icarus*, 115(2), 278-294.
- Tang H., Dauphas N. (2015). Low 60Fe abundance in Semarkona and Sahara 99555. *The Astrophysical Journal*, 802(1), 22.
- Wasson, J.T., Kalleyman, G.W. (1988). Composition of chondrites. *Philos. Trans. R. Soc. London A* 325, 535–544.

УДК 550.47

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ В УСЛОВИЯХ РАННЕЙ ЗЕМЛИ

Иванов А.А., Севастьянов В.С., Шныкин Б.А., Долгоносов А.А., Кривенко А.П., Приймак С.В., Рослякова А.С., Галимов Э.М.

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

SELF-ORGANIZATION OF PREBIOLOGICAL ENVIRONMENT IN THE CONDITIONS OF EARLY EARTH

Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Shnykin B.A., Dolgonosov A.A., Krivenko A.P., Priymak S.V., Roslyakova A.S., Galimov E.M.

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

Abstract. The question of non-occasional occurrence of the biological level of organization of matter remains controversial, because a deeper and more detailed understanding of causal relationship of the events is necessary, that took place during the self-formation of the conditions of early Earth that are favorable for the self-spawn of life. In this connection, knowledge of the sequence of reasons that contributed to building a real sequence of all factors that influenced the process is required. Today, it is known how geological events could develop, that formed the circumstances suitable for the spontaneous generation of life, under which the preparatory stage of abiogenesis, the stage of the formation of a primary aqueous environment with a different molecular mixture of organic and inorganic compounds passed. Therefore, there are no fundamental problems with the emergence of primary organic broth in the conditions of the early Earth, with the introduction of cosmogenic organic matter. Our research has shown that as a result of the thermobarocyclic mode of pneumatic impact arising from the action of surf waves, a multiphase bubble environment is formed in the cells of the abrasive banks, contributing to the generation of polypeptide microspheres and the synthesis of high molecular weight organic compounds, anticipating the beginning of the shadow stage of structure of the first probionts. Therefore, the formation of abrasive coasts may be a key factor in abiogenesis.

Keywords: abiogenic origin of life, polypeptide microspheres, probionts, thermobarocyclic mode, pneumatic impact, abrasive coasts, multiphase bubble environment

Вопрос о закономерности возникновения биологического уровня организации материи остаётся дискуссионным, т.к. необходимо более глубокое и детальное понимание причинно-следственной взаимосвязи событий, имевших место при самоформировании благоприятных для абиогенного самозарождения жизни условий ранней Земли. В связи с чем, требуется знание очерёдности причин, способствовавших выстраиванию реальной последовательности всех влиявших на процесс факторов. Сегодня известно, как могли развиваться геологические события, сформировавшие подходящие для самозарождения жизни обстоятельства, в условиях которых, прошёл подготовительный этап абиогенеза – этап образования первичной водной среды с разномолекулярной смесью органических и неорганических соединений. Поэтому принципиальных проблем с появлением первичного органического бульона в условиях ранней Земли, в совокупности с привнесом космогенного органического вещества, нет. Наши исследования показали, что в результате термобароциклического режима работы пневмодара, возникающего при действии волн прибоя, в ячейках абразивных берегов образуется многофазная пузырьковая среда, способствующая генерации полипептидных микросфер и синтезу высокомолекулярных органических соединений, предваряя этим начало теневой стадии структуроформирования первых пробионтов. Поэтому образование абразивных берегов может являться ключевым фактором абиогенеза.

Самоорганизация предбиологических условий среды начинается с момента формирования планетарной системы при образовании в ней области, соответствующей фазе нахождения воды в жидком состоянии. Это основной интегральный показатель, отражающий минимальную сумму параметров, необходимых для условий биологической деятельности.

Считается, что сама вода уже имелась в газопылевом облаке протопланетного диска, а необходимый для её синтеза кислород образовался в недрах звёзд спустя 1 млрд лет после Большого взрыва. Затем при взрывах сверхновых, кислород был выброшен в межзвёздное пространство, где в газовых облаках и сформировались молекулы воды. Поэтому предбиологическая подготовка условий среды и образование основы первородного вещества жизни - воды, началось задолго до

появления самой Земли. С образованием Земли в температурной зоне, позволяющей формирование на её твёрдой поверхности первичного океана, появились условия для развития последующих предбиологических событий. И в первую очередь, это относится к химическому изменению состава и свойств воды, происходящему за счёт растворения в ней органических и неорганических веществ. Благодаря уникальности свойств воды и при активном участии разного рода энергетических воздействий, преобразование первородной среды продолжалось не только в воде, но и на суше. Вода, насыщаясь органическими соединениями, аккумулировала в себе, так называемый органический бульон, содержащий компонентную основу для формирования предбиологических структур. А береговая часть суши, при действии прибоя и волн первичного океана, подвергалась абразии. Стадия природной самоорганизации процесса образования абразивных берегов, вероятно, предопределила следующий важный шаг в направлении к принципиально новым условиям среды абиогенеза, позволившим подняться на новую ступень предбиологического развития событий и перейти к этапу структурного формирования протобионтов. И вот по каким причинам. Во-первых, для этого требовались более мягкие условия, а во-вторых - более мягкие источники энергии. И то, и другое, способна обеспечить ячеистая структура абразивных берегов, которая могла защитить протобионтов от стерилизующего действия жесткого космического излучения. Так как первичная атмосфера Земли была бескислородной, то открытые для Солнца водоёмы подвергались губительному действию УФ – излучения. Но скалистая основа абразивных берегов служила экраном для части воды, попадавшей при волнении в пустоты ячеек. Кроме всего, в таких условиях под каменным экраном, в воде ячеек, содержащей органический бульон, при прибое и накате волн возникал пневмоудар (Ivanov, 2018). Вода, работая как поршень, мгновенно сжимала воздух пустот ячеек, кратковременно разогревая его до сотен градусов. Под давлением, воздух газировал воду, содержащую органический бульон, в результате чего на горячей границе пузырьков коагулировались полипептиды, с образованием оболочек микросфер. Как уже сообщалось ранее, полипептидные микросферы могли являться первой клеткоподобной структурой, положившей начало формированию протобионтов, так как жизнь начинается с клетки, а клетка с оболочки (Ivanov, 2018). При этом ячеистая структура абразивных берегов – главная особенность, формирующая генеративные условия, в активной среде которых полипептидные микросферы вынуждены пульсировать в такт волнам первичного океана. Это возможно благодаря термобароциклическому режиму образования многофазной пузырьковой среды во внутренней полости ячеек. Таким образом, микросферы подвергаясь принудительному метаболизму, в течение длительного геологического времени имели возможность модифицироваться и видоизменяться до превращения в протобионтов. Вероятно, теневые условия среды ячеек абразивных берегов позволяли им развиваться и эволюционировать до полноценных живых форм, способных к самостоятельному онтогенезу. Тогда становится понятно, что теневая стадия абиогенеза – недостающий элемент теорий возникновения жизни. В связи с вышеизложенным процесс самоорганизации предбиологической среды в условиях ранней Земли, следует рассматривать в непосредственной взаимосвязи комбинаций двух стадий абиогенеза – световой и теневой. Световая стадия ответственна за предбиологический синтез структурообразующих компонентов вещества живого. Теневая стадия организует структурный абиогенез живого вещества. И начинается это в ячейках абразивных берегов при действии мягкой энергии пневмоудара, инициированной гидроударом волн первичного океана.

Очевидно, генерализация абиогенеза происходит при самосоорганизации световой и теневой стадий в условиях ячеистой структуры абразивных берегов. Если это так, то для абиогенного самозарождения жизни на ранней Земле абразивные берега являются обязательным атрибутом условий предбиологической среды.

Литература

- Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Dolgonosov A.A. Microscale processes of thermal coagulation of polypeptides during pneumatic impact. Goldschmidt2018, August 12-17, Boston, USA.
- Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Dnestrovskiy A.Y., Galimov E.M. Experimental Modeling of Microsphere Formation Process in Organic Broth During Pneumatic Impact. Experiment in Geosciences 2018 Volume 24, N 1.

УДК 523-52

ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЗОНЫ ПИТАНИЯ ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ С ФОРМИРУЮЩИМИСЯ ПЛАНЕТАМИ И ЛУНОЙ**Ипатов С.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия (siipatov@hotmail.com)***THE PROBABILITIES OF COLLISIONS OF PLANETESIMALS FROM VARIOUS REGIONS OF THE FEEDING ZONE OF THE TERRESTRIAL PLANETS WITH THE FORMING PLANETS AND THE MOON****Ipatov S.I.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia (siipatov@hotmail.com)*

Abstract. The embryos of the terrestrial planets with masses about 0.1 of masses of the planets accumulated mainly planetesimals from neighbourhoods of their orbits. The amount of planetesimals from different parts of the zone from 0.7 to 1.5 AU from the Sun, which collided with almost formed the Earth and Venus, differed for these planets, probably, by a factor less than 2. Inner layers of each terrestrial planet could be accumulated mainly from planetesimals from the neighbourhood of the orbit of this planet. The outer layers of the Earth and Venus could accumulate similar planetesimals from different regions of the feeding zone of the terrestrial planets.

Keywords: planetesimals, collisions, accumulations, the terrestrial planets, the Moon

Введение. В некоторых работах (например, Ипатов, 1993, 2000; Chambers, 2001, 2013; O'Brien, 2006) исследования вероятностей столкновений планетезималей из разных частей зоны питания планет земной группы с планетами основывались на компьютерном моделировании эволюции дисков гравитирующих тел, объединяющихся при столкновениях. В настоящей работе при вычислении аналогичных вероятностей использовался другой подход. При новых расчетах (Ипатов, 2019) моделировалась миграция планетезималей под влиянием планет или их зародышей, а на основе полученных элементов орбит мигрировавших планетезималей вычислялись вероятности их столкновений с зародышами планеты на нескольких стадиях роста зародышей.

Начальные данные и моделирование миграции планетезималей. При моделировании миграции планетезималей учитывалось гравитационное влияние планет или их зародышей. В серии MeN расчетов рассматривались все планеты (от Меркурия до Нептуна). В серии вычислений $Me_{01}S$ рассматривались зародыши планет земной группы с массами, равными 0.1 масс современных планет, двигавшиеся по современным орбитам планет, а также Юпитер и Сатурн с их современными массами и орбитами. В серии расчетов $Me_{03}N$ массы зародышей планет земной группы равнялись 0.3 масс современных планет, и учитывались все планеты-гиганты. Влияние газа не учитывалось. При моделировании миграции планетезималей использовался симплектический интегратор из пакета интегрирования Swift (Levison, Duncan, 1994). Столкновения планетезималей с планетами при расчетах не моделировались, но планетезимали исключались из рассмотрения, когда они сталкивались с Солнцем или удалялись от Солнца на расстояние, большее 2000 а.е.

В каждом варианте расчетов рассматривалось $N_0=250$ начальных планетезималей. Начальные значения a_0 больших полуосей a орбит планетезималей менялись от $a_{0\min}$ до $a_{0\min}+d_a$ а.е., причем число планетезималей с a_0 было пропорционально $a_0^{1/2}$. Для $i+1$ планетезимали значение a_0 вычислялось по формуле $a_{0(i+1)}=(a_{0i}^2+[(a_{0\min}+d_a)^2-a_{0\min}^2]/N_0)^{1/2}$, где a_{0i} - значение a_0 для i планетезимали. Значения $a_{0\min}$ варьировались от 0.3 до 1.5 а.е. При $a_{0\min}=1.5$ а.е. считалось, что $d_a=0.5$ а.е. В остальных вариантах расчетов $d_a=0.2$ а.е. Проведены расчеты миграции планетезималей из зоны (от 0.3 до 2.0 а.е.), разделенной на семь областей (0.3-0.5, 0.5-0.7, 0.7-0.9, 0.9-1.1, 1.1-1.3, 1.3-1.5 и 1.5-2 а.е.). Для каждой области проводились отдельные расчеты. В (Chambers, 2001, 2013; O'Brien, 2006) рассматривался состав образовавшихся планет из тел, первоначально находившихся на расстояниях 0.4-0.7, 0.7-1.1, 1.1-1.5 и 1.5-2.0 а.е. от Солнца. В интервале до 1.5 а.е. эти авторы рассматривали три зоны вместо шести зон в моей данной работе.

В сериях расчетов $Me_{01}S$ и $Me_{03}N$ начальные эксцентриситеты e_0 орбит планетезималей равнялись 0.05. В одних вариантах серии расчетов MeN считалось, что $e_0=0.05$, а в других вариантах $e_0=0.3$. Начальные наклонения i_0 планетезималей равнялись $e_0/2$ рад. В (Ипатов, 1982, 1987, 1993,

2000) было получено, что вследствие взаимного гравитационного влияния планетезималей средней эксцентриситет орбит планетезималей в зоне питания планет земной группы в ходе эволюции мог превышать 0.2.

Вычисление вероятностей столкновений планетезималей с планетами. Элементы орбит мигрировавших планетезималей записывались в память компьютера с шагом в 500 лет. На основании полученных массивов элементов орбит планетезималей аналогично расчетам, приведенным в (Ipatov, Mather, 2003, 2004 a,b, 2006, 2007; Маров, Ипатов, 2018), за рассматриваемый интервал времени (от 0.5 до 50 млн. лет) вычислялись вероятности столкновений планетезималей с планетами, Луной и их зародышами. При этом на основании этих массивов элементов орбит мигрировавших планетезималей вычислялись вероятности столкновений планетезималей не только с теми зародышами планет и Луны, которые рассматривались при численном интегрировании уравнений движения и изучении миграции планетезималей, но и с зародышами других масс (хотя при интегрировании зародыши других масс не рассматривались). Подобный подход к изучению роста зародышей планет за счет планетезималей, первоначально находившихся на различных расстояниях от Солнца, ранее не применялся. По сравнению с проводившимся ранее моделированием эволюции дисков тел, объединяющихся при столкновениях, такой подход позволяет получить большую статистику вероятностей столкновений тел с планетами и их зародышами. В частности, он позволяет оценивать вероятности столкновений за некоторые интервалы времени, а не за все время эволюции диска. Массы планетезималей при расчетах считались нулевыми, но на основе полученных вероятностей столкновений планетезималей с зародышами делались оценки роста масс зародышей планет. При этих оценках суммарная масса вещества в зоне питания планет земной группы немного превышала современную массу планет земной группы. Из-за неучитываемого взаимного гравитационного влияния планетезималей, модельные расчеты показывают минимальную оценку перемешивания вещества.

Вероятность столкновения двух небесных объектов. При вычислении вероятности p_{dis} сближений планетезимали и планеты до радиуса r_s рассматриваемой сферы (сферы действия планеты) за время d_i в пространственной модели использовались следующие формулы (Ипатов, 1995, 2000): $p_{\text{dis}}=d_i/T_3$, $T_3=2\pi^2 \cdot k_p \cdot T_s \cdot k_v \cdot \Delta i \cdot R^2 / (r_s^2 \cdot k_{fi})$ - характерное время до сближения, Δi - угол в радианах между плоскостями орбит сближающихся небесных объектов, R - расстояние от места сближения объектов до Солнца, k_{fi} - сумма углов (в радианах) с вершиной в Солнце, внутри которых расстояние между проекциями орбит меньше r_s , T_s - синодический период обращения, $k_p=P_2/P_1$, $P_2>P_1$, P_i - период обращения i -го объекта (планетезимали или планеты) вокруг Солнца, $k_v=(2a/R-1)^{1/2}$, a - большая полуось орбиты планетезимали (коэффициент k_v был добавлен в (Ipatov, Mather, 2004a) для учета зависимости скорости сближения от положения планетезимали на эксцентричной орбите).

Вероятность столкновения небесных объектов, вошедших в сферу действия, равнялась $p_{\text{dic}}=(r_s/r_s)^2 \cdot (1+(v_{\text{par}}/v_{\text{rel}})^2)$, где $v_{\text{par}}=(2Gm_\Sigma/r_\Sigma)^{1/2}$ - параболическая скорость, v_{rel} - относительная скорость объектов, сблизившихся на расстояние r_s , r_Σ - сумма радиусов сталкивающихся объектов суммарной массы m_Σ , G - гравитационная постоянная. При малых значениях Δi в алгоритме использовались другие формулы. Алгоритмы (и их обоснование) вычисления k_{fi} и характерного времени между столкновениями объектов приведены Ипатовым в приложении 3 (стр. 86-130) отчета ИПМ № О-1211 за 1985 г. Вероятность столкновения планетезимали и планеты за время d_i равна: $p_{\text{di}}=p_{\text{dis}} \cdot p_{\text{dic}}$. Значения вероятности p_{di} столкновения, вычисленной за некоторый интервал времени d_i (равный 500), суммировались по всему динамическому времени жизни планетезимали.

Оценки доли вещества, доставленного к планетам земной группы из различных областей ее зоны питания. На основании проведенных расчетов сделаны выводы о процессе аккумуляции планет земной группы. Результаты расчетов серии $Me_{01}S$ показали, что при массах зародышей планет земной группы, составлявших около 0.1 масс планет, зародыш рос в основном за счет планетезималей из окрестности его орбиты, а зародыши Земли и Венеры росли быстрее, чем зародыши Меркурия и Марса. При расчетах серии $Me_{01}S$ в каждой рассматриваемой зоне планетезимали могли сталкиваться в основном только с одним зародышем, и вероятности столкновений планетезималей с другими зародышами были нулевыми или были намного меньше, чем с этим зародышем. Таким образом, зародыши планет земной группы, массы которых не превышали одной десятой масс современных планет, аккумулялировали в основном планетезимали из окрестностей своих орбит.

Вероятности выпадений планетезималей, первоначально находившихся на расстоянии от 0.7 до 0.9 а.е. от Солнца, на зародыши Земли и Венеры с массами, равными 0.3 масс современных

планет, отличались для этих зародышей не более, чем в два раза (на Венеру выпадало немного больше этих планетезималей).

Суммарная масса планетезималей, первоначально находившихся в каждой из пяти областей зоны, расположенной на расстоянии от 0.7 до 1.5 а.е. от Солнца, и столкнувшихся с почти сформировавшимися Землей и Венерой, отличалась для этих планет, вероятно, не более чем в 2 раза. Для планетезималей с $a_0 < 0.7$ а.е. доля планетезималей, выпадавших на Венеру, была по крайней мере в несколько раз больше доли планетезималей, выпадавших на Землю. Внутренние слои каждой планеты земной группы формировались в основном из вещества из окрестности орбиты этой планеты. Внешние слои Земли и Венеры могли аккумулировать одинаковый для этих двух планет материал из различных частей зоны питания планет земной группы. При выпадении планетезималей из зоны питания Юпитера и Сатурна на зародыши планет земной группы эти зародыши еще не приобрели современных масс планет, и материал (в том числе вода и летучие) из этой зоны мог аккумулироваться во внутренние слои планет земной группы и Луны.

Аккумуляция планет земной группы. Земля и Венера могли приобрести более половины своей массы за 5 млн. лет. Выброс вещества при столкновениях планетезималей с планетами, который не учитывался в рассматриваемой модели, может увеличить оценки времени роста планет. При малой массе зародыша Марса он растет медленно. Предположение о формировании зародыша Марса с массой, в несколько раз меньшей массы Марса, в результате сжатия разреженного сгущения может объяснить относительно быстрый рост (не более 10 млн. лет) основной массы Марса, который следует из изучения отношения Hf/W для марсианской мантии (например, Mezger et al., 2013; Nimmo, Kleine, 2007) и из соотношения $^{207}Pb/^{206}Pb$ изотопов свинца в марсианском метеорите (Bouvier et al., 2018). Ипатов (2019) предположил также формирование зародыша Меркурия массой около 0.02 массы Земли при сжатии разреженного сгущения. В некоторых расчетах при a_{0min} равном 0.3, 1.1, 1.3 и 1.5 а.е., более 10% планетезималей сталкивались с Солнцем.

При отношении масс зародышей Земли и Луны, равном 81 (отношению масс Земли и Луны), отношение вероятностей выпадений планетезималей на зародыши Земли и Луны не превышало 54 и было максимально при массах зародышей примерно в три раза меньших современных масс этих небесных тел. В вариантах MeN отношение общей массы планетезималей, выпавших на Землю, к общей массе планетезималей, выпавших на Луну, варьировалось с 16.9 (при $a_{0min}=1.1$ а.е. и $e_0=0.3$) до 35.6 (при $a_{0min}=0.9$ а.е. и $e_0=0.05$).

Ипатов (2019) отметил, что особенности формирования планет земной группы можно объяснить даже при относительно плавном уменьшении большой полуоси орбиты Юпитера за счет выброса им планетезималей на гиперболические орбиты, без рассмотрения миграции Юпитера к орбите Марса и обратно («модель большого поворота», the Grand Tack model, Walsh et al., 2011; Jacobson, Morbidelli, 2014; O'Brien et al., 2014; Rubie et al., 2015) и без резких изменений орбит планет-гигантов, попадавших в резонанс, в модели Ниццы (the Nice model, Morbidelli et al., 2010).

Выводы. Зародыши планет земной группы с массами не более 0.1 масс этих планет аккумулировали в основном материал из окрестностей своих орбит. Суммарная масса планетезималей, мигрировавших из разных частей зоны от 0.7 до 1.5 а.е. от Солнца, столкнувшихся с почти сформировавшимися Землей и Венерой, отличалась для этих планет, вероятно, не более чем в 2 раза. Внутренние слои каждой земной планеты могут аккумулировать в основном планетезимали из окрестностей этой планеты. Внешние слои Земли и Венеры могли аккумулировать аналогичные планетезимали из различных областей зоны питания планет земной группы.

Исследования аккумуляции Венеры, Марса и Меркурия были частично поддержаны Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 12. Исследования формирования системы Земля-Луна были поддержаны грантом Российского научного фонда N 17-17-01279.

Литература

- Ипатов С.И. Численные исследования аккумуляции планет земной группы //Препринт Ин-та прикладной математики АН СССР. 1982. № 144. 28 с.
 Ипатов С.И. Твердотельная аккумуляция планет земной группы //Астрономический вестник. 1987. Т. 21. № 3. С. 207-215.
 Ипатов С.И. Миграция тел в процессе аккумуляции планет // Астрономический вестник. 1993. Т. 27. № 1. С. 83-101.

- Ипатов С.И. Миграция малых тел к Земле // *Астрономический вестник*. 1995. Т. 29. № 4. С. 304-330.
- Ипатов С.И. Миграция небесных тел в Солнечной системе. Изд-во УРСС. 2000. 320 с., http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_29239, <http://booksee.org/book/1472075>.
- Ипатов С.И. Вероятности столкновений планетезималей из различных областей зоны питания планет земной группы с формирующимися планетами и Луной // *Астрономический вестник*. 2019. Т. 53. № 5, в печати.
- Маров М.Я., Ипатов С.И. Доставка воды и летучих к планетам земной группы и к Луне // *Астрономический вестник*. 2018. Т. 52. № 5. С. 402-410.
- Bouvier L.C., Costa M.M., Connelly J.N., Jensen N.K., Wielandt D., Storey M., Nemchin A.A., Whitehouse M.J., Snape J.F., Bellucci J.J., Moynier F., Agranier A., Gueguen B., Schönbachler M., Bizzarro M. Evidence for extremely rapid magma ocean crystallization and crust formation on Mars // *Nature*. 2018. V. 558. P. 586-589.
- Chambers J.E. Making more terrestrial planets // *Icarus*. 2001. V. 152. P. 205-224.
- Chambers J. Late-stage planetary accretion including hit-and-run collisions and fragmentation // *Icarus*. 2013. V. 224. P. 43-56.
- Ipatov S.I., Mather J.C., Migration of trans-Neptunian objects to the terrestrial planets // *Earth, Moon, and Planets*. 2003. V. 92. P. 89-98. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0305519>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets // *Advances in Space Research*. 2004a. V. 33. P. 1524-1533, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0212177>.
- Ipatov S.I. Mather J.C. Migration of Jupiter-family comets and resonant asteroids to near-Earth space // "Astrodynamics, Space Missions, and Chaos", ed. by E. Belbruno, D. Folta, and P. Gurfil, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2004b. V. 1017. P. 46-65. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0308448>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of trans-Neptunian objects to the terrestrial planets // *Earth, Moon, and Planets*. 2003. V. 92. P. 89-98, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0305519>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of Jupiter-family comets and resonant asteroids to near-Earth space // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2004a. V. 1017. P. 46-65, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0308448>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets // *Advances in Space Research*. 2004b. V. 33. P. 1524-1533, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0212177>.
- Ipatov S.I. Mather J.C. Migration of small bodies and dust to near-Earth space // *Advances in Space Research*. 2006. V. 37. P. 126-137, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0411004>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of comets to the terrestrial planets // *Proc. of IAU Symp. No. 236 "Near-Earth Objects, Our Celestial Neighbors: Opportunity and Risk"*. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2007. P. 55-64, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0609721>.
- Jacobson S.A., Morbidelli A. Lunar and terrestrial planet formation in the Grand Tack scenario // *Phil. Trans. R. Soc. A* 2014. V. 372. 20130174.
- Levison H.F., Duncan, M.J. The long-term dynamical behavior of short-period comets // *Icarus*. 1994. V. 108. P. 18-36.
- Mezger K., Debaille V., Kleine T. Core formation and mantle differentiation on Mars // *Space Sci. Rev.* 2013. V. 174. P. 27-48.
- Morbidelli A., Brasser R., Gomes R., Levison H.F., Tsiganis K. Evidence from the asteroid belt for a violent past evolution of Jupiter's orbit // *Astron. J.* 2010. V. 140. P. 1391-1401.
- Nimmo F., Kleine T. How rapidly did Mars accrete? Uncertainties in the Hf-W timing of core formation // *Icarus*. 2007. V. 191. № 2. P. 497-504.
- O'Brien D.P., Morbidelli A., Levison H.F. Terrestrial planet formation with strong dynamical friction // *Icarus*. 2006. V. 184. P. 39-58.
- O'Brien D.P., Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., Mandell A.M. Water delivery and giant impacts in the 'Grand Tack' scenario // *Icarus*. 2014. V. 239. P. 74-84.
- Rubie D.C., Jacobson S.A., Morbidelli A., O'Brien D.P., Young E.D., de Vries J., Nimmoe F., Palme H., Frost D.J. Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water // *Icarus*. 2015. V. 248. P. 89-108.
- Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., Brien D.P., Mandell A.M. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration // *Nature*. 2011. V. 475. P. 206-209.

УДК 523-52

ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ С ЗЕМЛЕЙ И ЛУНОЙ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ, МИГРИРОВАВШИХ ИЗ-ЗА ОРБИТЫ МАРСА**Ипатов С.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия (siipatov@hotmail.com)***PROBABILITIES OF COLLISIONS WITH THE EARTH AND THE MOON OF PLANETESIMALS MIGRATED FROM BEYOND THE ORBIT OF MARS****Ipatov S.I.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia (siipatov@hotmail.com)*

Abstract. The probabilities of collisions with the Earth of the planetesimals, initially located beyond the orbit of Jupiter, during their dynamical lifetimes calculated for 250 planetesimals, may differ by a factor of several tens for different calculations with approximately identical initial orbits. When considering thousands of planetesimals, the probability of a collision with the Earth of a planetesimal, originally located in the region between 5 and 10 AU from the Sun, during its dynamical lifetime may be several times greater than 2×10^{-6} . For the region between 20 and 40 AU from the Sun, this probability was about 10^{-6} . For planetesimals originally located in the asteroid belt, the probabilities of their collisions with the Earth were in the range of 10^{-4} - 10^{-2} . The ratio of the probabilities of collisions of the considered planetesimals with the Earth to the probabilities of their collisions with the Moon was mainly in the range from 16 to 17.

Keywords: planetesimals, collisions, migration, the Earth, the Moon

Введение. Задача доставки воды и летучих к планетам земной группы и Луне важна для исследования зарождения и эволюции жизни в Солнечной системе и во внесолнечных системах (Маров и др. 2008; Маров, 2017). Земля и планеты земной группы формировались в высокотемпературной зоне протопланетного диска, где вода и летучие не удерживаются, а концентрируются за «снеговой линией» на расстоянии, большем 3.5 а.е. Эндогенные источники воды могли включать прямую адсорбцию водорода из небулярного газа в расплавы магмы с последующей реакцией H_2 с FeO, которая могла увеличить отношение D/H в земных океанах в 2-9 раз, (Genda, Icom, 2008) и аккумуляцию воды частицами протопланетного диска до начала диссипации газа во внутренней части ранней Солнечной системы (Drake, Campins, 2006; Muralidharan et al., 2008). Hallis и др. (2015) отметили, что вода глубокой мантии имеет небольшое отношение D/H и могла быть приобретена вследствие адсорбции воды на фрактальные частицы во время аккумуляции Земли. Вода наземных океанов и ее отношение D/H могли быть результатом смешивания воды из нескольких экзогенных и эндогенных источников с большими и низкими отношениями D/H. Экзогенные источники включали миграцию тел из внешней части Главного пояса астероидов и миграцию планетезималей из-за орбиты Юпитера. В ряде работ (Morbidelli et al., 2000, 2012; Petit et al., 2001; Lunine et al., 2003; Raymond et al., 2004; O'Brien et al., 2014) основными источниками воды на Земле считаются тела, пришедшие из внешнего астероидного пояса. Ранее мы изучали миграцию тел с начальными орбитами, близкими к орбитам известных комет семейства Юпитера (Ipatov, Mather, 2004 a, b, 2006, 2007; Ipatov, 2010), и миграцию планетезималей из зоны с начальными значениями больших полуосей a орбит от 4.5 до 12 а.е. (Маров, Ипатов, 2018). Ниже рассматривается миграция планетезималей с разных (от 2.5 до 40 а.е.) расстояний от Солнца и вероятности столкновений таких планетезималей с Землей и Луной.

Модель и исходные данные, использовавшиеся для расчетов. В большинстве вариантов расчетов начальные значения a_0 больших полуосей орбит планетезималей варьировались от a_{\min} до $a_{\min} + 2.5$ а.е., причем число начальных планетезималей с a_0 было пропорционально $a_0^{1/2}$. В вариантах другой серии расчетов начальные значения больших полуосей орбит всех планетезималей были одинаковы и равнялись r_f . Для разных вариантов расчетов, значения a_{\min} и r_f принимали значения от 2.5 до 40 а.е. с шагом, равным 2.5 а.е. Начальные эксцентриситеты e_0 орбит планетезималей равнялись 0.05 или 0.3. Начальные наклонения орбит равнялись $e_0/2$ рад. Средние эксцентриситеты, равные 0.3, могли быть достигнуты благодаря взаимному гравитационному влиянию планетезималей при эволюции диска планетезималей в зоне питания планет-гигантов (Ipatov, 1987; Ипатов, 1993, 2000).

При интегрировании уравнений движения использовался симплектический интегратор из пакета Swift (Levison, Duncan, 1994). В рассмотренных сериях расчетов рассматривалась миграция планетезималей под гравитационным влиянием $n_{pl}=7$ планет (от Венеры до Нептуна) или $n_{pl}=5$ планет (от Венеры до Сатурна). Интегрирование производилось до тех пор, пока планетезимали не достигали 2000 а.е. от Солнца или не сталкивались с Солнцем. Тем не менее, некоторые расчеты с большим значением a_{min} были остановлены через несколько десятков миллионов лет (обычно после более чем 100 млн. лет, до 4.6 млрд. лет), если вероятность p_E столкновений планетезималей с Землей не менялась в течение некоторого длительного времени и в диске оставалось небольшое количество планетезималей. В принципе, p_E может увеличиться (но, возможно, немного) после такой остановки счета. Каждый расчет был сделан для 250 начальных планетезималей с различной ориентацией начальных орбит. Также вычислялась вероятность p_M столкновения планетезимали в течение ее динамического времени жизни с Луной. Элементы орбит мигрировавших планетезималей записывались в память ЭВМ с шагом, равным 500 лет. На основании этих массивов, аналогично расчетам, представленным в (Ipatov, Mather, 2003, 2004 a, b, 2006, 2007; Ipatov, 2010), были рассчитаны вероятности столкновений планетезималей с Землей и Луной.

Результаты расчетов. В вариантах расчетов с 250 планетезималиями значения p_E могут отличаться в несколько десятков раз для расчетов с одинаковыми начальными орбитами, но с другим шагом интегрирования. Например, при $a_{min}=5$ а.е. и $e_o=0.3$ для разных вариантов расчетов с 250 планетезималиями значение p_E принимало значения от 2.4×10^{-7} до 8.5×10^{-6} , а в среднем для 8 вариантов расчетов с 2000 планетезималиями $p_E=4.1 \times 10^{-6}$. При $a_{min}=7.5$ а.е. и $e_o=0.3$ в одном варианте расчетов с 250 планетезималиями получено $p_E=5.2 \times 10^{-7}$, в другом варианте расчетов $p_E=2.64 \times 10^{-3}$, а для серии из 7 расчетов с 1750 планетезималиями $p_E=3.8 \times 10^{-4}$. Некоторые планетезимали не достигали орбиты Земли в течение их динамических жизней. Другие мигрировавшие планетезимали могли двигаться по орбитам, пересекавшим орбиту Земли, в течение многих миллионов лет, и они могли вносить основной вклад в среднее значение p_E , вычисленное для тысяч планетезималей с близкими начальными орбитами. Такие выводы о роли нескольких тел в p_E были сделаны ранее в (Ipatov, Mather, 2003, 2004 a, b, 2006, 2007) для комет семейства Юпитера.

В нижеследующем абзаце данные приводятся для $e_o=0.3$ и $n_{pl}=7$. Таблицы со значениями p_E и p_E/p_M , полученные для некоторых вариантов расчетов с $e_o=0.3$, представлены в (Ipatov, 2018; Ипатов, 2018). При $a_{min}=12.5$ а.е. среднее значение p_E равнялось 1.7×10^{-6} для 750 планетезималей. Значения p_E обычно были больше при меньшем значении a_{min} , но из-за широкого диапазона возможных значений p_E для расчетов с одинаковыми начальными данными, для получения более точных оценок p_E необходимо рассматривать большее количество расчетов для каждого значения a_{min} . Для большинства расчетов с $a_{min} \geq 20$ а.е. было получено, что $p_E < 10^{-6}$. Однако отдельные проведенные расчеты с большими значениями p_E увеличивают среднее значение до 10^{-6} . Например, в некоторых расчетах $p_E=7.2 \times 10^{-6}$ при $a_{min}=22.5$ а.е. и $p_E=1.4 \times 10^{-6}$ при $a_{min}=37.5$ а.е. В некоторых вышеупомянутых расчетах p_E продолжало расти после 50 млн. лет. Для расчетов с $a_{min}=2$ а.е. и $r_f=2.5$ а.е. значения p_E были порядка 10^{-3} , то есть были намного больше, чем для планетезималей, первоначально находившихся на расстоянии более 5 а.е. от Солнца. Для двух расчетов с $a_{min}=2.5$ а.е. среднее значение p_E равнялось 5.4×10^{-5} . Значения p_E для таких расчетов могут расти после 100 млн. лет.

Таблица 1. Вероятность p_E столкновения одной планетезимали за время ее динамической жизни с Землей при $n_{pl}=7$ (p_E является средним значением для нескольких вариантов расчетов, в каждом из которых рассматривалось 250 планетезималей)

a_{min} , а.е.	2.5	5.	7.5	10
$e_o=0.3$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$e_o=0.05$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
a_m , а.е.	15	20	30	40
$e_o=0.3$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$e_o=0.05$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$

намного больше, чем другие значения при $5 \leq a_{min} \leq 10$ а.е. При $a_{min} \leq 10$ а.е. значения p_E в таблице были не меньше 2×10^{-6} . При рассмотрении тысяч планетезималей с $5 \leq a_{min} \leq 10$ а.е. среднее значение p_E может быть больше, чем 2×10^{-6} , по крайней мере в несколько раз. Это означает, что если большая часть суммарной массы планетезималей в зоне питания Юпитера и Сатурна находилась в большом числе относительно небольших планетезималей, то (при наличии крупных зародышей Урана и

Вероятность p_E столкновения одной планетезимали за время ее динамической жизни с Землей при $n_{pl}=7$ представлена в таблице 1 для $e_o=0.05$ и $e_o=0.3$ (p_E является средним значением для нескольких вариантов расчетов, каждый с 250 планетезималиями). Из-за нескольких планетезималей с гораздо более высокими вероятностями p_E , чем для других планетезималей, два значения p_E ($p_E=3.8 \times 10^{-4}$ при $a_{min}=7.5$ а.е. и $e_o=0.3$, а также $p_E=3 \times 10^{-5}$ при $a_{min}=10$ а.е. и $e_o=0.05$) в таблице 1

Нептуна) для оценок доставки материала из этой зоны на Землю можно использовать значения p_E , большие чем 10^{-5} . В среднем для области, удаленной от Солнца на 20-40 а.е., значение p_E может составлять около 10^{-6} . Эта область также могла сыграть важную роль в миграции ледяных тел на Землю. При a_{\min} , равном 5, 7.5 или 10 а.е., для $n_{pl}=5$ среднее значение p_E было близко к 2×10^{-6} и было меньше, чем для $n_{pl}=7$.

При $p_E=2 \times 10^{-6}$ и при общей массе планетезималей в зоне питания Юпитера и Сатурна, равной 100 массам Земли, для планетезималей, содержавших 30% воды, общая масса воды в планетезималах, столкнувшихся с Землей, могла быть около 1/3 массы земных океанов. Общая масса воды, доставленной на Землю из зоны питания Урана и Нептуна, могла быть примерно в два раза меньше, чем из зоны питания Юпитера и Сатурна, при одинаковых суммарных массах планетезималей в этих двух зонах питания. Отношение вероятностей столкновений с Землей и Луной планетезималей, мигрировавших из-за орбиты Юпитера, находилось в основном в диапазоне от 16 до 17. Из-за меньшей массы Луны доля материала, испарявшегося и выбрасывавшегося при столкновении планетезимали с небесным объектом, была больше при столкновениях планетезималей с Луной, чем с Землей. В случае $e_0=0.3$ вероятность p_{Sun} столкновения планетезимали с Солнцем равнялась 0.17 при $a_{\min}=2$ а.е., 0.04 при $a_{\min}=2.5$ а.е., и 0.76 при $r_f=2.5$ а.е. Во всех остальных вариантах расчетов получено $p_{Sun}<0.01$, в частности, $p_{Sun}=0$ в большинстве расчетов с 250 планетезималами при a_{\min} или r_f не меньших 5 а.е.

На основе проведенных расчетов можно сделать вывод, что в случае, когда массы зародышей планет земной группы были близки к современным массам этих планет, большинство выпадавших на Землю планетезималей выпадало на нее за время, не превышавшее 20 млн. лет, как для планетезималей из зоны питания Земли, так и с начальных расстояний от Солнца в диапазоне 5-30 а.е. при рассмотрении всех планет-гигантов (выпавших из зоны питания Юпитера и Сатурна, если Уран и Нептун еще не сформировались). Большая часть планетезималей из зоны, удаленной от Солнца на 5-30 а.е., выпала на Землю через $t<20$ млн. лет. Это свидетельствует в пользу того, что планетезимали из-за орбиты Юпитера могли выпасть на Землю и Луну в процессе их роста, и вещество, включая воду и летучие вещества, доставленные из-за орбиты Юпитера, было включено во внутренние слои Земля и Луна. Доставка вещества на Землю и Луну из зоны Урана и Нептуна зависела от того, когда эти гигантские планеты приобрели большие массы и начали двигаться на орбитах, близким к современным орбитам. После того, как планетезимали из этой зоны начали испытывать значительное влияние этих планет-гигантов, характерное время до выпадения планетезималей на Землю и Луну часто не превышало 20 млн. лет, но небольшая часть планетезималей могла выпадать на Землю через сотни миллионов лет.

Выводы. Вероятности столкновений планетезималей, первоначально находившихся за орбитой Юпитера, с Землей и Луной, рассчитанные для 250 планетезималей, могут отличаться в несколько десятков раз для разных вариантов расчетов с почти одинаковыми начальными орбитами. При учете гравитационного влияния только Юпитера, Сатурна и планет земной группы вероятность столкновения планетезимали из зоны питания Юпитера и Сатурна за время ее динамической жизни с Землей составляла около 2×10^{-6} . При рассмотрении всех планет и тысяч планетезималей вероятность столкновения планетезимали с Землей для начальных значений больших полуосей орбит планетезималей между 5 и 10 а.е. может превышать 2×10^{-6} , по крайней мере, в несколько раз. При $p_E=2 \times 10^{-6}$ и при общей массе планетезималей в зоне питания Юпитера и Сатурна, равной 100 массам Земли, для планетезималей, содержавших 30% воды, общая масса воды в планетезималах, столкнувшихся с Землей, могла составлять около 1/3 массы земных океанов. В среднем для планетезималей из области между 20 и 40 а.е. вероятность столкновения планетезимали с Землей может быть около 10^{-6} . Для планетезималей, первоначально располагавшихся в поясе астероидов, вероятности их столкновений с Землей были порядка 10^{-4} - 10^{-2} , т.е. были намного больше, чем для планетезималей, первоначально находившихся за орбитой Юпитера. Отношение вероятностей столкновений рассматриваемых планетезималей с Землей к вероятностям их столкновений с Луной было в основном в диапазоне от 16 до 17.

Исследования миграции планетезималей к Земле были поддержаны Программой Президиума РАН № 16. Исследования миграции планетезималей к Луне были поддержаны грантом Российского научного фонда N 17-17-01279.

Литература

Ипатов С.И. Миграция тел в процессе аккумуляции планет // *Астрономический вестник*. 1993. Т. 27. N 1. С. 83-101.

- Ипатов С.И. Миграция небесных тел в Солнечной системе. Изд-во УРСС. 2000. 320 с. http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_29239, <http://booksee.org/book/1472075>.
- Ипатов С.И. Миграция малых тел к Земле и Луне с различных расстояний от Солнца // Девятнадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" (Москва, 24-30 сентября 2018). Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН. 2018. С. 138-141.
- Маров М.Я. Космос. От солнечной системы вглубь Вселенной. М.: Физматлит. 2017. 536 с.
- Маров М.Я., Ипатов С.И. Доставка воды и летучих к планетам земной группы и к Луне // *Астрономический вестник*. 2018. Т. 52. № 5. С. 402-410.
- Маров М.Я., Колесниченко А.В., Макалкин А.Б., Дорофеева В.А., Зиглина И.Н., Чернов А.В. От протосолнечного облака к планетной системе: Модель эволюции газопылевого диска // «Проблемы зарождения и эволюции БИОСФЕРЫ» / Ред. Галимов Э.М. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2008. С. 223-273.
- Drake M., Campins H. Origin of water on the terrestrial planets // *Proc. IAU Symp.* 229 "Asteroids, Comets, and Meteors". 2006. P. 381-394.
- Genda H., Icoma M. Origin of the ocean on the Earth: Early evolution of water D/H in a hydrogen-rich atmosphere // *Icarus*. 2008. V. 194. N 1. P. 42-52. <https://arxiv.org/abs/0709.2025>.
- Hallis L.J., Huss G.R., Nagashima K., Taylor G.J., Halldórsson S.A., Hilton D.R., Mottl M.J., Meech K.J. Evidence for primordial water in Earth's deep mantle // *Science*. 2015. V. 350. P. 795-797.
- Ipatov S.I. Accumulation and migration of the bodies from the zones of giant planets // *Earth, Moon, and Planets*. 1987. V. 39. P. 101-128.
- Ipatov S.I. Collision probabilities of migrating small bodies and dust particles with planets // *Proc. of IAU Symp.* S263. Vol. 5, "Icy bodies in the Solar System". Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2010. P. 41-44. <http://arxiv.org/abs/0910.3017>.
- Ipatov S.I. Migration of bodies to the Earth and the Moon from different distances from the Sun // *The Ninth Moscow Solar System Symposium 9M-S3*, <https://ms2018.cosmos.ru/>, 2018. #9MS3-SB-11. P. 104-106.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of trans-Neptunian objects to the terrestrial planets // *Earth, Moon, and Planets*. 2003. V. 92. P. 89-98, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0305519>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of Jupiter-family comets and resonant asteroids to near-Earth space // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2004a. V. 1017. P. 46-65. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0308448>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets // *Advances in Space Research*. 2004b. V. 33. P. 1524-1533. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0212177>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of small bodies and dust to near-Earth space // *Advances in Space Research*. 2006. V. 37. P. 126-137. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0411004>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of comets to the terrestrial planets // *Proc. of IAU Symp.* No. 236 "Near-Earth Objects, Our Celestial Neighbors: Opportunity and Risk". Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2007. P. 55-64, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0609721>.
- Levison H.F., Duncan, M.J. The long-term dynamical behavior of short-period comets // *Icarus*. 1994. V. 108. P. 18-36.
- Lunine J.I., Chambers J., Morbidelli A., Leshin L.A. The origin of water on Mars // *Icarus*. 2003. V. 165. № 1. P. 1-8.
- Morbidelli A., Chambers J., Lunine J.I., Petit J.M., Robert F., Valsecchi G.B., Cyr K.E. Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth // *Meteoritics and Planetary Science*. 2000. V. 35. P. 1309-1320.
- Morbidelli A., Lunine J.I., O'Brien D.P., Raymond S.N., Walsh K.J. Building terrestrial planets // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2012. V. 40. № 1. P. 251-275.
- Muralidharan K., Deymier P., Stimpfl M., de Leeuw N.H., Drake M.J. Origin of water in the inner Solar System: A kinetic Monte Carlo study of water adsorption on forsterite // *Icarus*. 2008. V. 198. № 2. P. 400-407.
- O'Brien D.P., Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., Mandell A.M. Water delivery and giant impacts in the 'Grand Tack' scenario // *Icarus*. 2014. V. 239. P. 74-84.
- Petit J.-M., Morbidelli A., Chambers J. The primordial excitation and clearing of the asteroid belt // *Icarus*. 2001. V. 153. № 2. P. 338-347.
- Raymond S.N., Quinn T., Lunine J.I. Making other earths: dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery // *Icarus*. 2004. V. 168. № 1. P. 1-17.

УДК 523-52

ЧИСЛЕННОСТЬ ОКОЛОЗЕМНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ В ТЕЧЕНИЕ ПОСЛЕДНЕГО МИЛЛИАРДА ЛЕТ**Ипатов С.И.¹, Феоктистова Е.А.², Светцов В.В.³**¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,²Государственный астрономический институт им. П.К. Штернберга, МГУ, Москва, Россия,³Институт динамики геосфер РАН, Москва, Россия (siipatov@hotmail.com)**THE NUMBER OF NEAR-EARTH OBJECTS AND FORMATION OF LUNAR CRATERS DURING THE LAST BILLION YEARS****Ipatov S.I.¹, Feoktistova E.A.², Svetsov V.V.³**¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia, ²P.K. SternbergAstronomical Institute, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ³Institute of Dynamics

of Geospheres of RAS, Moscow, Russia. (siipatov@hotmail.com)

Abstract. We compared the number of lunar craters with a diameter greater than 15 km and with an age of less than 1.1 billion years in the Oceanus Procellarum area with the estimates of the number of craters made on the basis of the number of near-Earth objects and the characteristic times that elapsed before their collisions with the Moon. Our estimates do not contradict with the increase in the number of near-Earth objects after a possible recent catastrophic destruction of a large main-belt asteroid. However, supposing the destruction of some old craters and the changes in the distribution of the orbits of near-Earth objects over time, it is possible to conclude that the average number of near-Earth objects over the last billion years was close to their current number.

Keywords: near-Earth objects, lunar craters, collisions

Введение

В Солнечной системе имеется большое число малых тел. Некоторые из них мигрируют в Солнечной системе и могут сталкиваться с планетами и их спутниками, образуя кратеры. На Луне кратеры могли сохраняться долгое время, так как на Луне нет атмосферы и воды, и не происходили значительные геологические процессы. Целью нашей работы было сравнение данных об известных лунных кратерах с оценками их числа на основе числа объектов, сближающихся с Землей, (ОСЗ) и вероятностей столкновений ОСЗ с Луной. На основании этого сравнения были сделаны выводы о возможном изменении числа ОСЗ за последний миллиард лет.

Диаметры известных лунных кратеров

На основе базы данных лунных кратеров Государственного астрономического института П.К. Штернберга были проанализированы диаметры лунных кратеров в области Oceanus Procellarum (в Океане Бурь) с возрастом менее $T_{OS}=1.1$ млрд. лет. Океан Бурь расположен в западной части видимой стороны Луны и представляет собой равнину, заполненную застывшей базальтовой лавой. Отношение r_{OS} площади рассматриваемой области к площади полной поверхности Луны составляет 0.176. Число N_{obs} кратеров с диаметром D большим 18 или 19 км в области Oceanus Procellarum равно 33. В рассматриваемой области число кратеров с диаметром $D \geq 15$ км равно 39, а число кратеров с $D \geq 16$ км равно 36. Ранее в (Ipatov et al., 2019) эти числа кратеров с диаметром, большим 15 и 16 км, оценивались равными 56 и 52, соответственно. Это отличие в оценках числа кратеров связано с новыми оценками возраста кратеров. Результаты нашего анализа числа кратеров различных размеров в вышеуказанной области соответствуют ранее сделанному в (Астероидно-кометная опасность, 2010) выводу о том, что число ударников с диаметром $d > D_p$ пропорционально $D_p^{-2/3}$.

Скорости столкновений объектов, сближающихся с Землей, с Луной

Среднеквадратичная скорость столкновений с Луной бывших астероидов главного пояса, мигрировавших к орбите Земли, в (Minton и др., 2015) считалась равной 18.3 км/с. Однако скорости столкновений на рисунке 10 этой работы находились в диапазоне от 7 до 50 км/с. Средняя скорость столкновения с Луной равнялась 19.3 и 19.7 км/с в (Leuvre, Wiczorek, 2011) и (Stuart, Binzel, 2004), соответственно. В (Маров, Ипатов, 2018) типичные скорости планетезималей, мигрировавших из зоны Юпитера и Сатурна к Земле, при их входе в сферу действия Земли, были оценены в диапазоне 21-24 км/с. Для планетезималей в зоне питания планет земной группы такие скорости были в основном

меньше 21 (чаще были около 13-18 км/с), а средние значения скоростей для групп планетезималей, первоначально находившимися недалеко от орбиты Земли, превышали 8.5 км/с (Ипатов, 2019).

Диаметры ударников, соответствующие диаметрам лунных кратеров

Для сложных кратеров диаметром более 15 км, Werner и Ivanov (2015) получили, что конечный диаметр вала кратера, D_v (в км), для вертикального удара равняется

$$D_v = 4(D_p \cdot U^{0.58})^{0.91}, \quad (1)$$

где D_p – это диаметр ударника, а U – скорость удара в км/с. Размер кратера зависит также от угла столкновения θ примерно, как $(\sin\theta)^{1/3}$ (Melosh, 1989). Принимая во внимание, что вероятность удара с углом θ равна $\sin 2\theta$, для среднего (по углам) значения диаметра кратера коэффициент 4 в (1) следует изменить на 3.3. Зависимость D_v наиболее чувствительна к U . Поскольку $U^{0.58 \cdot 0.91}$ близко к $U^{0.5}$, то D_v изменяется примерно в 2 раза, если U меняется в 4 раза. На рисунке 11 в (Minton et al., 2015) отношение D_v/D_p диаметра кратера к диаметру ударника варьировалось более чем в 10 раз при одном и том же D_p для разных возможных скоростей ударов. На основании формулы (1) с коэффициентом 3.3 получаем, что средний диаметр D_v кратера, который создается ударником диаметром $D_p=1$ км, составляет 15.3 км, 15.7 км и 17.7 км для скорости удара, равной 18.3 км/с, 19.7 км/с и 24 км/с соответственно.

Количество обнаруженных объектов, сближающихся с Землей, (ОСЗ, то есть объектов с перигелийным расстоянием меньшим 1.3 астрономических единиц) с диаметром $d > 1$ км составило 896 по данным от 11 апреля 2019 года (<https://cneos.jpl.nasa.gov/stats/size.html>), а общее число N_1 таких ОСЗ оценивается примерно равным 920.

Характерные времена, прошедшие до столкновений объектов, сближающихся с Землей, с Землей и Луной

Ipatov и Mather (2004a) оценили отношение $k_{ЕСО}$ числа объектов, сближающихся с Землей, к количеству объектов, пересекающих орбиту Земли, (ОПОЗ, ЕСОs) примерно равным 1300/756 \approx 1.72. Аналогичное соотношение (6718/3906 \approx 1.72) было вычислено для объектов, обнаруженных до 1 июня 2010 г. (Астероидно-кометная опасность, 2010). Для текущих данных из Википедии это соотношение составляет около 1.5. Однако это меньшее (чем 1.72) значение может быть связано с тем, что легче обнаружить небольшие ОПОЗ, чем другие ОСЗ таких же размеров. ОПОЗ (ЕСОs) включают в себя астероиды групп Амура и Атона (Amor, Aten).

Характерные времена T_E , прошедшие до столкновений астероидов групп Амура и Атона с Землей, оценивались в (Ipatov, Mather, 2004a) равными примерно 164 и 15 млн. лет, соответственно. Для всех ОПОЗ T_E составило 67 млн. лет. Для астероидов, известных до 2004 года, значение T_E было получено равным 134 млн. лет в (Bottke и др., 1994), равным 120 млн. лет для 54 астероидов группы Аполлона в (Dvorak, Pilat-Lohinger, 1999) и равным 105 млн. лет для 363 объектов Аполлона в (Ипатов, 2000; Ipatov, 2001). В (Ипатов, 1995) для 93 объектов, пересекающих орбиту Земли, было получено $T_E=76$ млн. лет. Меньшие, чем в предыдущих работах, значения T_E в (Ipatov, Mather, 2004a) были обусловлены несколькими атонцами с небольшими наклонениями орбит, обнаруженными в начале 2000-х годов. При увеличении наклонения орбиты атонца 2000 SG344 от его нынешнего значения, равного 0.1° , до 1° , значения T_E в (Ipatov, Mather, 2004a) были получены равными 28 млн. лет и 97 млн. лет для атонцев и всех ОПОЗ, соответственно. Эти большие времена T_E иллюстрируют важность учета небольшого числа астероидов с высокой вероятностью их столкновений с Землей. Исследования эволюции орбит объектов, первоначально пересекавших орбиту Юпитера, и резонансных астероидов показали (Ipatov, Mather, 2003, 2004a, b, 2007), что вероятность столкновения одного такого объекта с Землей может быть больше, чем для тысяч других объектов на первоначально близких орбитах. Отношение r_{EM} вероятностей столкновений ОСЗ с Землей к вероятностям их столкновений с Луной считается равным примерно 22 (Leuvre, Wicczorek, 2011). Для различных групп планетезималей (с близкими орбитами) в зоне питания планет земной группы r_{EM} принимало значения от 16 до 43 (Ипатов, 2019). В среднем большие значения отношения r_{EM} соответствовали орбитам планетезималей, первоначально находившимся внутри орбиты Земли. Большинство ОСЗ движется вне орбиты Земли и их эксцентриситеты превышают 0.3. При начальных эксцентриситетах орбит планетезималей, равных 0.3, и рассматриваемом интервале времени, равном 20 млн. лет, значения отношения r_{EM} вероятностей столкновений планетезималей с Землей к вероятностям их столкновений с Луной равнялись 17, 22 и 17 для больших полуосей исходных орбит планетезималей в интервалах 1.1-1.3, 1.3-1.5 и 1.5-2.0 а.е., соответственно. Эти расчеты Ипатова (2019) для планетезималей не противоречат данным (Leuvre, Wicczorek, 2011).

Сравнение числа наблюдаемых лунных кратеров с их расчетным числом, полученным на основе числа объектов, сближающихся с Землей

Число выпадений ОСЗ с диаметром $d > 1$ км на рассматриваемую лунную область в течение времени T_{OS} можно оценить с помощью формулы

$$N_{est} = N_{lav} \cdot r_{OS} \cdot T_{OS} / (T_E \cdot p_{EM} \cdot k_{ECO}), \quad (2)$$

где N_{lav} – среднее значение числа ОСЗ с диаметром $d > 1$ км за 1 млрд. лет. Для $N_{lav} = N_1 = 920$, $k_{ECO} = 1.72$, $r_{OS} = 0.176$, $T_{OS} = 1100$ млн. лет, $T_E = 100$ млн. лет и $p_{EM} = 22$, получаем $N_{est} = 920 \cdot 0.176 \cdot 1.1 / (0.1 \cdot 22 \cdot 1.72) \approx 47$. При N_{obs} , равном приведенным выше значениям **36** или **39**, отношение N_{obs}/N_{est} близко к 0.77 или 0.83, соответственно.

Согласно (Bottke и др., 2007), недавнее катастрофическое разрушение большого астероида главного пояса 160 млн. лет назад могло увеличить современное число N_1 ОСЗ с диаметром $d > 1$ км по сравнению со средним значением числа N_{lav} ОСЗ с диаметром $d > 1$ км, полученным для интервала в 1.1 млрд. лет. Для такого разрушения среднее значение N_{lav} должно быть меньше, чем текущее значение N_1 , а число N_{est} кратеров должно быть меньше 47, т.е. при $T_E = 100$ млн. лет рассматриваемые выше данные не подтверждают разрушение.

Как отмечалось выше, значения $T_E = 67$ млн. лет (и $T_E \cdot k_{ECO} = 115$ млн. лет) были получены в (Ipatov, Mather, 2004a) при учете современных небольших наклонений орбит некоторых астероидов группы Атона. Наклонения орбит ОПОЗ меняются со временем. Поэтому некоторые ОПОЗ раньше могли иметь небольшие наклонения. В (Ipatov, Mather, 2004a) рассматривалось 110 атонцев. Если наклонения орбит случайным образом распределены в диапазоне от 0 до 11° , то одно из них будет меньше 0.1° . Если наклонения случайным образом распределены в диапазоне от 0 до 22° , то одно из них будет иметь значение в диапазоне от 0 до 0.2° , то есть в среднем будет равно 0.1° . Если мы рассмотрим $T_E = 67$ млн. лет при $T_{OS} = 1.1$ млрд. лет, то $N_{est} \approx 70$ при $N_{lav} = N_1 = 920$. В этом случае для того, чтобы $N_{est} = N_{obs} = 39$ для формулы (2), нужно рассмотреть значение $N_{lav} \approx 511$ меньшее, чем $N_1 = 920$, в 1.8 раза, что согласуется с разрушением астероида 160 млн. лет назад, рассмотренным в (Bottke et al., 2007). Как обсуждалось выше в этом параграфе, возможно, что $T_E \approx 67$ млн. лет для $T_{OS} = 1.1$ млрд. лет.

Не все кратеры с большим возрастом могли сохраниться до настоящего времени. Поэтому действительное значение N_{obs} может быть больше современного значения. Для больших значений $N_{est} = N_{obs}$, в формуле (2) необходимо рассматривать большие значения N_{lav}/k_{ECO} или меньшие значения T_E . В принципе, если предположить, что не все кратеры сохранились до настоящего времени, то наши оценки также могут допустить, что среднее число ОСЗ за последний миллиард лет было примерно таким же, как и в настоящее время.

Выводы

Мы сравнили распределение диаметров лунных кратеров в области Oceanus Procellarum с возрастом менее 1.1 млрд лет с оценками числа кратеров, сделанными на основе количества околоземных объектов, которые могли породить кратеры таких диаметров, и характерных времен, прошедших до столкновений околоземных астероидов с Луной. Наши оценки находятся в соответствии с возможностью увеличения количества околоземных объектов после недавнего катастрофического разрушения большого астероида главного пояса, рассмотренного в (Bottke et al., 2007). Однако при допущении разрушения некоторых старых кратеров и изменения распределения орбит околоземных объектов со временем, среднее число околоземных объектов в течение последнего миллиарда лет могло быть близко к современному значению этого числа.

Литература

- Астероидно-кометная опасность: вчера, сегодня, завтра / Под. ред Б.М. Шустова и Л.В. Рыхловой. М.: Физматлит, 2010, 384 с.
- Ипатов С.И. Миграция малых тел к Земле // *Астрономический вестник*. 1995. Т. 29. № 4. С. 304-330.
- Ипатов С.И. Миграция небесных тел в Солнечной системе. Изд-во УРСС. 2000. 320 с. http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_29239, <http://booksee.org/book/1472075>.
- Ипатов С.И. Вероятности столкновений планетезималей из различных областей зоны питания планет земной группы с формирующимися планетами и Луной // *Астрономический вестник*. 2019. Т. 53. № 5, в печати.
- Маров М.Я., Ипатов С.И. Доставка воды и летучих к планетам земной группы и к Луне // *Астрономический вестник*. 2018. Т. 52. № 5. С. 402-410.

- Bottke W.F., Nolan M.C., Greenberg R., Kolvoord R.A. Collisional lifetimes and impact statistics of near-Earth asteroids // Hazards due to comets and asteroids, ed. by T. Gehrels. The University of Arizona press. Tucson & London. 1994. P. 337-357.
- Bottke W., Vokrouhlicky D., Nesvorny D. An asteroid breakup 160 Myr ago as the probable source of the K/T impactor // Nature. 2007. V. 449. P. 48-53.
- Dvorak R., Pilat-Lohinger E. On the dynamical evolution of the Atens and the Apollos // Planet. Space Sci. 1999. V. 47. P. 665-677.
- Ipatov S.I. Comet hazard to the Earth // Advances in Space Research. 2001. V. 28. P. 1107-1116.
- Ipatov S.I., Mather J.C., Migration of trans-Neptunian objects to the terrestrial planets // Earth, Moon, and Planets. 2003. V. 92. P. 89-98. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0305519>.
- Ipatov S.I. Mather J.C. Migration of Jupiter-family comets and resonant asteroids to near-Earth space // "Astrodynamics, Space Missions, and Chaos", ed. by E. Belbruno, D. Folta, and P. Gurfil, Annals of the New York Academy of Sciences. 2004a. V. 1017. P. 46-65. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0308448>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets // Advances in Space Research. 2004b. V. 33. P. 1524-1533, <http://arXiv.org/format/astro-ph/0212177>.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of comets to the terrestrial planets // Proceedings of the IAU Symposium No. 236 "Near-Earth Objects, Our Celestial Neighbors: Opportunity and Risk" (14-18 August 2006, Prague, Czech Republic), ed. by A. Milani, G.B. Valsecchi, D. Vokrouhlický, Cambridge Univ. Press, Cambridge. 2007. P. 55-64. <http://arXiv.org/format/astro-ph/0609721>.
- Ipatov S.I., Feoktistova E.A., Svetsov V.V. Variation of near-Earth object population based on analysis of diameters of lunar craters // The Ninth Moscow Solar System Symposium 9M-S3 (Space Research Institute, Moscow, Russia, October 8-12, 2018). <https://ms2018.cosmos.ru/>, 2018, 9MS3-PS-77. P. 349-351.
- Leuvre M.L., Wieczorek M.A. Nonuniform cratering of the Moon and a revised crater chronology of the inner Solar System // Icarus. 2011. V. 214. P. 1-20.
- Melosh H.J. Impact cratering: A geologic process. Oxford Univ. Press, New York, 1989, 245 p.
- Minton D.A., Richardson J.E., Fassett C.I. Re-examing the main asteroid belt as the primary source of ancient lunar craters // Icarus. 2015. V. 247. P. 172-190.
- Stuart J.S., Binzel R.P. Bias-corrected population, size distribution, and impact hazard for the near-Earth objects // Icarus. 2004. V. 170. P. 295-311.
- Werner S.C., Ivanov B.A. Exogenic dynamics, cratering, and surface ages // Treatise on Geophysics (Second Edition). 2015. V. 10. P. 327-365.

УДК 550.41:550.42

СОГЛАСОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА С ДАННЫМИ ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ И ХОНДРИТОВЫМ СОСТАВОМ ЖЕЛЕЗОКАМЕННОЙ КОМПОНЕНТЫ

Кронрод В.А.¹, Дунаева А.Н.¹, Гудкова Т.В.², Кусков О.Л.¹¹ГЕОХИ РАН, ²ИФЗ РАН, (va_kronrod@mail.ru)

ADJUSTMENT OF MODELS OF THE INTERNAL STRUCTURE OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN WITH DATA OF THE GRAVITATIONAL FIELD AND HONDRITIUM COMPOSITION OF THE ROCK-COMPONENTS

Kronrod V.A.¹, Dunaeva A.N.¹, Gudkova T.V.², Kuskov O.L.¹¹GEOKHI RAS, ²IPE RAS, (va_kronrod@mail.ru)

Abstract. The problem of matching the models of the internal structure of the partially differentiated Titan with the Love numbers k_2 and the chondrite composition of the iron-stone component of the satellite is considered. The values of the Love numbers obtained from cosmic observations unambiguously indicate the presence of a water ocean under the ice-shell of Titan. The agreement between the calculated and experimental values of Love numbers is observed at $k_2 > 0.44$, $h_2 > 1.3$, which corresponds to the presence of a water ocean satellite under the ice shell with an external ice I_h -crust of $H_{Ih} < 160$ km and surface heat flux $F > 3.3$ mW / m². Based on the obtained estimates of the surface heat fluxes of Titan for the LL chondritic composition of the iron-stone component (4.3 mW / m²), restrictions were found on the range of Love numbers ($k_2 < 0.5$, $h_2 < 1.34$) and on the thickness of the ice I_h shell ($H_{Ih} > 130$ km).

Keywords: Titan, internal structure, moment of inertia, Love numbers, composition

Введение. Осуществленные в последние десятилетия научно-исследовательские миссии к Юпитеру и Сатурну (“Галилео”, “Кассини–Гюйгенс”) позволили получить принципиально новую информацию о спутниковых системах этих планет. В частности, был впервые измерен осевой момент инерции Титана и вычислены его приливные числа Лява k_2 (Iess et al., 2012). Момент инерции Титана (Iess et al., 2010) не позволяет сделать однозначных выводов о его внутренней структуре, и разрабатываемые модели Титана могут включать самый широкий спектр вариантов внутреннего строения - от спутника, ядро которого целиком состоит из каменно-ледяной смеси (недифференцированные модели), до спутника, в котором произошло полное разделение льда и породы с выделением внутреннего железокремнистого ядра, не содержащего льда (дифференцированные модели). Модели внутреннего строения Титана с частичной степенью дифференциации вещества рассмотрены в работах (Дунаева и др., 2014, 2016).

Особое место в физике Титана занимает проблема изучения внутреннего океана и расположенной над ним ледяной оболочки. Основными параметрами, дающими ограничения на мощность ледяной шельфа и внутреннего океана Титана, а также на упругие и плотностные свойства его недр являются числа Лява k_2 , h_2 , характеризующие отклик спутника на приливное возмущение. Числа Лява чувствительны к положению границы жидкость-твердое тело и поэтому могут быть использованы для анализа моделей Титана с вероятным присутствием внутреннего океана. В результате шести пролетов аппарата Кассини были получены два расчетных значения k_2 , определенные с погрешностью 2σ : 0.589 ± 0.15 и 0.637 ± 0.224 (Iess et al., 2012). Baland et al. (2011) моделировали внутреннее строение Титана на основании данных о его средней плотности и массе в предположении существования в спутнике внутреннего океана и получили оценки чисел Лява k_2 , h_2 в зависимости от плотности внутреннего океана, мощности и плотности внешней из льда I_h коры. В настоящей работе представлены результаты по оценкам чисел Лява k_2 , h_2 для широкого спектра моделей частично дифференцированного Титана. Обсуждаются ограничения на строение, размеры внешней водно-ледяной оболочки спутника и тепловые потоки из недр спутника.

Модели Титана. Рассматриваются трехслойные модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана, состоящие из внешней ледяной коры, ниже которой расположен внутренний океан, каменно-ледяной конвектирующей мантии и центрального железокремнистого Fe-Si ядра. На данном этапе исследований рассмотрен вариант H₂O-оболочек Титана, содержащих жидкую воду и несколько твердых фаз, представленных гексагональным льдом I_h , высокобарными льдами III, V, VI, некоторые из которых могут также входить в состав каменно-ледяной мантии. Промежуточная каменно-ледяная мантия состоит из гомогенной смеси льдов высокого давления и железокремнистого материала (L/LL, CI хондритов). Центральное ядро сложено из железокремнистого вещества L/LL, CI хондритов.

Для определения фазового состава высокобарных льдов, входящих в состав Титана, а также для расчета распределения плотности вещества в его водно-ледяной оболочке и каменно-ледяной мантии были использованы уравнения состояния жидкой воды и H_2O -льдов по Wagner and Pruß (2002) и уравнения состояния для хондритового вещества. Во внешней оболочке, сложенной льдом- I_h , предполагается крупнозернистая структура льда, и кондуктивный перенос. В водном океане и конвектирующей каменно-ледяной мантии градиент температуры задается в соответствии с адиабатическим градиентом.

Численное моделирование внутреннего строения Титана проводилось на основе имеющейся геофизической информации о размерах, массе и приведенном моменте инерции Титана. В расчетах использованы уравнения гидростатического равновесия, сохранения массы и момента инерции спутника, уравнения кондуктивного теплопереноса во внешней ледяной I_h -коре, уравнения состояния H_2O -фаз, а также уравнения для определения концентрации ледяной компоненты в каменно-ледяной мантии (Кронрод и Кусков, 2003; Кусков, Кронрод, 2005, Kuskov and Kronrod, 2001, 2005; Дунаева и др. 2014, 2016).

Алгоритм расчета радиального строения спутника описан в (Дунаева и др. 2014, 2016). Построение модели каменно-ледяной мантии Титана производилось в предположении глобальной конвекции вещества во всем мантийном резервуаре и однородности состава мантии. В результате решения находятся: распределения по глубине мантии плотности льдов высокого давления и их фазовые границы; массовая концентрация льдов в мантии; расположение границы водно-ледяная оболочка – каменно-ледяная мантия; размеры железокремнистого ядра; соотношение вода (лед)/порода в мантии Титана и в спутнике в целом.

Модельные числа Лява k_2 , h_2 . Приливный отклик планеты (спутника) зависит от внутреннего строения, реологии, частоты приливного воздействия со стороны центральной планеты и других спутников и характеризуется числами Лява k_2 , h_2 . Величина чисел Лява в основном определяется как размером и состоянием внешней ледяной оболочки спутника, так и агрегатным состоянием (твердое или жидкое) среды под ней. Недр планетарного тела, в зависимости от частоты воздействия, обнаруживают как упругие, так и вязкие свойства. В планетологии при моделировании упругих характеристик планет в основном рассматривается простейшая реологическая модель - тело Максвелла, в которой время релаксации равно отношению вязкости к модулю сдвига. Для оценок чисел Лява Титан с достаточной степенью точности можно рассматривать как упругую неоднородную сжимаемую и гравитирующую сферу, в которой все характеристики ее внутреннего строения зависят только от расстояния до ее центра. Упругое равновесие сферы описывается связанной системой уравнений теории упругости и теории гравитационного потенциала (Раевский и др., 2014). Решение этой системы уравнений, удовлетворяющих на поверхности сферы условиям отсутствия тангенциальных и нормальных напряжений, определяет значения искомым чисел Лява h_2 , k_2 . Числа Лява являются функционалами от распределения плотности ρ , модуля сдвига μ и модуля сжатия K в недрах планеты. Численное решение находится интегрированием линеаризованных уравнений для малых упругих деформаций в сферически симметричном несжимаемом самогравитирующем теле с учетом граничных условий и неразрывности среды методом Рунге-Кутты (Раевский и др., 2014).

Входными данными служат профили плотности и реологические свойства недр спутника. Мы полагаем, что внешняя водно-ледяная оболочка, каменно-ледяной слой под океаном (мантия) и силикатное ядро упруго реагируют на приливные силы, действующие со стороны Сатурна. Модуль сдвига μ и модуль сжатия K принимаются постоянными в каждом твердом слое. Длительность приливного отклика в Титане ничтожно мала по сравнению с Максвелловским временем релаксации, поэтому океан моделируется как невязкий жидкий слой с нулевым модулем сдвига. Модуль сжатия и модуль сдвига каменно-ледяной смеси зависят от соотношения объемов камня и льда в гомогенной смеси (комPOSITE) и их упругих характеристик. В настоящей работе значения модулей упругости каменно-ледяной мантии находились по приближенной модели усреднения Фойхта-Рейсса-Хилла (Watt et al., 1976).

Были проведены расчеты чисел Лява для широкого спектра возможных моделей внутреннего строения частично дифференцированного Титана. Поверхностный тепловой поток (F) из недр спутника в наших моделях является параметром, однозначно определяющим строение водно-ледяной оболочки (Дунаева и др., 2014). При низком тепловом потоке (ниже $F \sim 3.3$ мВт/м²) внешняя оболочка Титана представлена только льдами (внутренний океан не образуется), тогда как при более высоких тепловых потоках у спутника может формироваться внутренний океан глубиной более 400 км (Дунаева и др., 2016). Величина потока F в наших расчетах задавалась по литературным данным в широком интервале $3.1 < F < \sim 7$ мВт/м². Расчеты показали, что числа Лява в наших моделях зависят фактически только от наличия водного океана, мощности коры из льда I_h , и не зависят от размеров,

упругих свойств и плотности оболочек спутника под водным океаном. Это согласуется с работой (Beuthe, 2015), где показано, что числа Лява при наличии океана для тонких по сравнению с радиусом спутников ледяных оболочек преимущественно зависят только от мощности и плотности льда I_h и плотности океана.

На рис.1 показаны значения чисел Лява k_2 , полученные на основе анализа данных гравитационного поля (Iess et al., 2012), и числа Лява k_2 , h_2 , рассчитанные для моделей внутреннего строения частично дифференцированного Титана. Как видно, модельные значения k_2 находятся внутри доверительного интервала экспериментальных оценок $k_2 = 0.589 \pm 0.15$ при условии существования в спутнике водного океана ($F > 3.3$ мВт/м²) и при мощности внешней ледяной коры $H_{lh} \leq 160$ км. Модели с водным океаном характеризуются числами Лява почти на порядок большими, чем без него. Так, значение $H_{lh} = 170$ км соответствует отсутствию водного слоя ($F = 3.1$ мВт/м²) и очень малым величинам чисел Лява ($k_2 \approx 0.041$, $h_2 \approx 0.074$).

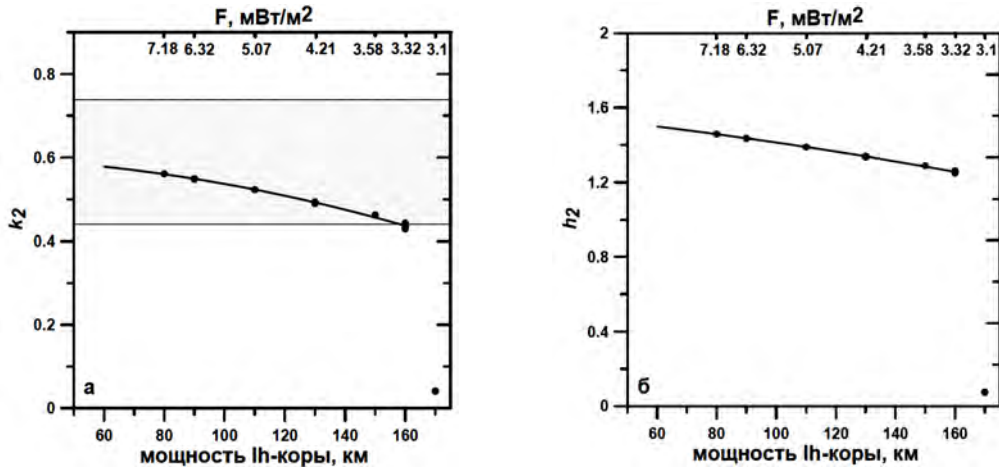


Рис. 1. Зависимость чисел Лява Титана k_2 (а) и h_2 (б) от мощности I_h - коры и поверхностного теплового потока F . Серой штриховкой показан доверительный интервал чисел Лява полученных на основе анализа данных гравитационного поля (Iess et al., 2012).

Тепловой поток из Титана, как видно из Рис.1, определяет мощность I_h – коры, и соответствующие числа Лява. Величина потока складывается из энергии радиоактивного распада долгоживущих изотопов и энергии диссипации, вызванной приливными эффектами. Энергия диссипации, как следует из оценок Hamish and Matsuyama (2018), для Титана составляет по величине всего $\sim 2.8\%$ от общей поступающей в Титан энергии. Величины тепловыделения от радиационных источников можно получить по максимальному отношению порода/вода и тепловыделению для хондритового вещества. На основе информации о радиоактивных свойствах долгоживущих изотопов, содержащихся в хондритовом веществе (^{26}Al , ^{53}Mn , ^{60}Fe , ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U), а также данных о концентрации этих элементов в L/LL и CI хондритах (Wasson et al., 1988; Braukmüller et al., 2018) были произведены оценки радиогенного тепловыделения различных типов хондритового вещества. Расчеты показали, что радиогенное излучение в настоящее время чистых L/LL хондритов составляет 5.14×10^{-12} Вт/кг, CI хондритов - 3.46×10^{-12} Вт/кг. Учитывая, что содержание L/LL хондритовой компоненты в Титане составляет порядка 50% (Дунаева и др., 2014), создаваемый ею максимальный поверхностный тепловой поток $F = 4.15$ мВт/м². С учетом вклада диссипативной энергии ($\sim 3\%$) это значение может быть увеличено до $F_{\max} = 4.3$ мВт/м². Данная величина теплового потока, по-видимому, является максимальной для рассматриваемой модели спутника, определяет минимальную мощность I_h – коры - $H_{lh\min} \sim 130$ км и максимальную мощность водного океана $H_{W\max} \sim 170$ км. Соответственно, числа Лява для случая L/LL хондритовой компоненты $k_{\max} \approx 0.5$, $h_{2\max} \approx 1.37$. Меньшие величины тепловыделения спутника чисел Лява могут быть получены при частичной гидратации L/LL хондритового вещества, приводящей к уменьшению удельного тепловыделения каменной компоненты спутника.

Нижняя граница для теплового потока $F_{\min} = 3.3$ мВт/м², соответствующая наличию минимального по мощности океана, дает ограничения на массу железокремниевой компоненты хондритового материала в спутнике и его состав. Чтобы обеспечить тепловой поток, достаточный для поддержания минимального внутреннего океана ~ 10 км, хондритовая компонента по нашим оценкам должна быть гидратирована не более чем на 60%. Минимальные числа Лява, соответствующие минимальным потокам и наличию океана: $k_{2\min} \approx 0.42$, $h_{2\min} \approx 1.3$. Таким образом, в соответствии с ограничениями на тепловые потоки и условием существования внутреннего океана, числа Лява k_2 , h_2 должны находиться в интервале $0.5 > k_2 > 0.42$, $1.37 > h_2 > 1.3$.

Вышеприведенные оценки зависимости мощности ледяной оболочки Титана от тепловых потоков справедливы для модели спутника с чисто водным океаном. Присутствие в океане NH_3 (Sohl и др., 2014) или растворенных солей (Mitri et al., 2014) понижает температуру ликвидуса льда I_h , что согласно фазовым диаграммам должно уменьшать мощность ледяной оболочки. Мы рассчитали зависимость мощности внешней I_h ледяной оболочки от теплового потока для разных концентраций NH_3 в воде. Фазовая диаграмма NH_3 +вода задавалась по (Sohl et al., 2014). Плотность льда во внешней ледяной оболочке в силу неопределенности ее состава принята равной плотности чистого льда I_h (Sohl и др., 2014). Это допущение незначительно влияет на расчетные величины давления в спутнике и на положение границы ликвидуса льда. В найденном нами диапазоне поверхностного потока $3.3 < F < 4.3 \text{ мВт/м}^2$ мощность льда I_h находится в интервалах: 130-160 км (0% NH_3), 120-155 км 10% NH_3 , 110-140 км 20% NH_3 ; то есть присутствие NH_3 в концентрациях до 10% слабо влияет на мощность ледяной оболочки в интервале ожидаемых мощностей льда I_h ($\sim 100 \text{ м}$ (Sohl et al., 2014; Beuthe, 2015; Mitri et al., 2014).

Выводы

1. Согласование расчетных и экспериментальных величин чисел Лява наблюдается при значениях $k_2 > 0.44$, $h_2 > 1.3$, что соответствует наличию под ледяной оболочкой спутника водного океана при мощности внешней ледяной I_h -коры $H_{Ih} < 160 \text{ км}$ и поверхностному тепловому потоку $F > 3.3 \text{ мВт/м}^2$.

2. На основании полученных оценок поверхностных тепловых потоков Титана для LL хондритового состава железокаменной компоненты (4.3 мВт/м^2) получены ограничения на область значений чисел Лява ($k_2 < 0.5$, $h_2 < 1.34$) и на мощность оболочки из льда I_h ($H_{Ih} > 130 \text{ км}$). В соответствии с ограничениями на тепловые потоки и условием существования внутреннего океана, числа Лява k_2 , h_2 должны находиться в интервале $0.5 > k_2 > 0.42$, $1.37 > h_2 > 1.3$.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00685), программы Президиума РАН № 17.

Литература

- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. 2014. Модели Титана с водно-ледяной оболочкой, каменно-ледяной мантией и ограничениями на состав железокаменной компоненты. // Докл. РАН 454(3), 1-6.
- Дунаева А. Н., Кронрод В. А., Кусков О. Л. 2016. Физико-химические модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана. // ГЕОХИМИЯ, 2016, № 1, с. 1–23.
- Кронрод В.А., Кусков О.Л. 2003. Химическая дифференциация галилеевых спутников Юпитера: 1. Строение водно-ледяной оболочки Каллисто. // Геохимия (9), 968-983.
- Кусков О.Л., Кронрод В.А. 2005. Модели внутреннего строения Каллисто. // Астроном. вестн. 39, 321-341.
- Раевский С. Н., Гудкова Т. В., Кусков О. Л., Кронрод В. А. 2015. О согласовании моделей внутреннего строения Луны с данными гравитационного поля. // Физика Земли № 1, с. 139–147.
- Beuthe M. 2015. Tidal Love numbers of membrane worlds: Europa, Titan, and Co. // Icarus 258, 239–266.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Hezel, D. C., Escoube, R., & Münker, C. 2018. The chemical composition of carbonaceous chondrites: Implications for volatile element depletion, complementarity and alteration. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 239, 17-48.
- Iess L., Rappaport N.J., Jacobson R.A., Racioppa P., Stevenson D.J., Tortora P., Armstrong J.W., Asmar S.W. 2010. Gravity field, shape, and moment of inertia of Titan. Science 327(5971), 1367_1369.
- Iess L., Jacobson R.A., Ducci M et al. 2012. The tides of Titan. // Science 337(6093), 457-459.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. 2001. Core sizes and internal structure of Earth's and Jupiter's satellites. // Icarus 151, 204-227.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. 2005. Internal structure of Europa and Callisto. // Icarus 177, 550-569.
- Mitri, G. et al., 2014. Shape, topography, gravity anomalies and tidal deformation of Titan. // Icarus 236, 169–177.
- Sohl F., Solomonidou A., Wagner F.W., Coustenis A., Hussmann H., Schulze-Makuch D. 2014. Structural and tidal models of Titan and inferences on cryovolcanism. // Journal of Geophysical Research: Planets 119(5), 1013-1036.
- Wasson, J.T., Kalleyman, G.W. 1988. Composition of chondrites. Philos. Trans. R. Soc. London A 325, 535–544.
- Watt J.P., Davies G.F., O'Connell R.J. Elastic properties of composite materials. // Reviews of Geophysics and Space Physics. 1976. V. 14. P. 541–563.

УДК 550.41:550.42

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАНТИИ И РАЗМЕРЫ ЯДРА ЛУНЫ**Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.**ГЕОХИ РАН, Москва (*e.kronrod@gmail.com*)**EFFECT OF THE TEMPERATURE DISTRIBUTION ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE MANTLE AND CORE RADIUS OF THE MOON****Kronrod E.V., Kuskov O.L., Kronrod V.A.**GEOKHI RAS, Moscow (*e.kronrod@gmail.com*)

Abstract. Using the joint inversion of seismic data (seismic velocity according to Apollo data) and selenodetic data (mass and moment of inertia) and the Gibbs method of free energy minimization for phase equilibria calculations, the effect of the thermal state on the mantle chemical composition and Fe-S core radius of the Moon were studied. Regardless of the temperature distribution, the concentration of FeO is ~ 11-14 wt.%, MG # 80-83 are similar in the upper, middle and lower mantle of the Moon, but significantly differ from the values for bulk composition of the silicate Earth (FeO ~ 8% and MG # 89). Estimates of the Al₂O₃ content in the mantle depend on the temperature distribution. For the “cold” models, bulk abundance of aluminum oxide in the Moon is Al₂O₃ ~ 1-1.2 × BSE, for the “hot” models - 1.3-1.7 × BSE.

Estimates of the Fe – S radius of the core with an average density of 7.1 g / cm³ and a sulfur content of 3.5–6 wt.% are in the range of 50–350 km with a most probable value of about 300 km and rather weakly depend on the thermal regime of the Moon.

Keywords: Moon, internal structure, chemical composition, temperature, thermodynamic properties

Введение. В настоящей работе на основе совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных методом Монте-Карло в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса исследовано влияние термального состояния на модели химического состава трехслойной мантии в рамках системы Na₂O-TiO₂-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (NaTiCFMAS) и размеры ядра Луны в системе Fe-S. Основная задача состоит в обращении геофизических данных в геохимические модели внутреннего строения мантии и ядра Луны. В качестве основных граничных условий использованы сейсмические модели из экспериментов Apollo, масса и момент инерции из данных миссии GRAIL. С этой задачей сопряжено выявление степени химической однородности резервуаров мантии и определение валового состава Луны, что позволит провести сопоставление состава силикатных фракций Луны и Земли и выявить их геохимическое сходство и/или различие.

Модель Луны Рассматривается пятислойная модель сферически симметричной Луны, дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородного тела. На основе современной обработки сейсмической информации (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beuñeix et al., 2006) глубина солидификации ЛМО (лунного магматического океана) предполагается равной 750 км, ниже которой находится первичная (primordial) мантия, не затронутая процессами частичного плавления. Модель состоит из анортозитовой коры, трехслойной мантии и железо-сульфидного ядра (Weber et al., 2011; Wiczorek et al., 2013; Williams et al., 2014).

Входные параметры модели Луны приняты следующими: масса (7.3463×10^{22} кг), средний радиус (1737.15 км) и безразмерный момент инерции ($I_3 = (I/MR^2) = 0.393112 \pm 0.000012$) по (Williams et al., 2014); состав, средняя толщина ($H_{cr} = 39$ км) и плотность ($\rho_{cr} = 2.6$ г/см³) коры по (Taylor, 1982) и (Wiczorek et al., 2013); средняя плотность Fe-S-ядра ($\rho = 7.1$ г/см³) по (Kuskov, Belashchenko, 2016a,b). Скорости P-, S-волн ($V_{P,S}$) в мантии приняты по сейсмической модели (Gagnepain-Beuñeix et al., 2006), согласно которой мантия состоит из трех зон: верхняя мантия на глубинах 39-240 км, средняя - 240-750 км и нижняя мантия, простирающаяся от 750 км до границы с ядром.

Метод решения, ограничения на модель Реконструкция химического состава мантии и размеров ядра производится на основе совместной инверсии гравитационных и сейсмических данных с учетом масс-балансовых петрологических соотношений для модели, дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородной Луны.

Моделирование фазового состава и физических свойств мантии проведено с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и уравнений состояния минералов в приближении Ми-Грюнайтзена-Дебая на основе программного комплекса THERMOSEISM и согласованной базы данных по термодинамическим константам минералов с учетом параметров взаимодействия для моделей твердых растворов (Kuskov et al., 2014).

Из условия LMO предполагается, что состав первичной нижней мантии, не затронутой процессами магматической дифференциации, должен быть равен современному составу равномерно перемешанных вышележащих оболочек (коры, верхней и средней мантии), образовавшихся в результате дифференциации LMO вплоть до глубины 750 км.

Состав, средняя толщина и плотность анортозитовой коры, равно как и средняя плотность Fe-S ядра фиксированы. Химический состав, минералогия и физические свойства каждой зоны мантии ($i = 1, 2, 3$), определяются в результате решения обратной задачи в рамках системы NaTiCFMAS. Скачки состава допускаются лишь на геофизических границах. В каждой зоне составы считаются постоянными и равными значениям в некоторых средних точках по разрезу мантии в сочетании с естественным требованием отсутствия инверсии плотности.

При моделировании состава Луны рассматривались следующие интервалы концентраций оксидов в верхней, средней и нижней мантии (мас. %), охватывающие набор потенциальных возможных составов из анализа геохимических и геофизических данных: $25 \leq \text{MgO} \leq 45\%$, $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 55\%$, $5 \leq \text{FeO} \leq 15\%$, $0.1 \leq \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 7\%$, причем концентрации Al_2O_3 и CaO связаны зависимостью $\text{CaO} \sim 0.8\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ringwood, Essene, 1970; Jones, Palme, 2000).

Задача по определению состава и физических свойств в мантии при заданных ограничениях на модель решается с помощью метода Монте-Карло.

Результаты

Химический состав трехслойной мантии

Рассмотрим решения для двух характерных профилей для «холодной» ($T_{150\text{км}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{500\text{км}} = 900^\circ\text{C}$, $T_{1000\text{км}} = 1100^\circ\text{C}$) и «горячей» ($T_{150\text{км}} = 700^\circ\text{C}$, $T_{500\text{км}} = 1100^\circ\text{C}$, $T_{1000\text{км}} = 1300^\circ\text{C}$) моделей из возможного для мантии диапазона температур, приведенных в (Кронрод и др., 2018). Результаты расчетов по влиянию термального состояния на химический состав трехслойной мантии Луны для Al_2O_3 и FeO приведены на рис. 1.

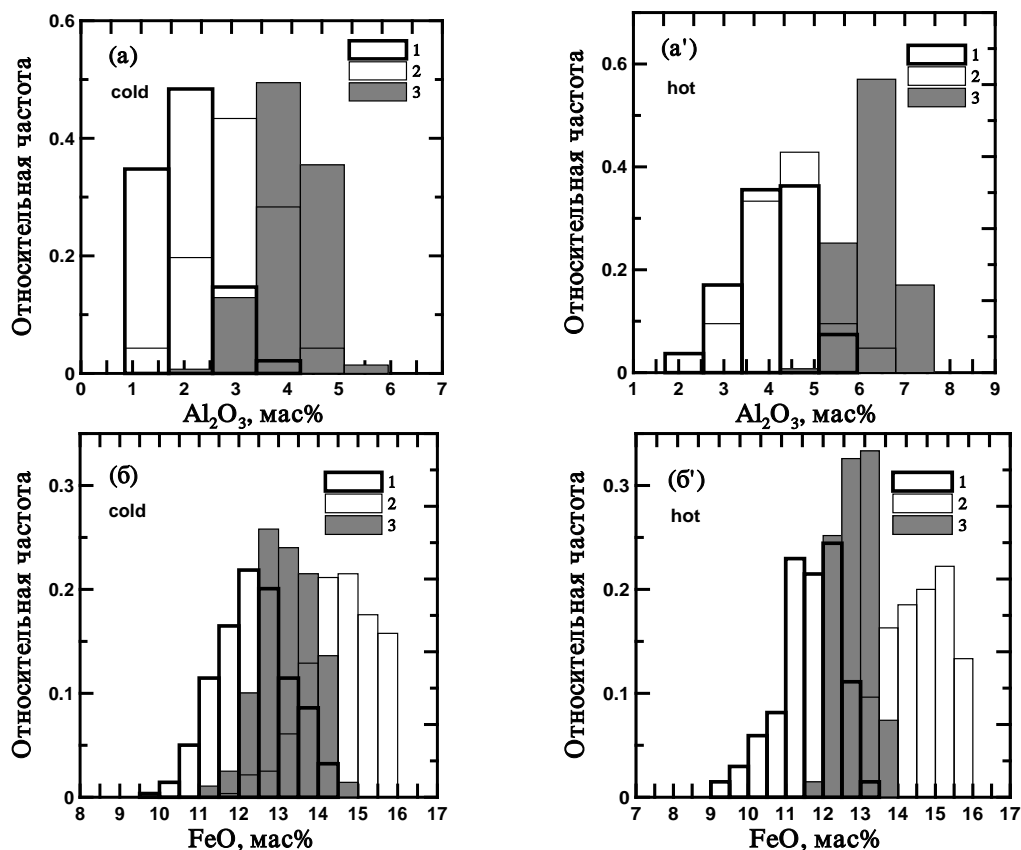


Рис. 1. Вероятностные оценки концентраций основных породообразующих оксидов в трехслойной мантии Луны. Состав нижней примитивной мантии соответствуют валовому составу силикатной Луны (мантия + кора = BSM).

Расчеты проведены для двух сценариев термального состояния на средних глубинах мантийных резервуаров: холодная модель (cold) и горячая модель (hot). Трехслойная модель мантии: 1 – верхняя (39-240 км), 2 – средняя (240-750 км), 3 – нижняя мантия (750 км – граница ядро-мантия). (а, а') – Al_2O_3 , (б, б') – FeO .

Из результатов решения обратной задачи следует, что мантия Луны стратифицирована по химическому составу с разными концентрациями оксидов в различных зонах мантии. По гистограммам (рис. 1а, а') видно, что концентрации $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ увеличиваются от 1-5% в верхней и средней мантии до 4-7 мас.% в нижней мантии, причем для горячей модели $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ во всех трех зонах мантии выше, чем для холодной. Напротив, вне зависимости от температуры, содержания FeO ~ 11-14% (рис. 1б, б') и MgO ~ 28-31 мас.% достаточно стабильны в верхней и нижней мантии. Средняя мантия, вероятно, имеет несколько более железистый состав (вплоть до ~15 мас.% FeO), что может быть связано со слабым уменьшением скорости S-волн по модели (Gagnepain-Beuneix et al., 2006). Из обращения гравитационных и сейсмических данных следует, что вне зависимости от теплового режима, концентрации FeO (11-14 мас.%) и значения MG# (80-83) в верхней и нижней мантии Луны находятся в довольно узких пределах, которые резко отличаются от таковых для BSE (FeO ~ 8% и MG# 89).

Как для холодных, так и для горячих моделей вероятные концентрации SiO_2 ~ 50-55 мас.% в верхней мантии выше, нежели в средней (42-48 мас.%) и нижней мантии (45-50 мас.%), причем ортопироксен (>70 мол.%), а не оливин, является преобладающим минералом верхней мантии Луны. Содержание SiO_2 в нижней мантии (= BSM) составляет 45-50 мас.%, что согласуется с геохимическими оценками валовой распространенности SiO_2 в Луне и сопоставимо с таковым для земной мантии – 45-47 мас.% SiO_2 (Dauphas et al., 2014).

Особое внимание следует обратить на вариации концентраций Al_2O_3 в различных зонах мантии. Из рис. 1а, а' можно видеть, что, вне зависимости от термального состояния, содержание Al_2O_3 с глубиной возрастает - от верхней и средней мантии к нижней мантии (=BSM), в которой концентрация оксида алюминия может достигать 4-7 мас.%. Холодные модели BSM по содержанию Al_2O_3 сопоставимы с предыдущими оценками 3.6-4.5 мас.% Al_2O_3 в силикатной Луне (Longhi, 2006; Dauphas et al., 2014), и близки к валовым оценкам 4-4.5 мас.% Al_2O_3 для BSE (Dauphas et al., 2014). Напротив, горячие модели BSM существенно обогащены оксидом алюминия по сравнению с BSE и близки к валовым оценкам ~6 мас.% Al_2O_3 как по петролого-геохимическим данным и элементным корреляциям (Taylor, 1982; Галимов, 2008), так и на основе совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных (Kuskov et al., 2014a).

Влияние термального состояния на размеры ядра Луны

Особое место в термохимической эволюции Луны связано с изучением центральной зоны (ядра) с параметрами $T \sim 2000$ К, $P \sim 5$ ГПа и прилегающей к ядру области на границе между твердой мантией и жидким или частично расплавленным ядром. Средняя плотность Луны указывает на дефицит металлического железа, но вопрос о составе, свойствах и размерах лунного ядра остается нерешенным.

На рис. 2 приведены результаты расчетов по влиянию термального состояния на размеры ядра Луны в виде частотных распределений, средние значения которых соответствуют решениям, удовлетворяющим заданным условиям на толщину и плотность коры, массу и момент инерции Луны, скорости распространения P-, S-волн в мантии (Gagnepain-Beuneix et al., 2006; Wiczorek et al., 2013; Williams et al., 2014), а также ограничениям на химический состав трехслойной мантии (рис. 1), ее минералогию и плотность. Для жидкой компоненты принята плотность 6.73 г/см³, а для твердой 7.47 г/см³, что соответствует средней плотности Fe-S ядра 7.1 г/см³ с примерным содержанием серы 6-10 ат. % (3.5-6 мас.%). Как можно видеть из рис. 2, размеры ядра находятся в интервале 50-350 км с наиболее вероятным значением около 300 км и довольно слабо зависят от теплового режима. Это связано с тем, что изменение температуры на 200°C приводит к изменению плотности Fe-S расплава в пределах 1%.

В заключение отметим, что относительные размеры лунного ядра (внутреннего и внешнего) заметно зависят от концентрации серы (и/или других легких примесей), но слабо зависят от термального режима. Полностью закristализованное ядро не удовлетворяет анализу данных по лазерной локации Луны, сейсмическим и гравитационным моделям (Weber et al., 2011; Williams et al., 2001, 2014; Matsumoto et al., 2015; Matsuyama et al., 2016). Наличие сравнительно небольшого плотного, электропроводящего и частично расплавленного Fe-S ядра Луны согласуется с геохимическими наблюдениями по обеднению пород Луны сидерофильными элементами и экспериментами по металл / силикатному распределению V, Cr, Ni, Co, W, Mo, P (Rai, van Westrenen, 2014), и совместимы с моделированием механизма генерации лунного динамо ~3-4 млрд лет назад, обусловленного процессами взаимодействия между твердой силикатной мантией и жидким ядром или кристаллизацией внутреннего ядра (Breuer et al., 2015).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-05-00225) и программы Президиума РАН № 17.

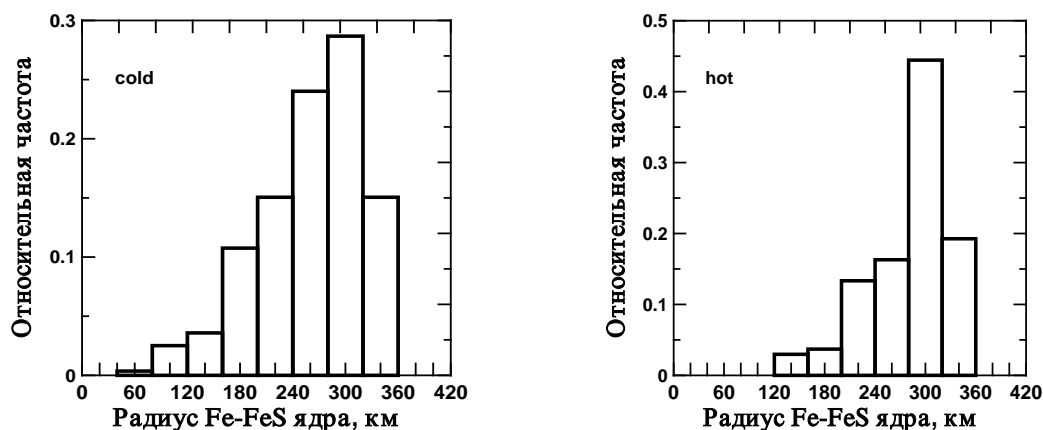


Рис. 2. Гистограммы рассчитанных радиусов Fe-S ядра Луны со средней плотностью 7.1 г/см^3 и содержанием серы 3.5-6 мас. % для двух сценариев термального состояния (холодная и горячая модели).

Литература

- Breuer D., Rueckriemen T., Spohn T. Iron snow, crystal floats, and inner-core growth: modes of core solidification and implications for dynamos in terrestrial planets and moons // *Progress Earth Planet. Sci.* (2015) P. 2:39.
- Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2006. V. 159. P. 140-166.
- Khan A., Pommier A., Neumann G., Mosegaard K. The lunar moho and the internal structure of the Moon: A geophysical perspective // *Tectonophys.* 2013. V. 609, P. 331-352.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A., Kronrod E.V. Thermo-chemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2014. V. 235. P. 84-95.
- Kuskov O.L., Belashchenko D.K. Thermodynamic properties of Fe-S alloys from molecular dynamics modeling: Implications for the lunar fluid core // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2016a. V. 258. P. 43-50.
- Kuskov O.L., Belashchenko D.K. Molecular dynamics estimates for the thermodynamic properties of the Fe-S liquid cores of the Moon, Io, Europa, and Ganymede // *Sol. Syst. Res.* 2016b. V. 50 (3). P. 165-183.
- Lognonné P. Planetary seismology // *Annu. Rev. Earth Planet.* 2005. V. 33. P. 571-604.
- Longhi J. Petrogenesis of picritic mare magmas: constraints on the extent of early lunar differentiation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70, P. 5919-5934.
- Matsumoto K., Yamada R., Kikuchi F., Kamata S., Ishihara Y., Iwata T., Hanada H., Sasaki S. Internal structure of the Moon inferred from Apollo seismic data and selenodetic data from GRAIL and LLR // *Geophys. Res. Lett.* 2015. V. 42. doi:10.1002/2015GL065335.
- Matsuyama I., Nimmo F., Keane J.T., Chan N.H., Taylor G.J., Wiczeorek M.A., Kiefer W.S., Williams J.G. (2016) GRAIL, LLR, and LOLA constraints on the interior structure of the Moon. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 8365-8375. doi:10.1002/2016GL069952.
- Rai N., van Westrenen W. Lunar core formation: New constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 388. P. 343-352.
- Taylor S.R. *Planetary Science: A Lunar Perspective* // LPI. Houston. TX. 1982. 481 pp.
- Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. Seismic detection of the lunar core // *Science.* 2011. V. 331. P. 309-312.
- Wiczeorek M.A., Neumann G.A., Nimmo F., Kiefer W.S., Taylor G.J., Melosh H.J., Phillips R.J., Solomon S.C., Andrews-Hanna J.C., Asmar S.W., Konopliv A.S., Lemoine F.G., Smith D.E., Watkins M.M., Williams J.G., Zuber M.T. The crust of the Moon as seen by GRAIL // *Science.* 2013. V. **339**. P. 671-675.
- Williams J.G., Konopliv A.S., Boggs D.H., Park R.S., Yuan D-N., Lemoine F.G., Goossen S., Mazarico E., Nimmo F., Weber R.C., Asmar S.W., Melosh H.J., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Watkins M.M., Wiczeorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S., Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. Lunar interior properties from the GRAIL mission. // *J. Geophys. Res. Planets.* 2014. V. 119. doi: 10.1002/2013JE004559.
- Галимов Э.М. Современное состояние проблемы происхождения системы Земля-Луна. Проблемы зарождения и эволюции биосферы. // Ред. Галимов Э.М. М.: ЛИБРОКОМ. 2008. С. 213-222.
- Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л., Нефедьев Ю.А. Геохимические ограничения на валовый состав Луны // Доклады Академии Наук, 2018, Vol. 483, No. 3 // *Doklady Earth Sciences*, 2018, Vol. 483, Part, pp. 1475-1479.

УДК 550.42

МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ**Куюнко Н.С., Алексеев В.А.***ГЕОХИ РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)***A PROCEDURE OF IDENTIFYING EXTRATERRESTRIAL MATTER ON THE THERMOLUMINESCENT CHARACTERISTICS****Kuyunko N.S., Alexeev V.A.***GEOKHI RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)*

Abstract. According to the results of thermoluminescent studies of meteorites and samples-findings of unknown genesis, a procedure has been developed to establish the terrestrial or cosmic origin of the object under study. The mineral components of meteorites under the action of cosmic radiation accumulate traces of radiation disturbances, which cause thermoluminescent glow when heated substance. Comparison of thermoluminescent characteristics of the finding (intensity of luminescence, position of maximum and characteristic features of the luminescence curve) with those of meteorites of different chemical classes is used to establish the possibility of extraterrestrial origin of the found object. For meteorites, we have determined an area with a positive correlation dependence of natural thermoluminescence and x-ray radiation induced in laboratory conditions. Thus, for the test sample it is necessary to measure the natural and induced by x-ray thermoluminescence and their ratio to determine belonging to the meteorite region. This paper presents thermoluminescent studies for a large group of meteorites and samples of unknown origin.

Keywords: thermoluminescence, meteorites, identification of extraterrestrial substance, samples-findings

Термолюминесцентный метод успешно применяется для исследования вещества метеоритов. Под действием космического излучения, кроме космогенных изотопов, в минеральных компонентах метеоритов накапливаются следы радиационных нарушений, которые при нагреве вещества обуславливают термолюминесцентное свечение. Измерения естественной термолюминесценции (запасенной метеоритом в космическом пространстве) используются, главным образом, для оценки орбит метеоритов (Melcher, 1981), для анализа ударного метаморфизма, для оценки земных возрастов метеоритов (Akridge et al., 2000), для выявления эффектов воздействия окружающей среды на вещество метеорита (Benoit et al., 1997) и для идентификации парных образцов-находок (Benoit et al., 1991). Индуцированная термолюминесценция (наведенная от внешнего радиоактивного источника излучения в лабораторных условиях) отражает изменения кристаллической структуры полевого шпата в результате теплового или наведенного ударом метаморфизма. Измерения наведенной термолюминесценции используются для изучения метаморфизма неравновесных обыкновенных хондритов (Sears et al., 1980), углистых хондритов (Sears et al., 1991) и эвкритов (Batchelor, Sears, 1991), для исследования ударно-тепловой истории метеоритов, определения ударного класса и величины ударного давления равновесных хондритов (Ivliev et al., 2007).

В данной работе предлагается методика идентификации внеземного вещества по термолюминесцентным характеристикам. Предположение о применении метода термолюминесценции для идентификации внеземного вещества возникло при исследовании трех образцов, отобранных с места падения метеорита Kosice H5, Словакия (Куюнко и др., 2015а). Значение естественной термолюминесценции для одного образца оказалось в 40 раз выше, чем для двух других, интенсивность свечения которых приближалась к фоновому значению. Форма кривой высвечивания этих образцов не характерна для метеоритов. Поэтому мы предположили, что, вероятнее всего, эти образцы являются земным веществом, в то время как третий образец с высокой интенсивностью термолюминесцентного свечения представляет собой фрагмент метеорита.

В течение последних трех лет нами с целью установить критерии идентификации вещества внеземного происхождения с привлечением метода термолюминесценции выполнены измерения естественной и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции для большой группы метеоритов различных химических классов и поступивших от населения образцов-находок неизвестного генезиса. Образцы были подобраны А.Я. Скрипник.

Таблица 1. Значения естественной (ТЛнат.) и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях (ТЛинд.) термолюминесценции в обыкновенных хондритах

№	Метеориты	ТЛнат.	ТЛинд.	№	Метеориты	ТЛнат.	ТЛинд.
1	Богословка, Н5	0.849	0.723	26	Хмелёвка, L5	0.076	0.587
2	Бородино, Н5	3.273	1.489	27	Царёв, L5	0.366	0.400
3	Венгерovo, Н5	3.864	1.031	28	Челябинск, LL5	23.508	2.055
4	Горловка, Н3.7	0.269	0.058	29	Ausson, L5	2.831	2.464
5	Доронинск, Н6	6.170	1.867	30	Barwell, L5	21.417	4.603
6	Еленовка, L5	1.873	2.478	31	Bjurbole, L/LL4	6.830	1.303
7	Ерофеевка, Н4	0.066	0.254	32	Chainpur, L3.4	0.083	0.041
8	Жовтневый Хутор, Н6	3.241	1.657	33	Chantonnay, L6	0.101	0.033
9	Каргаполье, Н4	1.324	0.752	34	Dalgety Downs, L4	0.286	0.525
10	Кириши, L4	4.761	1.786	35	Dengli, Н3.8	0.492	0.338
11	Кунашак, L6	3.450	1.572	36	Dhofar 022, Н3.9	0.037	0.300
12	Маньч, LL3	0.222	0.058	37	Dhofar 024, Н3.9	0.103	0.497
13	Марковка, Н4	0.214	0.243	38	Dimmitt, Н3.7	0.025	0.130
14	Мордвиновка, L6	1.605	1.363	39	Grady (1937), Н3.7	0.446	0.528
15	Никольское, L4	13.188	3.492	40	Khohar, L3.6	0.153	0.189
16	Одесса, Н4	0.203	0.546	41	Kilabo, LL6	1.864	2.184
17	Орловка, Н5	0.828	0.378	42	Kosice, Н5	0.701	2.279
18	Первомайский, L6	0.132	0.028	43	Kyushu, L6	0.805	0.153
19	Петропавловка, Н4	0.357	0.247	44	Leedey, L6	21.944	4.645
20	Пултуск, Н5	1.610	1.017	45	Malakal, L5	0.030	0.288
21	Рагули, Н3.8	1.265	0.881	46	Mezoe-Madaras, L3.7	1.447	0.404
22	Ракиты, L3	0.511	0.249	47	Pribram, Н5	2.931	1.058
23	Севрюково, L5	0.130	0.139	48	Sayh al Uhaymir 089, L/LL3.6	0.638	0.245
24	Слободка, L4	1.994	1.222	49	Tugalin-Bulen, Н6	3.047	3.780
25	Ставрополь, L6	14.271	2.814	50	Weston, Н4	1.668	0.683

Для исследования валовые пробы метеоритов и образцов неизвестного генезиса массой 0.7-1.0 г дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После высыхания в течение суток на воздухе отделяли магнитную фракцию ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого исследуемого образца методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Каждую пробу помещали в чашку из бериллиевой фольги диаметром 6 мм и равномерно распределяли по дну с помощью капли ацетона под бинокляром. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток. Термолюминесценцию регистрировали на модифицированной лабораторной установке. Изготовленный на основе платы L-154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1°C.

Ранее нами (Куюнко и др., 2015б) при отработке методики определения петрологического подтипа неравновесных обыкновенных хондритов измерялась термолюминесценция, наведенная рентгеновским излучением. Кривая свечения аппроксимировалась гауссовой кривой, и определялась интенсивность термолюминесценции по площади как суммарной, так и в разных интервалах температур. Выполненные нами расчеты показали согласованность результатов как с использованием высоты пика и площади в разных температурных интервалах гауссовой кривой, так и с использованием исходного спектра термолюминесценции.

В настоящей работе расчеты параметров термолюминесценции проводились по исходным спектрам. Использовали среднюю величину трех измерений. Значения естественной и наведенной

рентгеновским излучением термолюминесценции рассчитаны по величине площади под кривой высвечивания в интервале температур 50-350°C в относительных единицах путем нормирования к соответствующим значениям для хондрита Dhajala H3.8. Результаты термолюминесцентных исследований метеоритов и образцов неизвестного генезиса представлены в таблицах 1 и 2. Следует отметить, что для образцов неизвестного происхождения характеристики спектров термолюминесценции – положение максимума пика, его ширина, форма кривой существенно отличаются от соответствующих характеристик хондрита Dhajala H3.8 и других метеоритов. В интервале 50-350°C спектры естественной термолюминесценции всех этих образцов не имеют четко выраженного максимума – интенсивность свечения увеличивается с увеличением температуры.

Таблица 2. Нормированные относительно хондрита Dhajala H3.8 значения естественной (ТЛнат.) и индуцированной (ТЛинд.) термолюминесценции в находках неопределённого генезиса

Образец	Характеристика	ТЛнат.	ТЛинд.
P15	Гранит выветрелый	1.935	3.064
P39	Метаморфическая горная порода – сланец с амфиболом и кварцем	0.0037	2.5
P22	Силикатное стекло с микролитами плагиоклаза, глобулами металла и включениями графита	0.0074	0.94
P16	Магматическая горная порода	0.0067	0.36
P82	Горная порода типа гранита с амфиболом, биотитом, плагиоклазом, кварцем	0.043	0.20
P25	Порода типа габбро-диабазы (найден на глубине 2.5 м в вечной мерзлоте)	0.035	0.065
P94	Мелкозернистый габброид с белесой коркой выветривания	0.003	0.044
P292	Метасоматическая горная порода с пироксеном, средне-зернистая	0.0054	0.033
P60	Силикатное стекло со скелетной кристаллизацией	0.007	0.021
P293	Метасоматическая горная порода с пироксеном и корундом	0.0051	0.018
P23	Стекловидный силикатный шлак	0.004	0.015
P28	Зонально-окрашенный кварцит	0.0040	0.015
P5	Магматическая горная порода с микрофитовой структурой и миндалинами кварца	0.0067	0.014
P291	Метасоматическая горная порода с пироксеном, крупнозернистая	0.048	0.013
P14	Слюдяной сланец	0.005	0.011
P97	Порода типа габброида с окисленной коркой	0.010	0.008
P32	Железистый алевролит с включениями кварца	0.004	0.006
PS	Алюмосиликатный шлак	0.009	0.004
Gd	Godziesina (Польша), горная порода	<0.002	0.0018
P1	Железистый кварцит	0.0005	0.0014
P31	Порода типа диабазы. Окислена.	0.005	0.001
P8	Графитовый сланец с прослоем силиката	<0.002	0.0004

На Рис. 1 представлены соотношения естественной и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции для метеоритов и образцов неизвестного происхождения. Для метеоритов выделена область с положительной корреляционной зависимостью естественной и наведенной термолюминесценции. Несколько метеоритов оказались вне этой области. Это метеориты с малым значением перигелия (Malakal L5), что обусловило потерю естественной термолюминесценции из-за нагрева Солнцем, а также найденные в пустынях хондриты (Dhofar 022 H3.9 и Dhofar 024 H3.9), потерявшие естественную термолюминесценцию вследствие частичного отжига при нахождении в контакте с разогретым песком. Образцы неизвестного генезиса к этой области не относятся. Для них величина естественной термолюминесценции существенно ниже величины, ожидаемой для измеренных значений

индуцированной термолюминесценции в этих объектах, при сопоставлении с данными для метеоритов. Два образца находятся на границе области метеоритов, для них характерны более высокие значения естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции.

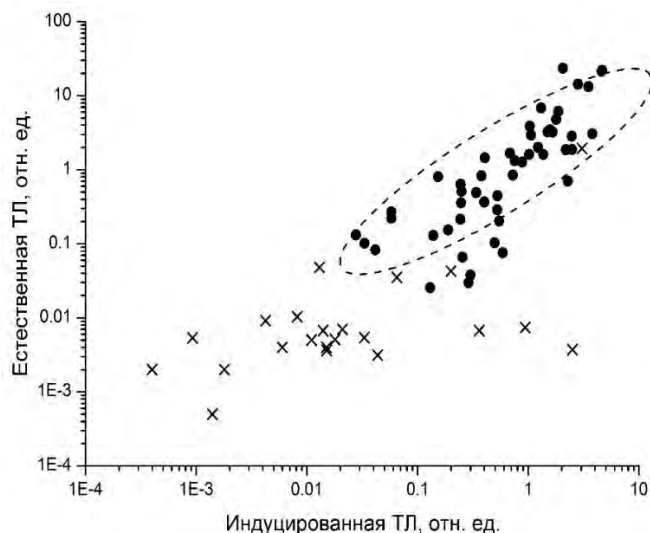


Рис. 1. Соотношение естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции в хондритах (кружки) и в образцах неопределенного генезиса (крестики).

Однако форма спектра естественной ТЛ не позволяет отнести их к объектам космического происхождения. Более высокие значения естественной ТЛ могут быть обусловлены их техногенным происхождением, а значительное содержание полевого шпата привело к повышению уровня наведенной ТЛ. Таким образом, алгоритм идентификации находок неизвестного генезиса сводится к измерению естественной и наведенной рентгеновским излучением ТЛ по выше изложенной методике и определению по их соотношению принадлежности к области метеоритов. Форма спектра термолюминесценции, положение максимума пика, его ширина являются дополнительными аргументами при идентификации образцов внеземного происхождения.

Работа частично поддержана Программой № 28 Президиума РАН.

Литература

- Куюнко Н.С., Ивлиев А.И., Алексеев В.А. (2015а) Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом //Труды ВЕСЭМПГ-2015, 1, 293-296.
- Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А. (2015б) Идентификация внеземного вещества термолюминесцентным методом //Материалы XVI Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», 28 сент. – 1 окт. 2015г., Москва, 144-147.
- Akridge J.M.S., Benoit P.H., Sears D.W.G. (2000) Terrestrial age measurements using natural thermoluminescence of a drained zone under the fusion crust of Antarctic ordinary chondrites // Meteoritics Planet. Sci., 35 (4), 869-874.
- Batchelor J.D., Sears D.W.G. (1991) Metamorphism of eucrite meteorites studied quantitatively using induced thermoluminescence // Nature, 349, 516-519.
- Benoit P.H., Sears H., Sears D.W.G. (1991) Ice movement, pairing and meteorite showers of ordinary chondrites from the Allan Hills // Meteoritics, 26 (4), 317-328.
- Benoit P.H., Arcliffe J.M.C., Sears D.W.G. et al. (1997). The weathering of Antarctic meteorites: climatic controls on weathering rates and implications for meteorite accumulation // Lunar Planet. Sci., 28. Houston: LPI, 95-96.
- Ivliev A.I., Alexeev V.A., Kuyunko N.S. (2007) Research of the shock metamorphism of ordinary chondrites by the thermoluminescence method // Lunar Planet. Sci., 38. Houston: LPI. CD #1043.
- Melcher C.L. (1981) Thermoluminescence of meteorites and their orbits // Earth Planet. Sci. Lett., 52 (1), 39-54.
- Sears D.W.G., Grossman J.N., Melcher C.L., et al. (1980) Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites // Nature, 287 (5785), 791-795.
- Sears D.W.G., Batchelor J.D., Lu J., Keck B.D. (1991) Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparison with type 3 ordinary chondrites // Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites, 4, 319-343.

УДК 552.63

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ТЯЖЕЛЫХ И ЛЕГКИХ ФРАКЦИЯХ ИЗ ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ADHI KOT EN4

Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (lavza@mail.ru)***A COMPARATIVE STUDY OF TRACE ELEMENT CONCENTRATION IN HEAVY AND LIGHT FRACTIONS FROM ADHI KOT EN4 ENSTATITE CHONDRITE**

Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.

V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (lavza@mail.ru).

Abstract. Based on the study of the features of lithophile and siderophile trace element distributions in the density separated grain-sized fractions from Adhi Kot EN4 enstatite chondrite a conclusion has been made that these peculiarities probably result from mixing effects of nebular fractionation, thermal metamorphism and shock.

Keywords: mineral fractions, trace element distributions, enstatite chondrite

Среди известных планетных веществ энстатитовые хондриты занимают особое место. Они являются сильно восстановленными, с <1 моль % FeO в их силикатах, отличаются от других хондритов, а также от Земли, Марса и Венеры, которые содержат FeO в диапазоне от 10 до 40 % (Hertogen et al., 1983). Энстатитовые хондриты были образованы в сильно восстановительной среде. Это заключение подтверждается высоким отношением Mg/ (Mg + Fe) в оливине и пироксене, присутствием Si в Fe, Ni металле, наличием типичных литофильных элементов, таких как Ca, Mg, Mn и K, в сульфидных минералах в энстатитовых хондритах (Weisberg et al., 2009). Фугитивности кислорода (fO_2), выведенные из обычной ассоциации минералов (чистый En, Si-содержащий металл, Mg-сульфиды) на несколько порядков ниже таковой системы солнечного состава (Grossman et al., 2008). Относительно обыкновенных и большинства углистых хондритов, энстатитовые хондриты обогащены летучими и среднелетучими элементами. Энстатитовые хондриты (особенно EN) обогащены элементами из пяти геохимических классов - сидерофильными, халькофильными, щелочными, галогенами и нитрогенами. Эти обогащения отражают состав газа в регионе небулы, где были образованы энстатитовые хондриты. Локальный газ был восстановлен и мог иметь высокие C/O и/или высокие PH_2/H_2O отношения относительно газа в других регионах небулы (Rubin, 2008). Энстатитовые хондриты подразделяются на две основные группы EN и EL, обоснованные высокой и низкой распространенностями Fe, Ni металла: обе группы проявляют метаморфическую последовательность от типа 3 до 6, сходную с таковой в обыкновенных хондритах (Baedeker and Wasson, 1975; Sears, 1980).

В настоящей работе сообщаются результаты распространенностей микроэлементов в разделенных по плотности и размеру зерен минеральных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EN4, которые рассматриваются с позиции космохимической истории EN хондритов. Основная цель работы – полнее оценить генезис EN хондритов, опираясь на результаты по изучению распределения микроэлементов в отдельных минеральных фазах.

Образцы и методы исследования. Кейлем ранее сообщалось, что в метеорите Adhi Kot содержится 68 вес % силикатов, 23 вес % металла, 6 вес % троилита, 1 вес % шрейберзита, 1 вес % найнинджерита, 0.9 вес % ольдтамита и 0.15 вес % графита (Keil, 1968). Брекчированный энстатитовый хондрит Adhi Kot EN4 состоит из кластов, обогащенных SiO_2 (12+5 об %), богатых хондрами кластов (55+10 об %) и матрицы (35+10 об %). Обогащенные кремнеземом класты являются новым типом вещества энстатитовых хондритов; они содержат кристобалита больше (18 – 28 вес%), чем энстатита (12 – 14 вес%), а также много найнинджерита и троилита (Rubin, 1983). Кристобалит обнаружен в форме ксеноморфных зерен (<30 мкм) как в матрице, так и в кластах. Большие округлые зерна кристобалита наблюдаются внутри камаситовых кластов и ассоциируют с клиноэнстатитами. Пироксены присутствуют в тонкозернистой матрице и металлических кластах в виде включений идиоморфной и ксеноморфной форм (Leitch, 1982). Мы исследовали разделенные по плотности размерные минеральные фракции из неравновесного энстатитового хондрита Adhi Kot EN4. Минеральные фракции были выделены вручную и с помощью физических методов сепарации. Определения содержания элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа

вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа внеземного вещества (Колесов, 2001).

Результаты и их обсуждение. Рассматриваются особенности элементного состава тяжелых и легких немагнитных размерных фракций, выделенных из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4. Анализ полученных данных химического состава фракций А, В, С, D, с $\rho > 4.18 \text{ г см}^{-3}$ (преимущественно троилита) показал:

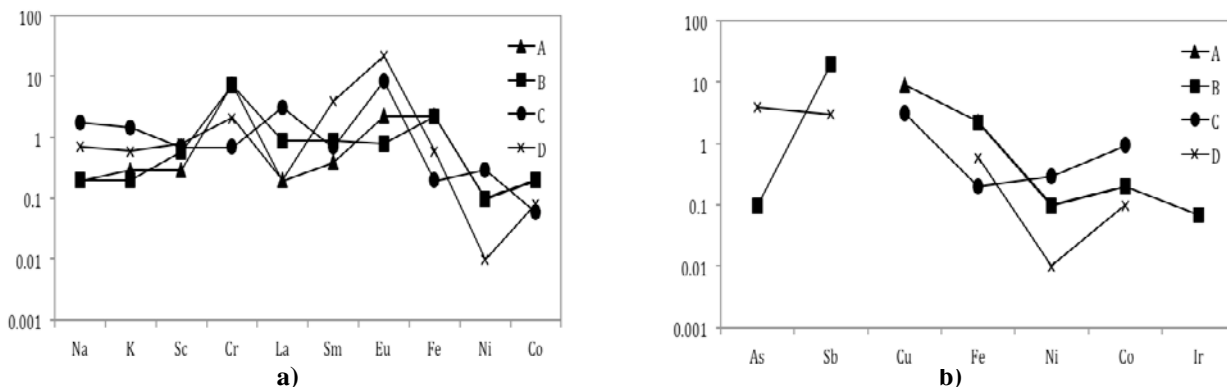


Рис. 1. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в немагнитных тонкозернистых размерных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4 ($\rho > 4.18 \text{ г см}^{-3}$):

а) литофильные и сидерофильные; б) сидерофильные; 1 – фракция А ($45 < d < 71 \text{ мкм}$); 2 – фракция В ($35 < d < 45 \text{ мкм}$); 3 – фракция С ($25 < d < 45 \text{ мкм}$); 4 – фракция D ($10 < d < 35 \text{ мкм}$);

Немагнитные тонкозернистые фракции А, В, D (Рис.1а) ($\rho > 4.18 \text{ г см}^{-3}$) обеднены летучими литофильными элементами Na ($0.2 - 0.7 \times \text{CI}$), K ($0.2 - 0.6 \times \text{CI}$) и тугоплавким элементом Sc ($0.3 - 0.8 \times \text{CI}$), но обогащены Cr ($2.1 - 7.86 \times \text{CI}$). Большая часть тонкозернистых фракций обеднена La ($0.2 - 0.9 \times \text{CI}$) и Sm ($0.4 - 0.9 \times \text{CI}$), но сильно обогащена Eu ($2.32 - 21.8 \times \text{CI}$), что свидетельствует о положительных Eu – аномалиях в этих фракциях $[(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{A,C,D}} / (\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 5.63 - 12.6$. Обогащения всех тонкозернистых фракций троилита Eu, а также La ($3.2 \times \text{CI}$) фракции С и Sm ($3.9 \times \text{CI}$) фракции D могут быть связаны с тем, что эти элементы были захвачены на стадии конденсации сульфидов. Одной из особенностей распределения элементов во фракции В ($\rho > 4.18 \text{ г/см}^{-3}$) являются высокие распространенности Са относительно Sc - $[(\text{Ca}/\text{Sc})_{\text{F}} / (\text{Ca}/\text{Sc})_{\text{CI}}] = 5.9$. Такое распределение тугоплавких элементов с близкой температурой конденсации свидетельствует о сильном фракционировании этих элементов в веществе – предшественнике этой фракции. В мелкозернистой фракции фракции С ($\rho > 4.18 \text{ г см}^{-3}$) обнаружено обогащение La и Eu относительно Sm - $[(\text{La}, \text{Eu}/\text{Sm})_{\text{C}} / (\text{La}, \text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 4.6$ и 12.6 , соответственно. Такое аномальное обогащение La и Eu фракции С может быть связано с тем, что эти элементы были захвачены на стадии конденсации сульфидов. В распределении сидерофильных элементов во фракциях с плотностью $\rho > 4.18 \text{ г см}^{-3}$ (Рис.1б) наблюдаются некоторые вариации содержаний Ni ($0.01 - 0.32 \times \text{CI}$) и Co ($0.06 - 0.15 \times \text{CI}$) и их отношений $[(\text{Co}/\text{Ni})_{\text{A,B,C,D}}] / [(\text{Co}/\text{Ni})_{\text{CI}}] = 0.18 - 8.0$. Такое распределение сидерофильных элементов с близкой температурой конденсации свидетельствует о сильном фракционировании микроэлементов в веществе-предшественнике этих фракций. Во фракции В распространенность тугоплавкого элемента Ir ниже распространенностей не тугоплавких Ni, Co, As Sb - $[(\text{Ir}/\text{Ni, Co, As, Sb})_{\text{B}}] / [(\text{Ir}/\text{Ni, Co, As, Sb})_{\text{CI}}] = 0.7; 0.35; 0.7; 0.003$, соответственно.

Тонкозернистые немагнитные фракции Е, F, G (с меньшей плотностью $\rho < 4.18 \text{ г см}^{-3}$) обогащены среднелетучим элементом Na ($1.03 - 1.46 \times \text{CI}$) и обеднены тугоплавким элементом Sc ($0.38 - 0.52 \times \text{CI}$) (Рис.2а). Для фракции Е характерно более высокое соотношение $[(\text{La}/\text{Sm})_{\text{E}} / (\text{La}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 1.52$, чем для фракций F – 1.05 и G – 0.92 . В распределении La относительно Sm во фракции Е наблюдается некоторое фракционирование, проявляющееся в обогащении этой фракции La. Во фракциях Е и F наблюдаются обеднения тяжелыми редкоземельными элементами относительно легких - $[(\text{Lu}/\text{La})_{\text{E,F}} / (\text{Lu}/\text{La})_{\text{CI}}] = 0.2; 0.5$, соответственно. Одной из особенностей распределения элементов во фракции F является высокие распространенности Sc относительно Са - $[(\text{Sc}/\text{Ca})_{\text{F}} / (\text{Sc}/\text{Ca})_{\text{CI}}] = 4.0$. Такое распределение тугоплавких элементов с близкой температурой конденсации свидетельствует о сильном фракционировании этих элементов в веществе – предшественнике этой фракции.

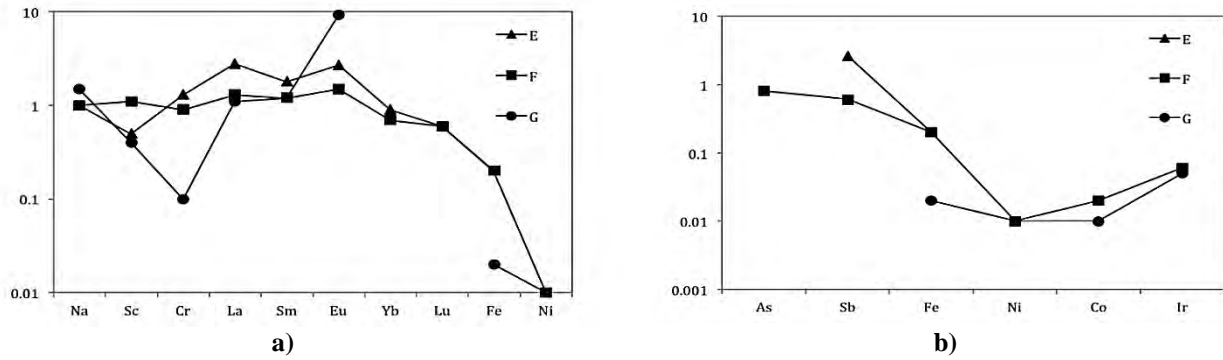


Рис. 2. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в немагнитных тонкозернистых размерных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4 ($\rho < 4.18 \text{ г см}^{-3}$):

а) литофильные и сидерофильные; б) сидерофильные; 1 – фракция E ($10 < d < 35 \text{ мкм}$); 2 – фракция F ($25 < d < 35 \text{ мкм}$); 3 – фракция G ($10 < d < 45 \text{ мкм}$).

В распределении сидерофильных элементов во фракциях с плотностью $\rho < 4.18 \text{ г см}^{-3}$ (Рис. 2б) наблюдаются некоторые особенности. Во фракции F ($25 < d < 35 \text{ мкм}$) соотношение Ir к Au меньше космического - $(\text{Ir}/\text{Au})_F / (\text{Ir}/\text{Au})_{\text{CI}} = 0.43$, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в этой фракции, возможно в результате переплавления вещества за счет ударных процессов.

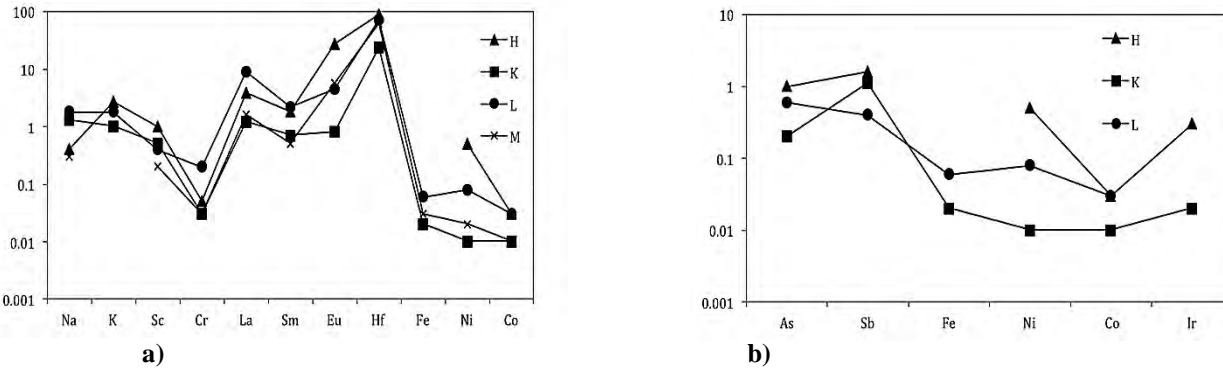


Рис. 3. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в немагнитных тонкозернистых размерных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4;

а) литофильные и сидерофильные; б) сидерофильные; 1 – фракция H ($1 < d < 25 \text{ мкм}$), ($2.9 < \rho < 3.0 \text{ г см}^{-3}$); 2 – фракция K ($35 < d < 45 \text{ мкм}$), ($2.9 < \rho < 3.0 \text{ г см}^{-3}$); 3 – фракция L ($1 < d < 45 \text{ мкм}$), ($\rho < 2.9 \text{ г см}^{-3}$).

Во фракциях H и K ($2.9 < \rho < 3.0 \text{ г см}^{-3}$) и L ($\rho < 2.9 \text{ г см}^{-3}$) обнаружены вариации в распространенностях литофильных элементов (Рис.3,а): Na ($0.4 - 1.8 \times \text{CI}$) и K ($1.0 - 2.7 \times \text{CI}$) и их соотношений $[(\text{Na}/\text{K})_{\text{H, K, L}}] / [(\text{Na}/\text{K})_{\text{CI}}] = 0.15 - 1.3$, легких редкоземельных элементах - La ($1.2 - 9.0 \times \text{CI}$), Sm ($0.7 - 2.2 \times \text{CI}$), Eu ($0.6 - 27.1 \times \text{CI}$) и их соотношений $[(\text{La}/\text{Sm})_{\text{H, K, L}}] / [(\text{La}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 2.1 - 4.09$, $[(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{H, K, L}}] / [(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 1.23 - 15.3$. Такое распределение литофильных элементов свидетельствует о сильном фракционировании микроэлементов в веществе-предшественнике этих фракций.

Во фракциях без разделения по плотности N, O, P (Рис.4. а, б) можно отметить некоторые особенности в распределениях литофильных и сидерофильных элементов. Одной из особенностей распределения элементов в этих фракциях являются низкие распространенности Ca относительно Sc во фракции O и высокие во фракции P - $[(\text{Ca}/\text{Sc})_{\text{O, P}}] / [(\text{Ca}/\text{Sc})_{\text{CI}}] = 0.85 - 2.7$. Другой особенностью распределения элементов во фракциях N, O, P являются обеднения тяжелыми редкоземельными элементами и Eu – минимумы - $[(\text{Lu}/\text{La})_{\text{N, O, P}}] / [(\text{Lu}/\text{La})_{\text{CI}}] = 0.48; 0.24; 0.65$; $[(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{N, O, P}}] / [(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CI}}] = 0.18; 0.46; 0.86$, соответственно. В сидерофильных элементах (Рис. 4 б) обнаружены вариации в распространенностях: Ni ($0.04 - 0.3 \times \text{CI}$), Co ($0.02 - 0.1 \times \text{CI}$), Ir ($0.08 - 0.7 \times \text{CI}$), As ($0.2 - 1.0 \times \text{CI}$), Sb ($0.4 - 1.5 \times \text{CI}$) и в соотношениях этих элементов $[(\text{Co}/\text{Ni})_{\text{N, O, P}}] / [(\text{Co}/\text{Ni})_{\text{CI}}] = 0.5, 0.3, 1.2$; $[(\text{Ir}/\text{Co, Ni})_{\text{N, O, P}}] / [(\text{Ir}/\text{Co, Ni})_{\text{CI}}] = 4.0 \text{ и } 2.0 \text{ (N); } 7.0 \text{ и } 2.3 \text{ (O); } 5.0 \text{ и } 6.0 \text{ (P)}$, соответственно. Распространенности тугоплавкого сидерофильного элемента Ir во фракциях N, O, P выше распространенностей не тугоплавких сидерофильных элементов Ni, Co. Такое распределение литофильных и

сидерофильных элементов свидетельствует о сильном фракционировании микроэлементов в веществе-предшественнике этих фракций.

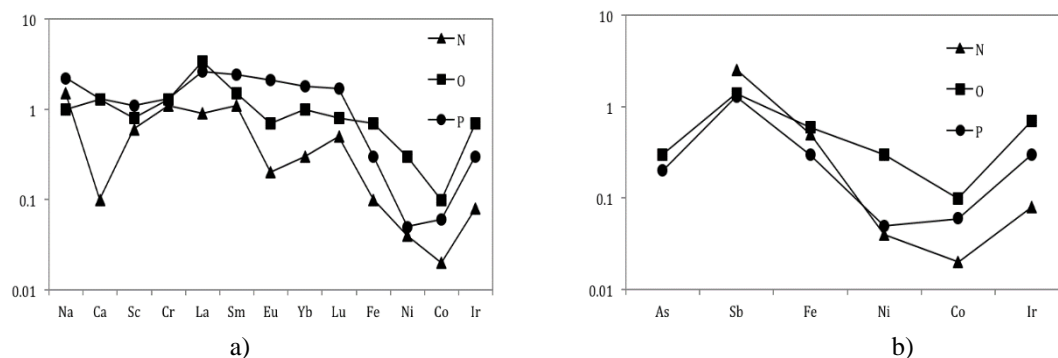


Рис. 4. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в немагнитных гонкозернистых размерных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4;

а) литофильные и сидерофильные; б) сидерофильные; 1 – фракция N ($10 < d < 45$ мкм); 2 – фракция O ($25 < d < 45$ мкм); P ($30 < d < 45$ мкм), (без разделения по плотности).

Закключение. На основании особенностей распределения микроэлементов в разделенных по плотности размерных фракциях энстатитового хондрита Adhi Kot EH4 сделано предположение, что основное распределение микроэлементов происходило при небулярном фракционировании, процессы метаморфизма и частичное переплавление также сыграли существенную роль в перераспределении элементов.

Литература

- Baedecker P.A. and Wasson J.T. (1975). Elemental fractionations among enstatite chondrites. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp.735 – 765.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., Ciesla, F.J., (2008). Redox conditions in the solar nebula: Observational, experimental, and theoretical constraints. // *Rev. Mineral. Geochem.* 68. P 93 – 140.
- Hertogen J., Janssens M-J., Jakahashi H., Morgan J. W., Anders E. (1983). Enstatite chondrites: trace element clues to their origin. // *Geochim. Cosmochim. Acta* V. 47. P. 2241 – 2255
- Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. // *Journal of Geophysical Research* V.73. P. 6945 – 6976.
- Колесов Г.М., Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001) Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // *ЖАХ* Т.56. №11. С. 1169 – 1172.
- Leitch C.A., Smith J.V. (1982) Petrography, mineral chemistry and origin of type I enstatite chondrites. // *Geochim. Cosmochim. Acta* V.46. P.2083 – 2097.
- Rubin A.E. (1983) The Adhi Kot breccia and implications for the origin of chondrites and silica-rich clasts in enstatite chondrites. // *Earth Planet. Sci. Lett.* V.64. P. 201 – 212.
- Rubin A. E. (2008). Geochemical, mineralogical and petrological relationships in enstatite chondrites. (2008). // *Lunar Planet. Sci. Conf.* XXXIX. # 1114.
- Sears D.W., Kallemeyn G. W., Wasson I. T. (1982). The compositional classification of chondrites II. The enstatite chondrite groups. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 46. P. 597 - 608.
- Weisberg M. K., Ebel D. S., Connolly Jr., Kita N. T., Ushikubo T. (2009) Petrologic – geochemical study of chondrules in enstatite chondrites. // *Lunar Planet. Sci. Conf.* XL. # 1886.

УДК 550.42

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ТОНКОЗЕРНИСТОЙ ФРАКЦИЕЙ ЭНСТАТИТОВЫХ МЕТЕОРИТОВ.

Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.

РАН, Москва (*ajull@mail.ru*)**ON THE SIDEROPHILE ELEMENT DISTRIBUTIONS BETWEEN METAL AND FINE-GRAINED FRACTION OF THE ENSTATITE METEORITES.**

Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.

GEOKHI RAS, Moscow (*ajull@mail.ru*)

Abstract. Analysis of the data on the siderophile element contents in the both Fe, Ni-phase and in the fine-grained fraction of enstatite chondrites and achondrites showed that this meteorite group could be formed in the same parent body.

Key words: enstatite meteorites, metal, fine-grained fractions, siderophile elements, fractionation

Образованные в сильно восстановительных условиях энстатитовые метеориты представлены тремя, возможно генетически связанными типами – хондритами с разным содержанием железа и дифференцированными ахондритами. Эти группы метеоритов, основным компонентом которых является практически безжелезистый энстатит ($\text{FeO} < 1$ мас.%), подобны по минералогии, присутствию кремния в металле, многочисленным сульфидов, образованных типично литофильными элементами, и изотопному составу кислорода (Clayton et al., 1984), но очень сильно различаются по структуре и по содержанию в них Fe, Ni-фазы: от 19 до ~28 мас.% в E-хондритах и <1 об.% в обритах (Keil, 1968, Watters et al., 1979). Вследствие этих подобий, вопрос о генетической взаимосвязи этой группы метеоритов является предметом многолетних обсуждений двух основных моделей их образования. Согласно одной из моделей, энстатитовые метеориты образовались в одном родительском теле состава EL6 хондритов (Moynier F et al., 2011, van Acken et al. 2012), тогда как другие исследователи предполагают, что энстатитовые хондриты и ахондриты образовались в отдельных, но подобных по химическому составу телах, и на разном гелиоцентрическом расстоянии от Солнца (Brett R., Keil K., 1986). Для получения дополнительной информации об особенностях состава отдельных компонентов данной группы метеоритов, рассмотрены данные по содержанию сидерофильных элементов в тонкозернистой (<45 мкм) фракции и металле хондритов разных химических групп и ахондритах: фрагментарной брекчии Norton County и реголитовой - Песьяное. Результаты анализа состава металла и тонкозернистой фракции метеоритов приведены в таблице 1, а нормированные к CI-хондритам распространенности сидерофильных элементов в этих компонентах представлены на Рис.1 и 2.

Таблица 1. Содержание сидерофильных элементов в металле и тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов и ахондритов Norton County и Песьяное. (Ir, Co, Au, Ga, в мкг/г).

Хондриты		Fe, %	Ni, %	Co	Ir	Au	Ga
Abee EH4	металл	92	7,1	3660	2,43	1,35	71
	т.з. фр.	11.5	0.24	120	0.048	0.05	8.2
Adhi Kot EH4	металл	93	6,4	3200	1,6	1,4	56
	т.з. фр.	7.6	0.06	32	0.14	0.16	6.8
Atlanta EL6	металл	94	6,0	3400	1,9	1,2	53
	т.з. фр.	14.2	0.77	365	0.26	0.11	5.1
Пилиствере EL6	металл	93	6,5	3600	1,8	1,0	49
	т.з. фр.	9,5	0.14	48	0.032	0.013	4.9
Ахондриты							
Norton County	Металл*	91	7,5	3260	2,4	1,4	40
	Металл**	87	10,9	3100	0,34	2,0	39
	т.з. фр.	1,6	0,04	5,5	0,006	0,02	0.2
Песьяное	Металл*	91	6.72	3060	3.13	1.33	48
	Металл**	89	7.95	2930	0.11	1.5	43
	т.з. фр.	1.5	0.075	15	0.005	0.01	0.2

* - нодули металла; ** - тонкозернистый металл

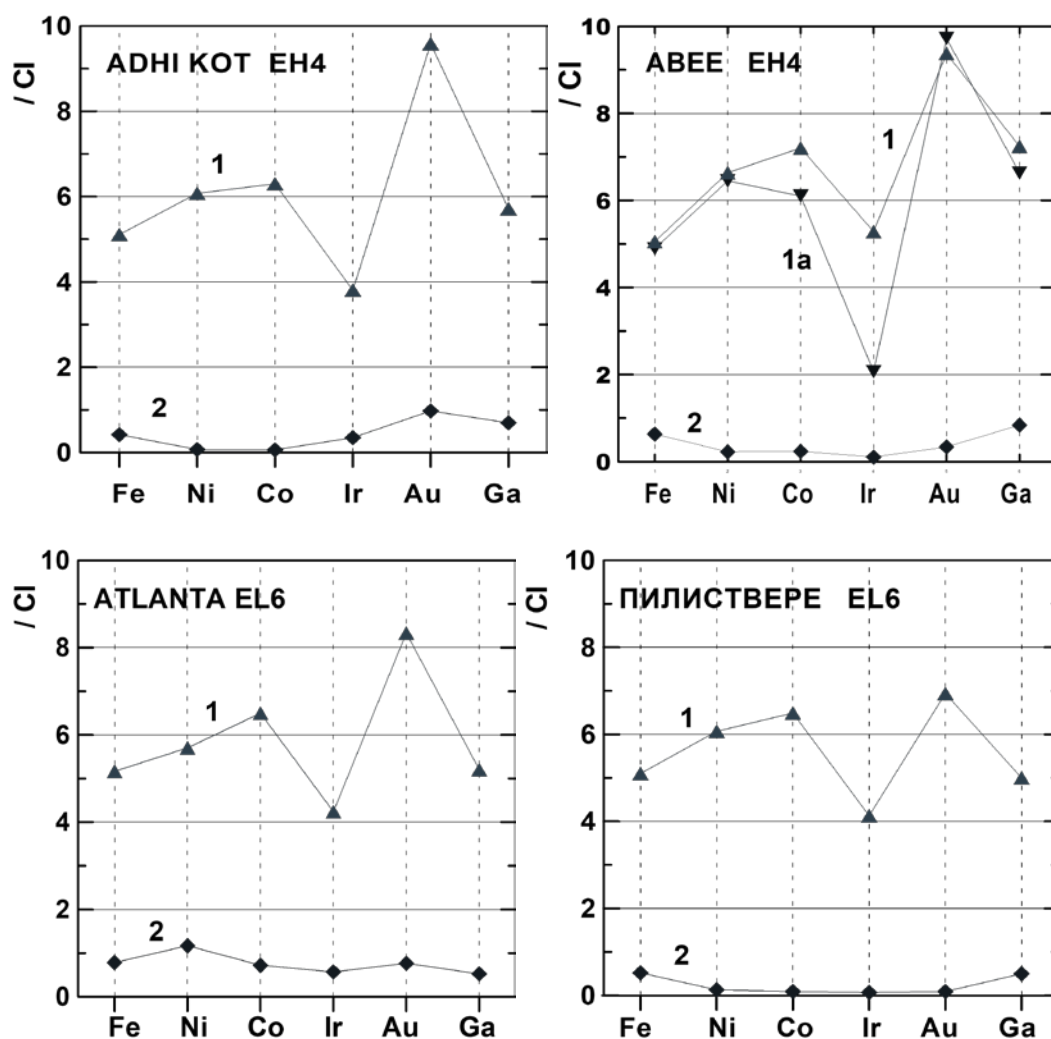


Рис. 1. Нормированное к CI-хондритам содержание сидерофильных элементов в отдельных фракциях энстатитовых хондритов:

1 – металлы (Лаврухина и др., 1982) 2 – тонкозернистая фракция (Люль и др., 2017);
 2а – металл из расплавленного класта хондрита Abee (Sears et al., 1983).

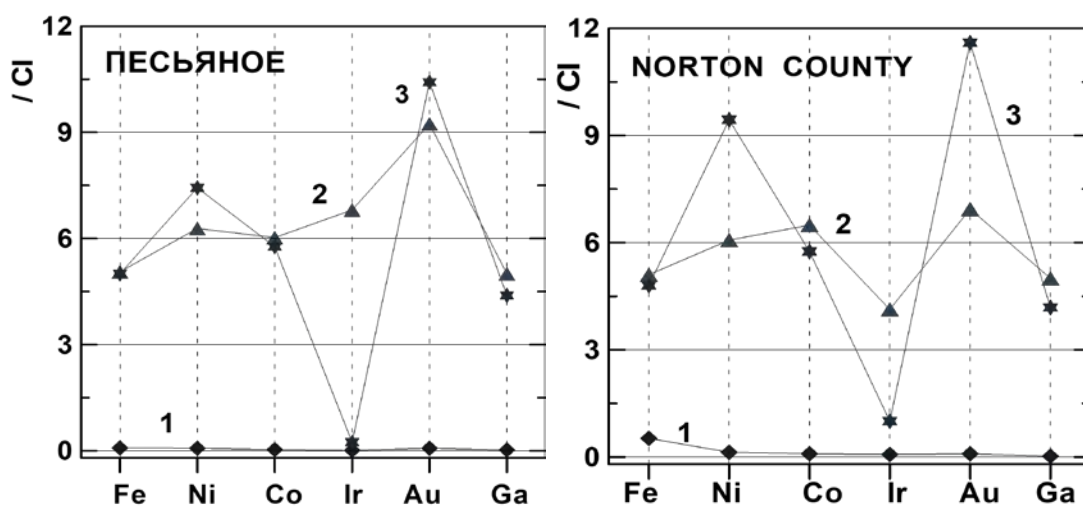


Рис. 2. Нормированное к CI-хондритам содержание сидерофильных элементов в отдельных фракциях энстатитовых ахондритов Песьяное и Norton County:

1 – тонкозернистая фракция; 2 – нодули; 3 – тонкозернистый металл.
 Данные: (Lavrentjeva et al., 2003; Люль и др., 2013).

Из приведенных на Рис. 1 и 2 данных по содержанию сидерофильных элементов разной летучести в металле и тонкозернистой фракции энстатитовых метеоритов следует, что вариации относительной распространенности сидерофильных элементов в металле метеоритов значительно превосходят таковые для соответствующих тонкозернистых фракций. Следовательно, или состав мельчайших зерен металла энстатитовых метеоритов, входящих в тонкозернистую фракцию, отличен от состава основной массы металла, или же эти элементы частично входят в другие компоненты данной группы метеоритов.

Также можно отметить (Таб., Рис. 1,2) ряд общих свойств, характерных для состава металла энстатитовых хондритов и ахондритов. Так, особенностью состава металла энстатитовых метеоритов является заметное фракционирование между иридием и золотом – элементами с сильными сидерофильными свойствами, но разной летучести. Такое тип фракционирование характерен для металла железных метеоритов, прошедших стадию магматической дифференциации. Однако, поскольку он наблюдается как в хондритах, так и в ахондритах, то он является первичным и свидетельствует об образовании этой группы метеоритов в обогащенной золотом области протопланетного облака. Заметное фракционирование между Ir и Au обнаружено и в частице металла хондрита Abee EH4, выделенной из ударно-расплавленного класта, (см. рис.1), величина которого значительно превышает наблюдаемое в металле хондрита. Следовательно, степень фракционирования между этими элементами характеризует интенсивность частичного плавления металла в родительских телах метеоритов. Как следует из данных Рис.2, степень частичного плавления реголитовой брекчии Песьяное выше таковой для фрагментарной брекчии Norton County. Однако не исключено, что повторная агломерация фрагментов этого ахондрита усреднила состав металла, выброшенного из разной глубины его родительского тела.

Из приведенных на Рис.1, 2 данных по содержанию сидерофильных элементов разной летучести в металле и тонкозернистой фракции энстатитовых метеоритов следует, что вариации относительной распространенности сидерофильных элементов в металле энстатитовых метеоритов значительно превосходят таковые для соответствующих тонкозернистых фракций. Возможно, что состав мельчайших зерен металла энстатитовых метеоритов, входящих в тонкозернистую фракцию отличен от основной массы металла, или же эти элементы частично входят в другие компоненты данной группы метеоритов.

Для металлической фазы энстатитовых метеоритов характерно обогащение золота относительно других сидерофильных элементов. Эта же тенденция наблюдается и для тонкозернистой фракции хондритов, за исключением фракции хондрита Abee. Так как золото концентрируется преимущественно в тэните, а металл энстатитовых метеоритов представлен в основном камаситом, то особенность состава данных фракции энстатитовых метеоритов может быть первичной, возникшей в период формирования вещества данной группы метеоритов в протопланетном облаке.

В металле ахондрита Norton County наблюдаются два типа фракционирования сидерофильных элементов. Состав крупных зерен металла подобен составу металлической фазы хондритов, тогда как наблюдаемое в тонкозернистой фракции металла значительное фракционирование между Ir и Au свидетельствует о частичном плавлении металла метеорита в его родительском теле. Незначительное обогащение золотом также наблюдается и в тонкозернистой фракции метеорита. Можно также отметить, что содержание сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции ахондрита значительно ниже такового в аналогичной фракции хондритов, что обусловлено низким содержанием металла в данной группе энстатитовых метеоритов. Обогащение железа относительно других сидерофильных элементов этой фракции ахондрита Norton County обусловлено присутствием в ней мельчайших зерен троилита или добреелита. Подобие химического состава и трендов фракционирования сидерофильных элементов в Fe, Ni-фазе энстатитовых хондритов и ахондритов согласуется с моделью образования энстатитовых метеоритов на разной глубине единого родительского тела.

Заключение. Анализ данных по фракционированию сидерофильных элементов разной летучести в тонкозернистой фракции и металле энстатитовых хондритов и ахондритов выявил подобие трендов фракционирования данной группы элементов в этой группе метеоритов. Вариации отношения элементов с сильными сидерофильными свойствами Ir и Au согласуются с гипотезой об образовании энстатитовых метеоритов на разной глубине единого родительского тела.

Литература

- Лаврухина А.К., Люль А.Ю., Барышникова Г.В. (1982). О распределении сидерофильных элементов в Fe, Ni-фазе обыкновенных и энстатитовых хондритов. // *Геохимия*. № 5. С.645-663.
- Люль А. Ю., Лаврентьева З.А. (2017). О фракционировании сидерофильных элементов и селена в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов. // *Материалы 18-ой международной конференции «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле*. Москва, С. 168-171.
- Brett R., Keil K. Enstatite chondrites and enstatite achondrites (aubrites) were not derived from the same body // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1986. V.81. С. 1-6
- Clayton R.N. Mayeda T.K., Rubin A.E. Oxygen isotopic composition of enstatite chondrites and aubrites // *Proc. Lunar Sci. Conf.* 15. 1984. C245-C249.
- Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu., Kolesov G.M/. Aubrites: trace element abundances in separated phases and petrogenesis // *Microsymposium 38*. 2003. MSO58.
- Keil K. Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites // *J. Geophys. Res.* 1968. V. 73. P. 6945-6976.
- McCoy T.J., Dickinson T.I., Lofgren G.E. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration // *Meteorit. Planet. Sci.*, 34, 735-746, 1999.
- Moynier F., Panielo R.C., Gounelle M., Albare F., Beck P., Podosek F., Zanda B. Nature of volatile depletion and genetic relationship in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V.75. P. 297-307
- Sears D. Formation of E chondrites and aubrites – a thermodynamic model // *Icarus*. 1980. V. 43. No 1. P. 184-202.
- Van Acken., Brandon A.D, Humayun M. Siderophile trace elements in metal and sulfides on enstatite chondrites record planetary differentiation in an enstatite chondrite parent body // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V.83. P. 272-291.
- Watters T.R., Prinz M. Aubrites: Their origin and relationship to enstatite chondrites // *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10th. 1979. P. 1073-1093.

УДК 523.165

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ВО ВНУТРЕННЕЙ ГЕЛИОСФЕРЕ В ТЕЧЕНИЕ 11-ЛЕТНИХ ЦИКЛОВ ПО МЕТЕОРИТНЫМ ДАННЫМ.**Устинова Г.К.***Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва (ustinova@dubna.net.ru)***SPECIAL FEATURES OF THE MAGNETO HYDRODYNAMIC SITUATION IN THE INTERNAL HELIOSPHERE FOR THE 11-YEAR CYCLES ACCORDING TO METEORITE DATA.****Ustinova G.K.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (ustinova@dubna.net.ru)*

Abstract. Analysis of cosmogenic radionuclide production rates in 42 chondrites, fallen successively in 1957-2016, testifies to temporal and special variations of the magneto hydrodynamic situation in the internal heliosphere, which is conditioned by temporal generation and dissipation of a layer of magnetic irregularities of the solar wind plasma, effectively modulating the galactic cosmic rays, which produced the radionuclides. It allows us to advance a project of a meteorite patrol service for permanent study of further magneto hydrodynamic processes in that part of space, which is important for forthcoming manned flights.

Keywords: chondrites, cosmogenic radionuclides, internal heliosphere, magneto hydrodynamic processes, cosmic rays, solar activity

В преддверии предстоящих космических полетов по изучению тел Солнечной системы первостепенно важным становится тщательное исследование космической обстановки в гелиосфере, особенно в ее внутренней части (до 4-5 а.е.), наиболее подверженной магнитогидродинамическим процессам взаимодействия плазмы солнечного ветра с изотропно поступающими в Солнечную систему галактическими космическими лучами (ГКЛ) высоких энергий. Навстречу ГКЛ Солнце излучает солнечный ветер и низкоэнергичные солнечные космические лучи (СКЛ), которые, ослабляясь пропорционально квадрату расстояния, распространяются вплоть до динамической границы равновесия с межзвездным газом на далеких (≥ 100 а.е.) расстояниях. Это приводит к постепенному уменьшению интенсивности поступающих в Солнечную систему ГКЛ, их модуляции общим объемом солнечного ветра, для которой характерны малые $\sim 2-4$ %/а.е. градиенты ГКЛ. Именно такие градиенты были измерены в полетах КК Маринер-4, -5 в 1964-1965 гг., Пионер-10, -11 в 1972-1976 гг. и Вояджер-1, -2 в 1984-1986 гг. (O'Gallagher, Simpson, 1967; McKibben и др. 1977; Venkatesan и др. 1987), что свидетельствует о непрерывном, равномерном росте интенсивности ГКЛ с удалением от Земли, вплоть до ее выравнивания с интенсивностью ГКЛ в космическом пространстве на границе гелиосферы.

Однако такая постоянная равномерность не согласуется с динамическими процессами и конфигурациями магнитных полей в гелиосфере. В соответствии с 11-летними вариациями солнечной активности, солнечный ветер и СКЛ периодически с разной интенсивностью и скоростью испускаются Солнцем навстречу ГКЛ. Сначала их движение радиально, но из-за вращения Солнца их пути постепенно искривляются, закручиваясь по спирали Архимеда, и примерно на ~ 5 а.е. становятся практически азимутальными (Parker, 1979). Вмороженные в плазму магнитные поля солнечного ветра, закручиваясь, создают труднопреодолимые барьеры для проникновения ГКЛ к Солнцу, т.е. практически выметают их из гелиосферы. Чем выше солнечная активность, тем ниже интенсивность ГКЛ у Земли. Таким образом, кроме модуляции ГКЛ, обусловленной полным объемом солнечного ветра, в годы высокой солнечной активности, ввиду худших условий диффузии ГКЛ в азимутальных полях, чем в радиальных (ослаблением на порядок коэффициента диффузии (Parker, 1979)), на 2-5 а.е. от Солнца периодически возникает более эффективная модуляция ГКЛ, в частности, с более высокими градиентами ГКЛ в этой области. По-видимому, эта область является зоной взаимодействия прямых и обратных ударных волн, высокоскоростных потоков солнечного ветра и коротящих потоков низкоэнергичных частиц, что характеризуется повышенной турбулентностью магнитных полей и повышенной плотностью магнитных неоднородностей, эффективно рассеивающих ГКЛ, создающих дополнительный градиент их интенсивности к малому градиенту при спокойном солнечном ветре (Лаврухина,

Устинова, 1990). На более далеких расстояниях влияние этих факторов постепенно ослабевает из-за адиабатического охлаждения, т.е. замедления скорости солнечного ветра и распределения его во все увеличивающемся объеме с неуклонным уменьшением плотности магнитных неоднородностей.

При спаде солнечной активности нестационарные процессы ослабевают, и такой эффективный модулирующий слой постепенно истончается и рассасывается, продвигаясь к динамической границе с межзвездным газом, так что остаточная модуляция снова определяется лишь полным объемом солнечного ветра (Лаврухина, Устинова, 1990). Следует обратить внимание, что указанные выше запуски КК Маринер, Пионер и Вояджер производились в периоды минимумов солнечной активности 19, 20 и 21 солнечных циклов, когда отсутствовала модуляция во внутренней гелиосфере, и градиенты ГКЛ были малы. В годы же развития максимумов солнечных циклов КК были уже за пределами области эффективной модуляции, и снова регистрировали лишь малые градиенты ГКЛ, обусловленные лишь общим объемом солнечного ветра.

Непосредственными измерениями в пределах ~ 5 а.е. от Солнца вариации градиентов ГКЛ в зависимости от солнечной активности были зарегистрированы только после запуска КА Улисс в максимуме 1990 г. (McKibben и др., 2003). Однако эти измерения ограничены отдельными временными и пространственными промежутками и не могут составить адекватную динамичную последовательность и взаимосвязь процессов в этой области гелиосферы. Для таких исследований требуются длинные ряды однородных данных на длительной временной шкале, которые позволяли бы как реконструировать изучаемые процессы в прошлом, так и прогнозировать их особенности в будущем. Примерами таких последовательностей являются бесценные базы данных по солнечной активности (<http://www.sidc.be/silso/DATA/yearssn.dat>), по мощности межпланетных магнитных полей (<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/omniweb/form/dx1.html>), по углу наклона гелиосферного токового слоя (<http://wso.stanford.edu/Tilts.html>), по инверсиям полярности общего магнитного поля Солнца (<http://wso.stanford.edu>), по результатам многолетних непрерывных измерений интегральной интенсивности ГКЛ у Земли в разных энергетических интервалах путем использования нейтронных мониторов (<http://cosmicrays.oulu.fi>) и другой наземной и подземной высокопрецизионной аппаратуры или стратосферных баллонных экспериментов (Bazilevskaya et al. 2014) и измерений на IMP (McKibben et al. 1977). В частности, проводимые по инициативе академика С. Н. Вернова с 1957 года по настоящее время измерения в Мурманске и в Мирном интенсивности ГКЛ в переходном максимуме позволяют составить ряд однородных данных по временным вариациям интенсивности первичных ГКЛ с $E > 100$ МэВ на 1 а.е. в течение 6 солнечных циклов. Что происходит на других гелиоцентрических расстояниях, т. е. каковы их пространственные вариации в межпланетном пространстве, и как они меняются при разных фазах солнечной активности?

Можно надеяться, что в будущем такие исследования можно будет выполнить путем непрерывных измерений интенсивности ГКЛ на спутниках у Земли и возле какого-нибудь астероида в районе ~ 5 а.е. В настоящее же время такую уникальную возможность предоставляют космогенные радионуклиды с разными периодами полураспада $T_{1/2}$ в постоянно выпадающих на Землю метеоритах (Лаврухина, Устинова, 1990). Дело в том, что содержания космогенных радионуклидов прямо пропорциональны интенсивности космических лучей при полете хондритов в межпланетном пространстве, и эти нуклиды являются, таким образом, естественными детекторами галактических космических лучей (ГКЛ) на разных расстояниях от Солнца и в разные периоды времени, в зависимости от времени падения хондрита и протяженности его орбиты (Лаврухина, Устинова, 1990; Алексеев, Устинова, 2006; Устинова, 2016). Уже первые исследования радионуклидов в хондритах с известными орбитами Pribram и Lost City, выпавших в фазах максимума 19 и 20 солнечных циклов зарегистрировали существенный рост интегральных градиентов ГКЛ ($E > 100$ МэВ) вдоль их орбит (вплоть до ~ 4 а.е.), тогда как данные хондрита Innisfree, выпавшего в минимуме 20 цикла зарегистрировали малые градиенты ГКЛ, соответствующие измерениям на КК Пионер-10,-11 (Lavrukhina, Ustinova 1979; 1981). Эти закономерности подтвердились проводимым нами последовательным изучением космогенных радионуклидов в 42 выпавших с 1959 года хондритах (Устинова, Алексеев, 2019), что привело к мониторингу пространственных и временных вариаций ГКЛ в гелиосфере в течение уже 5 солнечных циклов и впервые выявило динамический характер и особенности солнечной модуляции ГКЛ на 2-4 а.е. внутренней гелиосферы (т.е. в пределах метеоритных орбит) (рис. 1а). Для 10 из этих хондритов орбиты точно рассчитаны (<http://www.meteoriteorbits.info>), и найденные для скоростей образования их радионуклидов закономерности полностью соответствуют общей картине мониторинга 11-летних вариаций ГКЛ за ~ 60 лет, сглаженных полиномиальной кривой. На рис.1б по стратосферным данным (Bazilevskaya и др., 2014) показано, что интенсивность ГКЛ у Земли

антикоррелирует с солнечной активностью и величиной градиентов скоростей образования радионуклидов в хондритах. Действительно, градиенты варьируют от 0 до $\sim 100\%/a.e.$ пропорционально солнечной активности, составляя в среднем за солнечный цикл 20-30%/a.e. (Лаврухина, Устинова, 1990; Alexeev et al., 2015). Непосредственными измерениями в пределах ~ 5 a.e. от Солнца вариации градиентов ГКЛ в зависимости от солнечной активности были зарегистрированы только после запуска КА Улисс в максимуме 1990 г. (McKibben и др., 2003).

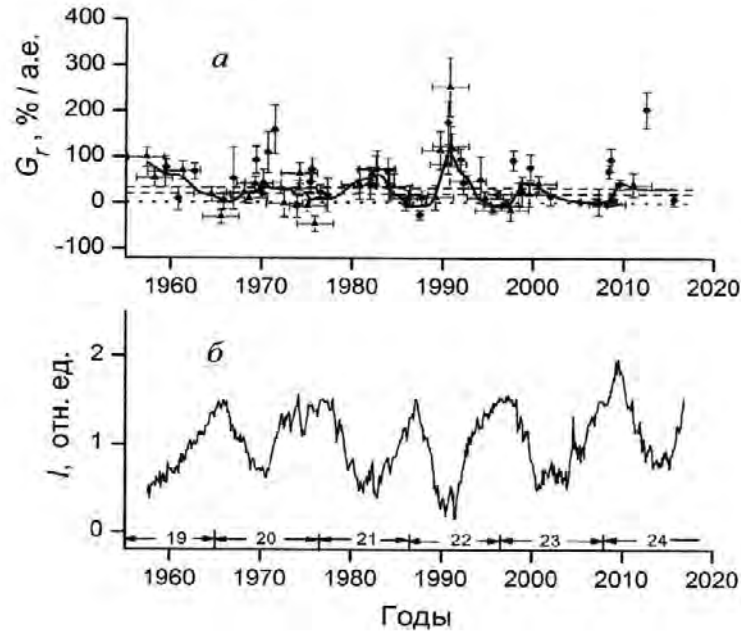


Рис. 1. (а) Вариации интегральных градиентов скоростей образования космогенных радионуклидов вдоль метеоритных орбит в 42 хондритах, выпавших в 1959-2016 гг. по данным о радиоактивности ^{54}Mn (кружки), ^{22}Na (треугольники) и ^{26}Al (штриховые горизонтали на 20-30%/a.e.) (Устинова, Алексеев, 2019) (кривая – полиномиальная кривая сглаживания экспериментальных данных по пяти точкам с учетом веса каждой точки; неизвестные орбиты хондритов рассчитаны феноменологическим методом (Лаврухина, Устинова, 1990; Lavrukhina, Ustinova 1972)); (б) вариации интенсивности ГКЛ ($E > 100$ МэВ) у Земли по данным стратосферных измерений (Bazilevskaya и др., 2014)

Как проявляются эти процессы на длительной временной шкале? Такие фундаментальные закономерности позволяет выявить вторая особенность космогенных радионуклидов, а именно, существование долгоживущих радионуклидов, в частности, ^{26}Al с $T_{1/2} = 0.717$ млн. лет. Для оценки средней за миллион лет интенсивности ГКЛ на 1 a.e. были проанализированы глубинные профили ^{26}Al в колонках лунного грунта Луны-24 (L-24) и Apollo-15 (Ap-15) (Лаврухина, Устинова, 1990; Lavrukhina, Ustinova, 1971). Показано, что они количественно воспроизводятся расчетом при использовании средней интенсивности ГКЛ ($E > 100$ МэВ) за современные солнечные циклы $I = 0.24 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ ср}^{-1}$, что свидетельствует о постоянстве процессов солнечной модуляции вблизи Земли в течение последнего ~ 1 млн. лет. Что происходит на других гелиоцентрических расстояниях? Об этом свидетельствуют содержания ^{26}Al , измеренные на момент падения 10 хондритов с известными орбитами. Они были накоплены под действием средней интенсивности ГКЛ за миллион лет на средних гелиоцентрических расстояниях орбит этих хондритов (Устинова, Алексеев, 2019). Расчеты скоростей образования ^{26}Al в идентичных хондритах на 1 a.e. с использованием средней интенсивности $I = 0.24 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ ср}^{-1}$ и сравнение с измеренными содержаниями ^{26}Al выявили градиенты скоростей образования этого изотопа G_r (%/a.e.) порядка 20-30 %/a.e. (см. рис.1а). Соответствующий этому градиенту рост с гелиоцентрическим расстоянием средней за миллион лет интенсивности ГКЛ представлен на рис.2 (кривая 1) (Устинова, Алексеев, 2019)). Видно, что кривая 1 демонстрирует не непрерывный рост с градиентом 2-4%/a.e. (как линии 2), ожидаемый при модуляции только общим объемом солнечного ветра, а гораздо более крутой рост интенсивности ГКЛ на 2-4 a.e. ввиду их периодического задержания и накопления в этой области из-за худших условий дальнейшего проникновения к Земле. Такая тенденция роста интенсивности ГКЛ с удалением от Земли свидетельствует о локальности участка гелиосферы с динамическими процессами проявления солнечной модуляции, т.е. о перманентном возникновении эффективного

модулирующего слоя магнитных неоднородностей на 2-4 а.е. внутренней гелиосферы в течение последнего ~ 1 млн. лет.

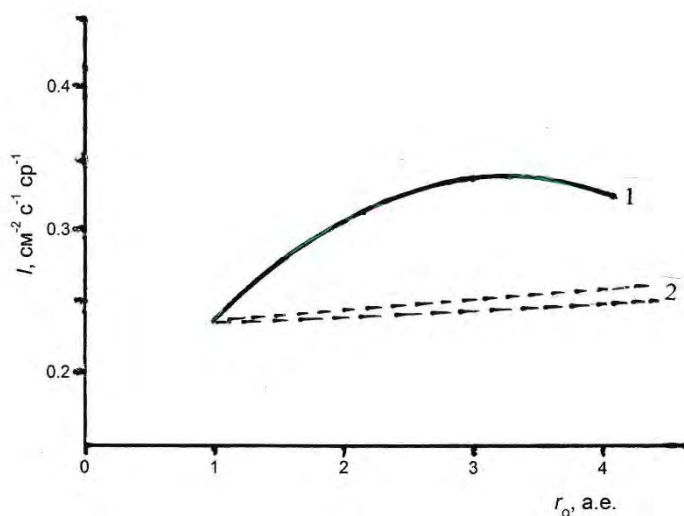


Рис. 2. Рост с гелиоцентрическим расстоянием средней за миллион лет интенсивности ГКЛ ($E > 100 \text{ МэВ}$) по данным о содержании ^{26}Al в 10 хондритах с известными орбитами (кривая 1 (Устинова, Алексеев, 2019)), в сравнении с линиями 2, описывающими ожидаемый рост интенсивности ГКЛ при их модуляции только общим объемом солнечного ветра (градиент 2-4%/а.е.)

В заключение следует еще раз обратить внимание, что (как было уже указано выше) пока в настоящее время нет альтернативы постоянному непрерывному изучению магнитогидродинамической обстановки в ближней гелиосфере с помощью космогенных радионуклидов в выпадающих на Землю метеоритах. Это позволяет нам выдвинуть проект метеоритной патрульной службы для непрерывного изучения и предсказания особенностей магнитогидродинамических процессов в этой части космического пространства, что особенно важно в преддверии предстоящих пилотируемых космических полетов (Ustinova, Alexeev, 2018).

Работа частично поддержана программой № 28 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В. А., Устинова Г.К. // Геохимия. 2006. №5. С. 467-482.
 Лаврухина А.К., Устинова Г.К. Метеориты – зонды вариаций космических лучей. Москва. Наука, 1990. 262с.
 Устинова Г. К. // Доклады РАН. 2016. Т. 471. № 3. С. 289-293.
 Устинова Г. К., Алексеев В. А., Доклады РАН. 2019. Т. 485. № 1. 4с.
 Alexeev V.A., et al. // Adv. Space Res. 2015. V. 56. P. 766-771. Doi: 10.1016/j.asr.2015.05.004
 Bazilevskaya, G.A., et al. // Proc. 33-rd Int. Cosm. Ray Conf., 2013. Rio de-Janeiro, The Astroparticle Phys. Conf. arXiv: 1411.7534v.1 [astroph. SR] 27 Nov. 2014.
 Lavrukhina A.K., Ustinova G.K. // Nature. 1971. V.232. N 5311. P. 462-463.
 Lavrukhina A.K., Ustinova G.K. // Earth and Planet. Sci. Letts. 1972. V.15. N 4. P.347-360.
 Lavrukhina A.K., Ustinova G.K. // Proc. 16-th Int. Cosm. Ray Conf. 1979. Kyoto. V.3. P. 206-211.
 Lavrukhina A.K., Ustinova G.K. // Adv. Space Res. 1981. V 1. N 3, P. 143-146.
 McKibben R.B., et al., // Proc. 15-th Int. Cosm. Ray Conf. 1977. Plovdiv. V. 3. P. 240-245.
 McKibben, R.B., et al. // Ann. Geophys. 2003. V. 21. P. 1217–1228.
 O’Gallagher J.J., Simpson J.A. // Astrophys. J. 1967. V.147. N 2. P. 819-827.
 Parker E. N. 1979. Cosmic magnetic fields. Oxford: Clarendon press. 841p.
 Venkatesan D. et al.M. //Proc. 20-th Int. Cosm. Ray Conf. 1987. Moscow. V.3. P. 385-288.
 Ustinova G. K. Alexeev V. A. // MAPS. 2018. V. 53. N S1. P. 6056.

УДК 552.61

ОЛИВИН-СОДЕРЖАЩИЕ КЛАСТЕРЫ В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН**Хисина Н.Р., Сенин В.Г., Бадюков Д.Д.***геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва. (khisina@geokhi.ru)***OLIVINE-CONTAINING AGGREGATES IN THE SEYMCHAN PALLASITE****Khisina N.R., Senin V.G., Badjukov D.D.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва.**(khisina@geokhi.ru)*

Abstract. It is supposed that olivine-containing aggregates in the Seymchan and Springwater pallasites are products of coalescence of olivine melt inclusions in a S-P metal liquid what is supported by their rounded shapes, their similar crystallographic orientation, and characteristic shapes of inter-granular olivine boundaries. Olivine clusters in this pallasites are crystallographic aligned crystal aggregates that were formed as a result of olivine grain melting in a high-temperature S-P metal liquid. Following coalescence and re-crystallizing of the olivine inclusions are caused by slow cooling of the metal melt.

Keywords: pallasite, olivine, metal melt, oriented aggregates

Введение

Палласиты представляют группу железокаменных метеоритов, текстура которых образована крупными вкраплениями оливина в металлической FeNi матрице. Классические модели происхождения палласитов исходят из представления о кумулятивном «палласитовом слое», образующемся на границе верхнее ядро – мантия в не полностью дифференцированном теле астероида.

В палласитах выявлено три морфологических типа оливиновых зерен: (1) ограненные кристаллы, (2) обломочные формы и (3) округлые зерна. Обломочные формы являются продуктом дробления ограненных кристаллов, поэтому морфологические типы (1) и (2) относятся к оливинам одной генетической группы. Образование округлых зерен происходило в иной обстановке. Существуют две модели происхождения округлой формы зерен в палласитах. *Модель 1.* Приобретение округлой формы кристаллами оливина в «палласитовом слое» в процессе длительного субсолидусного отжига фрагментов оливина при их нахождении в металлическом расплаве (Boesenberg et al., 2012). *Модель 2.* Образование капель оливинового расплава в металлическом расплаве *in situ* по типу ликвации с последующей кристаллизацией (Wahl, 1965). До недавнего времени одновременное присутствие в одном и том же палласите ограненных и округлых зерен оливина не наблюдалось. Исключением является объект нашего исследования - палласит Сеймчан, который содержит как ограненные кристаллы, так и округлые зерна оливина, находящиеся в непосредственной близости друг от друга. Причина сосуществования двух разных морфологических типов оливина в Сеймчане до сих пор не получила ясного объяснения. Между тем, в работе (Boesenberg et al., 2012) отмечалось, что при построении моделей происхождения палласитов необходимо учитывать и объяснять причину вариации морфологических типов оливина.

Отдельное место в иерархии морфологических типов оливиновых включений в палласитах занимают оливиновые кластеры. Оливиновые кластеры представляют собой трехмерные ансамбли плотно упакованных, контактирующих друг с другом оливиновых зерен, находящихся в металлической матрице. Ранее оливиновые кластеры наблюдались в палласитах, содержащих только ограненные и обломочные формы оливина (палласиты Esquel, Admire, Albin, Huckitta, Imilac, mount Vernon, Fukung). Более поздние исследования выявили оливиновые кластеры в палласите Springwater, который содержит только округлый тип оливина (Flower-Garsia, 2016). В настоящей работе представлены результаты изучения кластеров в метеорите Seymchan, который содержит все три морфологических типа оливина.

Результаты

Состав оливина в палласите Сеймчан Fe_{0.89}. Большинство зерен оливина имеют округлую и даже близкую к сферической морфологию, и часто образуют в металле скопления – кластеры размером до нескольких сантиметров. Размеры оливина в кластерах варьируют мало, в среднем составляют 4 – 5 мм. На границах с металлом углы между попарно сопряженными округлыми зернами близки к 120°. На контактах друг с другом зерна оливина имеют оболочки - межкристаллические промежутки, заполненные фосфат-металл-сульфидной ассоциацией. Межкристаллические промежутки разбиты на чередующиеся вдоль границ с оливином сегменты, поочередно

заполненные фосфатом (мерриллит $\text{Ca}_{2.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{PO}_4)_2$) и металл-сульфидной ассоциацией. В результате на оптических изображениях в отраженном свете и на SEM изображениях наблюдается эффект «пунктирных» линий, маркирующих границы зерен оливина. Таким образом, благодаря оболочкам, которые в оптических изображениях отличаются от оливина контрасту, можно различить внутренние границы кристаллических индивидов в сплошной массе оливина внутри кластера (рис. 1, рис. 2)). Наблюдаются дугообразные и плоские межзеренные границы. Дугообразные контуры (рис. 1) маркируют реликтовые сферические границы, сохранившиеся при парном слиянии (коалесценции) соседних капель оливинового расплава. Плоские внутренние границы между соседними кристаллами нередко демонстрируют тройное реберное сопряжение кристаллов в кластере (рис. 2), при этом внешние границы кристаллов оливина на контакте с металлом $\text{Fe}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}$ остаются округлыми. Измеренные на изображении межгранные углы в точках тройного сопряжения кристаллов составляют $\approx 120^\circ$, что соответствует углам 120° в шестиугольном сечении (100) призматического габитуса оливина, образованного гранями (001) и {011}. Тройное реберное сопряжение кристаллов с общим ребром [100] характеризует слой гексагональной плотнейшей упаковки призматических кристаллов оливина в кластере.

Текстура металл-сульфидных образований в межкристаллических промежутках (рис. 3) характеризуется присутствием крупных зерен троилита, окруженных спутанно-волоконистыми срастаниями Ni-сульфида (предположительно миллерит NiS) и высоконикелистого металла (предположительно тетратэнита FeNi или аваруита Ni_3Fe).

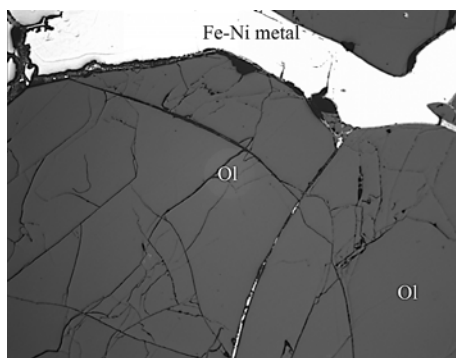


Рис. 1. Фрагмент оливинового кластера в палласите Сеймчан с дугообразной межзерновой границей.

агрегаты заполняют не только участки пространства между соседними кристаллами оливина в кластере с образованием дугообразных и плоских границ. Капли металл-сульфидной жидкости, конденсированные на поверхности граней оливина, наблюдаются в межкристаллических промежутках вдоль границ фосфата с оливином (рис. 3г). Цепочки мелких расплавных включений, образованных FeNi металлом и сульфидом, встречаются в отдельных кристаллах оливина; возможно, они декорируют реликтовые границы зерен.

Обсуждение

Анализ изображений оливиновых кластеров в Сеймчан (рис. 1) и Springwater (Fowler-Garsia, 2016) выявил ряд общих геометрических особенностей, позволяющих рассматривать сферическую форму зерен в оливиновых кластерах как следствие их вторичного плавления и перекристаллизации в сульфид-металлическом расплаве. Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют о явлении *коалесценции* капель оливинового расплава в процессе вторичного плавления. На контактах между соседними зернами, границы которых по конфигурации соответствуют сферической форме и выделяются по контрасту благодаря металл-сульфидной оболочке, наблюдаются геометрические признаки, характерные для коалесценции (слияния) капель в жидкостях. К этим признакам относятся: (1) наличие металл-сульфидных оболочек на контактах оливиновых зерен; (2) величина угла между сферическими зернами оливина; (3) конфигурация межзеренных границ; (4) тройное сопряжение зерен оливина с образованием плоских углов $\approx 120^\circ$; (5) одинаковая кристаллографическая ориентировка зерен оливина в кластере.

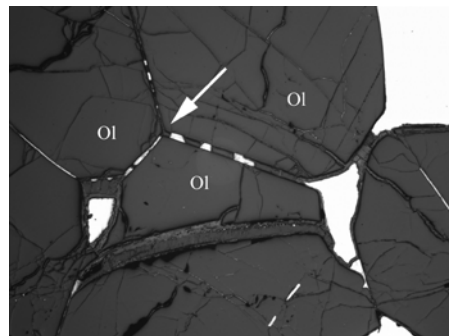


Рис. 2. Тройное сопряжение кристаллов оливина в кластере с образованием плоских внутренних границ.

(1) Металл-сульфидные оболочки на контактах оливиновых зерен. Движущей силой процесса коалесценции является стремление системы понизить свободную поверхностную систему. Это достигается путем коалесценции - уменьшения удельной площади поверхности в процессе слияния и увеличения размера частиц. Для процесса слияния капель жидкости одного состава в жидкой дисперсионной среде другого состава характерно образование тонкого слоя дисперсионной среды (транспортно-передающая среда) на контактах коалесцирующих частиц. В оливиновом кластере палласита Сеймчан роль дисперсионной среды играли фосфат и металл-сульфидная ассоциация, являвшиеся соединительным звеном для сближающихся капель и уплощавшиеся по мере их сближения с образованием оболочки на контактах коалесцирующих капель оливина. (рис. 1).

(2) Величина угла между сферическими зернами оливина. Исходя из чисто геометрического рассмотрения, можно показать, что угол на контакте двух *соприкасающихся* сферических капель составляет 60° и увеличивается в процессе коалесценции (т.е. в процессе укрупнения одной капли за счет ее слияния с другой каплей). Наблюдаемые в шлифе углы между соседними «сферами» оливина больше 60° и часто близки к 120° . Это согласуется с геометрией парного сочленения капель в процессе коалесценции, т.е. при частичном слиянии капель.

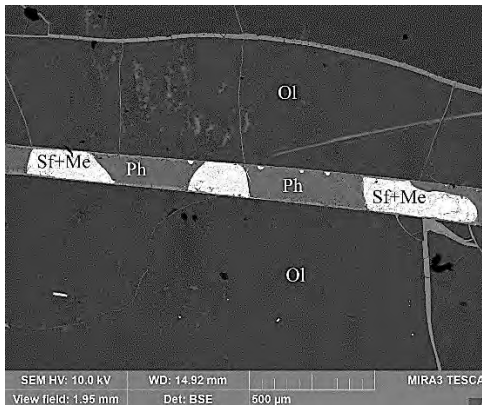


Рис. 3а. Фрагмент интерстициального промежутка между соседними кристаллами оливина в кластере, представленного на рис. 2. Наблюдается поочередное заполнение промежутка фосфатом и металл-сульфидной ассоциацией. На границе с оливином в фосфате присутствуют капли, образованные металл-сульфидной ассоциацией.

(3) Конфигурация межзеренных границ в оливиновом кластере согласуется с общими положениями теории коалесценции в дисперсных системах. Разные по размеру жидкие частицы характеризуются разным гидростатическим давлением, при этом величина давления находится в обратной зависимости от размера (радиуса) частицы. Непосредственный контакт между частицами разного размера приводит к появлению поверхности с отрицательной кривизной в зоне контакта с образованием вогнутого мениска в более крупной капле. Данное явление наблюдается в палласитах Сеймчан (рис. 1) и Springwater (Fowler-Garsia, 2016). Коалесценция близких по размеру капель приводит при их кристаллизации к образованию плоских равновесных границ раздела, которые встречаются при парном сопряжении зерен в Springwater (Fowler-Garsia, 2016) и при тройном сопряжении зерен в Сеймчан (рис. 2).

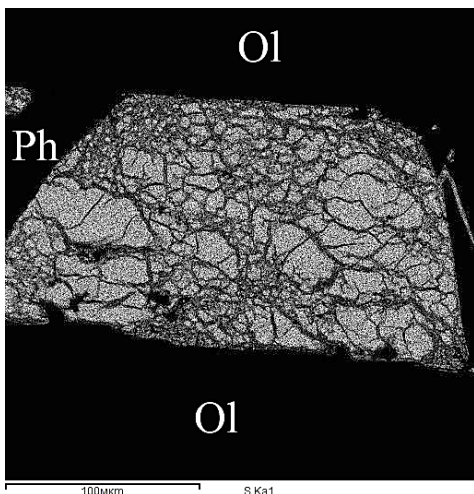


Рис. 3б. Распределение S в сегменте интерстициального промежутка, заполненным металл-сульфидной ассоциацией.

(4) Тройное сопряжение зерен оливина с образованием плоских углов $\approx 120^\circ$, наблюдаемое в кластерах палласитов Сеймчан (рис. 2) и Springwater (Fowler-Garsia, 2016), соответствует сопряжению кристаллов призматического габитуса с боковыми гранями (001) и {011}. Призматическая огранка оливина гранями (100), (001) и {011} является редкой, и иногда встречается в земных оливинах из контактово-метаморфических пород. Мы полагаем, что при кристаллизации коалесцирующих капель оливинового расплава в металл-сульфидном расплаве, оливин принимает вынужденный габитус, будучи ограничен в росте пространством самой капли.

(5) Одинаковая кристаллографическая ориентировка зерен оливина в кластере. Субпараллельность граней (001) (011) и (01-1) кристаллов (рис. 2), имеющих тройную точку сопряжения, свидетельствует об одинаковой морфологии и одинаковой кристаллографической ориентировке этих кристаллов в кластере. Оливин в кластере (рис. 2) образует плотно упакованный слой из

кристаллов, в которых кристаллографическое направление [100] перпендикулярно плоскости слоя. Соответственно, плоскости (100) искаженной гексагональной упаковки структуры оливина параллельны плоскости слоя из плотно упакованных кристаллов в кластере. Одинаковая ориентировка по оси *a* зерен оливина определена также методом EBSD в оливиновых кластерах палласита Springwater (Fowler-Gerace, 2016).

Таким образом, пространственное расположение округлых зерен в кластерах подчинялось кристаллографическому контролю (явление LPO – lattice preferred orientation), в отличие от ориентировки произвольно ограненных зерен в компактных кумулятивных слоях, когда взаимная ориентировка зерен контролируется формой зерен (SPO – shape preferred orientation). Близкая кристаллографическая ориентировка ансамбля зерен в кластере имеет объяснение в свете механизма коалесценции. По мере укрупнения коалесцирующих частиц, защитные металл-фосфат-сульфидные оболочки на границах зерен прорываются и возникают непосредственные контакты между каплями. В результате этого агрегат из коалесцирующих частиц может в дальнейшем кристаллизоваться как монокристалл, хотя при этом не исключается и образование в кластере малоугловых границ с некоторым эффектом разориентировки зерен.

ВЫВОДЫ

Округлая форма и одинаковая кристаллографическая ориентировка зерен оливина, а также конфигурация внутренних межзеренных границ в оливиновых кластерах палласитов Сеймчан и Springwater свидетельствуют о процессе коалесценции капель оливинового расплава при их нахождении в высокотемпературном сульфид-фосфат-металлическом расплаве. Оливиновые кластеры в палласитах Сеймчан и Springwater представляют собой ориентационно согласованные ансамбли кристаллов, образовавшиеся в результате плавления зерен оливина, захваченных высокотемпературным сульфид-фосфат-металлическим расплавом. Последующая коалесценция и рекристаллизация оливиновых капель свидетельствуют об относительно медленном остывании расплава.

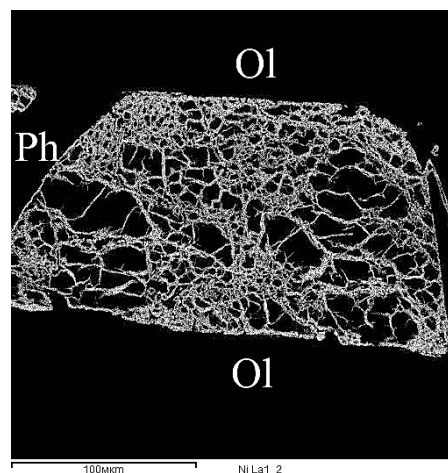


Рис. 3в. Распределение Ni в сегменте интерстициального промежутка, заполненным металл-сульфидной ассоциацией.

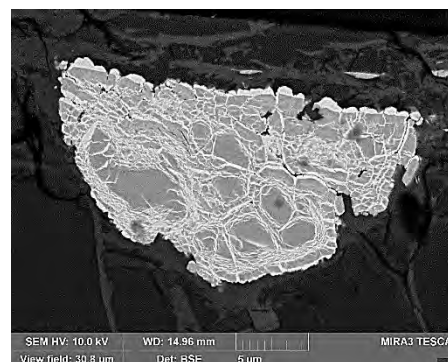


Рис. 3г. Текстура металл-сульфидной капли, конденсированной на границе оливина и фосфата в межзерновом промежутке. BSE/SEM изображение.

Работа выполнена при финансировании за счет Программы 28 Президиума РАН.

Литература

- Boesenberg J.S., Delaney J.S., Hewins R.H. (2012) A petrological and chemical reexamination of Main Group pallasite formation. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 89, 134-158.
- Buseck P.R. (1977) Pallasite meteorites – mineralogy, petrology and geochemistry. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 711-740.
- Fowler-Gerace N.A., Tait K.T., Moser D.E., Barker I., Tian B.Y. (2016) Aligned olivine in the Springwater pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.*, 51, 1125-1135.
- Wahl W. (1965). The pallasite problem. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 29:177-181.

УДК 523.681

КОСМОГЕННОЕ ВЕЩЕСТВО ИЗ ТРЕПЕЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «СТАЛЬНОЕ»Цельмович В.А.¹, Максе Л.П.²¹ГО «Борок ИФЗ РАН», ²ООО «Цедар», Могилев, Республика Беларусь (tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)**COSMOGENIC SUBSTANCE FROM SEDIMENTARY ROCK, CALLED TRIPOLI, FROM THE DEPOSIT FIELD «STALNOYE»**Tselmovich V.A.¹, Maxe L.P.²¹GO Borok IPE RAS, ²LLC «Tsedar», Mogilev, Republic of Belarus, (tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)

Abstract. Cosmic dust (CD) was studied in samples of the sedimentary rock tripoli and peat. Sedimentary rock tripoli from the field «Stalnoye» characterized by the specific composition caused conditions of its formation that affected the preservation of cosmic particles. CD extracted from peat and tripoli has a similar morphology and chemical composition. The predominant part of CD particles is Mt balls of ablative origin and micrometeorites, pure Fe and FeCr alloys. Particles of pure Ni and its alloys are not preserved in the tripoli sediment but were found in peat from deposits in the Mogilev region. At the unified nature of a CD the safety of Ni-particles differs.

Keywords: tripoli, sedimentary deposit, tripoli rock, Paleogen, cosmic dust, Mt microspheres, cosmogenic origin, peat, Ni particles, micrometeorit

Космическая пыль (КП) непрерывно падает на Землю в количестве 40 тысяч тонн в год. КП накапливается в самых различных средах. Информация об особенностях её накопления, сохранности микрочастиц КП в различных средах в течение длительных геологических периодов Земли представляет не только научный интерес, она может учитываться при решении самых разнообразных задач, возникающих при изучении земной истории (климатических, стратиграфических и др.), но и практических – технологических.

Настоящая работа – начальная стадия исследования космической пыли, накопившейся за миллионы лет в трепеле месторождения «Стальное» (расположенного на границе с РФ, Хотимский район, Могилевская область, Республика Беларусь). Была поставлена задача сравнительного изучения особенностей накопления и сохранности КП в среде трепела. С учетом того, что возраст хотимского трепела – десятки миллионов лет, а возраст торфов не превышает 12000 лет, мы сравнили КП, выделенную из торфа и трепела.

Трепел – осадочная горная порода, нерудное твёрдое полезное ископаемое. Месторождения трепела встречаются по всему миру, однако значительно отличаются по минералогическому и элементному составу. Во многих странах под трепелом понимается мономинеральная порода, почти полностью представленная аморфным кремнеземом (панцири диатомовых, пересажженный кремнегель, вулканический пепел). Но встречаются месторождения трепела, когда он включает два и более основных породообразующих минерала и комплекс сопутствующих.

Особенностью структуры всех трепелов является их микропористое внутреннее строение при аморфном состоянии основных компонентов (кремнезема, алюмосиликатов). Совокупность внутренних каналов и полостей создает систему пор, поверхность которых (внутренняя поверхность адсорбента) может составлять сотни квадратных метров на 1 г. Особенности структуры, сорбционные и катионообменные свойства как мономинерального, так и композитного трепела обуславливают широкий спектр направлений его практического применения. Трепел используется как адсорбент и кормовой энтеросорбент, как фильтровальный материал в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, применяется при производстве антибиотиков, бумаги, красок.

В настоящее время начато промышленное освоение месторождения «Стальное», соответственно, исследование состава фракции магнитных примесей природного происхождения имеет и практическое значение.

Меловые отложения Белоруссии (и ряда областей России) были сформированы в мезозое (в меловой период). Однако трепел, вероятно, сформировался в кайнозойскую эру. В палеогене на юге существовало теплое, мелководное море, граница которого не была постоянной и проходила по

территории современной Могилевской области. Окончательно древнее море ушло с территории Белоруссии около 30 миллионов лет назад.

Открытый карьер разрабатываемого месторождения расположен на востоке Могилевской области недалеко от границы с РФ, в 7 км от г. п. Хотимск. При географической близости к месторождениям трепела в Брянской области трепел месторождения «Стальное» значительно отличается как от них, так и от других трепелов России своим минералогическим составом, особенностями залегания, расположения, гидрологическим режимом формирования. Карьер месторождения быстро обводняется, что видно на спутниковых снимках. Близкое расположение к поверхности отложений палеоген-неогена объясняется процессами неотектоники – поднятием на западе Воронежской антеклизы, в более поздний четвертичный период свою работу произвели ледники, наступавшие четырежды.

Главная особенность «хотимского» трепела в том, что в течение 30 – 35 миллионов лет он формировался как природный композит – соосаждением алюмосиликатов (сметитов, цеолитов), аморфного кремнезема и биогенного карбоната кальция. В течение указанных миллионов лет дно древнего моря собирало не только материал, слагающий осадочную породу, но и выпадающее космическое вещество. Структура и элементный состав КП стали предметом исследования при ее извлечении из проб нативного трепела месторождения «Стальное», а также КП, выделенной из массы металломагнитных примесей.

Основные минералы исследуемого на КП трепела: смектиты (бейделлит, монтмориллонит, 25 – 40 %), кремнезем (опал-кристобалит и аморфные формы преобразования диатомовых, 20 – 40 %), цеолиты (гейландит, клиноптилолит, 10 – 20 %) и микрокальцит (в основном представлен кокколитами – фрагментами кокколитофорид – карбонатных одноклеточных водорослей, 15 – 30 %). В породе встречается пирит (часто биогенный), гематит, терригенные минералы и пески, подобные россыпям (включают мелкие кристаллы циркона), порода также содержит минерализованные остатки простейших нитчатых, окрашенные микровключениями и соединениями, флуоресцирующими в УФ).

Координаты места отбора нативного трепела на месторождении «Стальное» (юго-западнее дер. Василевка-2): 53.479508, 32.567206 (отм. на спутн. карте – спутниковый снимок карьера).

Препарат для микроскопического изучения был выделен магнитной пластиной из ММ-концентрата – среднего образца из пробы заводской металломагнитной примеси (общей массой 24 кг), образовавшейся при очистке (магнитной колонкой с неодимовыми магнитами) 200 тонн трепела. Столь высокий объем переработанного исходного вещества позволял нам надеяться на то, что эти препараты будут содержать наиболее характерные микрочастицы. Наличие в изученных пробах большого количества магнитных микросфер вызвало интерес к изучению их природы. Хотя аналогичные микросферы могут иметь самое различное происхождение (техногенное, вулканогенное, космогенное), как наиболее вероятное, мы посчитали космогенное происхождение этих микросфер. Основание для такого вывода – отсутствие в местах добычи трепела активной вулканической деятельности в течение последних 300 миллионов лет, а также отсутствие промышленных источников и механизмов образования техногенных микросфер. Кроме того, аналогичный набор микросфер был ранее обнаружен в разрезах различных торфяников (Цельмович и др., 2018; Цельмович и др., 2018; Tselmovich et al, 2019), где также было высказано предположение о космогенном происхождении микросфер. Отличием от торфяников, в которых изредка обнаруживались микрочастицы никеля, в исследованных извлечениях КП из трепела никель не был обнаружен.

Для сравнения с ранее изученными торфяными разрезами нами были изучены пробы торфа из м. Гончанское, ТП «Днепровское» (Быховский район, Могилевская область, Республика Беларусь). Проба отобрана 4.10.17 от партии фрезерного торфа, поставленного на перерабатывающее предприятие в г. Чаусы в 2015 г. от ТП «Днепровское», которое производило добычу торфа на м. Гончанское. В пробах торфа были обнаружены Мт микросферы, Fe, FeCr, Ni.

Мы считаем, что отсутствие частиц космогенного никеля в магнитных извлечениях из проб трепела – особенность результатов, полученных на данном этапе исследований, которая требует отдельного анализа.

Учитывая указанные выше особенности и геохронологию формирования трепела, можно предположить, что в теплом морском бассейне могли установиться условия, вызывающие естественное «растворение» частиц космогенного никеля, отличающихся микро- и нано- геометрическими характеристиками от терригенных минералов, которые содержали никель в соединениях.

Наличие карбонатной основы и кокколитовых осадений обуславливало щелочную среду теплого древнего бассейна. В глубинных частях вполне могли сложиться условия благоприятные для развития метаногенов, для их метаболизма необходим никель, который входит в состав их ферментов и катализирует химические реакции. Археобактерии, преобладавшие в докислородный геологический период, активизируются в благоприятных условиях и в другие периоды Земли. В

период потепления, вызванный, в том числе, и падением большого числа метеоритов в палеогене (граница палеоцен-эоцен), их развитие могло иметь локальный, но долговременный характер.

Переходу металлического никеля в теплую морскую воду способствует дисперсность частиц и склонность никеля к питтингу, при этом условиями, регулирующими процесс перехода никеля в раствор, являются температура, рН среды, ионный состав, характер морского бассейна. В болотах и торфяниках условия накопления частиц космогенного вещества существенно отличаются от условий морского бассейна температурным режимом, временным интервалом, кислотностью, доступом кислорода и др. факторами. Для цианобактерий Ni не является лимитирующим элементом. Никель не был обнаружен в исследованиях КП из атлантических океанических осадков (Печерский и др, 2013). Вероятно, сделанные нами выводы относительно поведения никеля работали и в этом случае.

Состав вещества, окружающего магнитные шарики КП в осадочной породе и в торфянике, накладывает свой «отпечаток» и отражается на результатах микронзондового анализа. На Mt шариках, извлеченных из трепела, отмечен «прилипший» алюмосиликат (сметкит), на торфяных Mt шариках – аморфный кремнезем, что связано с различиями в условиях осадконакопления.

Мы сравнили КП, выделенную из торфа (Цельмович и др., 2018; Цельмович и др., 2018; Tselmovich et al, 2019) и трепела (Рис.1-9). Оказалось, что она имеет схожую морфологию и химический состав. Наиболее массовыми частицами КП являются Mt шарика абляционного происхождения и микрометеориты, чистое Fe и сплавы FeCr. Частицы чистого Ni и его сплавов в трепеле не сохраняются, поэтому и не были обнаружены, но обнаружены в торфяниках из различных месторождений (Цельмович и др., 2018; Цельмович и др., 2018; Tselmovich et al, 2019), включая месторождение в Могилевской области (Рис.10). Этот факт – свидетельство единой природы разновозрастной КП, особенности которой будут изучены позднее.

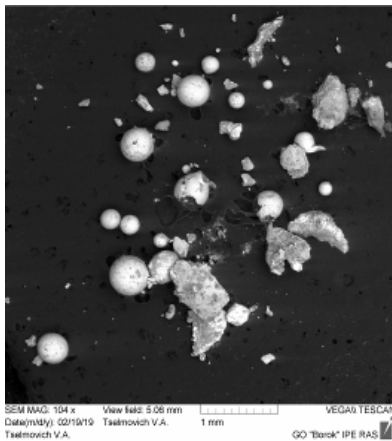


Рис. 1. Общий вид магнетитовых шариков, извлеченных из трепела.

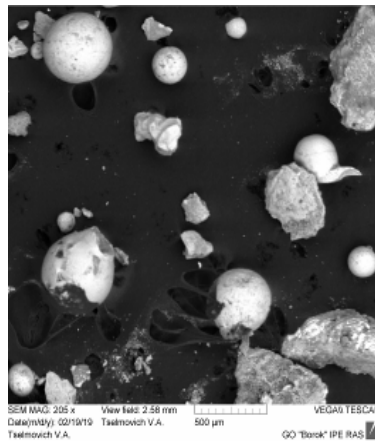


Рис. 2. Магнетитовые шарики, извлеченные из трепела (фрагмент Рис.1).

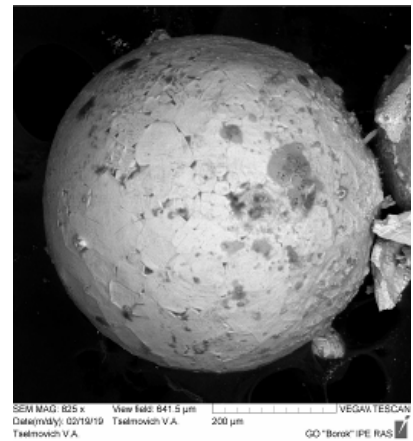


Рис. 3. Микрометеорит, Mt, извлеченный из трепела.

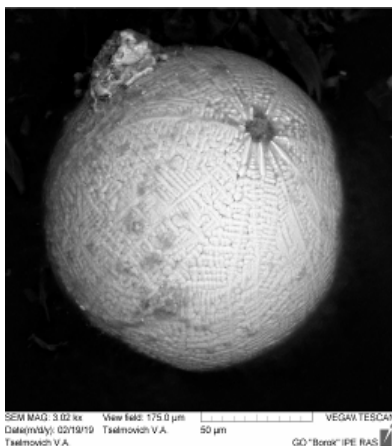


Рис. 4. Mt с детритовой структурой абляционного происхождения.

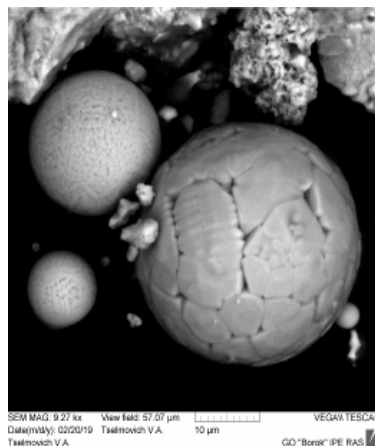


Рис. 5. Mt микросферы микрометеорит (справа) и абляционные микросферы.

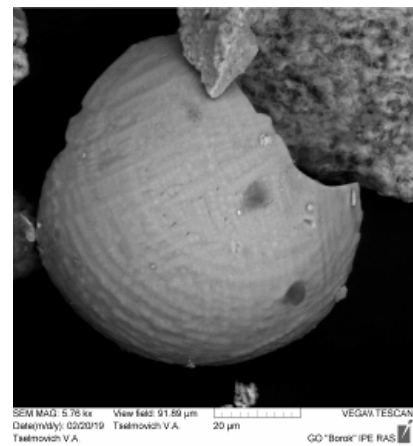


Рис. 6. Обломок полый Mt микросферы абляционного происхождения.



Рис. 7. Чешуйчатое Fe.



Рис. 8. Полоска Fe и микросфера Mt абляционного происхождения.

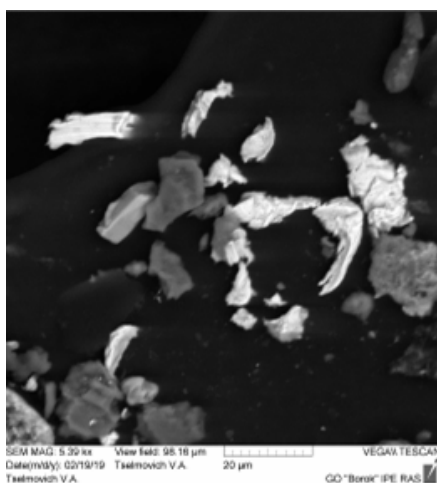


Рис. 9. Частицы сплава FeCr.

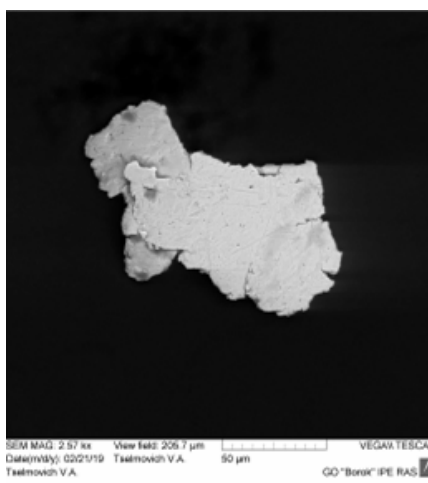


Рис. 10. Чешуйка сплава FeNi из торфа.

Работа выполнена в рамках гос. задания "Пространственно-временная структура древнего геомагнитного поля и петрофизика магнитных минералов как индикаторов геологических и геофизических процессов № АААА-А17-117040610183-6", микрозондовые исследования - при поддержке РФФИ, проект 16-05-00703а

Литература

- Печерский Д.М., Гильманова Д. М., Марков Г.П., Мурдмаа И.О., Нургалиев Д.К., Цельмович В. А., Шаронова З.В. Самородное железо и другие магнитные минералы в осадках северо-западной Атлантики. Результаты терромагнитного и микрозондового анализов //Физика Земли. 2013. № 3. С. 131-153
- Цельмович В.А. Чистый никель как индикатор космогенного вещества // Девятнадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле". Москва, 24-26, Борок, 28 сентября 2018 г. //Материалы конференции. Москва. 2018. С. 330-333.
- Цельмович В.А., Куражковский А.Ю. Казанский А.Ю. Щетников А.А., Бляхарчук Т.А., Филипов Д.А. Исследования динамики поступления космической пыли на земную поверхность по торфяным отложениям. //Физика Земли. 2019. № 3. С.15–23.
- Tselmovich V.A., Kurazhkovskii A.Yu. (2019). Background magnetic component of Holocene cosmic dust, allocated from peat. International Conference on Geomagnetism, Paleomagnetism and Rock Magnetism (Kazan, Russia) January 2019 DOI: 10.1007/978-3-319-90437-5_31 In book: Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism Cite this paper as: In: Nurgaliev D., Shcherbakov V., Kosterov A., Spassov S. (eds) Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism. Springer Geophysics. Springer, Cham.

УДК 544.3:549.641.1

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ПЕРОВСКИТА – МИНЕРАЛА БЕЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ**Шорников С.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, (sergey.shornikov@gmail.com)***THERMODYNAMICS OF EVAPORATION OF PEROVSKITE – THE MINERAL OF WHITE INCLUSIONS OF CHONDRITES****Shornikov S.I.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)*

Abstract. The perovskite evaporation studied by high-temperature Knudsen effusion mass spectrometric method at 1700–2200 K. The molecular components typical of simple oxides and a small amount of CaTiO_3 complex gaseous oxide identified in the gas phase over perovskite. For the first time, certain values of the partial pressures of the vapor of molecular components contained in the gas phase over perovskite are compared with those corresponding to simple oxides. It shown the predominant effect of the calcium component of perovskite on its evaporation process.

Keywords: Knudsen effusion mass spectrometric method, thermodynamics of evaporation, perovskite

Титанат кальция CaTiO_3 (перовскит) – сравнительно редкий минерал, представляет особый интерес для космохимических исследований, как минерал, входящий в состав вещества тугоплавких Ca–Al–включений, часто встречающихся в углистых хондритах и являющихся самым ранним объектом Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками (Zhang et al., 2014). Помимо перовскита в системе CaO–TiO₂ установлено существование еще двух титанатов кальция – $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, плавящихся инконгруэнтно (рис. 1).

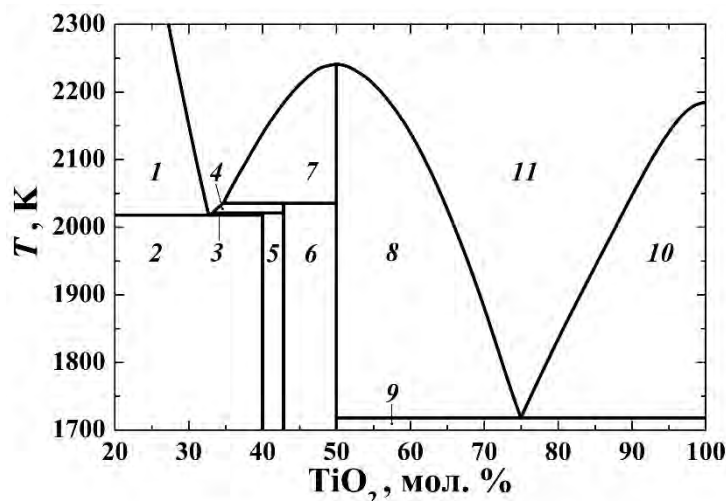


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–TiO₂ (Gong W. et al., 2018).

Обозначения: 1 – CaO + жидкость; 2 – CaO + $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; 3 – $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + жидкость; 4 – $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + жидкость; 5 – $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; 6 – $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + CaTiO_3 ; 7 и 8 – CaTiO_3 + жидкость; 9 – CaTiO_3 + TiO₂; 10 – TiO₂ + жидкость; 11 – жидкость.

Полагают, что перовскит является полигенным материалом, сочетающий реликтовое вещество, образованное во внутренних оболочках сверхновых звезд, и продукт конденсации из высокотемпературного газа, и продукт кристаллизации силикатного расплава (Назаров и др., 1984; Goswami et al., 1991). В этой связи экспериментальная информация о процессах испарения и термодинамических свойствах перовскита приобретает особую значимость для понимания его формирования в составе CAIs.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение перовскита в области температур 1791–2182 К и расплавов системы CaO–TiO₂ в температурном интервале 2241–2441 К из молибденового контейнера.

Установленный молекулярный состав газовой фазы над перовскитом и расплавами системы CaO–TiO₂ свидетельствовал об испарении рассматриваемых составов по реакциям, типичным для испарения индивидуальных оксидов:



(здесь и далее – квадратными скобками обозначена конденсированная фаза, круглыми скобками – газовая).

Присутствие в незначительном количестве в газовой фазе над перовскитом молекулярной формы (CaTiO₃) показывало возможность протекания следующей гетерогенной реакции:



Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы (p_i) над перовскитом и расплавами системы CaO–TiO₂ были определены по уравнению Герца-Кнудсена (рис. 2).

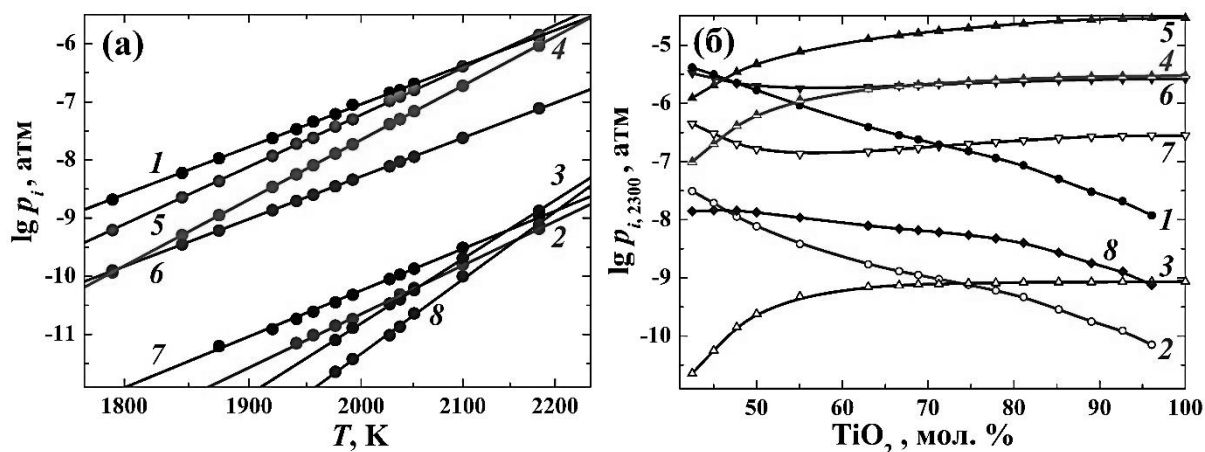


Рис. 2. Парциальные давления молекулярных форм пара над перовскитом (а) и над расплавами системы CaO–TiO₂ (б) при температуре 2300 К: 1 – Ca, 2 – CaO, 3 – Ti, 4 – TiO, 5 – TiO₂, 6 – O, 7 – O₂, 8 – CaTiO₃.

Значения активностей оксидов (a_i) в перовските и в расплавах системы CaO–TiO₂ были рассчитаны на основании соотношения Льюиса:

$$a_{\text{CaO}} = \frac{P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaO}}^{\circ}} \quad (8)$$

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{P_{\text{TiO}_2}}{P_{\text{TiO}_2}^{\circ}}, \quad (9)$$

а также в случае расплавов системы CaO–TiO₂ (рис. 3а) независимым способом – по методу Белтона-Фруехана (Belton and Fruehan, 1971) по следующему соотношению:

$$\ln a_i = -\int x_j d \ln \frac{a_j}{a_i}, \quad (10)$$

которое в случае диоксида титана можно было преобразовать к следующему виду:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{p_{\text{Ca}} p_{\text{O}}}{p_{\text{TiO}} p_{\text{O}}} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{p_{\text{Ca}}}{p_{\text{TiO}}}, \quad (11)$$

и упростить, учитывая пропорциональность значений парциальных давлений (p_i) величинам ионных токов (I_i), минимизируя тем самым величину несистематической погрешности эксперимента:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{I_{\text{Ca}}}{I_{\text{TiO}}} \quad (12)$$

и вместе с тем избежать потребности в дополнительных термодимических данных (Глушко и др., 1978–1982); значения a_{CaO} в расплавах системы CaO–TiO₂ была рассчитана также по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$\ln a_{\text{CaO}} = -\int \frac{x_{\text{TiO}_2}}{x_{\text{CaO}}} d \ln a_{\text{TiO}_2}. \quad (13)$$

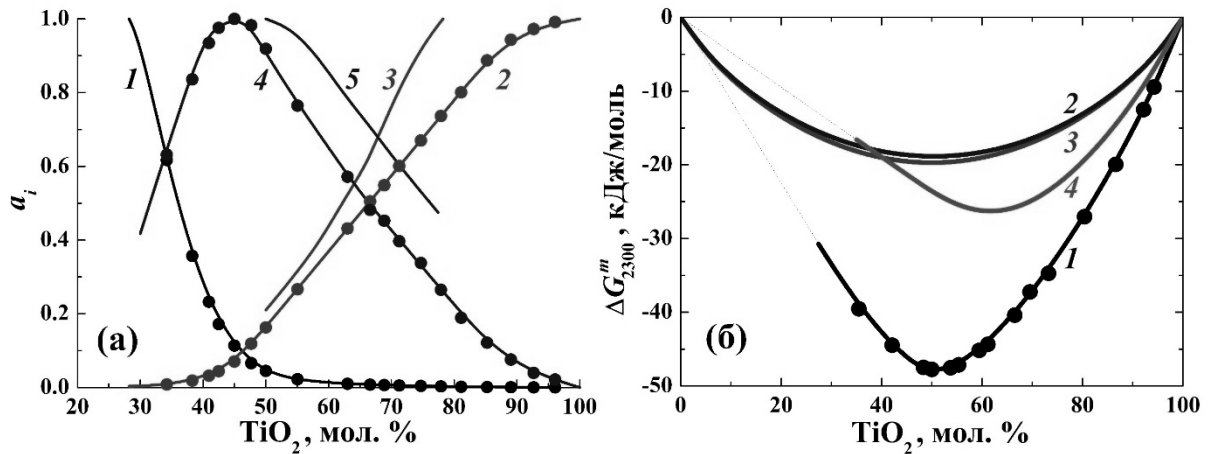


Рис. 3. Активности оксидов (а) и энергия смешения (б) в расплавах системы CaO–TiO₂.

Активности оксидов CaO (1), TiO₂ (2, 3) и CaTiO₃ (4, 5) определены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: 1, 2 и 4 – в настоящей работе при температуре 2250 К; 3 и 5 – Банон и др. (Banon et al., 1981) при температуре 2150 К.

Энергии смешения в расплавах систем CaO–TiO₂ (1), FeO–TiO₂ (2), Al₂O₃–TiO₂ (3) и MgO–TiO₂ (4) при температуре 2300 К, определенные экспериментально в настоящей работе и рассчитанные в работах (Шорников, 2018; Шорников и Шорникова, 2018; Шорников, 2019), соответственно. Пунктирные линии соответствуют гетерогенным областям.

Рассчитанные по соотношениям (8), (9), (12) и (13) величины активности оксидов позволили определить величины энергий смешения (ΔG^m) в расплавах системы CaO–TiO₂ (рис. 3б), а также энтальпию и энтропию образования перовскита (из простых оксидов), равные -39.88 ± 0.54 кДж/моль и 3.15 ± 0.28 Дж/(моль×К) соответственно, и энтальпию плавления перовскита при температуре 2241 ± 10 К, равную 47.61 ± 1.84 кДж/моль (при расчете на 1 моль соединения).

Определенные значения активностей CaO, TiO₂ и CaTiO₃ в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2250 К согласуются с таковыми, полученными в работе (Banon et al., 1981) при близкой температуре, равной 2150 К (рис. 3а). Некоторое различие в величинах активности диоксида титана, вероятно, обусловлено процедурами экстраполяции информации, полученной Банон и др. (Banon et al., 1981) для составов тройной системы CaTiO₃–Ti₂O₃–TiO₂, что могло снизить их точность. Однако наблюдаемое ими поведение активности TiO₂ в расплавах в области концентраций, близкой к рутилу, также, как и в настоящей работе, свидетельствует о некоторой несмешиваемости расплава, что следует из наблюдаемого перегиба концентрационной зависимости a_{TiO_2} (рис. 3а).

Максимальное значение a_{CaTiO_3} соответствует области составов, близких к перовскиту (рис. 3а, линии 4 и 5).

Сопоставление энергии смешения в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2300 К с таковыми для систем FeO–TiO₂ (Шорников, 2018), Al₂O₃–TiO₂ (Шорников и Шорникова, 2018) и MgO–TiO₂ (Шорников, 2019), представленное на рис. 3б, свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии в расплаве системы CaO–TiO₂ по сравнению с остальными рассматриваемыми расплавами, что обусловлено высокой основностью оксида кальция, входящего в его состав. Рассматриваемые титанатные расплавы можно расположить в следующий ряд по степени химического взаимодействия: CaO → MgO → Al₂O₃ → FeO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-00801А).

Литература

- Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко) / М.: Наука. 1978–1982.
- Назаров М. А., Корина М. И., Ульянов А. А., Колесов Г. М., Щербовский Е. Я. Минералогия, петрография и химический состав богатых кальцием и алюминием включений метеорита Ефремовка // Метеоритика. 1984. Вып. 43. С. 49–65.
- Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов в системе FeO–TiO₂ // XIX междунар. конф. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 345–348.
- Шорников С. И., Шорникова М. С. Термодинамические свойства расплавов в системе Al₂O₃–TiO₂ // XIX междунар. конф. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 349–352.
- Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов в системе MgO–TiO₂ // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2019.
- Banon S., Chatillon C., Allibert M. Free energy of mixing in CaTiO₃–Ti₂O₃–TiO₂ melts by mass spectrometry // Can. Met. Q. 1981. V. 20. № 1. P. 79–84.
- Belton G. R., Fruehan R. J. The determination of activities of mass spectrometry: some additional methods // Met. Trans. B. 1971. V. 2. № 1. P. 291–296.
- Gong W., Wu L., Navrotsky A. Combined experimental and computational investigation of thermodynamics and phase equilibria in the CaO–TiO₂ system // J. Amer. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 3. P. 1361–1370.
- Goswami J. N., Srinivasan G., Ulyanov A. A. Titanium, calcium and magnesium isotopic compositions in a hibonite-rich inclusion from Efremovka // Met. Planet. Sci. 1991. V. 26. № 4. P. 339.
- Zhang J., Huang S., Davis A. M., Dauphas N., Hashimoto A., Jacobsen S. B. Calcium and titanium isotopic fractionations during evaporation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 140. P. 365–380.

УДК 551.4:552.6

КАТАСТРОФНЫЕ СЛОИ БЛИЖНЕЙ ЗОНЫ ЛАДОЖСКОГО ИМПАКТА**Юрковец В.П.***The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA (valery.yurkovets@gmail.com)***CATASTROPHIC LAYERS OF THE NEAR ZONE OF THE LADOJA IMPAKT****Yurkovets V.P.***The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA (valery.yurkovets@gmail.com)*

Abstract. This article presents some results of the study of Ladoga impact-volcanic structure created by the fall of a major, about 11 kilometers across, cosmic body onto present-day northwest Russia about 38.5 thousands years ago.

Keywords: *Ladoga impact-volcanic structure; catastrophe layers; coptoclastites; volcanic ash*

Возраст Ладожской импактно-вулканической структуры, рис. 1, ставшей результатом падения на территорию Севера-Запада России массивного – около 11 километров в поперечнике, космического тела составляет 38,5 тысяч лет. Падение столь крупного тела нарушило монолитность Балтийского щита, что вызвало гигантское извержение – в атмосферу было выброшено около 1500 куб. км вулканического пепла, который стал маркирующим горизонтом в верхнеплейстоценовых отложениях Восточно-Европейской платформы. Шлейф пепла накрыл огромную территорию – от южного Приладожья на севере Русской равнины до её южной части, где в настоящее время он сохранился в олово-делювиальных отложениях Днепро-Донецкого междуречья и лёссовидных супесях и суглинках бассейна р. Дон. В Приладожье под ним оказались погребены коптокластиты и катастрофные слои ближней зоны ладожского импакта (Юрковец, 2012).

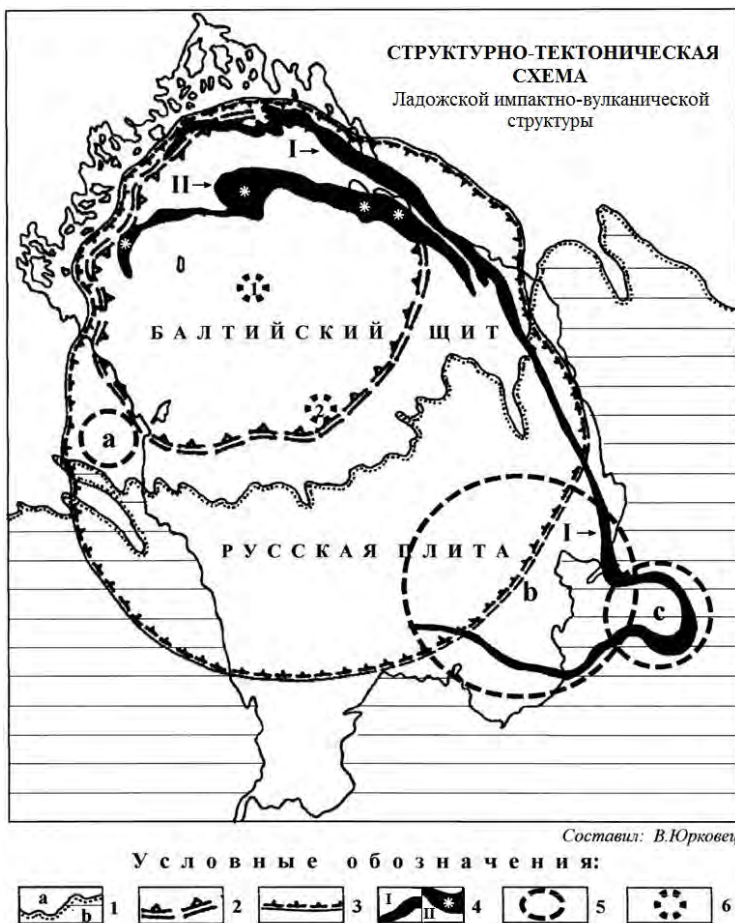


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема Ладожской импактно-вулканической структуры

1 – граница между плитным чехлом (Русская плита) и кристаллическим фундаментом (Балтийский щит); 2 – граница импактного кратера; 3 – граница кальдеры оседания Ладожского вулкана; 4 – выходы на поверхность ударно-расплавных образований (I) и ударно-расплавных образований, осложнённых экструзивными куполами Ладожской вулканической постройки (II); 5 – астероиды, образованные спутными телами: **a** – Яблоновская, **b** и **c** – Большая и Малая Пашские; 6 – эпицентры Ладожской импактной структуры (I) и кальдеры оседания Ладожского вулкана(2)

Максимальная мощность пепла на юге, в районе с. Дуванка под Воронежем, где под ним были погребены палеолитические стоянки Костёнковско-Борщевского региона (т.н. «слой в пепле»),

составляет 1,25 м. На севере, в ледниковых отложениях Кирсинско-Шапкинских камов (средневалдайский горизонт верхнего плейстоцена Приладожья), находящихся в 150 километрах от центра структуры, слои пепла достигают нескольких метров, рис. 2.

Значительная часть ладожских пеплов легла поверх ледникового щита, поскольку событие произошло в один из максимумов валдайского оледенения. Эта часть пеплов с окончанием оледенения попала, в основном, в волжский сток, сформировав т.н. «шоколадные глины» нижнехвалынской свиты верхнеплейстоценовых отложений северной части Каспийского бассейна (Юрковец, 2012). Также отложения этого пепла известны в Болгарии, Венгрии, Румынии, Греции, на Кипре и в донных осадках Восточного Средиземноморья (Холмовой, 2008).

В Приладожье слои пепла перекрывают коптокластиты ладожского импакта, представленные, в основном, обломочным материалом псаммито-алевритовой размерности и содержащие около 5% импактных стёкол. Положение коптокластитов в промышленном обнажении (разработка песчано-гравийной смеси) одного из кирсинских карьеров показано стрелкой на рис. 2.



Рис. 2. Промышленное обнажение вулканического пепла.

Граница между коптокластитам и вулканическим пеплом здесь исключительно контрастная, что указывает на мгновенное изменение состава выпадающих осадков в результате последовавшего за импактом мощного эксплозивного извержения, рис. 3.



Рис. 3. Контакт коптокластитов с вулканическим пеплом.

Под коптокластитам залегают катастрофные слои, представляющие собой водно-ледниковые отложения Кирсинских камов, содержащие продукты взрывной стадии ладожского импакта. рис. 4.



Рис. 4. Катастрофные слои.

Небольшой, по геологическим меркам, возраст события и особые, связанные с оледенением, условия консервации короткоживущей части коптогенного комплекса способствовали сохранению уникальных пока свидетельств Ладожского события. К ним, в первую очередь, относятся шоковые микроструктуры (ШМ), образованные в кварцевых песчаниках ближней зоны импакта специфическими ладожскими тектитами, содержащими микроскопические (от 0,02 мм и меньше) обломки муассанита. Муассанит возник на начальной стадии формирования Ладожской импактно-вулканической постройки как результат кристаллизации в расширяющемся газовом облаке взрыва сублимированной фазы поликристаллического муассанита, образованного, в свою очередь, из шунгит-содержащих пород мишени, чему в месте удара существовали необходимые условия, в том числе, достаточно высокие давление и температура (Юрковец, 2016).

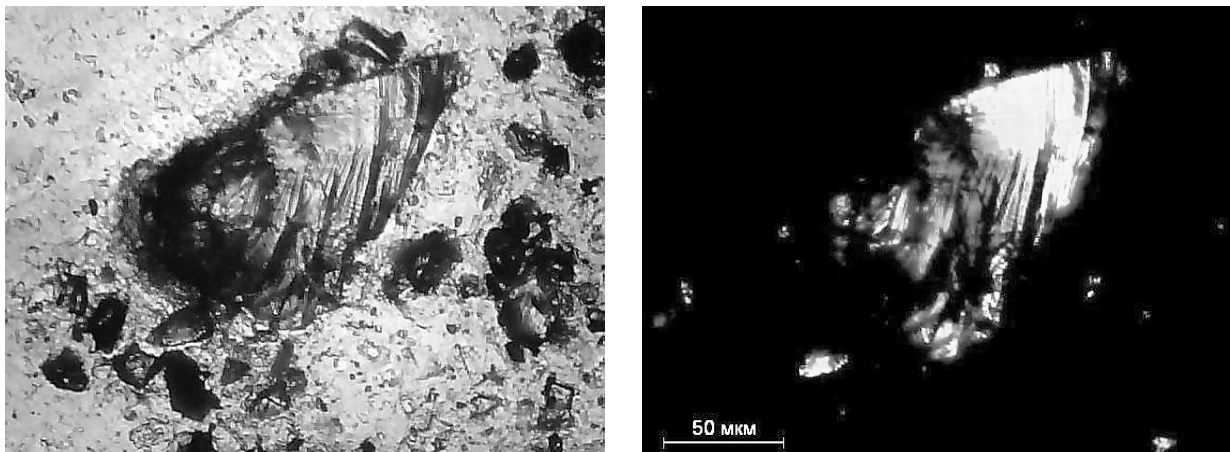


Рис. 5. Муассанит

Муассанит является одним из маркеров ладожского импакта, он найден во всех точках отбора проб - как внутри ударного кратера, так и за его пределами, на расстоянии до 150 километров от центра падения, рис. 5.

Наряду с ШМ в Приладожье обнаружены подобные формы макроскопического порядка. Они образованы высокоскоростными неупругими (проникающими друг в друга) ударами капель импактного расплава (в основном, железа и щелочей) двигавшихся с «космическими» скоростями, в гальку кембрийских и вендских кварцевых песчаников за пределами кратера, с образованием раздробленной до пелитовой размерности массы, сцементированной расплавленным цементом. Часть таких включений сохранила «аэродинамическую» форму после попадания в песчаник, рис. 6. На рис. 6 в центре показана капля после разрушения вмещавшей её гальки.

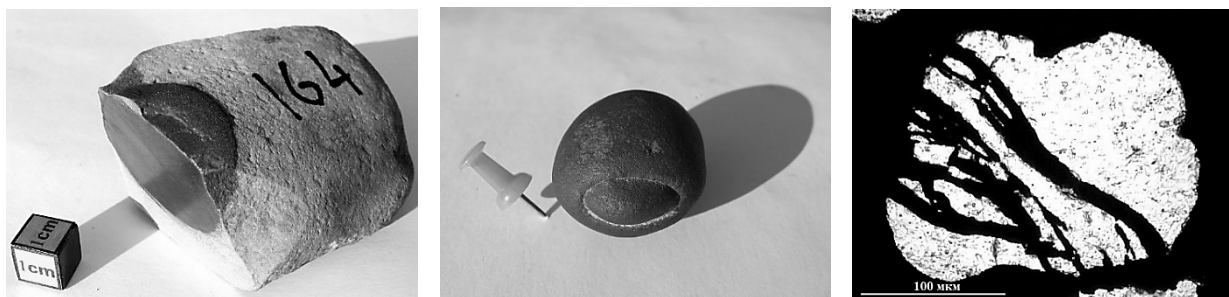


Рис. 6. Импактные включения в песчанике.

Включения состоят из дроблёного, с облачным погасанием кварца, сцементированного пирит-мелантерит-язрозитовым (в зависимости от исходного состава капель и условий их залегания) цементом. Вмещающий их кварц не имеет признаков ударного воздействия, хорошо окатан, цемент контактовый (Юрковец, 2016). На границе включений и вмещающей массы для зёрен кварца характерно наличие классического ударного расщепления, возникающего при растяжении зерна импульсом отражения (Ernstson, Claudin; 2011).

Мощность железистых прослоев достигает десяти и более сантиметров. Состоят они, в основном, из пород мишени, сцементированных охрой. Генезис их импактной составляющей совпадает с таковым «классических» катастрофных слоёв, образованных крупными импактами в осадочных породах нашей планеты. Существенное отличие состоит в том, что в ближней зоне «катастрофным» является не только их происхождение, но и характер взаимодействия с породами мишени, приведший к образованию шоковых микроструктур, импактных включений в гальке вендских и кембрийских кварцевых песчаников, изотропизации и ударному расщеплению кварца в них и пр. (Юрковец, 2012).

В «классических» катастрофных слоях очень редко встречаются «мелкие обломочки метеоритов» (Фельдман, 1990), поэтому ожидаемыми в катастрофных слоях Приладожья оказались редкие находки сильно магнитных образцов, имеющих единый для всей территории этих находок петрологический состав, аэродинамическую форму, остатки корки плавления, рис. 11. В состав их рудной компоненты помимо ильменита, пирротина, титаномагнетита и магнетита входят баррингерит, троилит и самородное железо, Табл. 1.

Корка плавления у большинства из них полностью разрушена. Судя по обильной лимонитизации близповерхностного слоя, в результате окисления. Но у некоторых, поднятых с большой глубины, частично сохранилась, рис. 7, справа. Типичный для этой группы образец № 103, рис. 7, слева, исследовался с помощью оптического, рентгено-структурного, микронзондового, силикатного и редкоземельного анализов, по результатам которых он был предварительно отнесён к метеоритам группы HED (Юрковец, 2015).

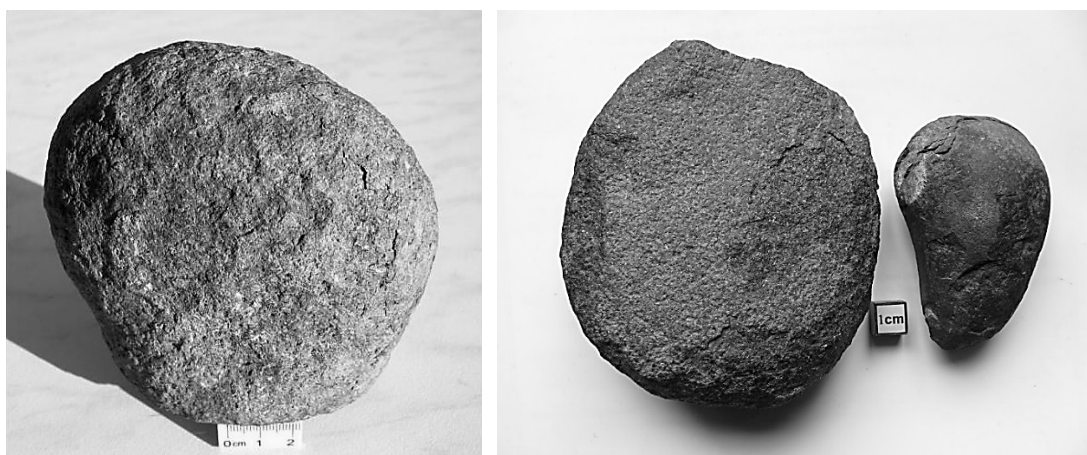


Рис. 7. Образцы, разрушающиеся в зоне окисления.

Таблица 1. Результаты оптического, рентген-структурного и микронзондового анализов

Плагиоклаз	50-55%
Клинопироксен	30-35%
Оливин	1- 2%
Кварц	1- 2%
Микрографические сростания кварца и калиевого полевого шпата	1- 2%
Рудные минералы: ильменит, пирротин, титаномагнетит, магнетит, баррингерит*, троилит*, самородное железо**	8-10%
Акцессорные минералы: апатит	≈ 1%

*) по данным рентген-структурного анализа (ВСЕГЕИ)

***) по данным микронзондового анализа («Борок» ИФЗ РАН)

По-видимому, присутствие в этих образцах баррингерита и самородного железа является причиной того, что все они в зоне окисления довольно быстро разрушаются с образованием многослойной «шубы». Образцы с коркой плавления тоже довольно быстро её теряют, минуя, однако, стадию лимонитизации близповерхностного слоя. В результате у всех образцов образуется неровная ячеистая поверхность, наследующая структуру образца, рис 7. Судя по положению в разрезе, эти находки являются самостоятельными падениями в составе спутниковых тел, сопровождавших основное ладожское. В их числе только крупных, сформировавших вокруг Ладоги крупные «спутниковые» астроблемы (Янисъярви на севере от Ладоги, Яблоновскую на западе, Большую и Малую Пашские на юго-востоке), оказалось несколько, рис. 1. Из них Янисъярви является подтверждённой астроблемой (Масайтис, 1973). Остальные классифицированы в данном качестве как составляющие в геоморфологическом, геологическом, структурно-тектоническом и, в конечном счёте, генетическом отношении единое целое как с Ладожской импактно-вулканической структурой, так и астроблемой Янисъярви. Являясь при этом самостоятельными ударными образованиями (Yurkovets, Mikheeva, 2015).

Литература

- Масайтис В.Л. и др. Геология астроблем. 1980: Ленинград, Недра, 231 с.
- Фельдман В. И. Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ. 1990. 300 с.
- Холмовой Г.В. Морфоскопические особенности неогеновых и четвертичных вулканических пеплов Воронежской области// Вестник ВГУ, серия: Геология, 2008. №1. С. 19-22.
- Юрковец В.П. Ладожская импактно-вулканическая структура//Вестник Российской академии ДНК-генеалогии. (ISSN 1942-7484). Raleigh, N.C., Lulu. 2012. Т.5 №8. С. 1059-1085.
- Юрковец В.П. 2015. Внеземные минералы в породах Приладожья. Труды ВЕСЭМПГ. Отв. редактор А.А.Кадик. /М: ГЕОХИ РАН, 2015.; 343 с. ISBN 978-5-905049-11-8
- Юрковец В.П. Муассанит в породах Приладожья как индикатор ладожского импакта. Труды ВЕСЭМПГ. Отв. редактор А.А.Кадик. /М: ГЕОХИ РАН, 2016.; 122 с. ISBN 978-5-905049-11-8
- Ernstson K., Claudin F. 2011. Impact spallation in nature and experiment. <http://www.impact-st...and-experiment>.
- Yurkovets V.P., Mikheeva A.V. On the origin of the Ladoga impact-volcanic structure // Computing Center Bulletin. Series Math. model. in geoph. – Novosibirsk: NCC Publisher, 2015. – N.18. – P. 53-67.

УДК 551.14:554.015.4

ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ ХОНДРИТОВ**Яковлев О.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (yakovlev@geokhi.ru)***THE PROBLEM OF DESCRIBING OF ISOTOPIC FRACTIONATION IN REFRACTORY INCLUSION OF CHONDRITES****Yakovlev O.I.***V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (yakovlev@geokhi.ru)*

Abstract. Experimental study of changes in the composition of Ca–Al inclusions of chondrites during evaporation indicates the chemical and isotopic fractionation of this material are closely interrelated. The coupling is theoretically described using an equations for the evaporation rate of a component of melt (the Hertz–Knudsen equation) and Rayleigh isotope fractionation. The form of the Rayleigh equation (which was derived from the Hertz–Knudsen equation) conventionally used in the foreign literature faces difficulties in interpreting experimental data. The discrepancy between the experimental and model data is explained by the fact that the "ideal" isotope fractionation factor used in the Rayleigh equation does not take into account its dependence on the temperature and composition of the evaporating melt. The paper presents an alternative expression for the Hertz–Knudsen equation of evaporation rate with regard for the activity of melt components. The activity of the components is determined by the acidity–basicity index of the melt Ca–Al inclusion, which, in turn, affects the evaporative fractionation of Mg and Si isotopes.

Keywords: Ca–Al inclusions of chondrite, Rayleigh equation, Hertz–Knudsen equation, vaporization, acid–base interaction, melt component activity

Высокотемпературные процессы испарения силикатных расплавов вызывают у исследователей большой интерес в связи с изучением уникального вещества Солнечной системы – Ca–Al-включений хондритов. В англоязычной литературе это вещество обозначается как CAIs (аббревиатура от «Ca–Al–Inclusions»). CAIs представляют самые древние объекты Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. Они состоят в основном из тугоплавких минералов – гибонита, шпинели, мелилита, фассаита, анортита, перовскита, а в химическом отношении из труднолетучих – Al₂O₃, CaO, TiO₂ и умеренно летучих оксидов – MgO и SiO₂. В CAIs обнаружены отчетливые признаки масс-зависимого изотопного фракционирования Mg, Si и O. В настоящее время CAIs по степени и характеру изотопного фракционирования разделяются на два класса – нормальные и аномальные. Аномальные CAIs по химическому и минеральному составу похожи на нормальные CAIs, однако в отличие от нормальных они характеризуются очень большим масс-зависимым изотопным фракционированием Mg и Si (например, δ²⁵Mg может достигать ~ 40‰, а δ²⁹Si ~ 17‰ (Williams et al., 2017)) Наблюдаемое в CAIs существенное обогащение тяжёлыми изотопами магния и кремния объясняется значительным испарением масс умеренно летучих оксидов MgO и SiO₂ (Mendybaev et al., 2013, 2017).

Полученный к текущему времени массив экспериментальных данных позволил разработать относительно простую теоретическую модель химического и изотопного фракционирования компонентов расплава CAIs при испарении. Однако, несмотря на несомненные успехи в эксперименте, следует отметить, что удовлетворительного теоретического описания испарения многокомпонентных расплавов пока не достигнуто.

В кратком изложении теорию химического и изотопного фракционирования при испарении можно свести к двум уравнениям – Герца-Кнудсена и Рэлея. Уравнение Герца-Кнудсена, описывающее скорость испарения вещества, имеет вид:

$$J_i = \varphi_i (P_i - P_i') / (2\pi R T m_i)^{1/2}, \quad (1)$$

где J_i – скорость испарения или поток вещества i при испарении с поверхности конденсированной фазы (моль/см²сек); φ_i – коэффициент испарения i-того вещества; P_i – давление насыщенного пара i-того вещества (дин/см²); P_i' – парциальное давление i-того вещества в окружающем паре; m_i – молекулярный вес i-того вещества (г/моль); R – газовая постоянная (эрг/(моль К)); T К – абсолютная температура. В среде абсолютного вакуума скорость испарения максимальна, и уравнение Герца-Кнудсена записывается в виде:

$$J_i = \varphi_i P_i / (2\pi R T m_i)^{1/2}. \quad (2)$$

В расчётах по данной формуле необходимо учитывать формы частиц в паре и, соответственно, их молекулярный вес. Например, при испарении кремнезёма в паре обычно присутствуют атомные, субатомные и молекулярные частицы - Si, SiO и SiO₂, а при испарении оксида магния – Mg и MgO (Казенас, Чижииков, 1976). Общее давление пара оксидов кремния и магния над расплавом выражается суммой парциальных давлений наблюдаемых атомно-молекулярных форм частиц: $P_{[Si]} = p_{Si} + p_{SiO} + p_{SiO_2}$ и $P_{[Mg]} = p_{Mg} + p_{MgO}$. То же относится и к общим (суммарным) скоростям испарения. Определение скорости испарения магния и кремния из расплава упрощается, если принять во внимание экспериментально установленные факты, что в парах над силикатными расплавами значительно (примерно, на 2 порядка величины парциального давления) преобладают формы атомарного магния (Mg) и субоксидного кремния (SiO) (Маркова и др., 1986; Яковлев и др., 1987). В этом случае скоростями испарения других форм частиц пара можно пренебречь, и тогда скорости испарения оксидных компонентов расплава MgO и SiO₂ с высокой степенью достоверности могут быть определены по формулам:

$$J_{[Mg]} = \varphi_{Mg} P_{Mg} / (2\pi RT m_{Mg})^{1/2} \quad \text{и} \quad J_{[Si]} = \varphi_{SiO} P_{SiO} / (2\pi RT m_{SiO})^{1/2}$$

Обычно в расчётах химического фракционирования компонентов расплава рассматриваются отношения скоростей испарения, которые зависят от отношения коэффициентов испарения наиболее распространённых форм частиц пара, отношения парциальных давлений и отношения их молекулярных весов:

$$\frac{J_{[Si]}}{J_{[Mg]}} = \frac{\varphi_{SiO} P_{SiO}}{\varphi_{Mg} P_{Mg}} \sqrt{\frac{m_{Mg}}{m_{SiO}}} \quad (3)$$

Форма выражения (3) применима также для расчётов отношений скоростей испарения изотопов и, соответственно, для описания изотопного фракционирования при испарении расплава. Как правило, значения коэффициентов испарения изотопов принимаются равными и, соответственно, их отношение равно единице. Это существенно упрощает выражение отношения скоростей, и тогда, например, для пары изотопов магния ²⁴Mg и ²⁵Mg можно записать:

$$\frac{J_{^{25}\text{Mg}}}{J_{^{24}\text{Mg}}} = \frac{P_{^{25}\text{Mg}}}{P_{^{24}\text{Mg}}} \sqrt{\frac{m_{^{24}\text{Mg}}}{m_{^{25}\text{Mg}}}} = \frac{P_{^{25}\text{Mg}}}{P_{^{24}\text{Mg}}} \sqrt{\frac{24}{25}} \quad (4)$$

Для теоретического моделирования процесса изотопного фракционирования исследователи используют уравнение Рэлея. Уравнение имеет несколько форм записи, но применительно к изотопному фракционированию при испарении зарубежные авторы записывают его в виде:

$$\frac{R}{R_0} = F^{\alpha-1} \quad (5)$$

где R – наблюдаемое при испарении изотопное отношение в расплаве (L); R₀ - начальное изотопное отношение в расплаве (L₀) до испарения; F – доля элемента, остающегося в расплаве (1 > F > 0) и, наконец, α – член уравнения, который называют фактором изотопного фракционирования. По мнению зарубежных авторов (Tsuchiama et al., 1999; Richter et al., 2002, 2004, 2007, 2011), при описании фракционного испарения изотопов два уравнения – Рэлея и Герца-Кнудсена можно связать друг с другом через фактор изотопного фракционирования α, который может быть выведен из уравнения Герца-Кнудсена. В результате несложных математических манипуляций авторы показали, что уравнение Рэлея может иметь вид:

$$\frac{R}{R_0} \approx F^{(\sqrt{m_k/m_i} - 1)} \quad (6)$$

где i – тяжёлый и k – лёгкий изотопы некоторого элемента. Привлекательность данной формулы состоит в том, что в ней легко рассчитывается α, так как для этого надо всего лишь подставить в выражение (6) известные массы изотопных частиц в газе. Из формулы следует, что фактор изотопного фракционирования представляет собой постоянную величину. В этом случае фактор α предлагается называть «идеальным», а соответствующий испарительный процесс – «идеальным» процессом изотопного фракционирования. Однако «идеальный» фактор сталкивается с трудностями при интерпретации экспериментальных данных. Экспериментальные определения α однозначно свидетельствовали, что изотопы всегда были менее фракционированы, чем ожидалось в соответствии с

формулой (6). Серьёзные сомнения в применимости формулы (6) вызывает то, что α представляет независимую величину. Это противоречит наблюдениям (Davis et al., 2005; Richter et al., 2007), согласно которым α зависит от температуры испарения расплава. По данным (Knight et al., 2009) фактор изотопного фракционирования зависит от состава исходного расплава. Таким образом, можно констатировать, что принятая зарубежными авторами сопряжённая с уравнением Герца-Кнудсена версия уравнения Рэлея (6), не даёт удовлетворительного соответствия с данными эксперимента.

Проведённое нами теоретическое исследование уравнений Герца-Кнудсена (2) и Рэлея (6) показало их недостаточность при описании процесса испарения многокомпонентного расплава и, в частности, расплавов САIs. Между тем нельзя отрицать, что при испарении расплавов химическое и изотопное фракционирование, которые описываются данными уравнениями, взаимосвязаны, а уравнение Рэлея указывает на эту связь, так как параметр F в уравнении – это доля элемента, остающегося в остаточном расплаве в результате именно фракционного испарения данного элемента.

При описании испарения многокомпонентных расплавов уравнение Герца-Кнудсена нуждается в трансформации, так как равновесное давление пара компонента-оксида определяется не только температурой расплава и упругостью пара индивидуального оксида, но и его термодинамической активностью (Яковлев и др., 1972, 1973, 1976). Зависимость скорости испарения в вакууме с учётом активности компонента расплава имеет вид:

$$J_i = \varphi_i (P_i^0 a_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2} = \varphi_i (P_i^0 x_i \gamma_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2}, \quad (7)$$

где P_i^0 – равновесное давление пара i -того вещества над расплавом этого вещества, взятого в чистом виде, при данной температуре; $a_i = \gamma_i x_i$ – активность компонента как произведение концентрации x_i (мольной доли) компонента на его коэффициент активности γ_i . Предложенное нами уравнение Герца-Кнудсена показывает принципиально новую зависимость скорости испарения компонента расплава, которая определяется не только давлением пара этого компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией и коэффициентом активности в расплаве. Последний является важным параметром, определяющим характер химического и изотопного фракционирования, вследствие зависимости коэффициента активности от постоянно меняющейся в процессе испарения расплава химической среды или, если использовать терминологию Д.С. Коржинского (Коржинский, 1959), от постоянно меняющегося показателя кислотности-основности расплава. В работе (Яковлев и др., 2017) было раскрыто значение кислотно-основного фактора расплава в химическом фракционировании вещества САIs. Было показано, в частности, как по мере увеличения химической основности расплава (увеличения в расплаве содержания оксида кальция) происходила инверсия летучести оксидов магния и кремния, что приводило к ускорению испарительных массопотерь оксида магния и замедлению массопотерь оксида кремния.

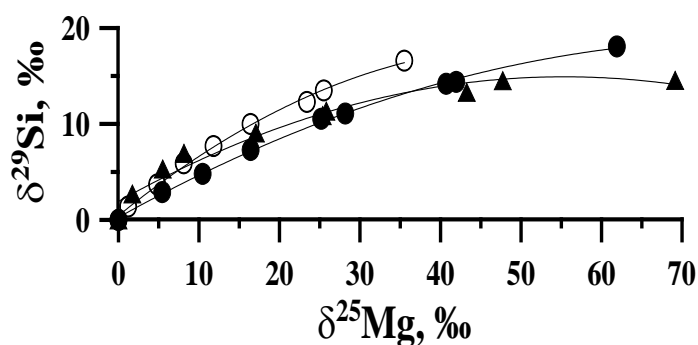


Рис. 1. Изменение величин $\delta^{29}\text{Si}$, ‰ и $\delta^{25}\text{Mg}$, ‰ в остаточных расплавах-аналогах САIs в процессе их испарения. (по данным Mendybaev et al., 2013, 2017; Richter et al., 2007; Knight et al., 2009). Температура испарения 1800-1900°C.

Общий принцип кислотно-основного взаимодействия имеет прямое отношение к явлениям изотопного фракционирования. Согласно зависимости (7) активность компонента определяет давление, а оно скорости испарения $J_{[\text{Mg}]}$ и $J_{[\text{Si}]}$, которые, в свою очередь, определяют величины F_{Mg} и F_{Si} и, в конечном итоге, $\delta^{25,26}\text{Mg}$ и $\delta^{29,30}\text{Si}$. Взаимозависимость скоростей испарения $J_{[\text{Mg}]}$ и $J_{[\text{Si}]}$ с $\delta^{25,26}\text{Mg}$ и $\delta^{29,30}\text{Si}$ была подтверждена экспериментально (Mendybaev et al., 2014, 2017). Соотношение величин $J_{[\text{Mg}]} / J_{[\text{Si}]}$ определяет сравнительную эффективность разделения изотопов магния и кремния, что можно выразить как:

$$\frac{J_{[\text{Si}]}}{J_{[\text{Mg}]}} \propto \frac{F_{\text{Mg}}}{F_{\text{Si}}} \propto \left(\frac{\delta^{29}\text{Si}}{\delta^{29}\text{Mg}} \right)^L$$

В процессе испарения расплава по мере накопления в расплаве труднолетучего оксида кальция и соответствующего роста основности расплава, коэффициент активности MgO будет увеличиваться, а коэффициент активности SiO_2 уменьшаться. Можно, следовательно, утверждать, что по мере

накопления в расплаве труднолетучего СаО скорость испарения магния будет увеличиваться, а скорость испарения кремния – замедляться. Это приведёт ко всё большему различию в величинах F_{Mg} и F_{Si} и замедлению изотопного фракционирования $\delta^{29,30}Si$ по сравнению с $\delta^{25,26}Mg$.

Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по изотопному фракционированию магния и кремния при испарении расплавов различных CAIs при температурах 1800–1900°C (Mendybaev et al., 2013; Mendybaev et al., 2017; Richter et al., 2007; Knight et al., 2009). Построенный по этим данным рис. 1 наглядно демонстрирует, что по ходу испарения и увеличения $\delta^{29}Si$ и $\delta^{25}Mg$ изотопное фракционирование кремния относительно магния явно замедляется. Очевидно, что наблюдаемый эффект замедления изотопного фракционирования кремния относительно магния сопряжён с уменьшением активности SiO_2 вследствие роста содержания СаО в расплаве. Надо сказать, что изображённые на рисунке тренды изотопного фракционирования были описаны в работах Р. Мендыбаева и др. (Mendybaev et al., 2013; 2017), но авторы не раскрыли причины замедления фракционирования изотопов кремния относительно изотопов магния.

Литература

- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. // ДАН СССР 128 (2), 383–386.
- Казенас Е.К., Чижиков Д.М. (1976) Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 342 с.
- Маркова О. М., Яковлев О. И., Семенов Г. А., Белов А. Н. (1986) Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена. // *Геохимия* (11), 1559–1569.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И. (1976) Испарение расплавов в вакууме. // *Планетология. Доклады Советских геологов на XXV сессии МГК*. М.: Наука, 253–270.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Семенов Г. А., Белов А. Н. (1984) Результаты эксперимента по испарению хондрита Крымка. // *Метеоритика* (43), 125–133.
- Яковлев О. И., Рязанцев К. М., Шорников С. И. (2017) Роль кислотно-основного фактора при испарении тугоплавких включений хондритов. *Геохимия* (3), 224–229.
- Davis A.M., Alexander C.M.O'D, Nagahara H., Richter F.M. (2005) Evaporation and condensation during CAI and chondrule formation. In: *Chondrule and Planetary Disk* (Eds. Krot A.N., Scott E.R.D., Reipurth B). APS Conference Series. 341, 432–455.
- Knight K.B., Kita N.T., Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M., Valley J.W. (2009) Silicon isotopic fractionation of CAI-like vacuum evaporation residues. // *Geochim. Cosmochim. Acta* (73), 6390–6401.
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Georg R.B., Janney P.E., Spicuzza M.J., Davis A.M., Valley J.W. (2013) Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: Implications for the origin and evolution of FUN CAIs. // *Geochim. Cosmochim. Acta* (123), 368–384.
- Mendybaev R. A., Williams C.D., Spicuzza M.J., Richter F.M., Valley J.W., Fedkin A.V., Wadhwa M. (2017) Thermal and chemical evolution in the early Solar System as recorded by FUN CAIs: Part II – Laboratory evaporation of potential CMS-1 precursor material. // *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 49–64.
- Richter F.M., Davis A.M., Ebel D.S., Hashimoto A. (2002) Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (3), 521–540.
- Richter F. M. (2004) Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (23), 4971–4992.
- Richter F.M., Janney P.E., Mendybaev R.A., Davis A.M., Wadhwa M. (2007) Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, (71), 5544–5564.
- Richter F.M., Mendybaev R.A., Christensen J.N., Ebel D.S., Gaffney A. (2011) Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. // *Meteorit. & Planet. Sci.*, 46 (8), 1152–1178.
- Tsuchiyama A., Tachibana S., Takahashi T. (1999) Evaporation of forsterite in the primordial solar nebula: rates and accompanied isotopic fractionation. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (16), 2451–2466.
- Williams C.D., Ushikubo T., Bullock E.S., Janney P.E., Hines R.R., Kita N.T., Hervig R.L., MacPherson G.J., Mendybaev R.A., Richter F.M., Wadhwa M. (2017) Thermal and chemical evolution in the early solar system as recorded by FUN CAIs: Part I – Petrology, mineral chemistry, and isotopic composition of Allende FUN CAI CMS-1. // *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 25–48.

УДК 549.057: 549.743.12

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА

Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н.

ИЭМ РАН, Черноголовка (tmb@iem.ac.ru)

MORPHOLOGICAL FEATURES OF SOME TEXTURAL VARIETIES OF NATURAL AND SYNTHETIC MALACHITE

Bublikova T.M., Balitsky V.S., Timokhina I.V., Setkova T.V., Nekrasov A.N.

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

Abstract. Malachite is a basic copper carbonate [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], synthesized in crystallizer (open flow system) according to the method developed at VNIISIMS. A complex solution of ammonium hydroxide and copper sulfate was used. The growth of malachite occurred on crystallizer walls, vertically located seeds and directly on the heaters. Grown malachite specimens have a fine-patterned texture. The chemical composition and features of the internal structure of synthetic malachite were studied in comparison with natural Zaire malachite with a similar patterned texture (Kolwezi deposit, DR Congo). The differences in the shape and structure of the aggregates of different origin malachites, as well as the chemical composition and the impurities content were established.

Keywords: malachite, synthesis, ammonium solution, copper sulphate solutions, malachite aggregates, spherulites, pseudomalachitis.

В процессе изучения условий образования малахита – основного карбоната меди [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$] разработан метод его синтеза в открытой проточной системе с использованием аммиачных медно-сульфатных растворов (Тимохина и др., 1983; Бубликова и др., 2018). Синтетический малахит по своим физико-химическим свойствам практически не отличается от природного малахита, однако в текстурном отношении представлен, как правило, только одной – полосчатой мелкоузорчатой разновидностью. Детали внутреннего строения полученного малахита были изучены и сопоставлены в сравнении с близким по текстуре природным малахитом месторождения Колвези, ДР Конго.

Эксперименты по синтезу малахита осуществляли в стеклянном кристаллизаторе объемом 2 л, расположенном в герметичном боксе, изготовленном из оргстекла. Внутри кристаллизатора располагали вертикальный нагреватель; температуру контролировали с помощью хромель-копелевых термопар. Нарращивание синтетического малахита проводили на пластинки малахита круглого и прямоугольного сечения размером 5 – 10 мм, 10 – 15 см длиной. В качестве рабочего использовали раствор сульфата меди 0.05 – 1.0 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Далее в раствор добавляли гидроокись аммония концентрации 20 – 25 % до достижения уровня $\text{pH} \approx 8 - 9$. Готовый раствор подавали по силиконовым трубкам, заполненным инертным по отношению к раствору карбидом кремния. Скорость протока раствора изменяли в зависимости от диаметра трубок и размера зерен порошка. Для обеспечения непрерывного перемешивания раствора в кристаллизатор постоянно подавали баллонный углекислый газ. Температуру в зоне кристаллизации малахита поддерживали на уровне 60 – 80 °С, периодически изменяя ее на 5 – 10 °С каждые 7 – 10 дней. Продолжительность опытов составляла 25 – 35 суток.

Идентификацию синтезированных фаз, а также образцов природного малахита проводили на основе порошковых рентгенограмм, снятых на дифрактометре Bruker D8-advance. Внутреннее строение, химический состав исследовали на сколах и полированных поверхностях с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС/EDS) INCA Energy 450.

Химические составы исследуемых образцов синтетического и природного малахита приведены в Таблице 1. Незначительные содержания SO_3 в образцах синтетического малахита обусловлены технологическими добавками согласно методике (Бубликова и др., 2000), Si и Ni – использованием в процессе синтеза химических реактивов, которые содержат указанные элементы. Основное отличие в химическом составе конголезского малахита от синтетического заключается в

повышенном содержании фосфора (до 5 – 6 мас. % P_2O_5) в большинстве природных образцов. В образцах с содержанием фосфора от 5 до 25 мас. % P_2O_5 присутствуют вкрапления псевдомалахита $Cu_6(PO_4)_2(OH)$ в виде округлых ярких пятен диаметром до 1 – 2 мм.

Таблица 1. Химический состав образцов синтетического и природного малахита, в мас. %

Компоненты	K_2O	NiO	CuO	SiO_2	P_2O_5	SO_3
Синтетический малахит (ВНИИСИМС)	–	0.25-0.50	62.77-65.26	0.25-0.28	–	0.15-0.41
Природный малахит (ДР Конго)	0-0.21	–	67.03-69.35	0.12-0.35	0.21-5.85 5.92-23.48*	–

Примечания. * В образцах природного малахита присутствует примесь псевдомалахита $Cu_6(PO_4)_2(OH)$; прочерк — содержание компонентов ниже предела обнаружения рентгеноспектральным микроанализом.

В результате экспериментов получен синтетический малахит, толщина выросшего слоя составила 15 – 18 мм. Малахит, выращенный на вертикальных затравках, а также стенках кристаллизатора, имеет мелкоузорчатую текстуру с контрастной зональностью, чередованием различных оттенков зеленого цвета (рис. 1а). В каждой из зон наблюдаются явления геометрического отбора среди сферолитов. Визуально различимы слои светло-зеленого цвета, сложенные мелкими агрегатами малахита (20 – 30 мкм), и темно-зеленые, вплоть до черного, образованные более крупными агрегатами (300 – 400 мкм). Относительно мелкие сферолиты, сложенные кристаллами длиной до 20 мкм, при толщине 1 – 2 мкм, постепенно сменяются более крупными. Кристаллы имеют длиннопризматический габитус, часто уплощенные (рис. 2б). Группы сферолитов образуют малахитовые почки диаметром до 1 – 5 мм. Исследование внутреннего строения малахита, полученного в различных опытах, показало наличие пор и мелких полостей неправильной формы как между сферолитами, так и малахитовыми почками. В процессе кристаллизации малахита из концентрированного медно-аммиачного раствора происходит непрерывное массовое зарождение мелких частиц малахита на всей поверхности затравки и стенках кристаллизатора. Эти частицы становятся центрами роста сферолитов, которые неравномерно разрастаются в разных направлениях, до соприкосновения с соседними сферолитами. Между поверхностями соприкасающихся сферолитов и почек остается свободное пространство. Если полость изолирована, плотно закрыта соседними агрегатами, подпитки свежим раствором не происходит. Из оставшегося раствора на стенках полости кристаллизуется малахит, чаще рыхлый, мелкозернистый. Если же полость негерметична, после завершения опыта раствор испаряется. В редких случаях в мелкоузорчатом малахите, выросшем на горизонтальной поверхности (нижняя часть затравки), наблюдали тонкий слой толщиной несколько микрон параллельно расположенных агрегатов, состоящих из кристаллов призматического габитуса, толщиной 1 – 2 мкм, который затем сменяется новым слоем сферолитов (рис. 1в).

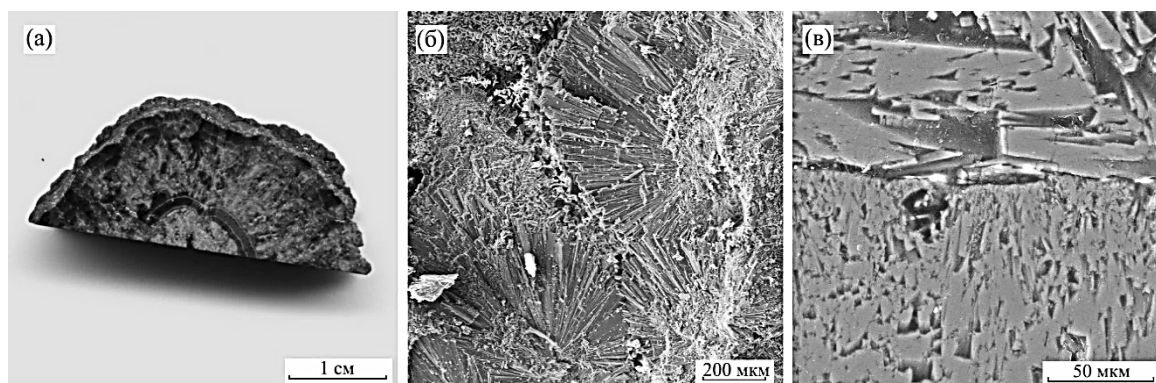


Рис. 1. а – синтетический мелкоузорчатый малахит, выращенный в открытой проточной системе (ВНИИСИМС); б и в – РЭМ-изображения во вторичных электронах: б – сферолиты малахита и в – призматические кристаллы малахита, нарост на горизонтальной части затравки.

Большая часть добываемого малахита на месторождениях ДР Конго, поступающая в Россию, представлена параллельно- и волнисто-полосчатым малахитом, реже встречаются концентрически-зональная, узорчатая, кружевная, брекчиевая текстуры (Мукенди, 2009; Черненко, Мельников, 2003). Для изучения и сравнения особенностей внутреннего строения природного и

синтезированного малахита нами выбраны образцы малахита комбинированной узорчатой текстуры, представляющей собой сочетание тонкой волнисто-полосчатой и мелкоузорчатой текстурных разновидностей (рис. 2а). Внутреннее строение двух зон (волнисто-полосчатой и мелкоузорчатой текстуры) образца существенно различается. Чередующиеся слои светло-зеленого и зеленого цвета полосчатого малахита образованы параллельно-шестоватыми агрегатами (рис. 2б). Агрегаты состоят из упорядоченных, параллельно расположенных удлинённых призматических кристаллов толщиной 2 – 5 мкм, и располагаются перпендикулярно растущему слою малахита (см. рис. 2б, нижняя часть рисунка). Цвет слоя – светло-зеленый. Следующий слой, более интенсивной, темной окраски состоит из более крупных агрегатов, расположенных под углом к предыдущему, размеры кристаллов варьируют от 10 до 20 мкм. Визуально волнистые разноокрашенные слои создают эффект кружева. Центральная часть образца сложена блоками крупных, визуально различных сферолитов диаметром 0.5 – 1.5 мм. Радиально расположенные кристаллы, образующие сферолиты, имеют призматический габитус, удлинённые, толщиной 3 – 10 мкм (рис. 2в). Многообразные сочетания в одном образце малахита зон, имеющих разное строение, вкрапления псевдомалахита яркого темно-зеленого цвета, наряду с чередованием разноокрашенных слоев создают уникальный, неповторяющийся рисунок природного малахита.

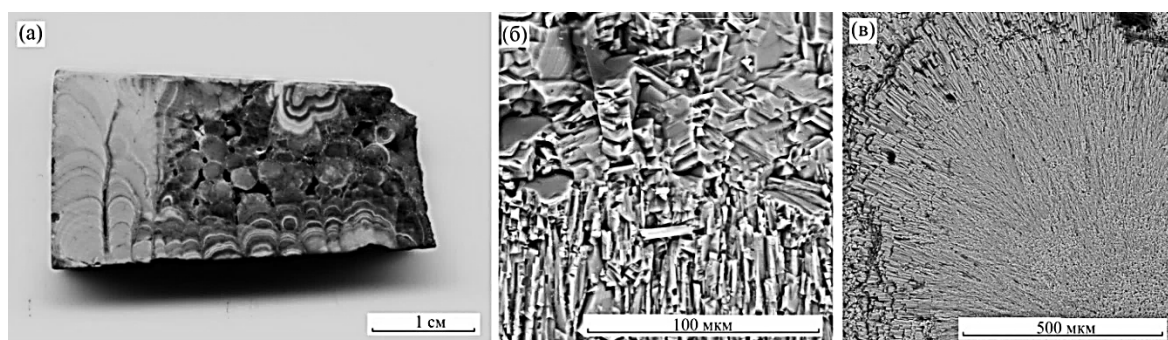


Рис. 2. а – природный мелкоузорчатый малахит комбинированной текстуры (месторождение Колвези, ДР Конго); РЭМ-изображения: б – параллельно-шестоватые агрегаты и в - сферолиты природного малахита.

Таким образом, основные различия в строении синтетического и природного малахита близких текстурных разновидностей состоят в форме, размерах и строении слагающих их минеральных агрегатов. Синтетический мелкоузорчатый малахит, полученный в открытой проточной системе (ВНИИСИМС), в большинстве случаев имеет почковидное строение. Сферолиты, слагающие почку, состоят из кристаллов длиннопризматического габитуса, часто уплощенные. В изученных образцах узорчатого природного конголезского малахита разнообразие текстурного рисунка создается за счет чередования и всевозможных комбинаций зон, состоящих из параллельно-шестоватых агрегатов, с участками, сложенными сферолитами. Дополнительный вклад в текстурный рисунок конголезского малахита вносят вкрапления псевдомалахита.

Литература

- Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Ханин Д.А., Некрасов А.Н., Сеткова Т.В. Особенности внутреннего строения синтетического аналога малахита // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 6 С. 74 – 81.
- Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, ВНИИСИМС. 2000. 662 с.
- Мукенди Э.Б. Критерии геолого-промышленной оценки малахита Демократической Республики Конго. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва, МГРИ. 2009. 21 с.
- Тимохина И.В., Балицкий В.С., Шапошников А.А., Бубликова Т.М., Ахметова Г.Л., Дубовский А.А. Физико-химические исследования синтетического малахита // ДАН СССР. 1983. Т. 270. С. 1117 – 1119.
- Черненко Т.В., Мельников Е.П., Свойства и диагностика природного и синтетического малахита // Вестник геммологии. 2003. №№ 8-9. С. 11-26 (№8), С. 31-35 (№9).

УДК 550.8.01

О ВЗАИМОСВЯЗИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮИДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ С ГЕОПРОЦЕССАМИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**Кузин А.М.***Институт проблем нефти и газа РАН. Москва (amkouzin@ya.ru)***ON THE RELATIONSHIP OF FLUID DISTRIBUTION IN THE EARTH CRUST WITH GEOPROCESSES ACCORDING TO INTERPRETATION OF SEISMIC DATA****Kouzin A.M.***Oil and Gas Research Institute RAS. Moscow (amkouzin@ya.ru)*

Abstract. The article discusses the results of seismic observations, performed in areas with different geologic frameworks. Vertical and horizontal regions with different phase composition of the fluid are distinguished. The physical rationale for the interpretation of these zones is presented. Unlike earlier studies, it has been shown that the horizontal zonality of the consolidated Earth crust is determined not only by the rheological lamination, but also by the phase composition of the fluid. The upper part of the consolidated crust has a predominantly gas composition, and the middle and lower crust has a saturated composition.

Keywords: seismic data, continental crust, reflected signal, scattering, interpretation, fluid, gas, water, seismic method

Вода является неотъемлемой составляющей геологической среды (Вернадский, 1960), способной в разных формах и фазовых состояниях проникать во все без исключения земные образования и, соответственно, физико-химические свойства жидкости будут по иному чем газ влиять на параметры и характеристики сейсмического поля.

Области интенсивной сейсмической записи

Как было показано ранее (Кузин, 2011), области интенсивной сейсмической записи связаны с присутствием влаги. Вода на шероховатых границах нивелирует эффект рассеяния. Это положение проиллюстрировано на анализе данных ГСЗ и МОГТ, полученных на границе Южно–Татарского свода и Предуральского прогиба (рис. 1). На временном разрезе динамически интенсивные вертикальные области прослеживаются в нижнюю часть коры, вплоть до границы Мохововичича (рис. 1б). К ним примыкают или их пересекают наклонные и листрические разломы (рис. 1в). Какая-то часть этих нарушений лежит вне плоскости разреза, другая часть, пусть и меньшая, контактирует с этими областями. Области контакта данных структур образуют промежуточную зону накопления водного флюида за счет повышенной диспергации, увеличения гидроскопичности геоматериала.

В подтверждение такой интерпретации можно привести результаты расчета напряженного состояния тектонического блока для месторождения Тенгиз (Гарагаш и др., 1992). Было установлено, что под данным месторождением зона аномально низкого литостатического давления уходит на глубину порядка 18 км. Это свидетельствует о том, что система открытых трещин с водой может существовать на глубинах от поверхности до средней коры включительно (Кузин, 2011). В таких условиях трещины вертикальных разрывных нарушений, заполнившись водой, могут оставаться открытыми до глубин перехода от упругих деформаций к пластичным. Причем давление в сообщающихся трещинах может не превышать гидростатического во всем диапазоне глубин проникновения разрывного нарушения. Очень важно отметить, что существование зон разуплотнения (содержащих флюид) возможно только в механически жестких, прочных геологических образованиях (Кузин, 2017).

Расчет процесса дегидратации среды в зоне дегидратации мощностью 10 км, длиной 40 км на глубине 25 км и примыкающей к вертикальному разлому доказало возможность длительного существования флюида в области дегидратации (Гарагаш, 1998). Помимо этого, как уже отмечалось выше, на больших глубинах при соответствующих давлениях количества воды, содержащейся в породе, становится достаточно для заполнения пор и трещин с газом (сжимаемость воды меньше газа), что приводит к снижению рассеяния на сейсмических границах. Это дает основание интерпретировать зону «рефлективности» как зону присутствия воды. Безусловно, значения трещинной пористости в нижней части коры значительно меньше, чем в средней части коры, но её величины оказывается достаточно, чтобы вода уменьшила рассеяние.

Присутствие воды в нижней части консолидированной коры доказывают экспериментальные работы по изучению поведения водонасыщенных образцов горных пород под высоким давлением Б.А. Фурсенко. Оказалось, что при больших давлениях вода начинает проникать в кристаллическую решетку. Это установлено в каркасных силикатах, для которых характерно наличие гибкого "разворачивающегося" под большим давлением каркаса и способного к увеличению каналов. В результате разворота тетраэдров или даже целых фрагментов каркаса происходит заполнение молекулами воды дополнительных (ранее вакантных) позиций в новом каркасе (Шварцев, 1996). Можно предполагать, что наклонные контрастные отражающие границы, прослеживаемые в верхней мантии, могут концентрировать воду в кристаллической решетке, тем самым формируя зеркальную компоненту отраженной волны.

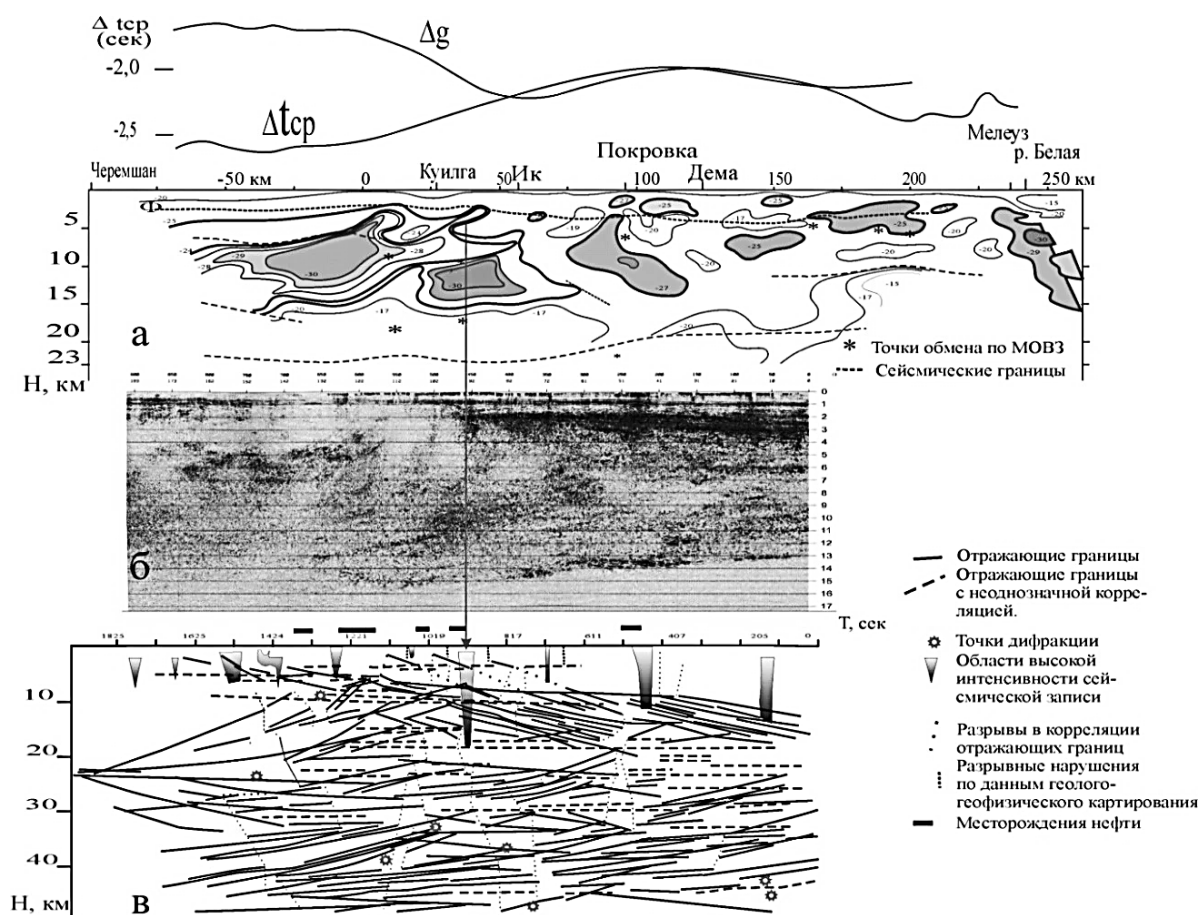


Рис. 1. а – Глубинный разрез по профилю ГСЗ Черемшан – Мелеуз временных аномалий $\Delta t(R)$ первых коровых Р-волн. б – Фрагмент временного разреза по геотраверсу Татсейс. в – Глубинный разрез по этому фрагменту геотраверса Татсейс (Кузин, 2011).

Следовательно, возможно ожидать существование каналов инфильтрации и фильтрации между поверхностью земли и, по крайней мере, средней частью коры и, возможно, нижней. Локализация воды и/или её растворов на жестком массиве пород сопровождается проникновением воды вглубь массива. На разрезе Δ (рис. 1а), отрицательные аномалии Δt (затемненные области) определяют присутствие относительно более высокоскоростного (жесткого) тела. Временные аномалии Δt рассчитывались как отклонение наблюдаемого годографа от среднего для фиксированного интервала на профиле, что обеспечивало объективность оценки скорости. При рассмотрении разреза временных аномалий Δt (рис. 1а) с фрагментом временного разреза геотраверса «Татсейс» и глубинного разреза, построенного по фрагменту этого разреза (рис. 1б и 1в), обращает на себя внимание область интенсивной сейсмической записи в центральной части профиля.

Данная область совпадает с продолжением высокоскоростной аномалии Δt (рис. 1а и 1б) в верхние горизонты разреза. Аналогичная вертикальная зона интенсивной сейсмической записи наблюдается в центральной части Ромашкинского месторождения (ПК 197-210), а также и на других интервалах геотраверса Татсейс (см. предыдущую статью). Схожая картина фиксируется во многих

других регионах, например, на профиле 2-ДВ-М на границах Центрально–Охотского прогиба и в его средней части. Здесь области интенсивной записи лежат на участках довольно резких и узких подъемов изолиний скорости продольных волн ГСЗ.



Рис. 2. Строение земной коры и верхней мантии по опорному маршруту Алтай – Северная Земля (Детков и др., 2007).

Детальный анализ зоны рефлексивити в геофизических полях был выполнен в пределах Астраханского свода (Пыхалов, Рихтер, 2014). В рельефе зоны «рефлексивити» на отдельных участках устанавливаются высокоамплитудные (порядка 16–18 км по вертикали) поднятия, напоминающие диапировидные складки. Отмечается корреляция между высотой этих поднятий и положительными гравитационными аномалиями трансформант поля силы тяжести в редукции Буге ($K = 0,7–0,9$), что подтверждается сопоставлением соответствующих данных в плане. Эти данные хорошо согласуются с представлением о водонасыщенности зоны интенсивной сейсмической записи, действительно, только в более плотных (и вероятно прочных) структурах возможно сохранение воды (флюида), к тому же, чем выше находится жесткое тело, тем больше трещиноватость и, соответственно больше влаги. Этим объясняется совпадение высокоскоростного включения (рис. 1а, приблизительно ПК 35) с вертикальной областью интенсивной записи на временном разрезе (рис. 1б).

Распространение зоны «рефлексивити» представляется неслучайным (Пыхалов, Рихтер, 2014). Она прослеживается вдоль южного и юго-восточного обрамления Прикаспийской впадины под примыкающими к этому обрамлению приподнятыми блоками самой впадины – от Астраханского свода до Каратон–Тенгизского и Биикжальского поднятий. Для них характерны «очаговое» развитие зоны «рефлексивити», относительно высокое положение и интенсивная расчлененность рельефа верхней границы этой зоны. Вдоль правого берега Волги с юга на север также просматривается картина резкого погружения поверхности «рефлексивити» подобной структуры и связь положительных гравитационных аномалий (+4–8 мГал) с участками возвышений поверхности зоны интенсивной записи. Центральной «впадине» между ними соответствуют пониженные значения поля силы тяжести (его трансформант – до уровня 0–4 мГал). Очаговые области с водным флюидом ранее были зафиксированы на Южно-Татарском своде (рис. 1а ПК 75, $T_0 \approx 7$ с., рис 1б). Можно полагать, что очаговые области флюидизации, наиболее вероятно, находятся в интрузивных телах основного состава (вода сильнее снижает прочность основных пород, чем кислых, что благоприятно для образования пор и трещин в этих массивах). Волновая картина, соответствующая фазовой зональности флюида в земной коре, характерна также для Восточно–Сибирской архейской платформы (рис. 2). На рисунке обращает на себя внимание присутствие под «газовой шапкой» в верхней части кристаллического фундамента ещё одной области малоинтенсивной записи на границе

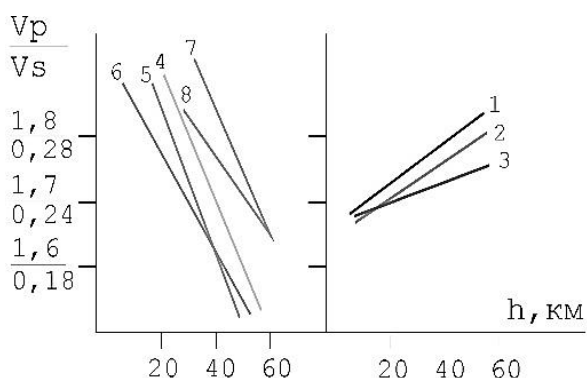


Рис. 3. Графики зависимости отношения средних скоростей продольных и поперечных волн (V_{cp}/V_{cs}) от мощности консолидированной коры, $K(h) = V_{cp}/V_{cs}$ (Егоркин, 1996).

- а – фанерозойские платформы;
- б – докембрийские платформы.

флюидизации, наиболее вероятно, находятся в интрузивных телах основного состава (вода сильнее снижает прочность основных пород, чем кислых, что благоприятно для образования пор и трещин в этих массивах). Волновая картина, соответствующая фазовой зональности флюида в земной коре, характерна также для Восточно–Сибирской архейской платформы (рис. 2). На рисунке обращает на себя внимание присутствие под «газовой шапкой» в верхней части кристаллического фундамента ещё одной области малоинтенсивной записи на границе

Мохоровичича, что подтверждает преимущественно газовый состав флюида и его глубинный генезис. Интересно отметить общую закономерность в отображении слабоинтенсивной и интенсивной сейсмических записей. Обычно они находятся на временном разрезе по соседству друг с другом.

Схожая картина в распределении областей с высокими и низкими значениями V_p/V_s наблюдается на многих разрезах многоволнового ГСЗ, в особенности под нефтегазоносными бассейнами. На временном разрезе между Курейской синеклизой и Непско-Ботубобинской антиклизой схожая картина имеет место также на временном разрезе по профилю Татсейс в районе Ромашкинского месторождения (Кузин, 2019). На временном разрезе очень четко просматриваются вертикальные зоны слабоинтенсивной сейсмической записи. По-видимому, на границе Моховоричича начинаются основные физико-химические реакции по образованию свободной воды, её локализации и миграции вверх по разрезу. Флюидная зональность консолидированной коры, выделенная по интенсивности сейсмической записи МОГТ, согласуется с результатами обобщения по распределению значений параметра V_p/V_s , рассчитанных по данным многоволнового ГСЗ (рис. 3). Увеличение с глубиной V_{cp}/V_{cs} для архейских платформ может быть объяснено относительно повышенным содержанием воды (Кузин, 2011). Флюидная зональность позволяет поновому оценить влияние электромагнитного поля на физико-химические процессы в земной коре. Чередование слоев с преимущественно газосодержанием и водосодержанием (рис. 1б и 2) создает в земной коре, включая границу Моховоричича, мощный конденсатор (батарею). Изучение такой модели может способствовать решению фундаментальной проблемы концентрации рудных элементов, углеводородов и соответственно их месторождений. Ещё одним направлением использования модели флюидной зональности земной коры могут быть исследования в области прогноза коровых землетрясений. Если, например, в такой модели (рис. 4) допустить, что предполагаемый очаг – резервуар, который находится на пути регулярной восходящей миграции газа. Учитывая высокие фильтрационные свойства, можно полагать, что на стадии I внешнее напряжение может возрастать очень незначительно, а внутренние растут за счет увеличения объема газовой фазы. Газ может накапливать огромную потенциальную энергию. На стадии II происходит упрочнение горных пород при увеличении объема за счет поступления газа, V_p падает, V_s растет или остается постоянной. На стадии III за счет увеличения объема и деформаций в очаг-резервуар начинает просачиваться вода, V_s начинает уменьшаться, V_p может возрастать, оставаться постоянной, или падать, но значительно меньше V_s . Вода обладает высокой по сравнению с другими жидкими веществами диэлектрической проницаемостью. Её накопление в очаге ведет к резкому падению возможности сопротивления лавинообразному развитию трещиноватости и, соответственно, образованию магистральной трещины. Рост упругой энергии и её диссипация за счет флюида является более полным

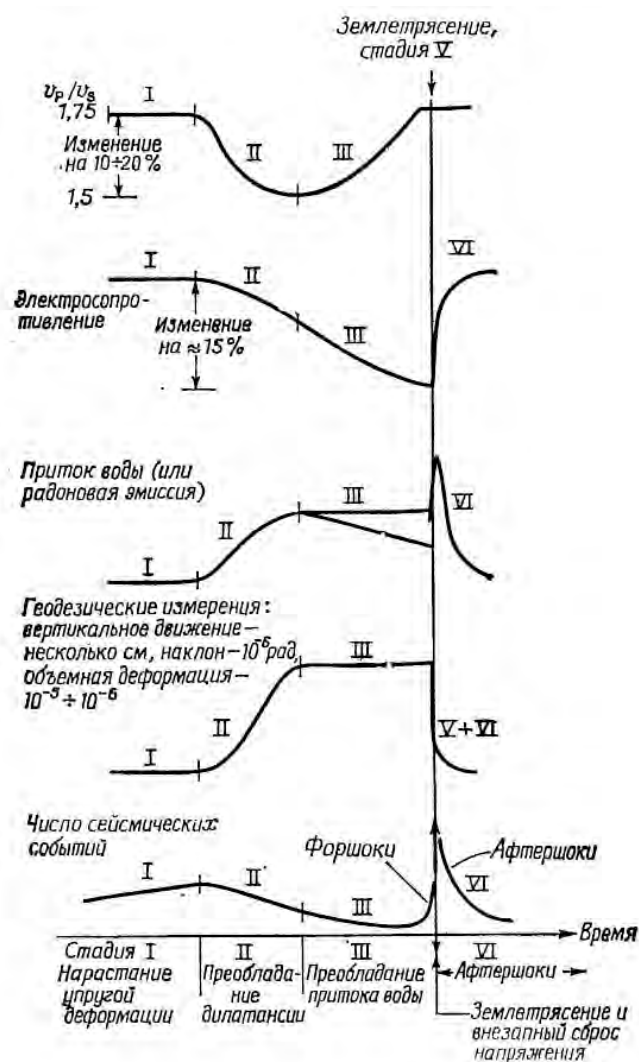


Рис. 4. Изменения физических параметров в дилатанционно-диффузионной модели (Касахара, 1985).

отображением геологической среды как среды, в которой вещество находится в твердом, жидком и газообразном агрегатном состояниях.

Заключение.

В верхней части консолидированной коры докембрийских платформ осадочных бассейнов на глубинах 3–15 км расположена область малоинтенсивной сейсмической записи. Эта область интерпретируется как область, преимущественно насыщенная флюидом в газовой фазе. Ниже по разрезу, вплоть до границы Мохоровичича находится горизонтальная область интенсивной сейсмической записи (зона рефлексивити), представленная преимущественно горизонтальными и субгоризонтальными отражающими поверхностями. Горизонтальные области малоинтенсивной и интенсивной сейсмической записи образуют региональную горизонтальную флюидную зональность консолидированной коры. Зональность в распределении флюида в консолидированной коре непосредственно связана с тектоническими процессами, поэтому более корректным будет термин флюидно-тектоническая зональность.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)», № АААА-А19-119013190038-2).

Литература

- Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР. 1960, 651 с.
- Гарагаш И.А. Моделирование эволюции напряженного состояния земной коры в окрестностях очага дегидратации // Современная сейсмология: достижения и проблемы: Тезисы докладов научной конференции. М., 1998. С.12–13.
- Гарагаш И.А., Николаевский В.Н., Степанова Г.С. Миграция и критерии аккумуляции углеводородов в системе тектонических разломов // ДАН, т. 324, № 6, 1992. С. 1169–1174
- Детков В.А., Вальчак В.И., Горюнов Н.А., Евграфов А.А. Особенности строения земной коры и верхней мантии юга Сибирской платформы в сечении опорных маршрутов Батолит и Алтай – Северная Земля // Модели земной коры и верхней мантии по результатам глубинного сейсмопрофилеирования. Материалы Международного научно-практического семинара. Роснедра. ВСЕГЕИ. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2007. С. 26–31.
- Егоркин А.В. Многоволновые глубинные сейсмические исследования // Геофизика, 1996, № 4, 25–30 с.
- Касахара К. Механика землетрясений. М.: Мир, 1985, 264 с.
- Кузин А.М. Пространственно-фазовая локализация месторождений углеводородов и отображение конвергентности процессов флюидизации в геологической среде по сейсмическим данным / Сборник трудов «Дегазация Земли и генезис нефтяных месторождений. К 100-летию со дня рождения П.Н. Кропоткина. ГЕОС, Москва, 2011», 276–301 с.
- Кузин А.М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru>
- Кузин А.М. О флюидной зональности консолидированной земной коры по данным наблюдений МОГТ-ГСЗ. Часть 2. Континентальная кора (водосодержание) // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art3>
- Пыхалов В. В., Рихтер Я.А. Аномальная земная кора Астраханского свода // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 71–80
- Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра. 1996, 425 с.

УДК 550.8.01

ОТОБРАЖЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮИДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Кузин А.М.

Институт проблем нефти и газа РАН. Москва. (amkouzin@ya.ru)

IMAGING OF FLUID DISTRIBUTION IN THE EARTH CRUST ACCORDING TO INTERPRETATION OF SEISMIC DATA

Kouzin A.M.

Oil and Gas Research Institute RAS. Moscow. (amkouzin@ya.ru)

Abstract. The article discusses the results of seismic observations of CDPM and DSS, performed in areas with different geologic structures. Vertical and horizontal regions/zones with different phase composition of the fluid are distinguished and revealed. The physical rationale explanation for the interpretation of these zones is presented. Unlike earlier studies, it has been shown that the horizontal zonality of the consolidated Earth crust is determined not only by the rheological lamination, but also by the phase composition of a fluid. The fluid zonality in fractures has been highlighted as follows. The upper part of the consolidated crust is characterized by a predominantly gas composition, and the middle and lower crust has a saturated composition.

Keywords: seismic data, continental crust, reflected signal, scattering, interpretation, fluid, gas, water

Флюидную систему консолидированной земной коры континентов составляет порово-трещинное пространство и межзерновые промежутки пород. В составе флюидов преобладают вода и углекислота, причем последняя особенно в нижних частях коры. Огромная роль воды в различных геологических процессах и её способности по-иному, чем газ, влиять на физико-химические свойства горных пород было отмечено В.И. Вернадским (1960). Присутствие значительной доли газов установлено для различных типов рудных месторождений. Среди газовых компонентов ведущую роль играет углекислота, обнаруженная в 90% флюидных включений минералов гидротермального генезиса, на втором месте — метан, третьим — азот, значительно реже обнаруживаются H_2S , C_nH_m , при этом H_2 и CO встречаются еще реже (Наумов, Миронова, 2009).

Особенности фазового состава флюида находят четкое отображение в параметрах и характеристиках сейсмического поля, поэтому сейсмический метод может служить одним из основных методов изучения дегазации и флюидизации геологической среды.

Области слабоинтенсивной сейсмической записи

На всех временных разрезах региональных профилей МОГТ на временах регистрации соответствующих верхней части консолидированной коры фиксируются области слабоинтенсивной (прозрачной) записи. Обычно эти области по форме бывают горизонтальными, наклонными (листрические разломы) и вертикальными (рис. 1).

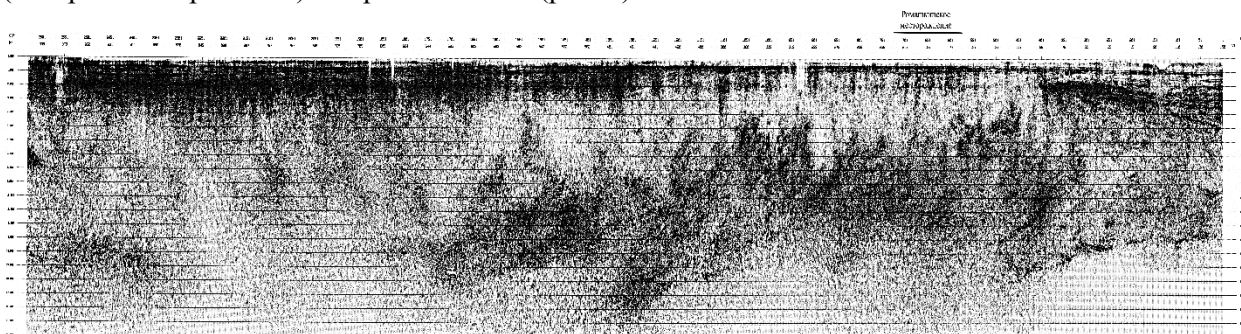


Рис. 1. Временной мигрированный разрез. Фрагмент временного мигрированного разреза по геотраверсу Татсейс (Трофимов, 2006).

Как ранее, так и в настоящее время горизонтальные области с бледной записью связывают с гранитными массивами. Такая интерпретация вызвана тем, что гранитные массивы преобладают среди других пород в верхней части консолидированной коры (кристаллического фундамента) и как

другие интрузивные массивы пород могут быть представлены в поле отраженных волн областями слабоинтенсивной сейсмической записи.

Однако интенсивные отраженные волны наблюдаются как в гранитных массивах, так и в интрузивных телах другого состава, в качестве примеров можно привести Украинский кристаллический щит, Кировоградский, Новоукраинский тектонические блоки, Зерендинский массив в Северном Казахстане и его обрамление (Кузин, 2017).

Области малоинтенсивной записи фиксируются в массивах самых различных пород. Физически обоснованной и универсальной моделью при интерпретации природы областей слабоинтенсивной сейсмической записи является модель, в которой рассеяние упругой энергии волны объясняется преимущественным содержанием в горной породе флюида в газовой фазе, другими словами, чем больше в горной породе газа, тем (меньше влаги) больше рассеяние.

Горизонтальные или изометричные по форме области слабоинтенсивной записи нередко фиксируются в кровле залежей углеводородов и интерпретируются как газовые шапки. Вертикальные области слабоинтенсивной записи широко представлены в осадочном чехле Западно-Сибирской платформы и представляют собой разрывные нарушения, заполненные газом. Очевидно, что в абсолютном большинстве случаев газ в подобные области поступает из консолидированной коры. С зонами высокотемпературных гидротермально измененных пород часто совпадают области бледной записи (области рассеяния отраженных волн). Эти области свидетельствуют о преобладающем присутствии во флюиде газовой фазы. Одним из проявлений высокотемпературных гидротермально-метасоматически измененных пород являются натриевые метасоматиты, в которых наблюдается катаклаз.

Многие зоны гидротермально-метасоматически измененных пород представлены областями слабоинтенсивной записи – вертикальными, горизонтальными и изометричной формы. В качестве примера вертикальных зон слабоинтенсивной записи в рудных районах можно назвать алмазоносные трубки взрыва.

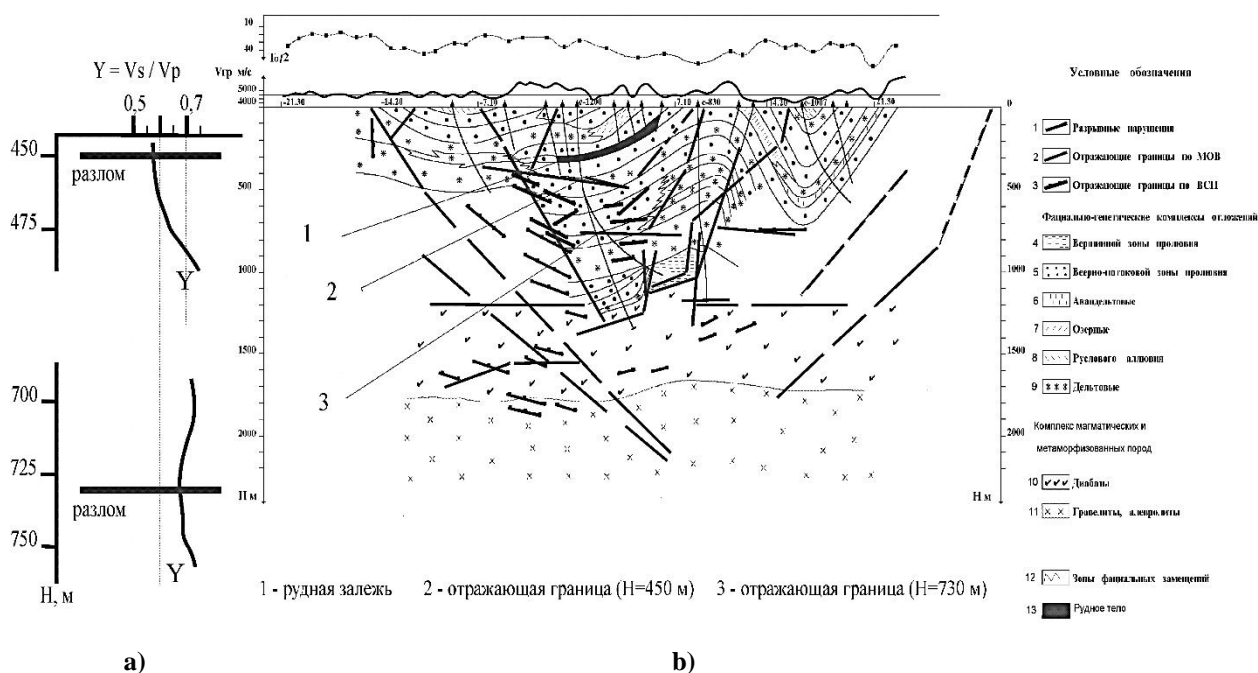


Рис. 2. а - сейсмогеологический разрез по данным высокочастотных наблюдений МОВ. Северный Казахстан, Абайское урановое месторождение (по материалам Степгеология, 1987г). Над разрезом помещены графики $To/2$ и Vg ; б - графики отношения $\gamma = Vs/Vp$, вычисленные по данным акустического каротажа (скважина № 1200).

Горизонтальная и вертикальная флюидная зональность может на локальном уровне, в пределах рудных полей и месторождений, проявляться на месторождениях полезных ископаемых флюидного генезиса. На рисунке 2б представлен сейсмогеологический разрез, проходящий через рудную залежь. По данным акустического каротажа (рис. 2а) скважины 1200 пробуренной в центральной части профиля зоны субгоризонтальных разрывных нарушений, по значениям отношения скоростей продольных и поперечных волн (Vp/Vs) значительно отличаются. Значения

V_p/V_s меняется от аномально низких в верхней части разреза ($H = 450$ м) к повышенным в нижней части разреза ($H = 720$ м). Аномально-низкие значения V_p/V_s для границы на глубине 450 м объясняются газонасыщением, а на глубине 720 метров в зоне разрывного нарушения повышенные значения V_p/V_s связаны с водонасыщением (рис. 2б).

В рудной геологии газовая фаза флюида рассматривается как специфический долгоживущий в геологическом времени след рудообразования. Причиной образования зон слабоинтенсивной записи в консолидированной коре и массивах пород, подвигнувшихся гидротермально-метасоматическим изменениям, вероятней всего, является газовая «дистилляция», когда в процессе двухфазной фильтрации происходит закономерное гидродинамическое расщепление фаз с обогащением фронтальных частей флюидных потоков газовой фазой (Кошемчук, Магомедов и др., 1998). В верхних частях гетерофазных флюидных систем должна формироваться «газовая шапка», обогащенная газами, слабо взаимодействующими с водой. В относительно закрытых флюидных системах со слабопроницаемыми экранами возможно длительное квазистационарное присутствие «газовой шапки». Для тонкопористых сред в экспериментах наблюдалась пространственная и временная осцилляции газонасыщенности, а также величин потоков флюидных фаз, что, по-видимому, связано с задержкой и накоплением газовой фазы. Это явление – коалесценции газовых пузырей и оттеснение жидкой фазы – позволяет объяснить возможность длительного существования блоков, пластов и линз пород с поровым, преимущественно газового заполнения пространством. С газовой «дистилляцией» может быть связано существование газовых струй, обогащенных инертными газовыми компонентами (азотом, гелием и т.п.).

Очевидно, что образование горизонтальной зоны слабоинтенсивной сейсмической записи должно зависеть от интенсивности восходящего газового потока, его экранирования, литологического состава пород и структурно-текстурных особенностей пород. Об интенсивности газовыделения свидетельствуют данные по скважинам, пробуренным в кристаллическом фундаменте. При бурении финской скважины Оутокумпу получены данные о присутствии в толще кристаллических пород (на глубине более 1 км) архейского фундамента весьма значительных скоплений газов. (Горбачевич и др., 2009). Причем ниже глубины 1500 м газовыделение отсутствует, что дает основание предполагать горизонтальную миграцию флюидов и существование пластов-экранов флюидов.

В качестве подтверждения тезиса об экранировании и горизонтальной миграции газообразного флюида в кристаллическом фундаменте может служить геотраверс ЕВ–1. Геотраверс ЕВ–1 с севера на юг от Балтийского щита до Астраханского свода пересекает Восточно-Европейскую платформу. На интервале профиля с севера на юг, от Печенги до Медвежьегорска на временном разрезе отдельные области бледной записи постепенно погружаются вглубь коры. Сплошная область слабоинтенсивной записи начинает фрагментироваться на отдельные области с наиболее прозрачной сейсмической записью. И на широте Медвежьегорска размер и количество отдельных областей увеличивается, они сливаются в горизонтальную протяженную область. Этим подтверждается предположение о существенной роли экранирования осадочными породами газообразного флюида для образования горизонтальной области слабоинтенсивной сейсмической записи. В отсутствие осадочных пород экранами могут выступать зоны разрывных нарушений, в которых хорошо проявлены сдвиговые деформации, по внешнему виду напоминающие пласты экранирующих пород, залегающих в кровле газовых залежей пласты (Кузин, 2017).

Следовательно, изометричные области со слабоинтенсивной записью в консолидированной коре в первую очередь должны рассматриваться как области относительно повышенного газосодержания. С этой точки зрения огромная область малоинтенсивной записи, уходящая корнями в мантию на геотраверсе Татсейс, пикеты 685–890 (рис. 1), может интерпретироваться как вторжение газообразного флюида в земную кору. Отсюда, отсутствие относительно протяженных и интенсивных волн на границе Мохо может указывать на возможные области дегазации. В общем случае отображение интрузивного массива горных пород слабоинтенсивной записью свидетельствует о том, что он не содержит воду, а основным агрегатным состоянием является твердая фаза (матрица породы) и газ.

Лепестковая структура разрывной тектоники предопределяет вихревое движения флюида и, соответственно, формирование разнородных разнонаправленных по фазовому составу зон флюидных потоков. Примером могут служить геотермические наблюдения на Ново–Елховской скв. 20009, которые позволили выделить девять типов геотермических аномалий в интервале глубин от 1804 до 5365 м (Христофорова и др., 1999). Два типа аномалий являются отрицательными (поглощение бурового раствора), еще три отнесены к смешанному типу, остальные положительные

(газовыделение). Всего отрицательных аномалий поглощения в разрезе встречено в 23-х случаях, смешанного типа в 8-и случаях. Около трети всех аномалий приходится на смену петрографического состава пород, 9 из них являются отрицательными аномалиями, а интенсивные положительные (газовые) аномалии со сменой состава пород не связаны. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что крупные разрывные нарушения могут рассматриваться как зоны конвективного флюидопереноса, в которых имеет место флюидная зональность. К сожалению, флюидная зональность в разрывных нарушениях почти полностью не учитывается при комплексной интерпретации сейсмических данных.

Помимо отжимания жидкой фазы к стенкам гидрофильной фазы в стационарном режиме течение газовой и жидкой фаз осуществляется по разным системам пор и трещин. Жидкая фаза фильтруется по тонким трещинам, газовая фаза - по более крупным (Эфрос, 1963). Гидрофильность и гидрофобность поровых каналов может приводить к отдельной фильтрации жидкой и газообразной фаз.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования доказывают существование в пределах одной зоны разрывных нарушений восходящей (газовой) фильтрации и нисходящей (водной) фильтрации, причем на определенных глубинных уровнях может происходить отдельная фильтрация жидкой и газообразной фаз. Детально флюидная зональность изложена в работе (Кузин, 2019). Однако в ней не нашли отражения вопросы, связанные с совместным анализом геохимической зональности, вопросы дальнейшего исследования флюидной зональности консолидированной коры. Ранее автором было показано, что комплексирование сейсморазведки с данными геохимической съемки позволяет выделить наиболее перспективные геохимические аномалии при поисках рудных месторождений (Кузин, 2017). Отображение флюидной зональности в сейсмическом поле позволяет наметить, возможно, новый подход к комплексированию данных геохимии и сейсморазведки. Динамическая выразительность сейсмической записи достигается за счет обработки с сохранением амплитуд и подбора оптимальных полосовых фильтраций. Как отмечалось выше, многие минеральные (в том числе органические) соединения переносятся в составе газовой фазы. Исходя из этого факта, форма распределения малоинтенсивной записи, её расположение относительно других отражений на временных разрезах, полученных при различных значениях параметров обработки, может коррелироваться с распределением химических элементов и соединений вдоль сейсмического профиля. Тренд изменения интенсивности рассеяния может быть служить важной сейсмической характеристикой глубинного строения.

Особого внимания заслуживают горизонтальные и наклонные (листрические) зоны разрывных нарушений, которые могут служить каналом миграции различных газов. С каждым годом возрастают объемы глубокого бурения разведочных и поисковых скважин. Пример скважины Оутокумпу позволяет рассматривать зоны разрывных нарушений в кристаллическом фундаменте как возможный перспективный объект для комплексной добычи углеводородов и других газов. В общем случае изменение рассеянной компоненты волнового поля может являться качественной оценкой газосодержания вдоль отражающего горизонта.

Заключение

Флюид в газовой фазе может формировать в поле отраженных волн самые различные по форме области слабоинтенсивной сейсмической записи. Наличие в разрезе экранирующих газовый поток пластов горных пород может приводить к образованию значительных по протяженности горизонтальных областей слабоинтенсивной записи. На многих региональных профилях МОГТ с увеличением мощности осадочного чехла отчетливо фиксируется слияние отдельных областей слабоинтенсивной записи в единую горизонтальную область. Горизонтальные области слабоинтенсивной сейсмической записи в осадочных бассейнах по протяженности могут иметь региональное распространение. Это означает, что в консолидированной коре находятся значительные объемы различных газов. До настоящего времени оценка относительного потенциального газосодержания консолидированной коры по косвенным (сейсмическим) признакам не проводилась. Перед региональными глубинными исследованиями МОГТ возникает новая задача, а именно, объемное картирование каналов миграции газовых потоков и очаговых областей их локализации в породах консолидированной коры.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)», № АААА-А19-119013190038-2).

Литература

- Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР. 1960, 651 с.
- 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 цветных приложений. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2010. Выпуск 4. 408 с.
- Горбачевич Ф.Ф., Ковалевский М.В., Тришина О.М. Кольская (СГ–3) и Финская (ОКУ) исследовательские скважины: разрезы и свойства пород. // Тезисы докладов. Всероссийская научная конференция. Апатиты, 28–30 сентября 2009 г.
- Кошемчук С.К., Магомедов М.А., Алехин Ю.В., Лакштанов Л.З. Двухфазная фильтрация в системах вода-газ. Экспериментальное и теоретическое исследование. // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998, 553 с.
- Кузин А.М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru>
- Кузин А.М. О флюидной зональности консолидированной земной коры по данным наблюдений МОГТ-ГСЗ. Часть 1. Континентальная кора (газораспределение) // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art2>
- Наумов Г.Б., Миронова О.Ф. Природа газов флюидных включений в минералах // Докл. IX междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М.: 2009, Т. 1. С. 207.
- Трофимов В.А. Глубинные сейсмические исследования МОВ – ОГТ на геотраверсе ТАТСЕЙС-2003, пересекающем Волго-Уральскую нефтегазоносную провинцию (по линии Воротиловская СГС – Пижма – Яранск – Мари-Турек – Кукмор – Альметьевск – Стерлитамак) // Геотектоника. 2006. № 4. С. 3–20.
- Христофорова Н.Н., Христофоров А.В., Муслимов Р.Х. Разуплотненные зоны в кристаллическом фундаменте // ГЕОРЕСУРСЫ # 1 [1] сентябрь 1999, 4–15 с.
- Эфрос Д.А. Исследование фильтраций неоднородных систем. Л.: ОНТИЗ, 1963, 351 с.

УДК 550.4.02

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**Дроздова О.Ю., Алешина А.Р., Лапицкий С.А.***МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва (drozdova@geol.msu.ru)***THE STUDY OF PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF ORGANO-MINERAL COMPOUNDS IN NATURAL WATER****Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Lapitskiy S.A.***Moscow State University, Moscow (drozdova@geol.msu.ru)*

Abstract. The results obtained showed that two processes occur simultaneously during irradiation: destruction of organo-mineral substances to lower molecular weight (<1 kDa) and formation of high molecular weight compounds (>0.22 μm). The transformation of not only organic compounds takes place, but also a change in the speciation of metals such as Fe, Al, V, La, Cr, Pb, Cu and Zn occurs.

Keywords: organic substances, photodestruction, metals, nature waters, organo-mineral compounds

Исследования взаимодействий органического вещества с ионами металлов актуальны для прогнозирования процессов перераспределения гуминовых соединений и тяжелых металлов в окружающей среде, формирования качества природных вод, токсичности и биодоступности металлов (Колубаева, 2013; Давыдова др., 2014). К настоящему моменту проведено много исследований по изучению процессов трансформации растворенного органического вещества и элементов, связанных с ним (Porcal, 2014; Pina et al., 2014; Ward, 2016; Дроздова и др., 2018), однако данных о механизмах фотохимических превращений и возможных изменениях форм металлов и их биодоступности в литературе недостаточно.

К настоящему моменту проведено много исследований по изучению форм металлов в природных водах, однако механизмы фотохимических превращений органико-минеральных соединений и возможные изменения форм металлов и их биодоступности изучены недостаточно.

В работе исследовались образцы природных (болот, ручьев и рек) Вологодской, Ярославской, Владимирской областей и республики Карелия (рис. 1).



Рис. 1. Карта отбора проб природных вод.

После отбора все исследуемые пробы вод были пропущены через фильтры с размером пор 0,22 мкм. Пробы в герметично закрытых кварцевых стаканах размещались под солнцем. Эксперименты длились 10 суток. В течение всего этого времени регулярно проводились замеры температуры, воздуха и освещенности в месте проведения эксперимента. Параллельно были поставлены контрольные варианты с пробами природных вод без доступа света. При отборе проб проводилась фильтрация через фильтры с размером пор 0,22 мкм и 1 кДа. Фильтраты отбирались, при необходимости консервировались и хранились в холодильнике до анализа. Краткая схема экспериментов приведена на рис. 2.

Все эксперименты проводились в одинаковых условиях в июле на территории Северной Карелии.

В ходе экспериментов происходила деструкция РОУ: в облучаемых пробах наблюдалось снижение концентрации растворенного органического углерода (РОУ) во фракции <0,22 мкм со временем на 20-40 %, часть РОУ перешло в неорганическую форму (гидрокарбонаты и углекислый газ).

Снижение содержания органического углерода в фильтратах 0,22 мкм связано не только с разрушением РОУ с выделением углекислого газа, но и с параллельным процессом образования более высокомолекулярных органических соединений, которые удаляются из раствора при перефильтрации проб (рис. 3).

В процессе облучения проб природных вод происходит увеличение доли низкомолекулярных органических соединений: доля РОУ во фракции <1 кДа после инсоляции повышается на 37 ± 17 % относительно его общего содержания. Это говорит о том, что в ходе эксперимента, скорее всего, в первую очередь происходит разрушение высокомолекулярных органических веществ с образованием низкомолекулярных соединений в качестве продуктов деструкции.

Содержания гуминовых веществ в пробах снижается в 3 - 9 раз в пробах исследуемых вод после облучения.

В облучаемых пробах природных вод в первый день эксперимента наблюдается резкое увеличение концентрации Fe[II] (более чем в 50 раз). Это происходит в результате фотохимического восстановления Fe[III] до Fe[II]. Восстановителями могут быть как органические вещества, например, фульвокислоты, так и образующийся при облучении по реакции Габера-Вейса супероксид ($\cdot\text{O}_2^-$). Затем концентрация Fe[II] в пробах уменьшалась со временем, что, скорее всего, связано с понижением содержания в системе восстановителя и окислением Fe[II] до Fe[III].

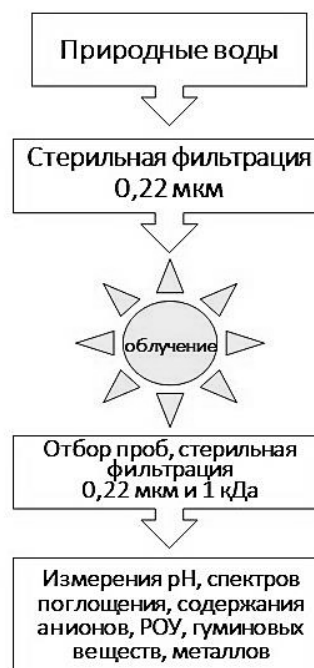


Рис. 2. Схема эксперимента.

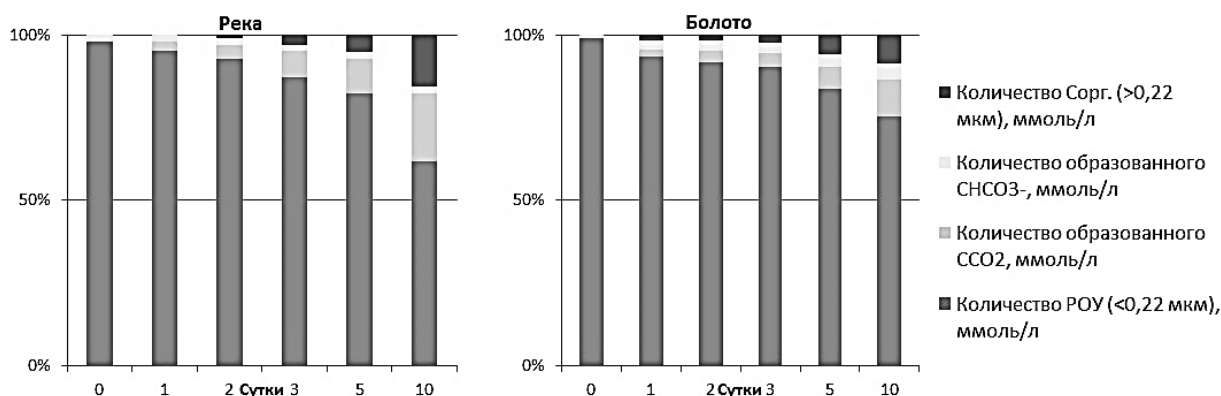
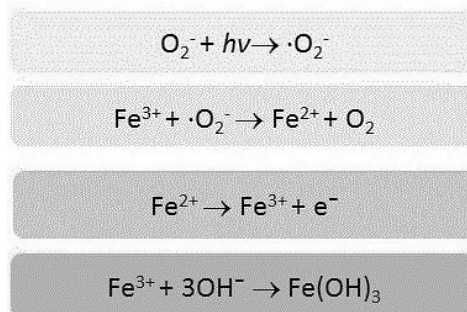


Рис. 3. Изменение форм углерода в ходе экспериментов (на примере вод реки и болота).

В условиях проведенных экспериментов после первых дней облучения (когда содержанияи РОВ снижается и возрастает концентрация Fe[II]) может происходить окисление двухвалентного железа и последующий гидролиз с образованием труднорастворимого гидроксида, что приводит к выведению железа из раствора:



После облучения проб природных вод, происходило уменьшение содержания общего железа во фракции <0,22 мкм. Это, вероятнее всего, связано с тем, что при воздействии УФ-излучения часть железа высвобождается из комплексов с органическими лигандами и начинает образовывать коллоиды, представляющие собой гидроксиды. Полученные высокие значения коэффициентов корреляции между [Fe] - [РОУ] (R = 0,89 – 0,96), говорят о возможности образования органо-минеральных коллоидов, представленных гидроксидом железа и органическими веществами.

В облучаемых пробах природных вод наблюдалось снижение концентрации не только железа, но таких элементов как Al, V, La, Cr, Pb, Cu и Zn со временем облучения (таблица 1). Уменьшение их содержаний, скорее всего, связано с их выведением из раствора с образующимися органо-минеральными коллоидами (гидроксидом, стабилизированными органическими лигандами). Изменения их содержаний в фильтрах облученных проб <0,22 мкм хорошо коррелируют с изменениями концентраций Fe, РОУ и ГВ в растворе.

Таблица 1. Изменение содержания элементов (снижение) во фракции <0,22 мкм в пробах природных вод после облучения солнечным светом

	Fe	Al	Zn	Cu	Pb	La	Cr	V
Δ, %	73 ± 30	38 ± 21	31 ± 15	42 ± 20	75 ± 31	77 ± 26	46 ± 29	48 ± 30

В то же время при облучении в исследуемых пробах вод наблюдалось увеличение содержаний элементов во фракции <1 кДа (таблица 2). Для большинства рассматриваемых элементов это связано с разрушением их высокомолекулярных комплексов с органическими веществами (например, с гуминовыми веществами) при фотодеструкции и образованием более низкомолекулярных форм, которые, как известно, могут быть более биодоступными.

Таблица 2. Среднее изменение содержания элементов во фракции <1 кДа в пробах природных вод после облучения солнечным светом

	Fe	Al	V	Cr	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
$[C] < 1 \text{ кДа облуч}$	1,5	1,4	1,8	1,4	4,3	3,4	1,5	7,0	1,9
$[C] < 1 \text{ кДа иск}$									

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов происходило разрушение РОВ в пробах исследуемых природных вод под действием солнечного излучения.

В ходе экспериментов в исследуемых фильтрах наблюдалось снижение содержания ГВ и Сорг, что связано с:

- разрушением молекул до CO₂ в процессе минерализации;
- образованием более высокомолекулярных органо-минеральных соединений, представляющих собой гидроксиды железа, стабилизированные органическими лигандами.

Проведенные эксперименты показали, что при трансформации органо-минеральных соединений происходит изменение форм металлов в исследуемых природных водах под действием инсоляции:

- часть элементов может выводиться из раствора с новообразованными органо-минеральными соединениями;
- параллельно возрастает количество низкомолекулярных соединений некоторых металлов, что может повысить их биодоступность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00162_а.

Литература

- Давыдова О.А., Климов Е.С., Ваганова Е.С., Ваганов А.С. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
- Дроздова О.Ю., Анохина Н.А., Демин В.В., Лапицкий С.А. Экспериментальное исследование процесса фотодеструкции органических соединений природных вод // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 4. С. 75-79.
- Колубаева Ю.В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Кольвань-Томской складчатой зоны // Известия ТПУ, 2013. Т. 322. № 1. С. 136-141.
- Iina S.M., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. et al. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed // Organic Geochemistry. 2014. Vol. 66. P. 14-24.
- Porcal P., Dillon P.J., Molot L.A. Interaction of extrinsic chemical factors affecting photodegradation of dissolved organic matter in aquatic ecosystems // Photochemical & Photobiological Sciences. 2014. Vol. 13. P. 799-812.
- Ward C.P., Cory R.M. Complete and partial photo-oxidation of dissolved organic matter draining permafrost soils // Environmental Science & Technology. 2016. Vol. 50. N 7. P. 3545–3553.

УДК 550.4.02

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ФОРМ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ МИГРАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ**Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.***МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва (drozdova@geol.msu.ru)***THE STUDY OF TRANSFORMATION OF DISSOLVED ORGANIC SUBSTANCE AND FORMS OF METALS DURING THE MIGRATION IN SURFACE WATERS****Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A.***Moscow State University, Moscow (drozdova@geol.msu.ru)*

Abstract. It was shown that the transformation of organic matter occurs during the migration in the series: soil waters – bog – stream – lake. The differences in the forms of metal migration in the studied ranges of natural waters are due to the change in the distribution of the size fractions of their compounds and the amounts of their complexes with organic matter of different nature.

Keywords: organic compounds, metals, natural waters, humic substances

В водных экосистемах растворенное органическое вещество (РОВ) играет важную роль в большинстве физико-химических реакций. Органические соединения поверхностных вод являются эффективными комплексообразователями по отношению к ионам металлов, что определяет широкое разнообразие форм миграции металлов и изменяет их токсичность. Например, известно, что ионы металлов, связанные в комплексы с гуминовыми веществами, не токсичны или обладают низкой токсичностью (Линник, Набиванец, 1986; Town, Filella, 2000). РОВ также участвует в агрегации и/или диспергации неорганических коллоидов, образуя на поверхности частиц заряженные пленки. Процесс миграции металлов в виде органо-минеральных комплексов в природных водах играет решающую роль в процессах растворения, переноса и отложения элементов в зоне гипергенеза. Соотношение этих процессов зависит от природы и концентрации органических веществ в системе (Wilkinson et al., 1997).

Среди различных регионов мира, бореальная зона представляет собой один из крупнейших резервуаров органического углерода в торфе и почве, богатой органическими веществами. Ручьи и реки переносят аллохтонное РОВ в озера и океаны. Трансформация РОВ во время его миграции является важным процессом, который обеспечивает существование биологических циклов элементов в природе и стабильности водных экосистем.

Исследования проводились на водосборных бассейнах небольших ручьев (длины ручьев не превышают 2 км), расположенных на юге (Владимирская область) и севере (Северная Карелия) бореальной зоны.

На территории каждого исследуемого водосборного бассейна отбирались пробы почвенных вод (ПВ), болот, ручьев и депонирующих водоемов (рис. 1). В отобранных пробах были определены содержания основных анионов, микро- и макроэлементов, растворенного органического углерода, гуминовых веществ, алифатических и ароматических карбоновых кислот, молекулярно-массовые распределения.

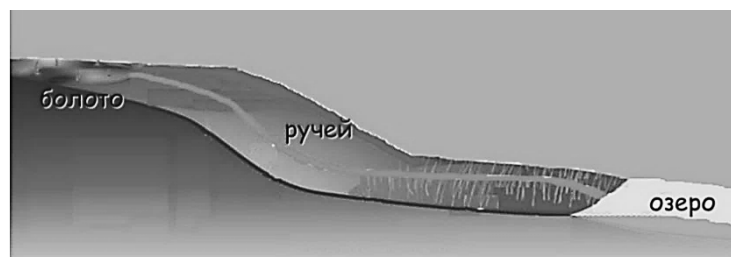


Рис. 1. Схема водосборного бассейна исследованных ручьев.

Гравитационные почвенные воды характеризуются наибольшим содержанием растворенного органического углерода на всех водосборных бассейнах. От болот, питающих ручей, и далее по течению ручьев к депонирующему озеру происходит уменьшение содержания растворенного органического углерода. Изменения фракционного состава РОВ, в целом, согласуется с

изменениями в исследуемых пробах гидрофобности и ароматичности, что соответствует деполимеризации высокомолекулярных гуминовых кислот почвы (рис. 2). Это может происходить вследствие деятельности гетеротрофного аэробного бактериопланктона или в связи с фотодegradацией ОВ в озерах и ручьях. Процессы трансформации высокомолекулярных аллохтонных органических веществ могут привести к увеличению доли низкомолекулярных лигандов в ряду: ГПВ – питающее болото – ручей – депонирующее озеро. Так же можно предположить, что после выхода из почвы, РОВ подвергается прогрессивной деградации в застойных водоемах. И чем дольше время пребывания аллохтонного РОВ в системе, тем выше доля низкомолекулярных продуктов деградации РОВ.



Рис. 2. Схема изменения состава и характеристик РОВ в объектах исследования.

Воды болот, ручьев и озер или недонасыщенны или очень близки к насыщению по отношению к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рис. 3). Это говорит о том, что контроль концентраций железа в этих объектах может осуществляться равновесием с твердыми фазами $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а доля комплексов Fe^{3+} в растворе минимальна и состояние системы описывается реакцией: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$. В то время как в ПВ содержание Fe резко превышено, и представлено, в основном, в виде устойчивых гидроксидов, стабилизация которых может осуществляться сорбированными на них пленками ОВ, в том числе и специфического (гуминовых веществ).

Образование поверхностных комплексов с участием органических лигандов при положительно заряженных центрах на поверхности частиц гидроксида Fe в данных условиях можно объяснить преобладанием содержания ионов железа над содержанием карбоксильных групп основных идентифицированных компонентов органического вещества в данной пробе (в среднем в 4 раза). В остальных пробах соотношение $[\text{Fe}] / \sum [-\text{COOH}]$ (АКК+БКК+ГВ) лежит в диапазоне 0,02 - 0,2, в этих условиях более вероятно формирование комплексов железа

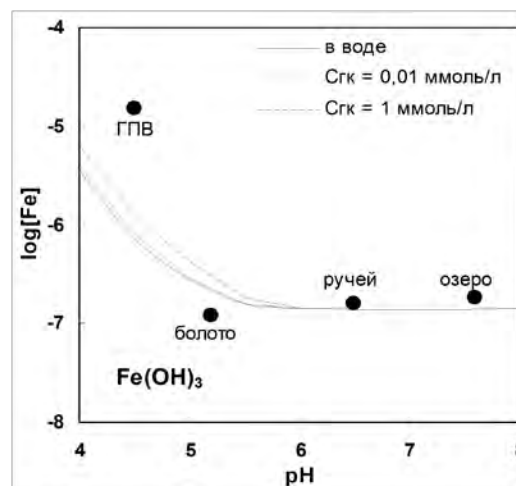


Рис. 3. Средние величины насыщенности фильтратов исследуемых поверхностных вод по отношению к $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

с органическими лигандами, содержащими COOH-группы, типа 1:1 или 1:2.

Было получено, что в ряду: гравитационные почвенные воды – болото – ручей – депонирующее озеро возрастает количество комплексов с низкомолекулярными лигандами и доля свободных ионов металлов (рис. 4).

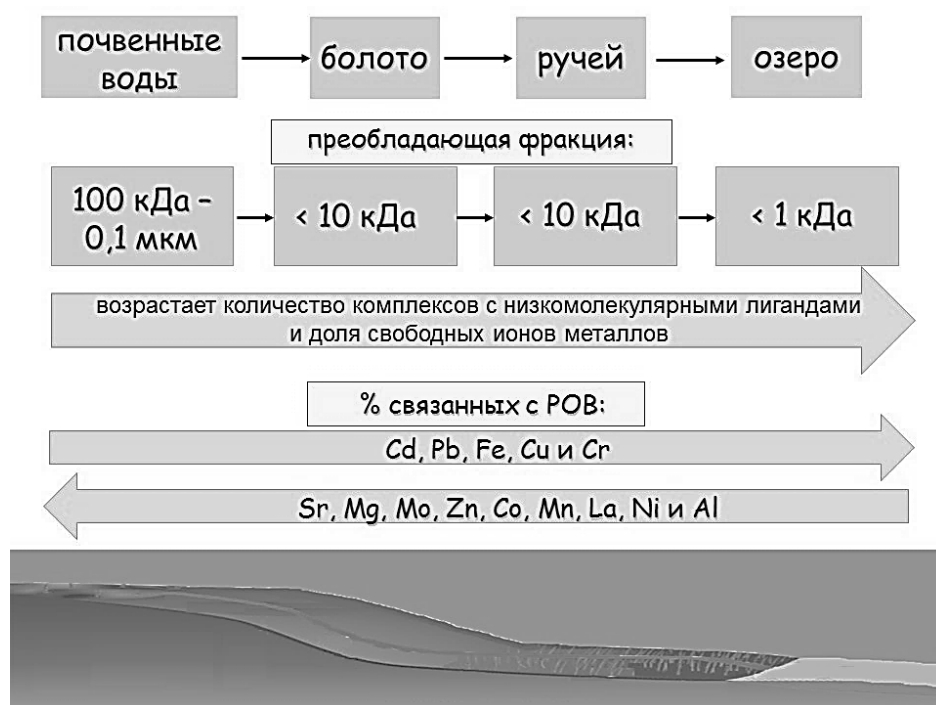


Рис. 4. Схема изменения форм и фракционного состава соединений металлов в объектах исследования.

Содержания таких элементов как: Pb, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Cr, V, Mn и La коррелируют с концентрациями Fe в исследуемых водных объектах ($R_{Me-Fe} = 0,93 - 0,99$), как и с РОУ, хотя эта зависимость выражена слабее ($R_{Me-POУ} = 0,83 - 0,98$).

Таким образом получено, что при миграции в ряду: ПВ – болото – ручей – озера происходит трансформация растворенного органического вещества, изменяется состав и характеризующие его показатели. Большинство изученных элементов (за исключением щелочных) преимущественно представлены соединениями размеров 100 кДа – 0,1 мкм в почвенных водах, <10 кДа в водах болот и ручьев, и <1 кДа в водах озер. При этом в почвенных водах специфические органические соединения могут стабилизировать коллоиды гидроксида железа, с которыми осуществляется транспорт других металлов, в то время как в водах болот, ручьев и озер большую роль в связывании металлов играют низкомолекулярные органические соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00162_a.

Литература

- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 268 с.
- Town, R. M., Filella M. A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters // Aquatic Sciences. 2000. V. 62. № 3. P. 252-295.
- Wilkinson K.J., Joz-Roland A., Buffle J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters // Limnology and Oceanography. 1997. V. 42. № 8. P. 1714-1724.

УДК 543.51, 553.086, 543.062, 546.65, 546.791, 546.795, 553.08

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Ермолаева В.Н.^{1,2}, Бычкова Я.В.³, Когарко Л.Н.², Михайлова А.В.², Ван К.В.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка; ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва; ³Московский государственный университет (МГУ), Москва (cvera@mail.ru)

LEACHING OF RARE-EARTH AND RADIOACTIVE ELEMENTS FROM EUDIALITE CONCENTRATE FROM KARNASURT MINE (LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA)

Ermolaeva V.N.^{1,2}, Bychkova Ya.V.³, Kogarko L.N.², Mikhailova A.V.², Van K.V.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district; ²Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow; ³Moscow State University (MSU), Moscow(cvera@mail.ru)

Abstract. Efficiency of leaching of rare-earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) and radioactive (Th и U) elements with 4% solution of HCl and mixes of 4% solution of HCl with 2% solutions of ammonium oxalate, ammonium difluoride and trilon B from eudialite concentrate (Karnasurt mine, Lovozero massif) was studied. For their determination in solutions was applied highly sensitive mass-spectrometry with inductive coupled plazma (ICP-MS).

Keywords: Lovozero massif, rare-earth and radioactive elements, leaching, ICP-MS analysis

Введение

Редкие, в том числе редкоземельные металлы имеют стратегическое значение, объем их добычи определяет уровень промышленного производства и перспективы его развития. Самым крупным производителем, потребителем и поставщиком РЗМ на мировом рынке является Китай. Россия обладает большими запасами сырья этих металлов и ³/₄ из них сосредоточено в Мурманской области, однако из этих запасов перерабатывается в основном лопарит, содержащий РЗМ лёгкой (цериевой) группы. Дефицит наиболее востребованных неодима, празеодима и РЗМ среднетяжёлой и тяжёлой групп удовлетворяется за счёт импорта из Китая. В связи с этим изыскания альтернативных сырьевых источников редких металлов и разработка эффективных технологических решений для их переработки являются актуальной задачей. Перспективным источником для производства РЗМ в России являются эвдиалитовые руды Ловозёрского щелочного массива, запасы которых практически неограниченны (Хохлова, 2018). Для изучения эффективности извлечения Th, U и REE из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) в настоящей работе проведены эксперименты по их выщелачиванию. В качестве реагентов использовались 4% раствор HCl, а также смеси 4% раствора HCl с 2% растворами оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б. Целью проводимых работ по выщелачиванию является установление эффективности извлечения редкоземельных и радиоактивных элементов из эвдиалитового концентрата различными реагентами. Массив практически целиком сложен предельно щелочными (агпайтовыми до ультраагпайтовыми) породами. Для магматических формаций отмечается значительное нарастание содержания урана и тория от ультраосновных к кислым и щелочным породам, особенно к породам агпайтового ряда (Герасимовский и др., 1966; Рябчиков, Гольбрайх, 1960; Власов и др., 1959). Содержание REE в Ловозёрском массиве (240·10⁻³%) в 10 раз превышает распространённость REE в земной коре по А.П. Виноградову, при этом в составе REE преобладают лёгкие лантаноиды от La до Eu. Таким образом, щелочные породы Ловозёрского массива содержат высокие концентрации редких, в том числе редкоземельных и радиоактивных, элементов (Герасимовский и др., 1966). Ранее нами были проведены эксперименты по выщелачиванию вышеперечисленных компонентов из пород Ловозёрского массива, и было показано, что чистые растворы оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б намного менее эффективно извлекают эти элементы, чем смеси этих растворов с раствором HCl (Ермолаева и др., 2016), поэтому для выщелачивания этих элементов из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт использовались раствор HCl и смеси растворов оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б с раствором HCl.

Исследование исходного химического состава эвдиалитового концентрата проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм. Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. В качестве стандартов использовались: MgF_2 на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al_2O_3 на Al, SiO_2 на Si, $LaPO_4$ на P, FeS_2 на S, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, SrF_2 на Sr, BaF_2 на Ba, монофосфаты REE (La, Ce, Pr, Nd), $PbTe$ на Pb, ThO_2 на Th, UO_2 на U; чистые Ti, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Hf и Ta на соответствующие элементы. По данным электронно-зондового микроанализа эвдиалитовый концентрат состоит преимущественно из эвдиалита, а также содержит малые количества нефелина, эгирина, КПШ, альбита и лампрофиллита.

Для проведения опытов по выщелачиванию эвдиалитовый концентрат перетирали до пудры, отбирали навеску массой 100 мг, заливали 20 мл реагента (по 3 опыта с каждым реагентом) и оставляли при комнатной температуре в закрытых пластиковых пробирках на 30 дней. Затем смесь отфильтровывали, отбирали аликвоту 50 мкл и разводили до 1 мл. Осадки разлагали, полученные растворы разводили до 50 мл. Для приготовления растворов для ICP MS анализа использовались пластиковые резьбовые градуированные лабораторные пробирки с крышкой на 15 и 50 мл (Axygen, США). Растворы взвешивали на электронных весах серии Adventurer Pro, аликвотные части растворов отбирались пипетками Eppendorf Research на 100, 1000 и 5000 мкл. Для определения концентраций элементов в растворах выщелачивания брали аликвотную часть раствора (50 мкл), разбавляли до 1 мл и проводили анализ.

Для определения общего содержания Th, U и REE пробу разлагали смесью 1.5 мл $HF:HNO_3=5:1$ и 0.5 мл 10.5N HCl в микроволновой печи Mars, далее выпаривали их 3 раза под ИК-лампами, добавляя к сухим солям по 1 мл 10.5N HCl и разбавляли до 50 мл 0.5N HNO_3 , перемешивали и оставляли до полного растворения осадка (около 3 суток). Далее брали аликвоту (150 мкл), разводили до объема 15 мл и проводили анализ. Для измерения использовали многоэлементные калибровочные стандарты.

Измерение содержания элементов в растворах, полученных в результате выщелачивания, а также в растворах, полученных в итоге разложения исходного концентрата, проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element 2. Данный прибор состоит из масс-спектрометра и управляющего компьютера. Пробу вводили в масс-спектрометр в потоке аргона в виде аэрозоля, далее они ионизируются в индуктивно-связанной плазме. Разделение ионов осуществляется анализатором с двойной фокусировкой – магнитной и электростатической. Детектирование ионов производится электронным умножителем, сохраняющим линейность в диапазоне от 1 до $1 \cdot 10^{10}$ ионов в секунду. Калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс осуществлялась с помощью стандартных растворов, включающих все анализируемые в пробах элементы. В качестве стандартного образца использовался внутрилабораторный аттестованный образец горной породы, разложенный по той же методике, что и образец эвдиалитового концентрата (нефелиновый сиенит STM-2, США, штат Орегон). Пределы обнаружения (ПО) элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов (U, Th, REE и др.) Погрешность анализа составляла 1-3 отн. %.

Результаты и их обсуждение

Усреднённые содержания % выщелачивания REE, Th и U из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Как видно из таблицы, смесь растворов HCl и трилона Б намного хуже извлекает REE и U (0-17.6%) по сравнению с другими растворами (74.6-100%), торий извлекается чуть менее эффективно (смесью растворов HCl и трилона Б не извлекается вообще, извлечение в случае остальных растворов составляет 53.1-54.3%) (табл. 1, рис. 1). Полученные данные демонстрируют избирательный характер извлечения REE, Th и U различными растворами из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт.

Литература

Хохлова О.В. Повышение эффективности щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата // Автореферат на соискание учёной степени кандидата технических наук. М.: НИТУ «МИСиС», 2018. 26 с.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. (1966) Геохимия Ловозёрского щелочного массива. М.: Наука. 395 с.

Рябчиков Д.И., Гольбрайх Е.К. Аналитическая химия элементов. Торий. М.: Изд. АН СССР, 1960. 295 с.

Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозёрский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР, 1959. 623 с.

Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Когарко Л.Н., Колесов Г.М. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из щелочных пород Ловозёрского массива (Кольский полуостров) // Геохимия. 2016. №

Таблица 1. Средние содержания % выщелачивания REE, Th и U из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт

Компонент	% выщелачивания			
	HCl	HCl+оксалат аммония	HCl+дифторид аммония	HCl+трилон Б
La	79.73	82.92	86.35	2.70
Ce	79.71	80.97	84.82	2.68
Pr	74.57	75.63	80.23	2.83
Nd	80.47	81.69	87.41	3.97
Sm	87.20	87.98	94.42	4.75
Eu	86.34	86.94	92.63	5.46
Gd	84.91	85.60	90.44	5.49
Tb	86.18	87.40	92.84	7.21
Dy	88.33	90.91	96.02	9.87
Ho	83.58	86.25	90.09	10.60
Er	87.39	89.30	92.89	12.00
Tm	83.75	85.32	89.61	11.20
Yb	91.82	93.57	100.01	12.34
Lu	89.39	91.24	97.39	11.44
Th	53.25	54.26	53.06	0.00
U	83.41	86.53	89.09	17.59

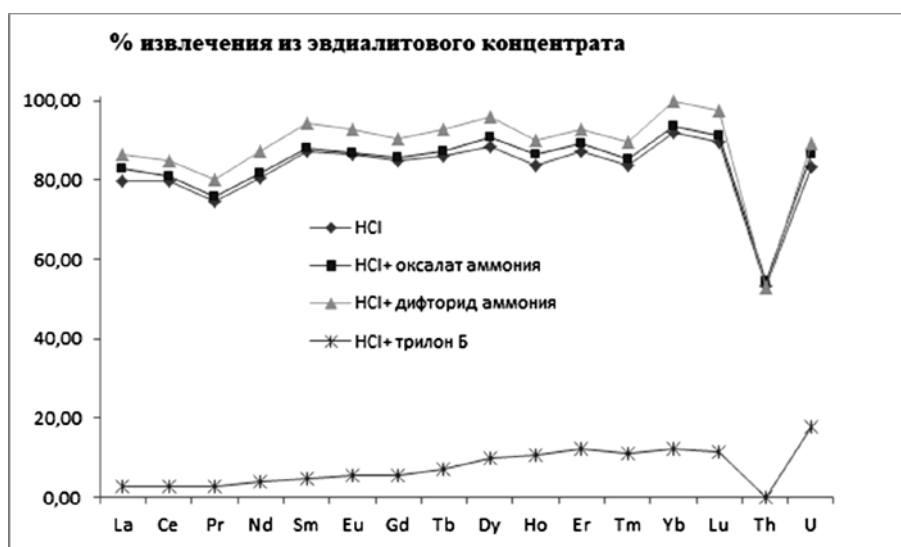


Рис. 1. Результаты выщелачивания REE, Th и U (в % от исходного содержания) из эвдиалитового концентрата (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами:

1 – HCl, 2 – HCl+оксалата аммония, 3 – HCl+дифторида аммония, 4 – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

УДК. 621.39: 754.716

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД БЛИЖНЕЙ ЗОНЫ МОГИЛЬНИКА РАО – ПРОГНОЗ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Жариков А.В.¹, Мальковский В.И.^{1,2}¹ИГЕМ РАН, ²РХТУ, Москва, (vil@igem.ru)

TRANSPORT PROPERTIES OF THE HLW DEPOSITORY NEAR FIELD ROCKS – A FORECAST BASED ON THE EXPERIMENTAL DATA

Zharikov A.V.¹, Malkovsky V.I.^{1,2}¹IGEM RAS, ²UCHT, Moscow, (vil@igem.ru)

Abstract. On the base of the experimental data a forecast of transport properties changes for the main type of rock of the Eniseiskiy site was developed.

Keywords: rock permeability, HLW underground disposal

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

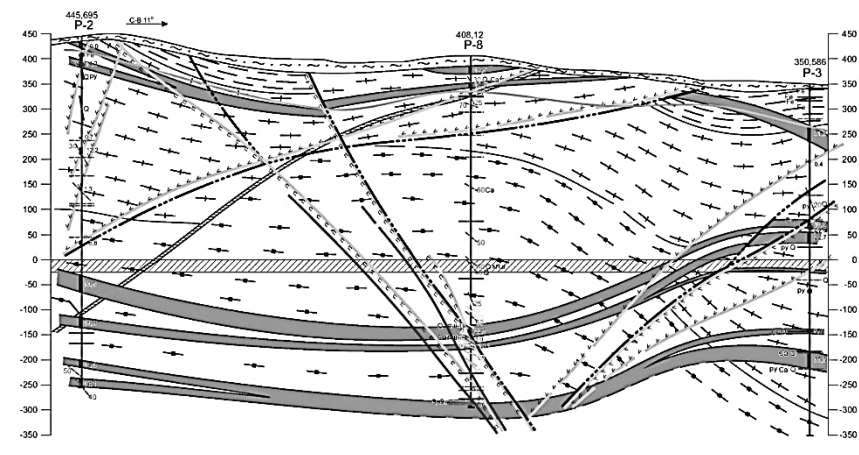


Рис. 1. Геологический разрез целевого интервала (Кочкин и др., 2017).

Установлено, что гнейсы и долериты, которыми сложена большая часть разреза, на участке «Енисейский», где предполагается размещение подземного пункта захоронения РАО (рис. 1.) характеризуются достаточно высокой прочностью (средняя прочность при одноосном сжатии ~120 МПа, малой пористостью (среднее значение ~ 0,4 %). Значения истинной проницаемости требуют уточнения, но по данным сопоставления с объектами и породами аналогами (Лаверов и др., 2002; Жариков и др., 2013, Zharikov et al., 2003), очевидно, также являются низкими ($\sim 10^{-20}$ - 10^{-18} м²). Спецификой данного разреза является довольно контрастные различия в проницаемости (по самым предварительным оценкам ~ 50 %, возможно и больше) и прочностных (в среднем ~ 70 % по прочности на сжатие) свойствах гнейсов и долеритов, а также, что большая часть пород, которые его слагают (гнейсов и сланцев) обладают слоистой анизотропией, которая проявляется как в проницаемости, так и в физико-механических свойствах пород. Так как падение пород в этом районе довольно пологое, анизотропия проявится в существенном различии физических свойств по латерали и вертикали. Проницаемость пород ортогонально напластованию значительно ниже, что практически исключает возможность восходящей фильтрации, а прочность на сжатие, напротив выше. Это – весьма благоприятный фактор. Однако, прочность на сжатие в направлении напластование значительно ниже и это - неблагоприятный фактор для устойчивости горных выработок.

На общем фоне массивных и прочных пород, очевидно, могут присутствовать зоны относительно разуплотненных: на контактах с дайками, непосредственно дайки второго этапа внедрения с порфировыми текстурами, а также в зонах вторичных изменений. Для характеристики этих зон, уточнения значений абсолютной проницаемости пород, а также установления пространственного распределения фильтрационных свойств в участке размещения ПГЗРО необходимо проведение дополнительных детальных лабораторных исследований. Причем, чтобы избежать значительных систематических ошибок, необходимо использовать специальные методики измерений для измерений низких проницаемостей и для подготовки образцов (Мальковский и др., 2009).

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

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

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

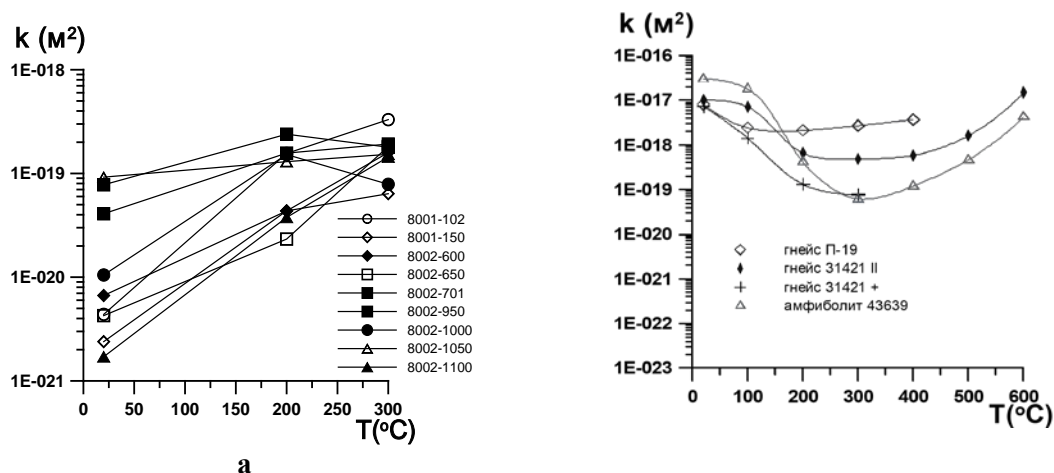


Рис. 2. Температурные зависимости проницаемости метавулканитов ПО Маяк (а), гнейсов кольской серии при постоянном давлении (сухие условия).

Проницаемость основных пород, очевидно, будет увеличиваться монотонно (рис. 2 а), в то время, как проницаемость гнейсов может сначала уменьшиться, достигнуть минимума, затем начать увеличиваться (рис. 2 б). Учитывая, что средняя проницаемость исходных долеритов на десятичный порядок меньше, чем гнейсов можно предположить, что при температурах около 200°C различие проницаемостей между основными типами пород уменьшится, нагревание до более высоких температур приведет к увеличению проницаемости пород обоих литологических типов. Причем проницаемость кислых пород, очевидно, будет увеличиваться быстрее, чем основных. При температурах $> 400^{\circ}\text{C}$ пористость и проницаемость достигнут максимальных величин. Очевидно, можно ожидать роста пористости в несколько раз, а проницаемости на несколько порядков по сравнению с исходной.

В присутствии водного флюида характер трендов, очевидно, сохранится, но величины пористости превысят в несколько раз, полученные в сухих условиях, а проницаемости – на несколько десятичных порядков (рис. 2, 3). Для исходных пород (кислой и основной) после нагрева в присутствии воды до температуры $\sim 200^{\circ}\text{C}$ пористость может повыситься в 1,5 – 2,0 раза, до температуры $\sim 400^{\circ}\text{C}$ - в 2 - 4 раза, а до 700°C - до 5 - 10 раз. Проницаемость может возрасти еще

значительней. При нагревании до 200°C проницаемость кислых пород увеличивалась на 2 порядка, основных – на 1, при нагревании до 400°C на 4 и 3, а при нагревании до 700°C на 6 порядков и 5 порядков соответственно.

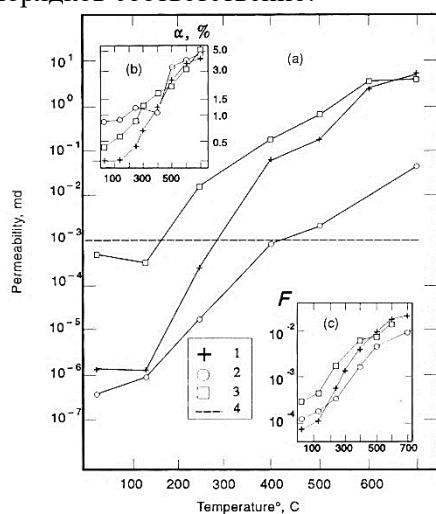


Рис. 2. Пористость, проницаемость гранита и габбро-долерита при нагревании в условиях водонасыщения (Балашов и Зарайский, 1982).

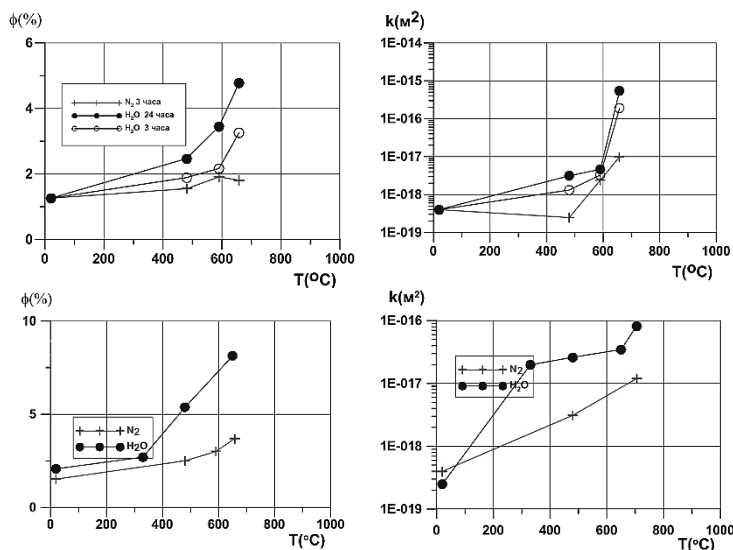


Рис. 3. Пористость и проницаемость амфиболита (а) и зеленого сланца (б) при нагревании в сухих условиях и в условиях водонасыщения.

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

Работа выполнена в рамках плана НИР ИГЕМ и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00466).

Литература

- Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1982. Вып. X. С. 69-109.
- Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2013. № 2. С. 153-171.
- Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М: ИГЕМ РАН. 2017. 384 с.
- Лаверов Н.П., Петров В.А., Величкин В.И. и др. Петрофизические свойства гранитоидов Нижнеканского массива: к вопросу о выборе участков для изоляции ВАО и ОЯТ // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2002. № 4. С. 293-310.
- Мальковский В.И., Жариков А.В., Шмонов В.М. Новые методы измерения проницаемости образцов горных пород для однофазного флюида // Физика Земли. 2009. № 2. С. 3-14.
- Zharikov A.V., Vitovtova V.M., Shmonov V.M., Grafchikov A.A. Permeability of the rocks from the Kola superdeep borehole at high temperature and pressure: implication to fluid dynamics in the continental crust // Tectonophysics. 2003. V. 370. № 1-4. P. 177-191.

УДК 550.4.02

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ НА БИРНЕССИТЕ (δ -MnO₂) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**Карасева О.Н., Иванова Л.И., Лакштанов Л.З.***ИЭМ РАН, г. Черногоровка, (olga@iem.ac.ru)***MODELING OF STRONTIUM SORPTION ON BIRNESSITE (δ -MnO₂) AT ELEVATED TEMPERATURES****Karaseva O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z.***IEM RAS, Chernogolovka, (olga@iem.ac.ru)*

Abstract. Strontium sorption has been studied by the method of acid-base potentiometric titrations at three different temperatures: 25, 50, 75⁰C. The effect of pH, ionic strength, sorbate/sorbent (Sr²⁺/≡MnOH) ratio, and temperature on adsorption was investigated. Experimental data were simulated using the triple-layer model (TLM). The equilibrium model proposed here consists of the complexes of inner (≡MnOHSr²⁺, ≡MnOSr⁺, ≡MnOSrOH⁰) and outer types ([≡MnO⁻-Sr²⁺]⁺). The corresponding intrinsic equilibrium constants of the formation of these surface complexes were calculated for 25, 50, and 75⁰C.

Keywords: strontium; birnessite; sorption; surface complexation modeling; triple-layer model

Введение. С целью прогнозирования миграции токсичных веществ и радионуклидов в природных водах проведены исследования сорбционного взаимодействия стронция с оксидом марганца, который наряду с оксидами железа широко распространен в почвах и осадках. Знание и учет сорбционных механизмов позволяют создать термодинамическую модель гетерофазной системы, пригодную для экстраполяции в широком интервале концентраций, ионной силы и температуры.

Методы исследования. Диоксид марганца был получен окислением MnCl₂ медленным добавлением KMnO₄ (Balistrieri and Murray, 1982). Удельная площадь поверхности бирнессита, определенная методом ВЕТ по адсорбции криптона, составила 235 м²/г.

Влияние pH, ионной силы, соотношения сорбат/сорбент (Sr²⁺/>MnOH) и температуры на адсорбцию мы изучали с помощью экспериментального метода, представляющего собой комбинацию потенциометрического кислотно-основного титрования поверхности и данных по адсорбции металла. Экспериментальная установка для потенциометрического титрования подробно описано в работах (Karasyova, 1998, 1999). Начальная концентрация твердого вещества во всех экспериментах составляла 2 г/л. Для титрования суспензии использовали 0,05 М растворы HCl и NaOH. Концентрация протонов в растворе [H⁺] измерялась из ЭДС ячейки:

$$E = E_0 - 2,30 RT / F \text{p}[\text{H}^+] + E_j, \quad (1)$$

где E₀ – константа, определяемая для каждого эксперимента кислотно-основным титрованием раствора фонового электролита. Было обнаружено, что потенциал жидкостного соединения E_j в экспериментальном диапазоне pH составляет менее 0,1 мВ, и им можно пренебречь.

Общая концентрация поверхностных групп, V₀, была определена титрованием поверхности бирнессита разбавленным раствором NaOH. В качестве таких групп рассматриваются поверхностные гидроксильные группы >MnOH, образующиеся на поверхности минерала в контакте с водным раствором. Избыток гидроксидов оценивали по данным в диапазоне 11 < pH < 11,5, где было обнаружено, что буферный эффект поверхностных гидроксильных групп является низким. Концентрация гидроксильных групп вычислялась по разнице между общей концентрацией протонов N_{tot} и концентрацией свободных протонов [H⁺]:

$$V_0 = N_{\text{tot}} - [\text{H}^+] + K_w / [\text{H}^+] \quad (2)$$

где K_w - ионное произведение воды.

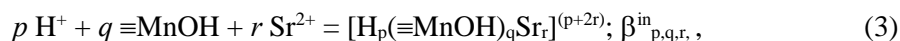
Расчет общей концентрации протонов N_{tot} выполнялся следующим образом:

$$H_{\text{tot}} = \frac{(V_1 c_1 - V_2 c_2)}{(V_0 + V_1 + V_2)},$$

где V_0 - начальный объем суспензии (мл), V_1 - объем добавленной кислоты (мл), V_2 - объем добавленного основания (мл), c_1 и c_2 - концентрации кислоты и основания (моль/л), соответственно.

Адсорбция Sr на поверхности бирнессита была исследована при различных начальных концентрациях Sr в области $2 \leq p[H^+] \leq 12$ при 25, 50 и 75°C. Раствор Sr известной концентрации добавлялся к суспензии при $p[H^+] \sim 2 - 2,5$, и титрование продолжали разбавленным NaOH до $p[H^+] \sim 12$. Аликвоты суспензии отбирали при известных значениях $p[H^+]$ и центрифугировали. Общая концентрация стронция в водной фазе определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии (относительная погрешность 2%).

Обработка экспериментальных данных. В настоящей работе адсорбционные равновесия рассматриваются, как реакции комплексообразования стронция с поверхностными гидроксильными группами и могут быть записаны как:

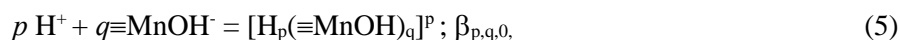


для внутрисферного комплексообразования и



для внешнесферного комплексообразования, где p , q и r - стехиометрические коэффициенты.

Кроме того, необходимо учитывать кислотно-основные равновесия на поверхности:



и гидролиз Sr в растворе:



$\beta_{p,q,r}^{in}$, $\beta_{p,q,r}^{out}$, $\beta_{p,q,0}$, как определено уравнениями (4-6), являются кажущимися константами равновесия, которые необходимо скорректировать на электростатическую энергию заряженной поверхности, чтобы получить соответствующую внутреннюю (int) константы:

$$\beta_{p,q,0}^{in} (int) = \beta_{p,q,0}^{in} e^{(pF\psi(0)/RT)} \quad (7)$$

$$\beta_{p,q,r}^{in} (int) = \beta_{p,q,r}^{in} e^{((p+2r)F\psi(0)/RT)}, \quad (8)$$

$$\beta_{p,q,r}^{out} (int) = \beta_{p,q,r}^{out} e^{(pF\psi(0)/RT)} \cdot e^{((p+2r)F\psi(\beta)/RT)}, \quad (9)$$

где F - постоянная Фарадея, R - газовая постоянная, T - температура (в К), $\psi(0)$ - электростатический потенциал в плоскости поверхности, а $\psi(\beta)$ - потенциал в плоскости β (для слабосвязанных ионов).

Для выражения взаимосвязи между поверхностным зарядом и потенциалом существуют различные модели двойного электрического слоя (ДЭС) (Stumm, 1992). В настоящей работе обработка экспериментальных данных была проведена с помощью трехслойной модели ДЭС, которая применима в случае переменной ионной силы и позволяет различать специфически и неспецифически адсорбированные ионы (Lützenkirchen, 1999).

Стехиометрические составы и соответствующие им константы равновесия для реакций на границе раздела бирнессит - раствор были рассчитаны с помощью компьютерной программы FITEQL 3.1 (Herbelin and Westall, 1994). Детали процедуры оптимизации были описаны, например, в работах (Karasyova et al., 1999; Herbelin and Westall, 1994). Диаграммы распределения также были построены с помощью программы FITEQL.

Результаты. Экспериментальные данные по адсорбции H^+ и OH^- , полученные потенциометрическим титрованием для двух значений ионной силы, были использованы для оценки констант кислотно-основных реакций с помощью модели TLM. Емкость C_1 и константы связывания ионов фонового электролита являлись подгоночными параметрами (Herbelin and Westall, 1994) и варьировались до установления минимального значения $V(Y)$. Их значения, а также значения констант протонирования и депротонирования представлены в таблице 1. Используемое значение емкости внешнего слоя (C_2) составляло $0,2 \text{ Ф/м}^2$ (Lyklema and Overbeek, 1961).

Адсорбция стронция на бирнессите изучалась в зависимости от pH, ионной силы, концентрации стронция и температуры. Соотношения концентраций $Sr/MnOH$ составляли 0,1 и 1. Исследование адсорбции стронция проводилось в диапазоне $2 < pH < 12$ при 25, 50 и 75°C. Стронций сильно адсорбируется на поверхности бирнессита в исследуемом диапазоне pH при всех температурах (Рис1.). Как и для большинства катионов, адсорбция Sr увеличивается с увеличением

pH. Адсорбция стронция на бирнессите зависит от ионной силы, особенно при низких концентрациях Sr.

Все полученные экспериментальные результаты были смоделированы с помощью TLM. Моделирование системы ($>MnOH$)- Sr^{2+} - H^+ состояло из тестирования комбинаций внутри- и внешнесферных комплексов с различной стехиометрией. Константы равновесия для кислотно-основных реакций и константы связывания электролита, концентрации поверхностных групп, емкости C_1 и C_2 (таблица 1) рассматривались как известные параметры и использовались без изменений.

Хорошее соответствие с экспериментом было получено только с одной моделью, состоящей из четырех комплексов с общей стехиометрией, определенной в соответствии с уравнениями (4-5). Эти стехиометрические составы могут быть истолкованы, как образование трех внутрисферных и одного внешнесферного монодентатных комплексов. Любая другая комбинация поверхностных комплексов из более, чем 30 возможных, не могла быть вообще оптимизирована. Константы соответствующих адсорбционных равновесий приведены в таблице 1. Диаграммы распределения поверхностных комплексов стронция, полученные с помощью TLM, представлены на рис.2.

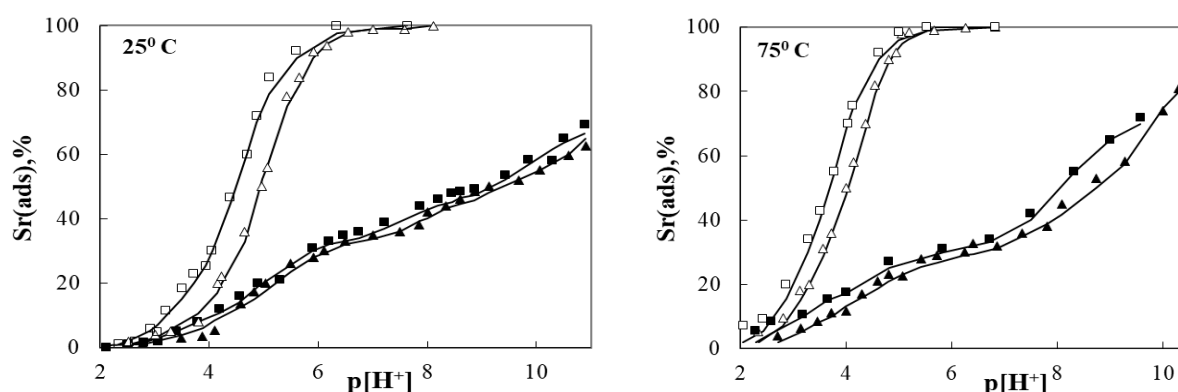


Рис. 1. Зависимость адсорбции Sr от pH на бирнессите (δ - MnO_2) при 25 и 75°C. $[>MnOH]_{tot} = 5,0$ mM.

Символы представляют следующее соотношение $[Sr]_{tot} / [>MnOH]_{tot}$: 0,1 (□ - в 0,01 M NaCl; Δ - в 0,1 M NaCl) и 1,0 (■ - в 0,01 M NaCl; ▲ - в 0,1 M NaCl).

Таблица 1. Модель комплексообразования Sr на поверхности бирнессита, рассчитанная с помощью TLM для 25, 50 and 75°C

Реакция на поверхности		β		
		25° C	50° C	75° C
$\equiv MnOH + H = \equiv MnOH_2^+$	$\beta^{in}_{1,1,0}$	2.82	2.50	2.03
$\equiv MnOH = \equiv MnO^- + H^+$	$\beta^{in}_{-1,1,0}$	-3.34	-2.5	-2.16
$\equiv MnOH + Na^+ = \equiv MnO^- Na^+ + H^+$	β^{out}_{Na}	-3.0	-2.35	-2.19
$\equiv MnOH + H + Cl^- = \equiv MnOH_2^+ Cl^-$	β^{out}_{Cl}	2.82	2.90	2.59
$\equiv MnOH + Sr^{2+} = [\equiv MnOHSr]^{2+}$	$\beta^{in}_{0,1,1}$	-1.20	-1.70	-1.95
$\equiv MnOH + Sr^{2+} = [\equiv MnOSr]^+ + H^+$	$\beta^{in}_{-1,1,1}$	-5.85	-5.25	-4.4
$\equiv MnOH + Sr^{2+} + H_2O = [\equiv MnOSrOH]^0 + 2H^+$	$\beta^{in}_{-2,1,1}$	-12.53	-11.72	-10.6
$\equiv MnOH + Sr^{2+} = [\equiv MnO^- Sr^{2+}]^+ + H^+$	$\beta^{out}_{-2,1,1}$	-1.07	-0.90	-0.6
Емкость внутреннего слоя C_1 (Ф/м ²)		15	12	19
Качество аппроксимации $V(Y)$				

Можно отметить, что концентрация внешнесферных комплексов на бирнессите выше при низкой ионной силе и заметно уменьшается с ростом температуры; такое поведение характерно для физической адсорбции. Доминирование внутрисферных комплексов Sr при более высоком pH может быть объяснено все более отрицательным поверхностным зарядом на бирнессите вследствие депротонирования поверхностных групп и, следовательно, их более сильного притяжения к положительно заряженным ионам Sr^{2+} из раствора. При высокой концентрации Sr влияние ионной силы на адсорбцию значительно слабее. С повышением температуры и общей концентрации Sr $>MnOSr^+$ становится доминирующим поверхностным комплексом.

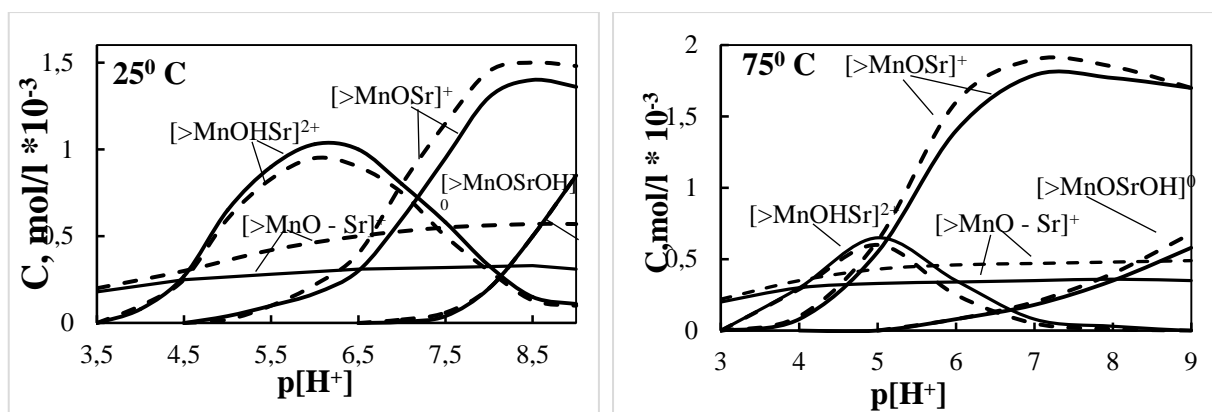


Рис. 2. Диаграммы распределения поверхностных комплексов Sr при 25 и 75 °С, рассчитанные с использованием TLM. $[Sr]_{tot}/[>MnOH]_{tot} = 1,0$.

Сплошные линии – расчетные значения для 0,1 М NaCl, пунктирные линии – для 0,01 М NaCl.

Обсуждение. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что бирнессит (δ - MnO_2) может играть важную роль в регулировании концентрации Sr путем прямой адсорбции. Адсорбция Sr усиливается при уменьшении ионной силы. Это связано с конкуренцией ионов Sr^{2+} с ионами электролита и, как следствие, наряду с внутрисферными комплексами образуются внешнесферные поверхностные комплексы стронция. В этом случае именно внешнесферное комплексообразование отвечает за общее увеличение адсорбции стронция в близонейтральной области pH. Концентрация внешнесферных комплексов на бирнессите выше при низкой ионной силе и заметно уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемая закономерность характерна для физической адсорбции. Доминирование внутрисферных комплексов Sr при более высоком pH может быть объяснено все более отрицательным поверхностным зарядом на бирнессите вследствие депротонирования поверхностных групп и, следовательно, их более сильного притяжения к положительно заряженным ионам Sr^{2+} из раствора.

Литература

- Balistrieri L.S. and Murray J.W. (1982). The surface chemistry of MnO_2 in major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1041-1052.
- Herbelin A.L. and Westall J.C. (1994) FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Version 3.1. Report 94-01. Dept. of Chemistry, Oregon State Univ. Corvallis, OR, USA.
- Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z., Lövgren L. and Sjöberg S. (1998) Complexation of gold (III)-chloride at the surface of hematite.// *Aquatic geochemistry*, 4, 215-231.
- Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. and Lövgren L. (1999) Strontium sorption on hematite at elevated temperatures.// *J. Colloid. Interface Sci.* 220, 419-428.
- Lyklema J. and Overbeek J.Th.G. (1961) Electrochemistry of silver iodide the capacity of the double layer at the silver iodide-water interface.// *J. Colloid. Interface Sci.* 16, 595-608.
- Lützenkirchen J., (1999). The Constant Capacitance Model and Variable Ionic Strength: An Evaluation of Possible Applications and Applicability// *J. Colloid. Interface Sci.* 217, 8-18.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. New York: Wiley, 428 p.

УДК 550.4.02:631.435

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРМИКУЛИТА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ФИКСАЦИИ Cs, МЕЧЕННОГО РАДИОАКТИВНЫМ ИЗОТОПОМ

Коноплева И.В.¹, Забейжайлова А.А.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ВНИИРАЭ, Обнинск (konopleva@geokhi.ru)

QUANTITATIVE DETERMINATION OF VERMICULITE IN SOIL BY A METHOD OF FIXATION OF Cs, LABELED BY RADIOISOTOPE

Konopleva I.V.¹, Zabezhaylova A.A.²

¹GEOKHI RAS, Moscow, ²RIARAE, Obninsk (konopleva@geokhi.ru)

Abstract. Currently, the most important feature of soil formation is the human impact on the natural soil formation process. Intensive agricultural production leads to the strengthening of the weathering and transformation processes in soil minerals. To monitor the fertility of arable soils it is necessary to study the intensity of these processes, as the mineral fine fraction of soils largely determines the ability of soils to provide plants with nutrients. The aim of the present study was to develop a method for quantitative determination of vermiculite in soils. Vermiculite is a product of micaceous clay minerals weathering. The proposed method is based on the vermiculite property for selective sorption and fixation inside the crystal lattice of single-charged cations with low hydration energy such as K^+ , NH_4^+ , Rb^+ and Cs^+ . The procedure includes the process of the soil sample saturation with Cs^+ labeled by ^{137}Cs , followed by oven-drying at $110^\circ C$. After overnight drying, the exchangeable Cs^+ was replaced by NH_4^+ and the fixed Cs^+ was determined by gamma-spectrometric method based on the ^{137}Cs activity. The vermiculite content was calculated from the ratio of the fixed Cs quantity to the cation exchange capacity (CEC) of vermiculite.

Keywords: vermiculite, cesium fixation, radiocesium, soil

Введение

В настоящее время важнейшей особенностью почвообразования является воздействие человека на естественный почвообразовательный процесс. Сельскохозяйственное использование почв приводит к существенным изменениям их состава и свойств. При интенсивном ведении агропроизводства активно протекают процессы выветривания и трансформации минералов илистой фракции, что приводит к деградации почв. Надежным диагностическим критерием этого процесса является положительный баланс "вермикулитовых мест" в слоистых глинистых минералах.

Вермикулит относится к трехслойным лабильным силикатам. Особенностью его кристаллической структуры является то, что при увлажнении в его межпакетные пространства может входить вода, вызывая их расширение, и в них проникают гидратированные катионы. Однозарядные катионы, K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , имеющие низкие энергии гидратации и маленький гидратированный радиус, легко теряют гидратационную воду и сорбируются на сорбционных местах внутри кристаллической решетки. Если сорбируется достаточное количество ионов, заряд внутренних поверхностей нейтрализуется, снижая силы отталкивания между расширенными слоями минерала. Сорбция дегидратированного катиона индуцирует схлопывание соседних слоев и фиксирует этот катион внутри близкой по размеру гексагональной ячейки базальной кислородной плоскости кристаллической решетки - процесс иллитизации лабильных 3-хслойных минералов.

Присутствие вермикулита, высокозарядного монтмориллонита, лабильных пакетов смешанно-слойных структур в составе илистой фракции почв приводит к тому, что часть вносимого в почву с удобрениями калия оказывается прочно связанным в его кристаллической решетке. Естественные природные процессы увлажнения-высушивания способствуют усилению фиксации. Калий, фиксированный в межпакетных пространствах, недоступен для растений. Фиксация носит обратимый характер. Интенсивное орошение и корневое поглощение сельскохозяйственных растений приводит к удалению калия из почвенного раствора и в результате ремобилизации (процесса обратной фиксации) калий из необменных мест переходит в обменную и водорастворимую формы.

Основной вынос калия из почв происходит урожаями сельскохозяйственных культур и вымыванием с инфильтрационными водами. Можно полагать, что длительное потребление межпакетного калия при его дефицитном балансе в агроценозе приведет к значительному изменению состава, а, следовательно, и свойств почвенных минералов. Примером изменения

состава минерала может служить следующий ряд: иллит → смешанно-слоистый иллит-вермикулит → вермикулит → монтмориллонит.

При интенсивном ведении агропроизводства для стабилизации калийного режима и обеспечения сбалансированного минерального питания сельскохозяйственных растений возникает задача контроля степени выветривания минералов иллитовой фракции.

Целью настоящей работы была разработка метода оценки содержания в почве вермикулита. Под вермикулитом подразумеваются "вермикулитовые места" в концевых клиновидных областях межпакетных пространств, характерных для иллит-подобных структур и внутри кристаллической решетки вермикулита и высокозарядного монтмориллонита, включая смешанно-слоистые структуры, попадая в которые калий переходит в необменное (фиксированное) состояние.

Способы определения вермикулита в глинах и почвах

Известен рентгенодифракционный способ определения глинистых минералов в почвах (Соколова Т.А., 1985). Методом седиментации проводят выделение из почвы иллитовой фракции. Далее из образца удаляют карбонаты, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Для разрушения органического вещества (ОВ) образец иллитовой фракции обрабатывают H_2O_2 , а затем помещают в диализные ячейки, где одну часть насыщают ионами K^+ , вторую - ионами Mg^{2+} .

Проводят рентген-дифрактометрическую съемку образцов в исходном состоянии и после 2-часового прокаливания при 350°C . Для проведения анализа пробу, насыщенную глицерином, помещают на пути монохроматического рентгеновского луча, а затем измеряют интенсивность излучения, отраженного под разными углами. Для расшифровки рентген-дифрактограмм используют специальные таблицы.

Недостатком способа рентгеновской дифракции является: 1) длительность процесса; 2) неполное измерение вермикулитовых мест, поскольку исключается минеральная фракция больших по размеру частиц ($> 0,001$ мм), которые также содержат сорбционные места; 3) анализ позволяет количественно измерить только общую сумму лабильных силикатов, в которую помимо вермикулита входит и монтмориллонит; 4) затруднено измерение вермикулитовых мест в смешанослойных структурах.

Известен количественный метод определения глинистого минерала, основанный на свойстве вермикулита фиксировать K^+ в кристаллической решетке (Alexiades and Jackson, 1965). В этом методе количество вермикулита в иллитовой фракции почв рассчитывают как разность между емкостью катионного обмена (ЕКО) образца, насыщенного Ca^{2+} ($\text{Ca}^{2+}\text{ЕКО}$) и емкостью катионного обмена образца, насыщенного K^+ ($\text{K}^+\text{ЕКО}$), после его нагревания при 110°C . Для насыщения образцов используют раствор $0,5\text{н CaOAc}$ и $0,5\text{н KOAc}$, для вымывания обменного Ca^{2+} - раствор 1н MgOAc , обменного K^+ - 1н раствор NH_4OAc (рН7). Содержание избыточных катионов Ca^{2+} и K^+ в растворах определяют методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Расчет процентного содержания вермикулита (Vr) основан на разнице Ca^{2+} и K^+ емкости катионного обмена (выраженной в мг-экв/100г) и внутрислойной обменной емкости вермикулита, принятой равной 154 мг-экв/100г.

$$\% Vr = \frac{\text{Ca}^{2+}\text{ЕКО} - \text{K}^+\text{ЕКО}}{154} \times 100$$

Недостатком метода является длительность процесса, занимающего недели времени за счет предварительной подготовки образца: удаления ОВ химическим окислением с последующим фракционированием частиц и выделением иллитовой фракции $< 0,002$ мм.

Известен метод определения вермикулита в почвах аналогичный предыдущему, но используемый для всей почвы, а не только для ее минеральной части (Coffman and Fanning, 1974). Метод позволяет сократить время анализа. Было показано, что органическое вещество и гидроксиды железа, присутствующие в почве, не влияют на результат. В работе была выявлена необходимость проводить анализ не только ила почв, но и супеси, и песка, так в минералах этих фракций также были обнаружены вермикулитовые места. Недостатком этого способа, как и предыдущего, является то, что результат рассчитывают, как разницу измерений двух больших величин, что снижает точность определения.

Известен метод определения содержания вермикулита в почве, включающий процесс насыщения почвенного обменного комплекса однозарядным слабо гидратированным катионом и

осуществление фиксации этого катиона внутри кристаллической решетки минерала посредством нагревания с последующим вытеснением катионов с обменных позиций ионами NH_4^+ (Ross et al., 1989). Сущность метода состоит в процедуре фиксации Rb^+ , когда обменный Rb^+ из образца глинистой фракции почвы, насыщенного Rb^+ и подвергнутого нагреванию, вымывается ионами NH_4^+ . Образец растворяют смесью HNO_3 - HF - HClO_4 и фиксированный Rb^+ определяется методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. За счет того, что Rb определяется непосредственно в пробе, способ более точный по сравнению со способами, основанными на фиксации K^+ . Способ включает в себя предварительную подготовку почвы: удаление органического вещества посредством NaOCl и разделение минеральной составляющей по фракциям методом седиментации. Анализ проводят в илистой фракции ($<0,002$ мм).

Недостатком метода является неполное измерение вермикулитовых мест, поскольку исключается минеральная фракция больших по размеру частиц ($> 0,002$ мм), которые также содержат сорбционные места, предрасположенные к фиксации K^+ . Способ является многостадийным и включает длительные по времени операции.

Задачей настоящей работы является разработка более точного, несложного в исполнении и ускоренного метода определения вермикулита в почве. Поставленная задача решается методом определения содержания вермикулита в почве, включающем процесс насыщения почвенного обменного комплекса однозарядным слабо гидратированным катионом, осуществление фиксации этого катиона внутри кристаллической решетки минерала посредством нагревания с последующим вытеснением катионов с обменных позиций ионами NH_4^+ . В качестве насыщающего однозарядного катиона используют цезий, меченный радиоактивным изотопом ^{137}Cs , содержание которого определяют способом γ -спектрометрии.

В основу предложенного метода положено свойство селективной сорбции и фиксации ионов Cs^+ 3-х слойными глинистыми минералами. Метод включает в себя процесс насыщения почвенного обменного комплекса ионами Cs^+ . Для этого образец почвы подвергается 3-х кратному промыванию раствором CsCl , содержащим в качестве метки радиоактивный изотоп ^{137}Cs в следовой концентрации. Разделение фаз проводится центрифугированием. Образец выдерживается в течение ночи в печи при температуре 110°C . После нагревания образца обменный Cs^+ замещается на ионы NH_4^+ . Процедура включает в себя 4-х кратное промывание 1М раствором NH_4OAc . Фиксированный в кристаллической решетке ^{137}Cs определяется методом γ -спектрометрии. С учетом известного соотношения стабильного и радиоактивного изотопов Cs^+ , содержание вермикулита рассчитывается из отношения количества фиксированного Cs^+ (мг-экв/100 г) к емкости катионного обмена вермикулита (154 мг-экв/100 г). В единицах содержания вермикулита г/кг почвы формула расчета выглядит как:

$$[Vr] = [\text{Cs}^+]/0,154.$$

Материалы и методы

Для определения вермикулита подобрана коллекция зональных пахотных почв Европейской части РФ. В коллекцию входят почвы различного гранулометрического состава. Из почв предварительно механическим путем удаляют неразложившиеся органические остатки. Почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, размалывают и просеивают через сито с диаметром отверстий 2 мм.

Образец почвы (1г) подвергают 3-х кратному промыванию 10 мл 0,5М раствора CsCl , содержащим в качестве метки радиоактивный изотоп ^{137}Cs . Удельная активность раствора промывки CsCl составляет ≈ 800 МБк/л. Образец почвы помещают в центрифужную пробирку, заливают 10 мл 0,5М раствора CsCl , меченого изотопом ^{137}Cs , оставляют на 15 мин, периодически перемешивая. Разделение фаз проводят центрифугированием. Образец выдерживают в течение ночи в печи при 110°C . После высушивания образца обменный Cs^+ замещают на ионы NH_4^+ 4-х кратным промыванием 10 мл 1М раствором NH_4OAc . Фиксированный в кристаллической решетке ^{137}Cs определяют методом γ -спектрометрии с использованием детектора из сверхчистого германия. Время измерения выбирают из расчета, чтобы статистическая ошибка не превышала 5%.

Результаты

В таблице 1 приведены данные по гранулометрическому составу и результаты количественного определения вермикулита в зональных пахотных почвах Европейской части РФ.

Таблица 1. Содержание вермикулита в почвах

№	Почва	Место отбора	Гранулометрический состав	Содержание вермикулита, г/кг почвы*
1	Дерново-подзолистая	Брянская обл.	песчаная	2
2	Светло-серая лесная	Орловская обл.	легкосуглинистая	7
3	Выщелоченный чернозем	Курская обл.	среднесуглинистая	21
4	Выщелоченный чернозем	Тульская обл.	среднесуглинистая	17
5	Оподзоленный чернозем	Курская обл.	среднесуглинистая	18
6	Обыкновенный чернозем	Воронежская обл.	глинистая	29
7	Типичный чернозем	Воронежская обл.	глинистая	27
8	Каштановая	Ростовская обл.	глинистая	20

Примечание. * значения рассчитаны как средние двух измерений

Заключение

Преимущество предлагаемого метода по сравнению с описанными в литературе: значительное снижение времени и трудоемкости процесса (анализ проводится за 2 дня), повышение точности определения содержания вермикулита в почве за счет того, что анализируется вся почва и учитывается вклад крупных фракций, где также присутствуют "вермикулитовые места".

Метод позволяет спрогнозировать какая часть вносимого калия удобрений перейдет в необменную форму и, таким образом, рассчитать оптимальные дозы вносимых удобрений для того, чтобы предотвратить потери калия в виде вымывания из пахотного слоя при инфильтрации атмосферных осадков или искусственном орошении. Предложенный метод может быть использован в агропроизводстве при расчете оптимальных доз калийных удобрений, вносимых в почвы под сельскохозяйственные культуры. Применение метода наиболее актуально для легких почв, на которых, из-за малого содержания глинистых минералов, наблюдается значительный вынос калия урожаем сельскохозяйственных растений и вымывание с инфильтрационными водами.

Литература

- Alexiades C.A. and Jackson M.L. (1965). Quantitative determination of vermiculite in soils.//Soil Sci. Soc. Am. Proc. Vol. 29, pp. 522-527.
- Coffman C.B. and Fanning D.S. (1974). "Vermiculite" determination on whole soils by cationexchange capacity methods.// Clay and Clay Minerals, Vol. 22, pp. 271-283.
- Ross G. J., Schuppli P. A., Wang C. (1989). Quantitative determination of vermiculite by a rubidium fixation method.// Soil Sci. Soc. Am. J. Vol.53, pp. 1588- 1589.
- Практикум по почвоведению / под ред. И.С. Кауричева. М.: Колос, 1980. 273 с.
- Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 254с.

УДК 550.4.02, 553.9

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ШУНГИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Котельников А.Р.¹, Ахмеджанова Г.М.¹, Криночкина О.К.²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область,

²Московский государственный строительный университет (МГСУ), Москва
(kotelnik@iem.ac.ru, vdovinaok@mail.ru)

COMPOSITION OF THE SURFACE WATER OF SHUNGITE DEPOSITS STUDY

Kotel'nikov A.R.¹, Akhmedzhanova G.M.¹, Krinochkina O.K.²

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district, ²Moscow State University of civil engineering (MGSU), Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, vdovinaok@mail.ru)

Abstract. Sampling of surface waters at shungite deposits of Zaonezhie (Maksovskoye and Zazhoginskoye) were carried out. The solutions were analyzed for the content of major, minor, and impurity elements by the AAS and ICP-MS methods. It has been shown that the leading mechanism for converting heavy metals to soluble forms is the oxidation of sulfides (mainly pyrite) in near-surface conditions due to the increased oxygen potential and the presence of rainwater by the reaction: $\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$. The resulting acid contributes to the dissolution of ore sulphides (pentlandite, chalcopyrite, sphalerite, etc.), as well as rare earth phosphates, and the enrichment of natural waters with components such as rare earth elements, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, etc. admissible concentration limit (ACL) excess for elements such as Li (7); Be (3); Mg (2); Ti (5); Cr (4.5); Mn (63); Fe (460); Co (4.5); Ni (370); Cu (175); Zn (520); Cd (17.5); Tl (32); Pb (1.5); U (30) - the value in brackets is indicated (C_i/ACL). For the Zazhoginskoye deposit, the ACL excess was recorded only for the following elements: Mn (15); Fe (4); Ni (16); Zn (12). The development of the Zazhoginskoye deposit pollutes surface waters to a much lesser extent than the Maksovskoye development.

Keywords: shungite, surface water, deposits, rare earth elements

Введение

Несмотря на то, что шунгиты изучались такими видными учеными как А.А. Иностранцев, В.И. Крыжановский, П.А. Борисов, Л.Я. Харитонов, Л.А. Богданова и многими другими и геологами-практиками (С. Контревич, Н.И. Рябов, М.М. Филиппов и др.), уже 2-е столетие, их генезис остается спорным. В.А. Мележиком с соавторами (Melezhik et al., 1999) было впервые введено понятие «феномен Шуньга». Еще в 1879 специалист по химии углей К. Лисенко публикует сведения о двух разновидностях шунгитского «антрацита»: «смолисто-черного цвета и блестящей, с раковистым изломом» и «плотного, черного матового цвета».

Первоначально шунгиты рассматривали как разновидности углей (Богданова, 2005), затем – горючих сланцев, а позже как ванадиевую руду (Филиппов, Дейнес, 2018). Сейчас шунгит находит широкое применение, он используется как заменитель кокса в черной металлургии; в производстве ферросплавов; эффективных адсорбентов для водоподготовки; катализаторов для органического синтеза циклических углеводородов, для разложения перекиси водорода; активных наполнителей для широкого класса композиционных материалов с повышенной износостойкостью, химической стойкостью и электропроводностью; радиоэкранирующих материалов, обеспечивающих защиту человека от техногенных электромагнитных излучений; удобрений, повышающих урожайность и стойкость культур к заболеваниям; кормовых добавок к пище пушных зверей, скота и птицы. Некоторые разновидности шунгита перспективны в качестве источника сырья для разрабатываемых в настоящее время технологий получения водных дисперсий наночастиц модифицированного по структуре углерода (Предельно допустимые концентрации..., 2000).

В настоящее время шунгит добывается открытым способом (месторождения Загогино и Максовское, Карелия.). При разработке месторождений шунгита происходит загрязнение районов добычи тяжелыми металлами. Необходимо оценить степень этого процесса.

Методы и материалы

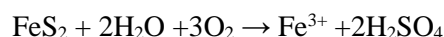
Отбор проб проводили в ходе полевых сезонов 2016-2017 гг. Были опробованы воды (ручьи, небольшие озера, коллекторы стоков) месторождений шунгита Загогино и Максово. Для сравнения была отобрана вода из Онежского озера (п. Толвуя). Образцы исследовались методами ИСП-МС (ИГЕМ РАН) и ААС (ИЭМ РАН). Анализы проводились на содержание главных элементов, рудных

и примесных (табл. 1). Кроме того, процесс гидролитического выщелачивания шунгитов изучался экспериментально. Для этого шунгитовые породы карьеров Максово и Зажогоино дробились до фракции 1.4 - 2 мм. Навеска для опытов в среднем составляла 3 г. Для выщелачивания использовались: дистиллированная вода, 10% раствор H₂O₂, 10% раствор серной кислоты H₂SO₄.

Опыты проводились во фторопластовых контейнерах объемом 100 мл, при двух температурных режимах 25 и 90°C. Температура поддерживалась и контролировалась с точностью ±1°C. Продолжительность опытов составляла 60 сут. Анализ растворов после опытов проводился методами AAS и ICP MS – AES. Затем была проведена корреляция нормированных значений содержаний REE в карьерных водах Максовского месторождения и экспериментальных данных по выщелачиванию из тех же пород.

Результаты и их обсуждение

Показано, что ведущим механизмом перевода тяжелых металлов в растворимые формы является окисление сульфидов (в основном пирита) в приповерхностных условиях за счет повышенного потенциала кислорода и присутствия воды по реакции:



Образующаяся кислота способствует растворению рудных сульфидов (пентландита, халькопирита, сфалерита и др.) а также фосфатов редких земель и обогащению природных вод такими компонентами как редкоземельные элементы, кобальт, никель, цинк, кадмий, медь и др. Известно, что минерал сфалерит содержит значимые количества редких элементов – галлия и индия. При растворении сфалерита они переходят в раствор, что, по-видимому и происходит в поверхностных водах Максовского месторождения, где содержания меди, цинка и кадмия превышают кларковые в несколько раз. Интересно отметить, что содержание такого редкого элемента как индий достигает 0.01 мг/л и в два с лишним раза выше, чем содержание галлия (0.004мг/л). Для Максовского месторождения установлено превышение ПДК (табл. 1) для таких элементов как Li (7); Be (3); Mg(2); Ti (5); Cr (4.5); Mn (63); Fe (460); Co (4.5); Ni (370); Cu (175); Zn (520); Cd (17.5); Tl (32); Pb (1.5); U (30) – в скобках указана величина (Сi/ПДК). Здесь и далее нормирование проведено относительно предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Сравнение данных по загрязнению поверхностных вод Максовского и Зажогинского месторождений позволяет констатировать, что разработка Зажогинского месторождения в значительно меньшей степени трансформирует поверхностные воды, чем Максовского, поскольку превышение ПДК для последнего зафиксировано только для следующих элементов: Mn (15); Fe (4); Ni (16); Zn (12).

Таблица 1. Состав поверхностных вод Максовского карьера

Эл-т	Сi, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	Эл-т	Сi, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	Эл-т	Сi, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³
Li	0.215	0.03	As	0.048	0.05	Eu	0.272	-
Be	0.0006	0.0002	Rb	0.0074	0.1	Gd	1.082	-
Na	3.69	200	Sr	0.200	7	Tb	0.156	-
Mg	78.32	40	Y	0.043	-	Dy	0.694	-
K	21.1	50	Zr	0.051	-	Ho	0.119	-
Ca	43.72	180	Nb	0.0071	-	Er	0.309	-
Ti	0.47	0.1	Mo	0.072	0.25	Tm	0.033	-
V	0.079	0.1	Cd	0.874	0.05	Yb	0.2	-
Cr	0.446	0.1	In	0.0196	-	Lu	0.028	-
Mn	6.255	0.1	Cs	0.0004	-	Hf	0.0016	-
Fe	137.65	0.3	Ba	0.055	0.1	W	0.0033	0.05
Co	2.23	0.5	La	1.399	-	Au	0.0003	-
Ni	36.67	0.1	Ce	4.597	-	Tl	0.0032	0.0001
Cu	87.76	0.5	Pr	0.849	-	Pb	0.154	0.1
Zn	103.15	0.2	Nd	4.337	-	Th	0.0149	-
Ga	0.0045	-	Sm	1.17	-	U	1.481	0.05

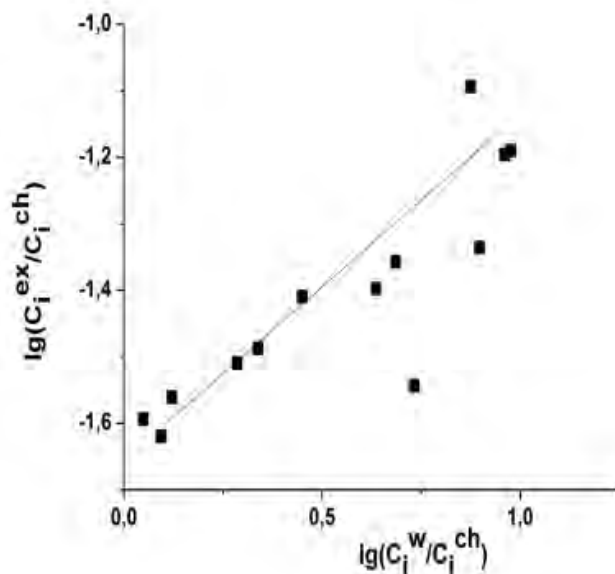


Рис. 1. Корреляция нормированных значений содержаний REE в карьерных водах Максого и в опытах по выщелачиванию шунгитов.

На рис. 1 приводится сопоставление нормированных значений содержаний REE в карьерных водах месторождения Максого с опытами по выщелачиванию природных шунгитов.

Выводы

1. Изучен состав природных вод в районах разработки месторождений шунгита Жагоино и Максого.
2. В водах Максого месторождения установлено превышение ПДК для Li (7); Be (3); Mg(2); Ti (5); Cr (4.5); Mn (63); Fe (460); Co (4.5); Ni (370); Cu (175); Zn (520); Cd (17.5); Tl (32); Pb (1.5); U (30).
3. При разработке Жагоинского месторождения поверхностные воды загрязняются в значительно меньшей степени. Здесь зафиксировано превышение ПДК только для следующих элементов: Mn (15); Fe (4); Ni (16); Zn (12).
4. Проведенные эксперименты по моделированию процессов гидролитического выщелачивания шунгитового вещества показали сходство опытного процесса с природным выщелачиванием.

Литература

- Богданова Л.А. Преобразование углей в зоне термального воздействия интрузий. Тр. ВСЕГЕИ., 2005, С.15-17.
- Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03, на основании Положения о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 июля 2000 года N 554.
- Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Кар НЦ РАН, 2002. 280 с.
- Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: Кар НЦ РАН, 2018. – 261 с.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M. et al. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // Earth Science Reviews. 1999. V. 47. P. 1–40.

УДК 550.4.02, 553.9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ШУНГИТОВ ЗАОНЕЖЬЯ**Котельников А.Р.¹, Ахмеджанова Г.М.¹, Криночкина О.К.², Мартынов К.В.³, Котельникова З.А.⁴, Сук Н.И.¹, Гавлина О.Т.⁵, Ананьев В.В.⁶**¹Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область²Московский государственный строительный университет (МГСУ), Москва ³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН); ⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва;⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), химический ф-т, Москва;⁶Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ИВУС ДВО РАН), Петропавловск-Камчатский (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, vdovinaok@mail.ru, kotelnik@igem.ac.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF SHUNGITE OF ZAONEZHIE****Kotelnikov A.R.¹, Akhmedzhanova G.M.¹, Krinochkina O.K.², Martynov K.V.³, Kotelnikova Z.A.⁴, Suk N.I.¹, Gavlina O.T.⁵, Ananiev V.V.⁶**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district; ²Moscow State University of civil engineering (MGSU), Moscow; ³Frumkin A.N. Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow; ⁴Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Moscow; ⁵M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, Moscow; ⁶Institute of Volcanology and Seismology (IVS RAS), Petropavlovsk-Kamchatskiy (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, vdovinaok@mail.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

Abstract. The study of minerals composition from shungite and host rocks of the Maksovskoye deposit (Zaonezhie, South Karelia) was carried out. Fluid inclusions in quartz from shungite and lidite host rocks were studied. On the basis of these data, the parameters of the mineragenesis of shungites of the Maksovskoye deposit are estimated. The leaching processes of the lithophilous, siderophilous, and chalcophilic elements of shungite have been experimentally studied. The effect of temperature, acidity of the environment, and oxygen potential on the hydrolytic stability of shungites is estimated. The correlation of the composition of shungite and the composition of the surface waters of the Maksovskoye deposit is shown. The sorption ability of shungite material was studied, the possibility of using shungites as a sorbent was evaluated.

Keywords: shungite, fluid inclusions, sorption capacity, leaching processes

Проведено изучение составов минералов из шунгитовых и вмещающих пород Максовского месторождения (Заонежье, Южная Карелия) и изучение флюидных включений в кварцах из шунгитов и лидитовых вмещающих пород. На основе этих данных оценены параметры минералогенеза шунгитов Максовского месторождения.

Минеральная термометрия. Для целей минеральной термометрии были выбраны образцы карбонатно-силикатных пород КТ10216 (участок Толвуя-Тетюгино); КШ1013 и КШ1014 (п. Шуньга). Изученные породы представляют собой доломитизированные известняки с большим количеством силикатного материала. Изучение минералов проводили микрозондовым методом. В изученных образцах найдены следующие минералы: доломит, кальцит, биотит, кварц, апатит, пирит, рутил. В доломите встречены небольшие количества железа и марганца (до 0.05 форм. ед.), в кальците содержится до 2 мол.% магнезита. В апатите, кварце и пирите практически нет никаких примесей. Апатит существенно фтористый. В рутиле есть примеси ванадия (до 3 мас.% V₂O₅), ниобия (до 9.5 мас.% Nb₂O₅), железа (до 4.5 мас.% FeO) и урана (до 2 мас.% UO₂). Биотит фактически является фтор-флогопитом. Для минеральной термометрии представляют интерес сосуществующие кальцит и доломит. Вхождение магнезия в кальцит (в присутствии доломита) определяется температурой минералогенеза. В изученном образце содержание магнезиального минала в кальците варьирует от 0.5 до 1.9 мол.%. Пересчет на температуры минералогенеза (по кальцит – доломитовому термометру) позволяет дать следующие значения температур: 350±50°C. В шунгитовых парагенезисах присутствует фенгит со средним составом K_{0.58}(Mg_{0.50}Fe_{0.10}Al_{1.58})(Al_{0.62}Si_{3.38})O₁₀[OH]₂. Парагенезис Phe+Qz можно использовать в качестве геобарометра (Камзолкин и др., 2015). Оцененное давление по составам фенгита составляет 6±1 кбар. Данная величина давления косвенно подтверждается наличием в образцах отдельных кристаллов эпидота, который устойчив при 350–400°C при P≥3.5–4.0 кбар. В образцах найден хлорит состава (Mg_{2.58}Fe_{2.14}Al_{1.22})_{5.94}(Al_{1.11}Si_{2.89})_{4.00}O₁₀(OH)₂ (Максово). Расчет

по хлоритовому термометру (Cathelineau, Nieva, 1985) показал значение $T=240\pm 10^\circ\text{C}$. Очевидно, пик метаморфизма фиксировался по кальцит-доломитовому термометру и фенгитовому барометру ($T=350^\circ\text{C}$; $P=6\pm 1$ кбар; при $T=240^\circ\text{C}$ $P=3.8$ кбар), а хлориты и флюидные включения фиксировали поздние стадии процесса: $T=240-150^\circ\text{C}$; $P=3.8$ и $P<0.5$ кбар).

Изучение флюидных включений. Для исследования флюидных включений (ФВ) были отобраны кварц-содержащие образцы из углерод-содержащих пород района п. Толвуя. Это были образцы из Зажогинского карьера – КЗ1002 (кварц и антраксолит); из Максовского карьера – КМ1005 (жильный кварц) и участка Толвуя-Тютюгино – КТ1021а (окварцованный лиддит). Во всех образцах были проведены микротермометрические исследования ФВ в кварцах. Показано, что эти включения представлены типами Ж и Г+Ж. Температуры гомогенизации (в жидкость) варьируют в пределах от 65 до 350°C . Концентрация соли во ФВ (NaCl-экв.) варьирует от 0.9 (обр. КЗ1002) до 10-16 мас.% (обр. КМ1005 и КТ1021а). Расчетная плотность флюида составляет от 0.6 (обр. КЗ1002) до 0.92-0.96 (обр. КМ1005 и КТ1021а). Изучение флюидных включений показало относительно невысокую температуру их образования $\sim 100-150^\circ\text{C}$, а наличие сингенетичных типов включений Г+Ж и Ж косвенно свидетельствует об образовании их из расслоенного флюида.

Очевидно, пик метаморфизма фиксировался по кальцит-доломитовому термометру и фенгитовому барометру ($T=430^\circ\text{C}$; $P=5\pm 1$ кбар), а хлориты и флюидные включения фиксировали поздние стадии процесса: $T=240-150^\circ\text{C}$; $P<0.5$ кбар).

Состав шунгитовых пород Максовского карьера (рис.1) представлен в табл.1. Видно, что шунгитовые породы содержат достаточно много углеродного вещества – до 45 мас.%.

Таблица 1. Составы шунгитовых пород Максовского карьера (Филиппов и Дейнес, 2018) и углеродистого вещества

Оксиды	1	2	Пересчет по CIPW, %		
			1	2	
SiO ₂	54.4	47.0			
TiO ₂	0.23	0.25	Qz	47.93	41.25
Al ₂ O ₃	3.74	4.16	Cd	2.10	2.77
Fe ₂ O ₃	1.49	1.13	Ort	7.92	7.39
FeO	0.55	0.42	Ab	0.51	0.17
MnO	0.05	0.05	An	0.26	-
MgO	0.59	0.57	Нур	1.47	1.42
CaO	0.17	0.08	Hem	1.50	1.13
Na ₂ O	0.06	0.02	Ru	0.23	0.26
K ₂ O	1.34	1.25	Ap	0.19	0.21
H ₂ O	0.8	0.7	Py	1.00	0.71
ппп	36.93	46.20			
P ₂ O ₅	0.09	0.11			
Cr ₂ O ₃	0.025	-			
V ₂ O ₅	0.043	-			
Sum	99.57	99.62			
S _{общ}	0.90	0.38			
C _{орг}	36.6	44.6			

Силикатная составляющая пересчитана по методу CIPW на нормативные минералы (табл. 1). Показано, что она представлена, в среднем (пересчет на 100%) следующими минералами: кварц (75.3%); полевые шпаты (13.7%); корунд (4.2%); ортопироксен (2.4%); гематит (2.2%); рутил (0.4%); апатит (0.3%); пирит (1.4%). В полевошпатовой компоненте доминирует ортоклаз: $Ort/Ab \approx 30$. По соотношению элементов-модификаторов ($Fe^{2+}+Mn+Mg+Ca+Na+K$) к каркасообразующим элементам ($Si+Ti+Al+Fe^{3+}$) шунгиты близки к метаморфизированным кварцитам. Для шунгитов эта

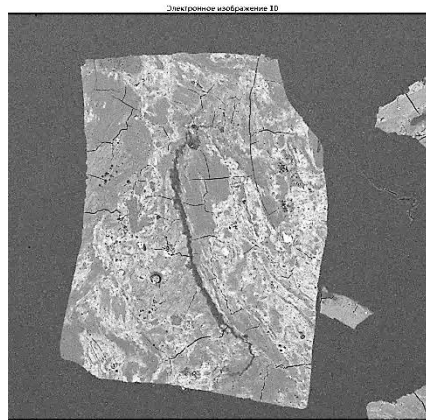


Рис.1. Массивные шунгитовые породы Максовского месторождения.

величина равна 0.057, для кварцитов ~ 0.06. Состав углеродистой компоненты шунгитов следующий (мас.%): С – 82.42; О – 7.75; Na – 0.37; S – 0.37; Cl – 0.04; K – 0.07; V – 0.94; Fe – 0.04; Mo – 0.15. Обращают на себя внимание значительные концентрации молибдена и ванадия – элементов биотических комплексов. Максовские шунгиты обогащены (относительно кларков земной коры) следующими элементами: V (2.3); Cr(1.1); Ni(3.0); Cu(3.2); Zn(1.9); As(94); Mo(7.8); Cd(8.8); Sn(1.2); Au(11.7); Pb(1.6); U(3.8) – в скобках указано отношение содержание элемента в шунгитах к его кларковому значению (C_i^{Sh}/C_i^{Klk}).

По спектрам нормированных редкоземельных элементов (Садовничий, 2016) шунгиты относятся к существенно дифференцированным породам: соотношение (La+Ce)/(Yb+Lu) в них составляет ~37; в то время как для: гранитов – 32; сиенитов – 29; кварцитов -24; кларков земной коры – 23; N-MORB – 2.9; E-MORB – 8; хондрита C1 – 4.3.

Минеральный состав массивных шунгитов Максовского карьера разнообразен. Из силикатов и алюмосиликатов встречены кварц, рутил, титанит, мусковит, калиевый полевой шпат, фенгит, эпидот, алланит. Фосфаты представлены апатитом и монацитом. Наиболее разнообразны рудные минералы группы сульфидов: пирит, пирротин, халькопирит, пентландит, мышьяк содержащий пирит, сфалерит, сульфоселенид свинца. Под воздействием метеорных вод, насыщенных кислородом, происходит окисление сульфидов, с образованием серной кислоты: $FeS_2 + H_2O + 3.5O_2 = FeSO_4 + H_2SO_4$. В дальнейшем происходит окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и из водных растворов высаживается минерал ярозит: $K^+_{aq} + Fe^{3+}_{aq} + 2SO_4^{2-} \rightarrow KFe(SO_4)_2 \downarrow$. Желтые рыхлые массы ярозита встречаются практически во всех озерах и лужах Максовского карьера. Одновременно кислота действует на другие сульфиды, в результате чего такие элементы как Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As переходят в водную фазу. Также воздействию кислот подвержены такие минералы, как алланит и монацит, содержащие редкоземельные элементы. Поэтому природные воды обогащены REE. Составы поверхностных вод приведены в табл.2. Видно, что содержания ряда элементов (Li, Be, Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb, U) в поверхностных водах Максовского карьера превышают предельно допустимые концентрации (табл. 2).

Экспериментально изучены процессы выщелачивания литофильных, сидерофильных и халькофильных элементов из шунгитов. Оценено влияние температуры, кислотности среды и потенциала кислорода на гидролитическую устойчивость шунгитов. Показана корреляция состава шунгита и составов поверхностных вод Максовского месторождения (рис. 2).

Таблица 2. Составы поверхностных вод Максовского карьера

Эл-т	C _i	ПДК	Эл-т	C _i	ПДК	Эл-т	C _i	ПДК
Li	0.215	0.03	As	0.048	0.05	Eu	0.272	-
Be	0.0006	0.0002	Rb	0.0074	0.1	Gd	1.082	-
Na	3.69	-	Sr	0.200	7	Tb	0.156	-
Mg	78.32	40	Y	0.043	-	Dy	0.694	-
K	21.1	50	Zr	0.051	-	Ho	0.119	-
Ca	43.72	180	Nb	0.0071	-	Er	0.309	-
Ti	0.47	0.1	Mo	0.072	0.25	Tm	0.033	-
V	0.079	0.1	Cd	0.874	0.05	Yb	0.2	-
Cr	0.446	0.1	In	0.0196	-	Lu	0.028	-
Mn	6.255	0.1	Cs	0.0004	-	Hf	0.0016	-
Fe	137.65	0.3	Ba	0.055	0.1	W	0.0033	0.05
Co	2.23	0.5	La	1.399	-	Au	0.0003	-
Ni	36.67	0.1	Ce	4.597	-	Tl	0.0032	0.0001
Cu	87.76	0.5	Pr	0.849	-	Pb	0.154	0.1
Zn	103.15	0.2	Nd	4.337	-	Th	0.0149	-
Ga	0.0045	-	Sm	1.170	-	U	1.481	0.05

Изучена сорбционная способность шунгитового материала. Методика была следующей: шунгит массой 10 г (фракция 0.6-1 мм) замачивался в воде в стеклянной колонке. Колонка имела внутренний диаметр 10 мм, высота слоя материала в колонке – 15 см. При взаимодействии с водой из материала выделялся воздух. В воде материал находился 3 суток. Через слой шунгита в колонке пропускали воду. Выходящий объем воды составил 50 мл. Далее через колонку с шунгитом пропустили 250 мл 0.05 N раствора KCl и затем промыли 50 мл воды для получения К-формы обменника. Через К-форму пропустили 250 мл 0.05 N NH₄ Cl с целью вытеснения K⁺ из обменника

и определения способности его к ионному обмену и адсорбции. Анализ раствора, полученного при вытеснении аммонием иона калия, показал, что обменная емкость (в том числе и адсорбционная) данного образца составляет: $0.1 \text{ мг-экв. К} = 0.0001 \text{ г-экв К} = 0.0001 \text{ г-экв} * 40 \text{ г/г-экв} = 0.004 \text{ г}$. Это очень небольшая сорбционная емкость.

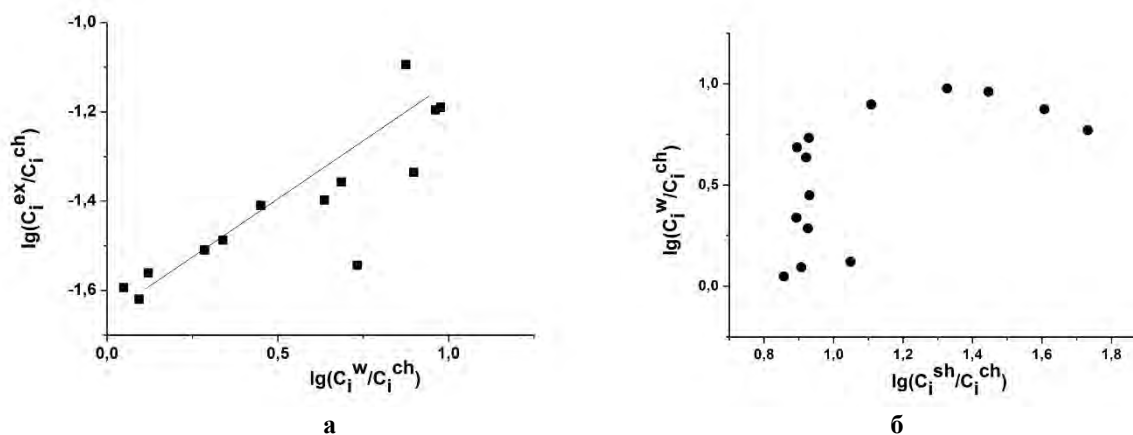


Рис. 2. Корреляция нормированных значений содержаний REE в карьерных водах Максово и в опытах по выщелачиванию (а) и сопоставление нормированных значений содержаний REE в карьерных водах Максово с нормированными составами шунгитов (б).

Выводы

1. Изучен фазовый и химический состав шунгитовых пород Максовского карьера, показано высокое минеральное разнообразие минеральных фаз.
2. Изучен состав природных вод Максовского карьера, показано превышение ПДК по тяжелым металлам, железу, марганцу и урану.
3. Проведены опыты по моделированию процессов гидролитического выщелачивания шунгитового вещества. Показано сходство экспериментального процесса с природным выщелачиванием.
4. Определена сорбционная емкость шунгитового вещества. Сорбционная емкость шунгитов очень низкая.

Литература

- Камзолкин В.А., Иванов С.Д., Конилов А.Н. Эмпирический фенгитовый геобарометр: обоснование, калибровка, применение. // Записки РМО. 2015. часть 144. вып. 5. С. 1-14.
- Садовничий Р.В. Минералого-технологические особенности шунгитовых пород максовского месторождения (Зажогинское рудное поле). Диссерт. на соиск. уч. степ. кандидата геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2016. 137 с.
- Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: Кар НЦ РАН. 2018. 261 с.
- Cathelineau M, Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer The Los Azufres (Mexico) geothermal system. //Contrib Mineral Petrol. 1985. V. 91. P. 235-244.

УДК 504.06

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕСЧАНО-ГЕЛЕВОГО МАТЕРИАЛА КАК ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ КАДМИЯКулешова М.Л.¹, Данченко Н.Н.²¹ Геологический ф-т МГУ, Москва, ²Почвенный институт имени В.В. Докучаева, Москва, (rita5715@mail.ru, nataly_danch@mail.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF SAND-GEL MATERIAL AS A GEOCHEMICAL BARRIER FOR CADMIUM**Kuleshova M.L.¹, Danchenko N.N.²¹Department of Geology, Lomonosov MSU, Moscow, ²V.V. Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow (rita5715@mail.ru, nataly_danch@mail.ru)

Abstract. The laboratory study of adsorbing ability (N) of different types of sand-gel material (SGM) of undisturbed and remolded structure with and without drying) in relation to cadmium was conducted in dynamic mode. The breakthrough curves were obtained and adsorbing abilities were calculated for different types of SGM, the comparative assessment of them was made. The contributions of poorly soluble hydroxide precipitation and adsorption itself to the total immobilization of cadmium were evaluated for each type of SGM. The effect of initial concentration of cadmium in solution and filtration velocity on adsorbing capacity was investigated. The results of study showed the perspective of SGM using as geochemical barrier in relation to cadmium.

Keywords: aluminosilicate gels, sand-gel material, adsorption, cadmium

Щавелево-алюмосиликатные (ЩАС) гели, рецептура которых первоначально была разработана [Воронкевич и др., 1978] для инъекционного закрепления грунтов, в свете полученных в последнее время данных [Защита..., 1992; Савенко и Лапицкий, 2002; Сергеев и др., 2009; Полевич и др., 2017] могут рассматриваться в качестве материалов для создания противомиграционных барьеров. Стадийность процесса гелеобразования и старения геля позволяет получить песчано-гелевые материалы (ПГМ) с разными фильтрационными и прочностными характеристиками. Так механическое перемешивание ПГМ на ранних стадиях старения позволяет получить не сплошную массу, а зернистый ПГМ, обладающий хорошими фильтрационными характеристиками. Введение активирующих добавок может увеличить поглощающую способность ПГМ. Ранее было показано, например, что добавка сульфида железа увеличивает поглощающую способность по свинцу в 8 - 25, в зависимости от pH фильтрата [Данченко и др., 2011]. Важно отметить, что компоненты ЩАС раствора не токсичны и безопасны для применения в барьерных технологиях [Самарин и др., 2018], а сооружение экранов на их основе экономически выгодно [Сергеев и др., 2009].

Цель настоящей работы - изучение поглощающей способности ПГМ в отношении одного из наиболее токсичных элементов – кадмия (ПДК_{Cd}=0,001 мг/л), присутствующего в фильтрате свалок ТБО, жидких отходах металлургических и гальванических производств и др. в количествах значительно превышающих ПДК.

Основными задачами исследований были:

- сравнительная оценка поглощающей способности различных видов ПГМ в отношении кадмия;
- оценка вклада осаждения гидроксида и адсорбции в суммарное поглощение кадмия ПГМ;
- оценка влияния скорости фильтрации раствора и исходной концентрации Cd в нем на величину поглощающей способности ПГМ.

Материалы и методы исследований

На основе высушенного песка с одного из объектов размещения свалки ТБО были приготовлены следующие виды ПГМ:

1) ПГМ *ненарушенной структуры* получали, поместив колонку с песком в приготовленный по методике [Защита..., 1992] ЩАС золь так, чтобы уровень образца совпадал с уровнем раствора и песок полностью пропитался золем, затем выдерживали до окончания гелеобразования;

2) ПГМ *нарушенной структуры (гидрогель)*. В золь засыпали песок до исчезновения надосадочного слоя раствора и оставляли до завершения гелеобразования, затем нарушали структуру перемешиванием и, без просушки, помещали в колонку;

3) ПГМ *нарушенной структуры с сушкой (ксерогель)* – гидрогель доводили до воздушно-сухого состояния и после этого загружали в колонку.

Влияние на поглощающую способность исходных содержаний Cd в растворах (104 и 10,4 мг/л) оценивалось на образцах гидрогеля, а различных скоростей фильтрации V_f (0,11 м/сут и 2,83 м/сут) изучалось на ксерогеле.

Для оценки максимально возможного вклада сорбции в общее поглощения кадмия ПГМ был проведен параллельный эксперимент на 2-х образцах ксерогеля. Один из них перед подачей раствора Cd отмывали от интермицеллярной жидкости дистиллированной водой до pH фильтрата 7,5. Таким образом, на этой колонке изучалось поглощение кадмия по механизму сорбции. Общее поглощение элемента (за счет выпадения малорастворимого гидроксида и сорбции) демонстрировал образец без отмывки дистиллятом. Актуальность постановки такой задачи, при оценке общей суммарной поглощающей способности различных видов ПГМ, определялся тем, что данные о вкладе осаждения косвенно характеризуют возможность десорбции элемента при использовании экранирующего материала барьера после достижения насыщения при инфильтрации атмосферных осадков.

Эксперименты по оценке поглощающей способности проводились в динамическом режиме

Для образца с ненарушенной структурой, учитывая его низкий коэффициент фильтрации $K_f=0,00015$ м/сут (и как следствие, большую продолжительность эксперимента – 363 дня) опыт проводился под градиентом ($J=21,4$). Скорость фильтрации составляла 0,003-0,005 м/сут. Оценка поглощающей способности при высокой скорости фильтрации раствора также проводилась под градиентом ($J=3,9$). Фильтрацию через образцы нарушенной структуры проводили при постоянной скорости, поддерживаемой перистальтическими насосами Masterflex C/L, скорость фильтрации 0,11 - 0,15 м/сут.

В экспериментах использовались растворы сульфата кадмия в дистиллированной воде. Содержание кадмия в пробах фильтрата определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi Z-8000 с атомизацией в пламени. В каждой порции фильтрата pH измеряли сразу после ее отбора в ходе экспериментов.

По полученным значениям содержания Cd в последовательных пробах фильтрата строили графики зависимости относительной концентрации кадмия от объема профильтрованного раствора - «выходные кривые» и рассчитывали величины поглощающей способности (табл. 1). Типичные кривые приведены на рис. 1.

Таблица 1. Результаты исследования поглощения кадмия различными видами ПГМ

№ опыта	Вид ПГМ	Сисх., мг/л	V_f , м/сут	Время опыта, сут.	N, мг/см ³	Вклад осаждения, %	Вклад сорбции, %
1	ненарушенная структура	110	0,004	363	1,2	19	81
2	гидрогель	104	0,15	10	1,9	37	63
3	ксерогель	104	0,11	16	2,2	41	59
4	ксерогель с отмывкой до pH 7,5	104	0,11	15	1,8	-	100
5	ксерогель	104	2,83	0,3	1,2	42	58
6	гидрогель	10,5	0,13	39	0,8	12	88

Результаты и обсуждение

Для определения преобладающих на разных этапах механизмов поглощения Cd различными видами ПМГ «выходные кривые» сопоставляли с графиками изменения pH фильтрата в ходе экспериментов. Используя табличные значения произведения растворимости (ПР) $Cd(OH)_2$ и ионного произведения воды K_w по формуле:

$$\alpha = \frac{ПР \cdot [H^+]^2}{C_{Cd} \cdot (K_w)^2}$$

была рассчитана доля ионов кадмия в растворе (α) для значений pH, соответствующих pH фильтрата для растворов с исходными содержаниями Cd $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (104 мг/л) и $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л (10,5 мг/л), которые использовались в опытах. Полученные значения нанесены на графики (рис. 2 а-в – красные линии).

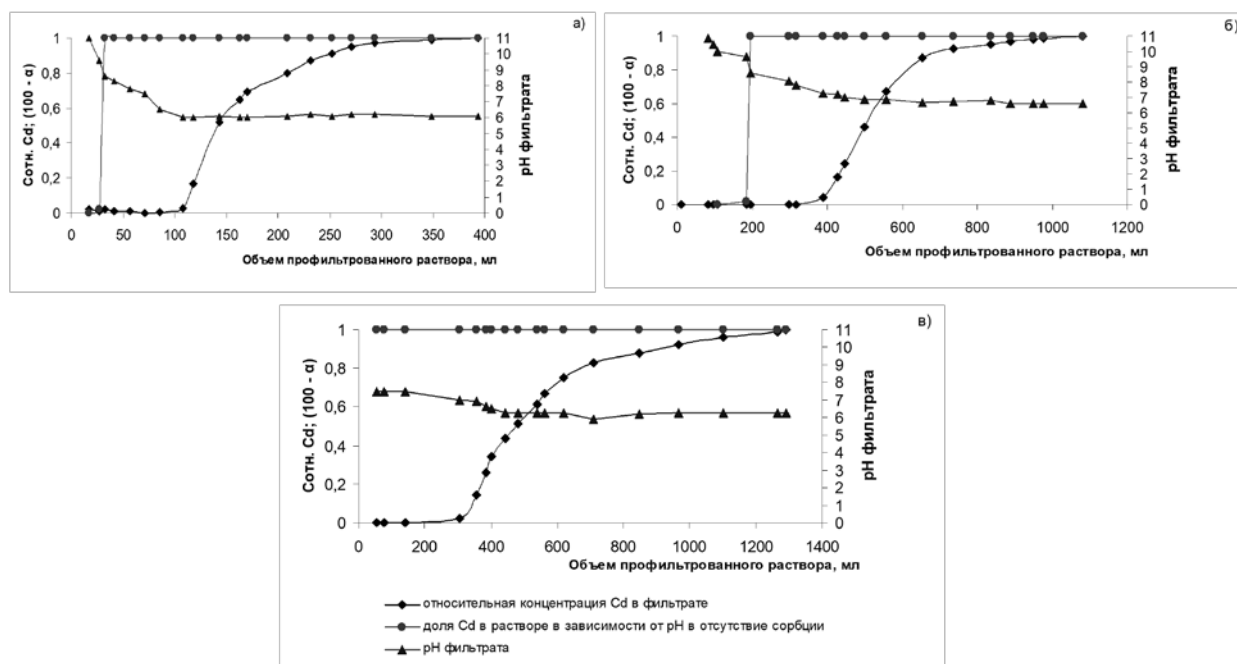


Рис. 1. Поглощение кадмия различными видами ПГМ:

- а) ненарушенная структура без сушки, $C_{исх}=110$ мг/л; $V_{ф}=0,004$ м/сут;
 б) нарушенная структура без сушки; $C_{исх}=104$ мг/л; $V_{ф}=0,15$ м/сут;
 в) нарушенная структура с сушкой и отмывкой до pH 7,5; $C_{исх}=104$ мг/л; $V_{ф}=1,11$ м/сут

Для ориентировочной оценки количества Cd, иммобилизованного по механизму осаждения, основываясь на полученных расчетных данных (табл. 1а и 1б), интегрировали порции выходных кривых до pH, выше которого более 90% Cd содержится в осадке. Для экспериментов 1 – 3 и 5 ($C_{исх} \approx 100$ мг/л ($9 \cdot 10^{-4}$ моль/л)) это pH 9,2, при $C_{исх}=10,5$ мг/л ($9 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (опыт 6) – pH 9,7. Рассчитанный таким способом вклад осаждения в общее поглощение приведен в 7-й колонке табл. 1.

Поглощающая способность разных видов ПГМ по отношению к Cd в динамических условиях

Наименьшую суммарную поглощающую способность (N) имеет ПГМ ненарушенной структуры – $1,2$ мг/см³ (опыт 1). Он имеет более плотную структуру и меньший объем активных пор, что не позволяет задействовать все потенциальные центры связывания элемента-сорбата. Значение N гидрогеля (опыт 2) выше – $1,9$ мг/см³, что связано с более рыхлой упаковкой сорбирующего материала, большим объемом пор и, как следствие, большей площадью контакта поверхности сорбента с фильтрующимся раствором. Наибольшей иммобилизационной способностью обладает ксерогель (опыт 3) – $2,2$ мг/см³ - благодаря зерненной структуре обеспечивается максимальная доступность поверхности сорбента для элемента-сорбата.

Поглощающая способность N, полученная в экспериментах с одной исходной концентрацией кадмия (104 мг/л) и близкими скоростями фильтрации раствора (0,11 - 0,15 м/сут), для всех видов ПГМ нарушенной структуры имеет близкие значения – $1,8$ мг/см³ - $2,2$ мг/см³. При 10-кратном снижении исходной концентрации кадмия N уменьшается непропорционально в 2,4 раза (опыты 2 и 6). Очевидно, концентрация 104 мг/л лежит уже за пределами линейного участка изотермы сорбции кадмия на ПГМ.

Скорость фильтрации ($V_{ф}$) в исследованном диапазоне также оказывает влияние на величину поглощения. Увеличение скорости в 26 раз (опыты 3 и 5) привело к уменьшению величины поглощающей способности почти в 2 раза.

Вклады осаждения и сорбции в общую иммобилизацию Cd для разных видов ПГМ

Доля кадмия, осажденного в виде гидроксида для всех образцов ПГМ нарушенной структуры составила около 40% от общего количества иммобилизованного элемента, а доля сорбированного – около 60% (см. табл. 1 опыты 2,3,5). Для образца ненарушенной структуры расчетные вклады этих процессов приблизительно 20% и 80%, соответственно (опыт 1). Очевидно, в образце с ненарушенной структурой благодаря низкой скорости фильтрации создаются условия для частичного растворения образовавшегося осадка при прохождении последующих объемов раствора

с более нейтральным рН. При снижении исходной концентрации элемента в фильтрующемся растворе до 10,5 мг/л (опыт 6) вклад осаждения гидроксида в общую иммобилизацию кадмия ожидаемо снижается и составляет 10%.

В опыте 4 с ПГМ нарушенной структуры, отмытым от интермицеллярной жидкости, поглощение связано только с сорбцией и составило 1,8 мг/см. Для аналогичного неотмытого образца ПГМ (опыт 3) на начальном этапе фильтрующийся раствор взаимодействует с высокощелочной (рН≈11) интермицеллярной жидкостью и осаждается гидроксид кадмия. Расчетное количество кадмия, иммобилизованного за счет осаждения, в этом опыте составило 0,9 мг/см³, поглощение за счет сорбции 1,3 мг/см³. Таким образом, осаждение, с одной стороны, увеличивает общую иммобилизацию Cd, а с другой стороны, препятствует достижению величины максимальной сорбции. Фильтрация после окончания периода осаждения, очевидно, должна приводить к частичному растворению образовавшегося осадка гидроксида за счет снижения рН в колонке, но высвободившиеся при этом ионы кадмия могут фиксироваться уже по механизму сорбции до полного насыщения емкости сорбента. Исходя из этого, можно предположить, что при фильтрации воды через насыщенный образец может вымываться приблизительно то количество Cd, на которое суммарное поглощение превышает максимальную сорбционную емкость отмытого материала. Для проверки этого предположения начаты эксперименты по десорбции.

Выводы

- ПГМ обладает значительной поглощающей способностью в отношении кадмия, которая в зависимости от структурных особенностей материала составляет от 1,2 мг/см³ до 2,2 мг/см³, что позволяет рекомендовать в качестве материала противомиграционного экрана.
- В поглощение кадмия ПГМ вносят вклад два процесса: осаждение в виде гидроксида и сорбция. Доли этих процессов в общей иммобилизации зависят от особенностей материала и концентрации элемента в фильтрующемся растворе. Для разновидностей ПГМ с нарушенной структурой и концентрацией кадмия около 100 мг/л они составили 40% и 60%, соответственно. Уменьшение исходной концентрации кадмия до 10 мг/л снижает долю осаждения до 10%.
- Величина поглощающей способности зависит как от концентрации кадмия в исходном растворе – уменьшение концентрации в 10 раз (с 104 мг/л до 10,5 мг/л) приводит к снижению величины поглощения в 2 раза.
- Скорость фильтрации раствора через сорбирующий слой песчано-гелевого материала также влияет на поглощение Cd: так увеличение скорости с 0,11 м/сут до 2,8 м/сут (в 25 раз) снижает иммобилизацию кадмия почти в 2 раза (2,2 мг/см³ и 1,2 мг/см³).

Литература

- Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Сергеев В.И. Теоретические основы и результаты внедрения способов химического тампонирования полускальных и скальных пород // В сб.: Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. — Т. 4. — Издательство МГУ Москва, 1978. — С. 199–209.
- Данченко Н.Н., Кулешова М.Л., Петрова Е.В., Сергеев В.И. Изучение искусственных комбинированных материалов для проницаемых геохимических барьеров. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2011. № 5. С. 54–60.
- Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. Под ред. Сергеева В.И. М.: Изд-во МГУ, 1992.
- Полевич О.В., Удалов И.В., Чуенко А.В. Использование специальных геохимических барьеров для блокирования распространения тяжелых металлов и радионуклидов подземными техногенными потоками. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. – 2017. № 2(108). С. 194–200.
- Савенко А.В., Лапицкий С.А. Перспективы использования геохимических барьеров на основе алюмосиликатных гелей для защиты подземных вод от загрязнения // Докл. Международн. научно-методич. конф. “Экология: образование, наука и промышленность”. Т. 2. Белгород, 2002. С. 116–124.
- Самарин Е.Н., Родькина И.А., Кравченко Н.С. Токсичность инъекционных материалов используемых при мелиорации грунтов. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 10. С. 66–71
- Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Кулешова М.Л. и др. Оценка эффективности песчано-гелевого материала как сорбционного экрана на пути миграции радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2009. № 1. С. 42–48.

УДК 621.039.743; 552.523; 532.546.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАБУХАНИЯ И КАПИЛЯРНОГО ВСАСЫВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В.

ИФХЭ РАН, Москва (mark0s@mail.ru)

DETERMINATION OF SWELLING PRESSURE AND CAPILLARY SUCTION OF CLAY MATERIALS FOR SAFETY BARRIERS

Martynov K.V., Zharkova V.O., Zakharova E.V.

IPCE RAS, Moscow (mark0s@mail.ru)

Abstract. Compression characteristics of clay barrier materials are important parameters for design and justification of safety for repositories of radioactive waste. They determine not only stability of a construction, but also ability for saturation of barriers by water due to capillary suction even in the absence of pressure head filtration. In a water-saturated state the most critical characteristic of barrier clay materials is the swelling arising because of presence the smectite minerals (montmorillonite). Swelling under stress or in limited volume is shown as elastic deformation and is expressed through swelling pressure. The method for determination of swelling pressure and also calculation of capillary suction using compression curves of a dry and water-saturated sample is offered. Results definitions of these characteristics for clay materials, having contrast mineral composition, on the basis of bentonite and a kaolin are given. Mechanisms of processes of superficial interaction of water and clay minerals and their influence on deformation and filtration characteristics of safety barriers are considered.

Keywords: compression characteristics, capillary suction, water-saturated material, swelling pressure, bentonite, montmorillonite, kaolin

В соответствии с федеральной целевой программой «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» планируется и осуществляется сооружение пунктов захоронения радиоактивных отходов (РАО): трех приповерхностных для классов 3 и 4, и глубинного для классов 1 и 2, семи пунктов консервации промышленных уран-графитовых реакторов и других радиационно опасных объектов, которые должны быть оборудованы защитными барьерами из глинистых материалов. Для проектирования противодиффузионных и противомиграционных глиняных барьеров и обеспечения долгосрочной безопасности объектов изоляции РАО возрастает потребность системного изучения разнообразных свойств глинистых материалов. Одними из важнейших барьерных характеристик являются параметры деформации и напорной фильтрации под нагрузкой (Мартынов и др., 2018). Для их прогнозирования принципиальное значение имеет понимание процессов, связанных с набуханием глинистых минералов в присутствии воды, а также взаимодействием поверхности минералов с поровой водой, вызывающим эффект капиллярного всасывания. Первое явление оказывает влияние на стабилизационные (компрессионные) и фильтрационные свойства глиняных барьеров. Второе – на водонасыщение барьерных глинистых материалов в отсутствие напорной фильтрации и возникающие в результате него эффекты.

Явление набухания связано с присутствием в глинах смектитовых минералов, прежде всего монтмориллонита, которые из-за особенностей кристаллической структуры могут адсорбировать воду в пространстве между тетраэдрическими слоями, именуемом «межслоем». Этот эффект проиллюстрирован на рис. 1а. Поглощение воды межслоем вызывает увеличение базального расстояния и расширение кристаллического пакета, что приводит к увеличению объема ячейки и уменьшению кристаллической плотности. В фиксированном объеме набухание приводит к уменьшению пористости и возникновению давления (рис. 1а, 1б). Если объем может изменяться, но существует внешняя нагрузка, то набухание будет продолжаться до выравнивания внешнего давления и давления набухания (рис. 1в). Капиллярные явления также являются следствием поверхностного взаимодействия воды и глинистых минералов на поровом уровне. Их причиной является поверхностное натяжение при высокой смачиваемости минералов (гидрофильности). Оно вызывает подъем воды по порам (капиллярам) до тех пор, пока капиллярное давление не уравновесится силой тяжести капиллярного столба. Другое название капиллярного подъема – всасывание, подчеркивает его сходство с эффектом подъема воды из-за разрежения над ее поверхностью. Еще одно важное последствие капиллярного всасывания заключается в его воздействии на твердые частицы, приводящем к деформации (сжатию) материала, уменьшению

пористости и фильтрационной способности. Хорошо известен эффект, когда гидрофильные дисперсные материалы при насыщении водой (смачивании) уменьшают свой объем.

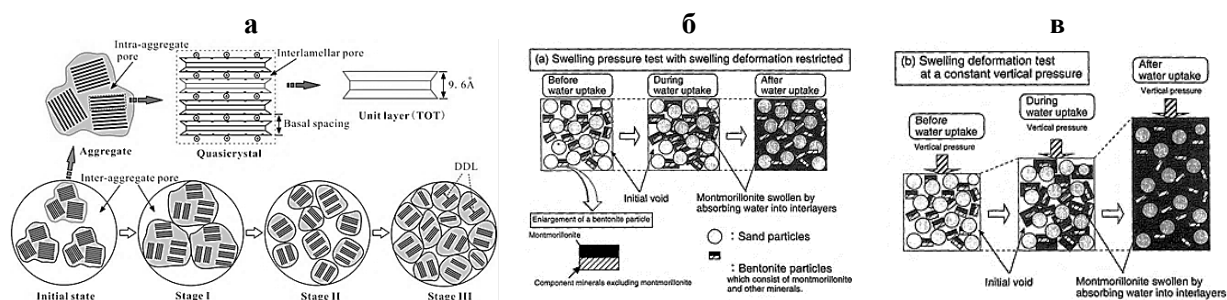


Рис. 1. Иллюстрация набухания смектитовых минералов:

а – причина и стадии процесса по (Zhu С.-М. et al., 2013); последствия набухания для компрессионных свойств по (Komine Н., Ogata N., 1999): б – при постоянном объеме, в – при постоянной внешней нагрузке (давлении).

Оба описанные эффекта влияют на компрессионные характеристики материала. Изучив его компрессионное поведение, можно определить искомые давления капиллярного всасывания и набухания. Взаиморасположение компрессионных кривых для дисперсного материала схематически показано на рис. 2. Компрессионная кривая для сухого материала, как зависимость деформации, выраженной через изменение плотности каркаса материала в сухом состоянии (сухой плотности – ρ_T), от постепенно повышающегося давления нагрузки P_T (изменение этого параметра в эксперименте показано поэтапно стрелками соответствующего цвета), может быть изучена до некоторого предельного значения P_T , которое способно создать экспериментальное оборудование. Пока материал сухой и не набухает, он испытывает при нагрузке только пластическую деформацию. Поэтому кривая декомпрессии, определяемая при понижении нагрузки от предельного экспериментального давления до нуля, выглядит на рисунке как вертикальная линия. Деформация на этом этапе отсутствует – сухая плотность не изменяется.

Для материала в водонасыщенном состоянии компрессионная кривая отражает упруго-пластическую деформацию, а кривая декомпрессии – упругую деформацию, выражающуюся при каждом шаге снижения нагрузки в увеличении объема, то есть – в уменьшении значения ρ_T . Кривые компрессии-декомпрессии набухающего материала образуют гистерезис от плотности набухшего водонасыщенного материала в свободном состоянии (без нагрузки) до максимальной плотности при набухании. Поскольку в эксперименте давление, необходимое для достижения максимальной плотности при набухании, недоступно, то первый участок при снижении давления нагрузки является вертикальным. Когда экспериментальные параметры достигают кривой декомпрессии, система переходит в область упругой деформации, для которой величина P_T соответствует изменению давления набухания. Для определения капиллярного давления используется эффект деформации при водонасыщении, описанный выше. Капиллярное давление (всасывание) $P_{вс}$ определяется как разница между компрессионной кривой для сухого (ненабухающего) образца $P_{КСМ}$ и компрессионной кривой для водонасыщенного образца $P_{КВМ}$ с учетом давления набухания, то есть кривой декомпрессии водонасыщенного материала $P_{ДВМ}$:

$$P_{вс} = P_{КСМ} - P_{КВМ} + P_{ДВМ}.$$

Для проведения экспериментов были использованы дисперсные глинистые материалы из глин контрастного минерального состава: ХБГП – из бентонита месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия), КГПО23 – из каолина Кампановского месторождения (Красноярский край). Характеристики материалов: влажность, необходимая для расчета сухой плотности и

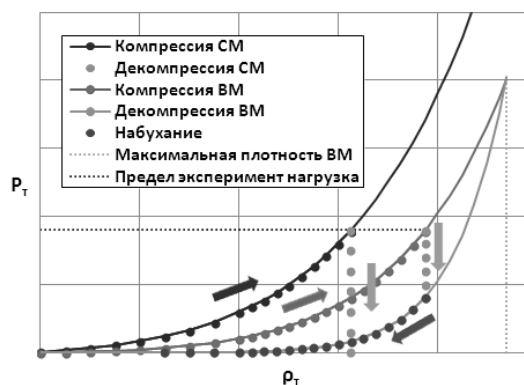


Рис. 2. Компрессионные и декомпрессионные кривые для ненабухающего сухого (СМ) и набухающего водонасыщенного (ВМ) материала

гранулометрический микроагрегатный состав, отражающий структуру материалов, влияющую на компрессионные характеристики, были определены по ГОСТ 12536-2014. Минеральный состав – главная характеристика, определяющая свойства глинистых материалов, был определен методом количественного рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре X-pert Pro (PANalytical, Голландия). Результаты определения характеристик представлены в табл. 1 и 2. Материал ХБГП содержал 70 масс. % набухающего монтмориллонита. Состав монтмориллонита – щелочно-щелочноземельный. Материал КГПО23 практически не содержал набухающих минералов. Он был заметно грубее по грансоставу, что отразилось на характере его деформации.

Таблица 1. Гранулометрический состав и влажность глинистых материалов, масс. %

Глина	Содержание по фракциям					Влажность
	-0.5+0.5 мм	-0.5+0.25 мм	-0.25+0.1 мм	-0.1+0.05 мм	-0.05 мм	
ХБГП	–	15	37	19	29	10.7
КГПО23	13	25	29	15	17	2.6

Таблица 2. Минеральный состав глинистых материалов, масс. %

Глина	Монтмориллонит	Каолинит	Хлорит	Иллит	Кварц	КПШ*	Плагиоклаз	Доломит	Рентгено-аморфные фазы
ХБГП**	70	3	0.5	–	10	–	3	0.5	13
КГПО23	5	48	–	1.5	27	8	1.5	1.5	7

* – калиевый полевой шпат, ** – содержит единичные зерна пирита

Параметры деформации образцов материалов в сухом и водонасыщенном состоянии под нагрузкой были определены методом компрессионного сжатия в условиях одномерной деформации на автоматизированном испытательном комплексе АСИС (НПП «Геотек»), характеристики которого описаны в (Мартынов и др., 2018). Эксперимент с каждым образцом включал три этапа. Сначала по заданной программе проводился цикл компрессии-декомпрессии сухих образцов. Критерием перехода к каждой следующей ступени нагрузки, которых было по 9 для каждой ветви цикла, была стабилизация осевой деформации образца в пределах 0.01 мм в течение 30 минут. Первый этап завершился для обоих материалов в течение одних суток. Следующим этапом было напорное водонасыщение образцов при нагрузке 1000 кПа и напоре 500 кПа для бентонита и при нагрузке 500 кПа и напоре 200 кПа для каолина. Критерием окончания водонасыщения было прекращение деформации и достижение фильтрацией стационарного состояния. Этот этап занял для бентонита пять суток, для каолина – двое суток. Последним этапом был цикл компрессии-декомпрессии водонасыщенных образцов. Он выполнялся по той же программе и с теми же критериями перехода к следующему шагу, что и для сухих образцов, но потребовал гораздо больше времени: пять суток для бентонита и двое суток для каолина.

Результаты экспериментов показаны на рис. 3. Они заметно различаются для испытанных материалов. Во-первых, существенно разнятся диапазоны изменения сухой плотности образцов. Для нагрузки от 0.1 до 10 МПа они составляют: в сухом состоянии для ХБГП – от 1.09 до 1.47 г/см³, для КГПО23 – от 1.32 до 1.69 г/см³; в водонасыщенном состоянии – 1.14-1.59 и 1.57-1.88 г/см³, соответственно. Для каолинового материала компрессионные кривые – более крутые, в соответствии с приведенными на рис. 3 аппроксимирующими уравнениями. Во-вторых, упругая деформация при декомпрессии бентонита начинает проявляться при более высоком давлении – 5 МПа, и наблюдается в более широком диапазоне сухой плотности – от 1.58 до 1.31 г/см³. Этот эффект связан с набуханием материала. Для каолина диапазон упругой деформации для обоих параметров гораздо уже: ниже 3 МПа и от 1.87 до 1.78 г/см³. Кривая декомпрессии в этом диапазоне – очень крутая. Вклад набухания в упругую деформацию может быть частичным. Можно характеризовать такой материал, как практически не набухающий.

Результаты в отношении капиллярного всасывания, рассчитанные из экспериментальных данных по предложенной выше методике, имеют двоякую практическую интерпретацию. С одной стороны, для одинаковых значений сухой плотности капиллярное давление для бентонита гораздо выше, чем для каолина. Это вполне согласуется с теорией капиллярных явлений, так как реальная пористость в водонасыщенном бентоните ниже, соответственно меньше площадь сечения и радиус пор (капилляров). С другой стороны, сдвиг компрессионной кривой при водонасыщении образцов для каолинового материала вдвое больше. Это, даже с учетом набухания, приводит при реальных значениях плотности к меньшему капиллярному давлению для бентонитового материала, чем для каолинового. Действительно,

для самоуплотняющихся насыпных барьеров давление нагрузки невелико. Предположим, оно составляет 0.2 МПа. Тогда, в соответствии с полученными результатами, сухая плотность в водонасыщенном состоянии для бентонитового барьера должна быть равна 1.16 г/см^3 , а капиллярное давление – 0.4 МПа. Для каолинового материала эти значения составят 1.60 г/см^3 и 4.5 МПа, соответственно. То есть в равных условиях, насыпной барьер из каолинового материала более подвержен водонасыщению за счет капиллярного всасывания, чем бентонитовый.

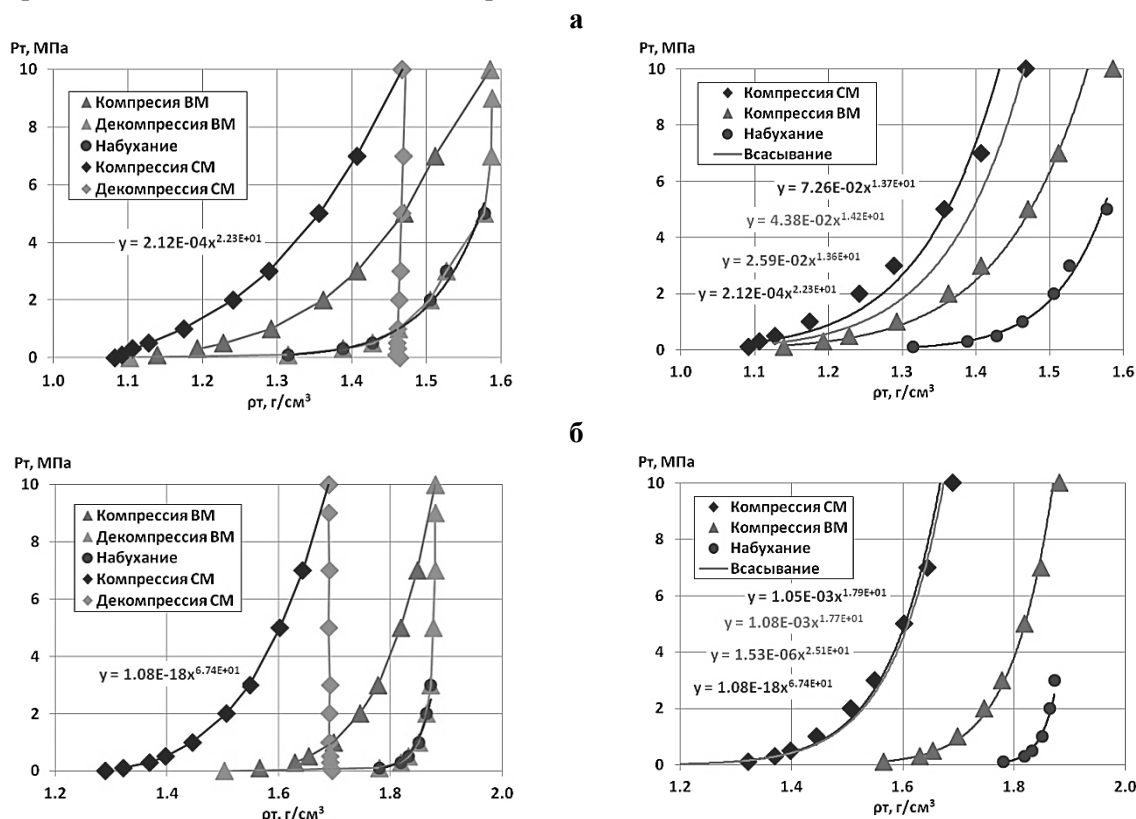


Рис. 3. Экспериментальные данные по компрессионным характеристикам глинистых материалов ХБГМ (а) и КПО23 (б), аппроксимирующие их кривые и описывающие их уравнения.

Таким образом, из изученных материалов только бентонитовый обладает набуханием. Давление набухания для него становится заметным, начиная от сухой плотности 1.3 г/см^3 . При ее значении, равном 1.58 г/см^3 , оно достигнет 5 МПа, что соответствует давлению подземных вод глубинного пункта захоронения РАО, и далее растет очень быстро. Поэтому проектную плотность содержащего бентонит барьерного материала необходимо соразмерять с прочностью конструкций и упаковок РАО. Для каолинового материала упругая деформация возникает при сухой плотности более 1.78 г/см^3 , едва ли достижимой даже при предварительном уплотнении, поэтому набухание не является критичным параметром при проектировании барьеров безопасности. Водонасыщение обоих материалов даже в отсутствии фильтрации неизбежно при контакте с водоносным горизонтом за счет капиллярного всасывания. Величина капиллярного давления, более высокая для бентонита по абсолютному значению, при реальных плотностях насыпных барьеров для каолинового материала на порядок превышает значение для бентонита, достигая 4.5 МПа.

Литература

- Komine H., Ogata N. Experimental study of swelling characteristics of sand-bentonite mixture for nuclear waste disposal. // Soils and foundations. 1999. V. 39. No 2. P. 83-97.
- Zhu C.-M., Ye W.-M., Chen Y.-G., Chen B., Cui Y.-J. Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite. // Engineering Geology. 2013. V. 166. P. 74–80.
- Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В. Фильтрация воды через глиняные барьеры безопасности ПЗРО. // В кн. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2018 года» / Отв. редактор О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. 2018. С. 425-428.

УДК 621.039.73

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ РАО В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ**Мартынов К.В.¹, Захарова Е.В.¹, Некрасов А.Н.², Котельников А.Р.², Орлова В.А.³**¹ИФХЭ РАН, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка, ³ФГУП "ПО "Маяк", Озерск (mark0s@mail.ru)**LEACHING OF PHOSPHATIC GLASS-CRYSTAL HLRW MATRIX UNDER CONDITIONS OF DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY****Martynov K.V.¹, Zakharova E.V.¹, Nekrasov A.N.², Kotelnikov A.R.², Orlova V.A.³**¹IPCE RAS, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka, ³FSUE Mayak PA, Ozyorsk (mark0s@mail.ru)

Abstract. It is confirmed by model experiments that controlled slow cooling of the phosphatic melt similar on composition with the vitrified high level radioactive waste (HLRW) which are made by FSUE Mayak PA, leads to formation of a glass-crystal matrix. Crystal phases of a matrix are sterile concerning with simulators of HLRW which concentrate in the new glass differing in composition from initial melt. Leaching of a glass-crystal matrix in the static mode characterizing conditions of HLRW repository, in the presence of bentonite (safety barrier material) at temperatures of 25 and 120°C showed that extreme concentration of saturation when leaching matrix elements and simulators of HLRW are close to those which are known for homogeneous glass of the same total composition under similar conditions. The conclusion is drawn that neither the phase composition of the heat-generating phosphatic matrix, nor the elemental composition of a glass phase which changed at partial crystallization of initial melt are the decisive factors defining concentration of elements in the leachates in the conditions of deep repository.

Keywords: controlled cooling, melt crystallization, differentiation of elements, static mode of leaching, concentration of saturation, equilibrium achievement time

Современные представления об изоляции от биосферы жидких радиоактивных отходов (РАО) высокой удельной активности, образующихся в результате переработки отработанного ядерного топлива, заключаются в их переводе в твердое состояние (кондиционировании) и размещении в глубинных пунктах захоронения, оборудованных системой защитных барьеров безопасности. В качестве кондиционной матрицы для тепловыделяющих РАО класса 1 в настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» производится и накапливается во временном хранилище Na-Al-P стекло. Фазовый состав этой матрицы достоверно не известен, но можно ожидать, что она представляет собой не гомогенное стекло, а гетерофазный стеклокристаллический материал (Мартынов и др., 2019). Образующаяся из фосфатного расплава фазовая композиция и степень кристаллизации зависят от исходного состава и скорости охлаждения расплава. Кристаллические фазы, возникающие при медленном остывании расплава, являются даже более устойчивыми чем стекло. Проблема заключается в том, что за исключением минорного монацита, концентрирующего редкоземельные элементы (РЗЭ), главные образующиеся кристаллические фосфаты Al и Na-Al в отношении элементов РАО являются практически стерильными. Поэтому в результате их кристаллизации состав остаточного расплава и формирующегося из него стекла сильно смещается от заданного исходного состава, как в отношении стеклообразующих оксидов, так и в отношении радиоактивной нагрузки. Это может привести к ускоренному выщелачиванию стеклокристаллической матрицы (Martynov et al., 2018).

Однако, в соответствии с представлениями о статическом режиме выщелачивания в условиях захоронения, возникает вопрос о влиянии кристаллизации не столько на кинетику выщелачивания, сколько на равновесные концентрации насыщения стеклообразующих компонентов и элементов РАО в выщелате. Такое исследование было проведено в отношении модельного гомогенного фосфатного стекла, содержащего имитаторы РАО (Мартынов и др., 2017). В настоящей работе представлены результаты выщелачивания стеклокристаллической матрицы аналогичного валового состава, а также модельное описание полученных ранее и новых результатов и их сравнение между собой. Элементный состав модельных матриц имитировал фосфатное стекло ФГУП «ПО «Маяк». Получение гомогенного стекла было описано ранее (Мартынов и др., 2017). Его компонентный состав по данным рентгеноспектрального микроанализа приведен в табл. 1. Для получения стеклокристаллической матрицы также было приготовлено гомогенное стекло немного скорректированного состава, которое затем было подвергнуто повторной плавке с выдержкой расплава при температуре 1100°C в течение 1 часа и последующим его охлаждением со скоростью 20°C/час. В результате такой переработки исходного стекла был получен сильно

закристаллизованный материал с объемным соотношением стекла и кристаллических фаз Na и Al (по результатам анализа СЭМ-изображения) 14:85; остальной объем занимают монацит, поры и трещины (рис. 1а). Валовый состав матрицы оказался более насыщенным оксидами многовалентных металлов, чем гомогенное стекло: 25 против 20 мол.% (табл. 1). Это произошло за счет поступления в расплав дополнительно 5 мол.% Al_2O_3 в результате растворения корундового тигля. Состав основной кристаллической фазы матрицы близок к $Na_3Al_2P_3O_{12}$. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1б) фаза $Na_3Al_2P_3O_{12}$ представлена двумя структурными разновидностями так же, как $AlPO_4$ (берлинит и фосфотридимит).

При кристаллизации расплава имитаторы РАО, концентрировались в его остаточной части и перешли в фазу стекла. В результате суммарное содержание оксидов многовалентных металлов в фазе стекла почти не увеличилось и составило 26 мол.%, но содержание Al_2O_3 уменьшилось вдвое, до 11 мол.% и до 14 мол.% увеличилось содержание имитаторов РАО (табл. 1). По сравнению с ранее изученным гомогенным стеклом содержание Al_2O_3 в фазе стекла стеклокристаллической

матрицы на 3 мол.% ниже, а «нагрузка» многовалентными оксидами – на 6 мол.% больше. Выщелачивание этой стеклокристаллической фосфатной матрицы проводилось в статических условиях (без смены выщелачивающего раствора) в присутствии бентонита при температурах 25 и 120°C. Природный бентонит и выщелат (модельная подземная вода), детали экспериментальной методики, а также основные методы исследования твердых фаз и растворов описаны в цитированных выше работах.

Таблица 1. Компонентный состав модельных матриц и их фаз, мол.%

Фаза/комп.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Модельное стекло								
Стекло	39.3(5)*	13.7(3)	-	40.4(4)	0.4(1)	1.37(4)	-	0.14(4)
Стеклокристаллическая матрица								
Вал. состав	37.88	19.39	0.48	36.34	-	2.03	0.24	0.12
Стекло	35.8(2)	11(2)	1.4(4)	35(1)	0.4(4)	6(1)	0.2(1)	0.1(1)
Кр. фаза	36(1)	22.5(8)	0.7(1)	37.0(2)	-	0.7(3)	0.12(3)	0.06(1)
Фаза/комп.	Fe ₂ O ₃	NiO	SrO	ZrO ₂	MoO ₃	Cs ₂ O	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
Модельное стекло								
Стекло	0.9(1)	1.5(1)	1.3(1)	-	-	0.26(4)	0.35(6)	0.31(6)
Стеклокристаллическая матрица								
Вал. состав	0.51	0.82	0.82	-	0.77	0.27	0.14	0.19
Стекло	0.4(4)	1.0(7)	2.9(5)	0.7(3)	3(2)	1.4(9)	0.3(3)	0.3(3)
Кр. фаза	0.29(3)	0.6(2)	0.7(2)	0.4	0.5(3)	0.11(1)	0.05	0.07

* стандартное отклонение

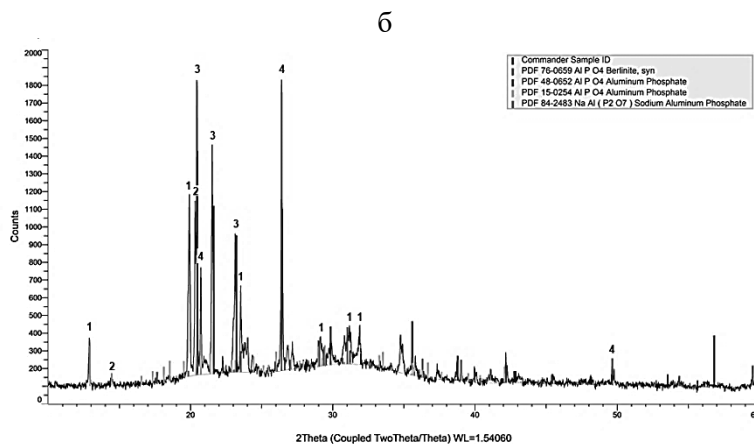
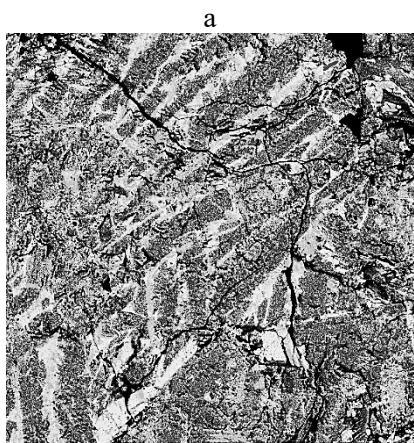


Рис. 1. Стеклокристаллическая фосфатная матрица:

а – СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах (синий – кристаллы фосфатов Na и Al, желто-зеленый – стекло, красный – монацит, черный – поры); б – порошковая дифрактограмма (1 – $Na_3Al_2P_3O_{12}$ неизвестной структуры, 2 – тригонально-ромбоэдрический $Na_3Al_2P_3O_{12}$, 3 – $AlPO_4$ со структурой тридимита, 4 – берлинит).

Некоторые результаты экспериментов: временные зависимости изменения величин рН выщелатов и концентраций Na и P представлены на рис. 2. Концентрационные зависимости аппроксимированы кривыми в соответствии с моделью, которая описана ниже. Также на рис. 2 показаны экспериментальные данные по кинетике изменения значений рН и кривые концентраций Na и P в выщелатах гомогенного стекла, рассчитанные по результатам, полученным ранее

(Мартынов и др., 2017). Величины pH и концентрации Na и P в выщелатах гораздо больше зависят от температуры, чем от фазового состояния фосфатной матрицы и состава стекла в ней. Более того, для всех представленных параметров имеет место температурная инверсия по отношению к фазовому составу матрицы. Такую же тенденцию показывают другие изученные элементы модельных матриц: Al, S, Ni, Sr, La, Nd. Характер изменения концентраций матричных элементов и имитаторов РАО определяется термодинамическими закономерностями, так как система в статическом режиме выщелачивания стремится к состоянию равновесия, и конечные концентрации насыщения определяются произведениями растворимости и равновесным сорбционным распределением элементов между фазами системы. Наибольшую роль в отношении сорбционного фактора в данном случае, как и в условиях захоронения РАО, играет бентонит.

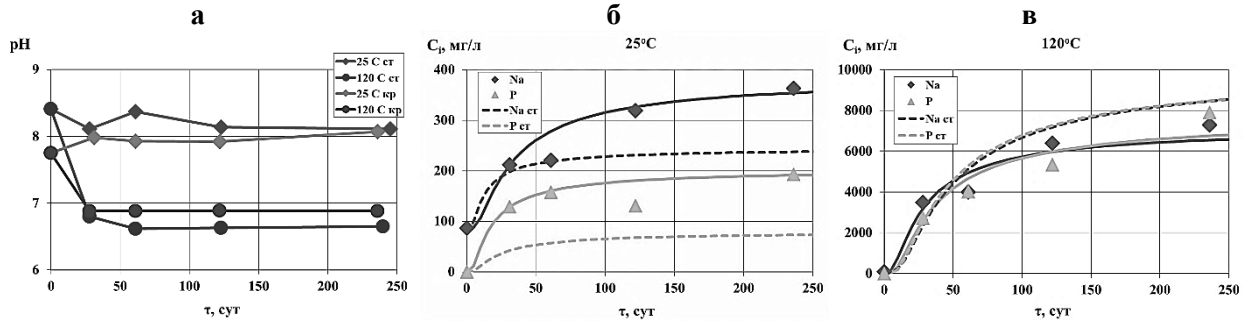


Рис. 2. Кинетика изменения величины pH (а) и концентрации Na и P (б, в) в выщелатах стекла (ст) и стеклокристаллической матрицы (кр) с бентонитом в статическом режиме.

Кривые насыщения для статического режима выщелачивания должны хорошо описываться двухпараметрическими зависимостями от времени, у которых один из параметров отвечает за концентрацию насыщения, другой – за скорость или время ее достижения. Зависимость концентрации C^i матричного элемента i в выщелате от времени выщелачивания t может быть представлена в виде $C^i(t) = C^i_0 + b^i \cdot \exp(-a^i/t)$, где C^i_0 – начальная концентрация элемента i при $t=0$, a^i и b^i – коэффициенты модели, которые определяют параметры выщелачивания: концентрацию насыщения выщелата для элемента i – $C^i_{\text{макс}} = C^i_0 + b^i$ и время достижения выщелатом 99% уровня насыщения для условий эксперимента – $t^{99/\text{эксп}} = -a^i/\ln(0.99)$.

Предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные, как для Na и P, представленные на рис.2, так и для остальных матричных элементов и имитаторов РАО. Следовательно, можно рассчитывать на ее корректное поведение в рамках разумной экстраполяции (прогноза). Прогнозная возможность модели реализована при расчете параметров выщелачивания, показанных на рис. 3. Диапазон концентраций насыщения по разным элементам составляет от четырех порядков при температуре 25°C до шести порядков при температуре 120°C. Часть элементов выщелачиваются не только из матриц, но также – из бентонита. Для всех элементов концентрации насыщения при выщелачивании из стеклокристаллической матрицы при температуре 25°C несколько выше, чем из стекла. Для некоторых из них (Al, Ni, Sr, PЗЭ) эта разница более заметна. При температуре 120°C наблюдаются обратные соотношения. Увеличение температуры выщелачивания обеих матриц приводит к повышению концентраций насыщения большинства элементов (кроме Sr и PЗЭ), но крайне неравномерно, что влечет за собой отмеченное выше увеличение диапазона разброса концентраций. В любом случае температурный эффект гораздо более заметен, чем матричный. Важно, что при статическом режиме выщелачивания, экспериментальные значения концентраций насыщения можно прямо переносить на реальные условия, не смотря на то что соотношение количеств матрицы, бентонита и подземной воды в условиях захоронения РАО принципиально отличаются от эксперимента.

Что касается времени достижения насыщения (установления равновесия), то в отличие от концентраций приведенные оценки относятся к конкретным экспериментальным условиям в части соотношения твердых и жидкой фаз (в данном случае – матрица: бентонит: выщелат = 1 г: 1 г: 20 см³). Это подчеркнуто индексом «эксп» в обозначении данного параметра. При температуре экспериментов 25°C время достижения насыщения в целом больше для элементов стеклокристаллической матрицы, то есть скорость достижения равновесия для нее ниже (рис. 3б). При повышенной температуре отчетливо наблюдаются обратные соотношения. Но более важно, что во всех случаях абсолютные величины временного параметра демонстрируют достаточно значительные периоды, необходимые для достижения равновесия с точки зрения экспериментальных возможностей, однако в масштабе срока обеспечения радиационной безопасности геологического захоронения РАО, они незначительны. Тем менее значим параметр

времени (скорости) достижения равновесного насыщения для реальных соотношений фаз при захоронении РАО, когда количество матрицы и бентонита намного больше, чем выщелачивающей их подземной воды.

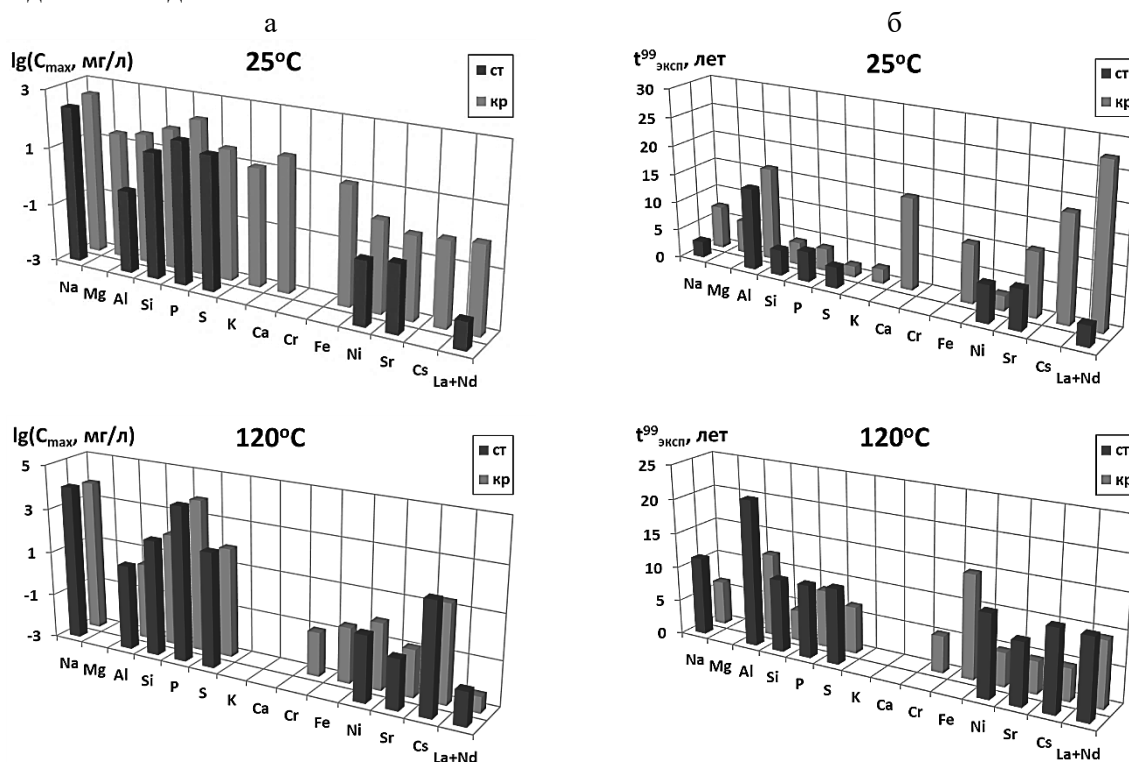


Рис. 3. Концентрации насыщения выщелатов (а) и времена достижения 99% насыщения (б) для стекла (ст) и стеклокристаллической матрицы (кр) с бентонитом в статическом режиме.

Таким образом, показано, что при выщелачивании стеклокристаллической фосфатной матрицы в условиях захоронения РАО в присутствии бентонита концентрации насыщения выщелатов при комнатной температуре выше, чем для гомогенной стекломатрицы того же валового состава, а при 120°C – ниже. При этом изменение температуры приводит к гораздо большему эффекту, чем изменение фазового состава матрицы и элементного состава ее стекла. Фазовое состояние фосфатной матрицы тепловыделяющих РАО не будет оказывать решающего влияния на содержание компонентов в выщелатах в условиях глубинного захоронения. При комнатной температуре скорости достижения выщелатами предельного насыщения для гомогенного стекла больше, чем при выщелачивании стеклокристаллической матрицы, и меньше – при 120°C. Однако, во всех случаях время достижения выщелатами равновесного насыщения даже для экспериментального соотношения твердой и жидкой фаз не значительно по сравнению с необходимым сроком обеспечения безопасности. Фактор скорости выщелачивания для долгосрочных прогнозов выхода радионуклидов через защитные барьеры не является информативным.

Литература

- Martynov K., Zakharova E., Stefanovsky S., Myasoedov B. The effect of phosphate melt cooling rate on phase composition and leach resistance of final waste form. // MRS Advances. 2018. V. 3(20). P. 1085-1091.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. Выщелачивание фосфатного стекла с имитаторами ВАО в условиях глубинного геологического хранилища. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 18–19 апреля 2017 г. / Отв. редактор О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 308-311.
- Мартынов К.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р., Ширяев А.А., Стефановский С.В. Субликвидусные фазовые соотношения в малоглиноземистой части системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ и остекловывание РАО // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 137-151.

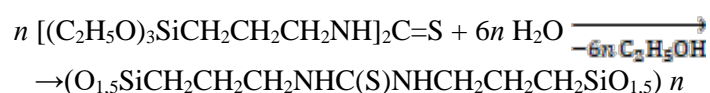
УДК 550.424: 550.4.02: 550.41: 550.42

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ПСТМ-3Т В ОТНОШЕНИИ РТУТИ**Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С.***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (fiaizullina@geol.msu.ru)***SORPTION PROPERTIES OF SYNTHETIC SILICON ORGANIC SORBENT PSTU-3F ON MERCURY****Fiaizullina^oR.V., Kuznetsov^oE.V., Salavatova^oD.S.***M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (fiaizullina@geol.msu.ru)*

Abstract. The possibility of using synthetic silicone sorbent PSTU-3F for the adsorption removal of mercury from an aqueous solution has been studied. The dependence of mercury adsorption on the pH of the solution, the amount of the adsorbent and the duration of the contact of the solution with the adsorbent was investigated. It was shown that the amount of adsorption is the higher, the higher the acidity of the solution. This is due to the absolute dominance of the cationic form of the bivalent mercury Hg^{2+} and the negative charge of the surface of the sorbent. It has been established that an increase in the mass of the sorbent has a significant effect on the shift of the pH of the solutions to a more alkaline region. Therefore, the optimal ratio of the sorbent - solution should be considered the ratio of 1:1000. To interpret the equilibrium mercury adsorption data, an experimental adsorption isotherm was constructed, which was analyzed using the Langmuir and Freundlich equations. As a result, it was shown that the Freundlich equation describes the adsorption process significantly better than the Langmuir equation.

Keywords: mercury adsorption, synthetic silicon organic sorbent, adsorption isotherms, Langmuir equation, Freundlich equation

Ртуть и ее соединения являются неотъемлемой частью окружающей среды, где они, как правило, находятся в крайне низких концентрациях. Аналитическая химия ртути заметно шагнула вперед за последнее пятидесятилетие. Однако до сих пор существуют такие природные резервуары, концентрации в которых не поддаются прямому определению. В таких случаях одним из решений является использование различного рода синтетических сорбентов, значительно понижающих предел обнаружения ртути. Дополнительным преимуществом их использования является возможность транспортировки накопленной на сорбенте ртути от места отбора непосредственно к месту измерения, т.е. в оснащенную аналитическую лабораторию. В районах с повышенной антропогенной нагрузкой особо остро стоит другая проблема, связанная с повышенными концентрациями этого элемента. Большое количество данных об отрицательном воздействии ртути на окружающую среду, в том числе и наших (Fiaizullina et al., 2017; Фяйзуллина и др., 2018), свидетельствует о необходимости очистки промышленных и сточных вод. При отсутствии контроля и надёжных защитных устройств она поступает в почву, поверхностные и подземные воды, донные осадки, оказывая крайне негативное воздействие на окружающую среду. В частности, поступая в водную экосистему ртуть аккумулируется и трансформируется в каждом последующем звене пищевой цепи, достигая максимального содержания на её вершине. Анализ существующих в настоящее время методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов показал, что одним из перспективных является сорбционный метод. На роль сорбента, способного обеспечить решение этих двух диаметрально противоположных по своей сути проблем, подходит синтетический сорбент ПСТМ-3Т, синтезированный группой ученых из Института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика М.Г. Воронкова. Сорбент представляет собой пространственно-сшитый кремнеорганический полимер с тиокарбамидными группами – поли[N, N' - бис(3-силесквиоксанилпропил)тиокарбамид] (ПСТМ-3), получаемый гидролитической поликонденсацией в водной среде при 90-100°C N, N'-бис-(3-триэтоксисилилпропил) тиокарбамида (Воронков и др., 1991):



Его отличительной особенностью является повышенная термическая и химическая стабильность, позволяющая проводить эксплуатацию в агрессивных средах. Высокая химическая стабильность позволяет данному сорбенту функционировать в широком диапазоне кислотности среды: от 12 pH до сильных концентрированных кислот (Васильева и др., 2010). Таким образом, целью нашего исследования стало изучение сорбционных свойств кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т в отношении ртути. На протекание адсорбции может влиять целый ряд факторов: количество адсорбента, время его контакта с раствором, температура и величина pH. Температура воздуха лаборатории на протяжении всех экспериментов составила $24,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$. Для измерения равновесной концентрации ртути был использован метод «холодного пара» с атомно-абсорбционным окончанием на универсальном комплексе рутететрическом УКР-1МЦ с приставкой ПАР-3м («ЭкОН», Москва). Восстановителем служил 1% раствор боргидрида натрия в 1% растворе щёлочи натрия. Для контроля кислотности растворов был использован pH-метр «Эксперт-001» («Эконикс-Эксперт», Москва). В качестве pH-электрода использовался комбинированный стеклянный электрод «ЭСК-10601» («Измерительная техника», Москва). Концентрацию адсорбированной ртути определяли по разнице концентраций в растворах по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{p-ra}}{m_{сорбента}},$$

где Γ_i - величина адсорбции (нг/г); C и C_i - исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе (нг/г); m_{p-ra} - масса раствора (г); $m_{сорбента}$ - масса адсорбента (г).

Влияние pH. Кислотность раствора является одним из важнейших параметров, контролирующих поглощение тяжелых металлов. В случае с ПСТМ-3Т нами было показано, что процесс адсорбции ртути наиболее значим в области более кислых значений pH (рис. 1).

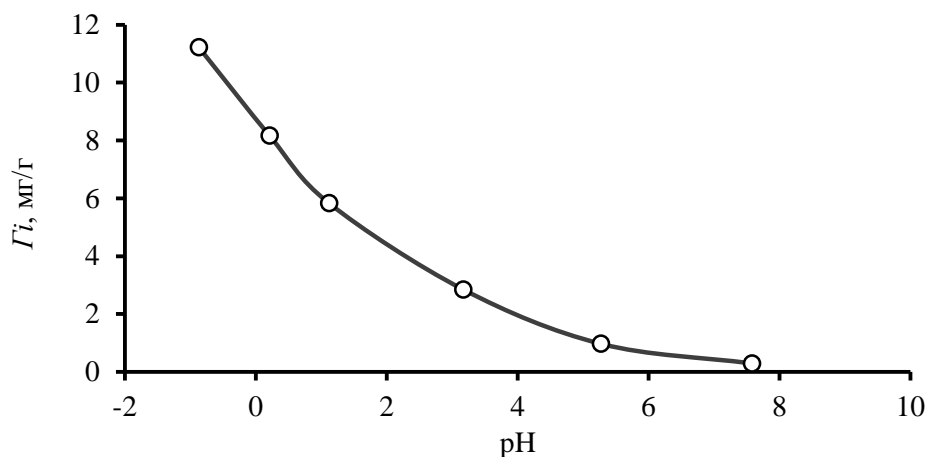


Рис. 1. Влияние pH раствора на адсорбцию ртути (II).

Это объясняется доминированием катионной формы двухвалентной ртути Hg^{2+} в области сильноокислых растворов. Об этом факте можно судить, исходя из книги (Назаренко и др., 1979) по гидролизу ионов металлов в сильноразбавленных растворах. Также следует отметить, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (точки нулевого заряда), вероятно, находится в близонейтральной среде, и сорбент ПСТМ-3Т, в изучаемой нами области является катионитом, т.е. заряжен отрицательно (рис. 2). Поэтому в образовании двойного электрического слоя участвуют катионы Hg^{2+} , занимающие в результате конкурирующей адсорбции, абсолютное большинство адсорбционных центров. Снижение количества адсорбированного вещества, при смещении в близонейтральную и слабощелочную зоны, связано с понижением концентрации частицы Hg^{2+} , а в области около величины pH равной 3, расположена изоэлектрическая точка, в которой происходит смена доминирующей формы: повышается концентрация гидроксида ртути (II) $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, не имеющего заряда, и, следовательно, не способного сорбироваться на отрицательно заряженную поверхность сорбента.

Из рисунка 2 также становится очевидным следующий факт: с увеличением количества сорбента в растворе, кислотность последнего сдвигается в более щелочную область. Это можно объяснить образованием двойного электрического слоя из отрицательно заряженной поверхности сорбента, и притянутыми ей положительно заряженными протонами. Совершенно очевидно, что с возрастанием количества сорбента в растворе, возрастает и адсорбция, за счет увеличения

сорбирующей поверхности. Следовательно, за счет повышения содержания в растворе групп ОН⁻, рН смещается в щелочную область.

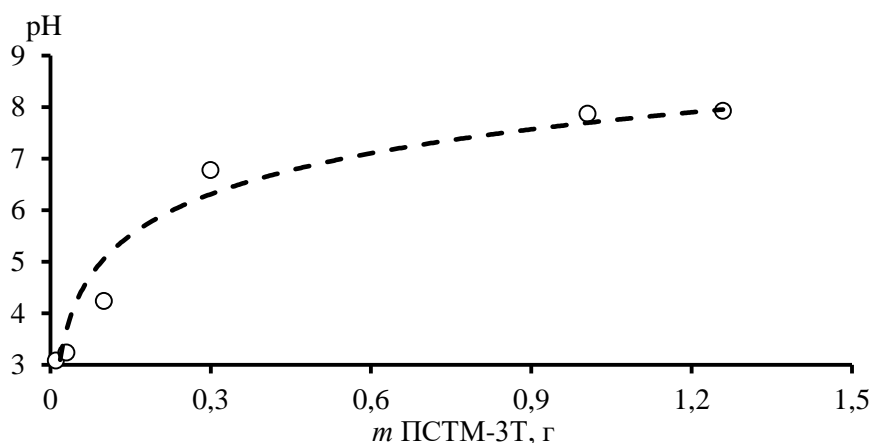


Рис. 2. Влияние количества сорбента на pH раствора.

Кинетика адсорбции. Следует отметить, что все эксперименты по адсорбции, описанные в этой работе, проводились в статических условиях (без использования шейкеров, т.е. без активного перемешивания). Пробы перемешивались вручную в течение 2 минут один раз в сутки. В таких условиях равновесие достигалось менее, чем за сутки и степень извлечения ртути из растворов в этом случае составляло более 95%.

Изотермы адсорбции. Анализ изотерм адсорбции позволяет установить особенности процесса, оценить целесообразность практического использования сорбента для поглощения каких-либо веществ. В настоящей работе анализ изотерм проводился с использованием хорошо известных уравнений: Ленгмюра и Фрейндлиха. В результате была построена экспериментальная изотерма адсорбции, а также изотермы, пересчитанные с помощью вышеупомянутых уравнений (рис. 3). Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по двум различным моделям

Изотерма	Параметр	Значение	R ²
Ленгмюра	G_{∞} , мг/г	5,57	0,9817
	K_L	0,0082	
Фрейндлиха	n	1,508	0,9932
	K_F	0,1025	

Из полученных данных становится очевидным, что наиболее точно изученный процесс адсорбции описывает уравнение Фрейндлиха, о чём свидетельствует значение R², большее 0,99. Из рисунка 3 становится ясно, что величина предельной адсорбции (G_{∞}) в ходе эксперимента не была достигнута, и её значение заметно превышает 15 мг/г, что свидетельствует о внушительной сорбционной ёмкости исследуемого сорбента. Величина предельной адсорбции, полученная из уравнения Ленгмюра, соответствующая 5,57 мг/г, не соответствует действительности – она заметно занижена, что говорит о неприменимости теории мономолекулярной адсорбции в случае с выбранным нами сорбентом.

Таким образом, было установлено, что величина адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т тем выше, чем выше величина кислотности, т.е. максимальная сорбция протекает в сильноокислой области pH. Это обусловлено абсолютным доминированием катионной формы двухвалентной ртути Hg²⁺ и отрицательным зарядом поверхности сорбента. Увеличение массы сорбента оказывает существенное влияние на смещение pH растворов в более щелочную область. Оптимальным соотношением сорбент – раствор следует считать соотношение 1:1000. Уравнение Фрейндлиха наиболее точно описывает процесс адсорбции ртути на кремнийорганическом сорбенте ПСТМ-3Т.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-05-01055.

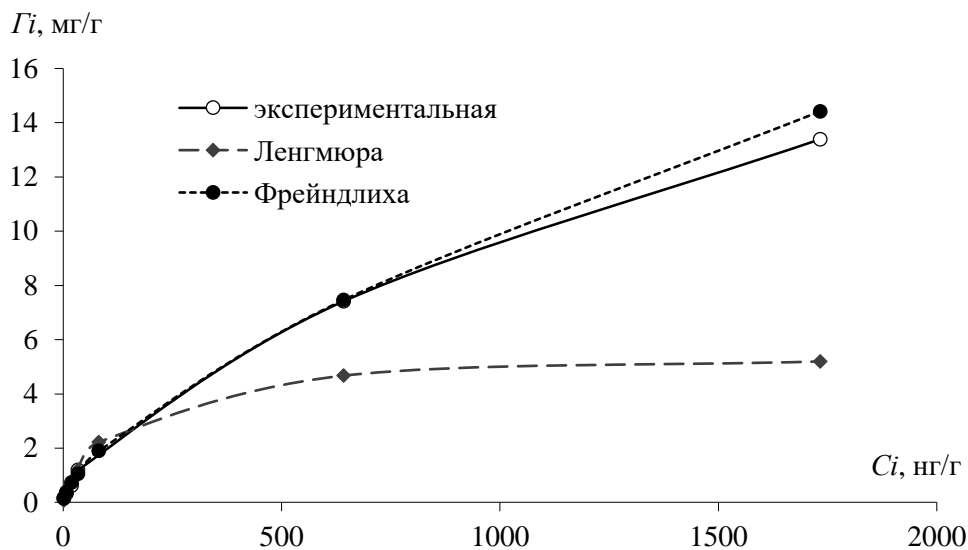


Рис. 3. Изотермы адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т.

Литература

- Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Пестунович А.Е., Кириллов А.И. Высокоэффективный комплексит и амфолит – поли[N,N'- бис-(силсесквиоксанилпропил) тиокарбамид] // Доклады Академии наук СССР, 1991. Т.320, №3. С. 658–662.
- Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль, 2010. Т.14. № 1. С. 16–24.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
- Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбционное равновесие в системе «ртуть (II) – бентонит» // Труды XXII Межд. науч. симпоз. им. ак. М.А. Усова студ. и мол. уч. Проблемы геологии и освоения недр. Т. 1. Секция 9. Томск: ТПУ, 2018. С. 865–866.
- Fiaizullina R.V., Makarova M.A., Abrosimova N.A. The possibility of wastewater treatment of heavy metals by natural sorbents // Proceedings of 17 international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. Vol. 52 of Soils, Forest ecosystems. STEF92 Sofia, Bulgaria, 2017. P. 1027–1034.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 539.1:543.5:550.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕТРОГЕННЫХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ АЗЕРБАЙДЖАНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ АКТИВАЦИИ**Алиев Ф.А.^{1,2}, Мададзада А.И.^{1,3}, Алиев Ч.С.², Гусейнов Д.А.², Дулиу О.Г.^{1,4}, Павлов С.С.¹, Фронтасьева М.В.¹**¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, ²Институт геологии и геофизики НАНА, Баку, Азербайджан, ³Национальный центр ядерных исследований, Баку, Азербайджан, ⁴Бухарестский Университет, Отдел атомной и ядерной физики, Мэгуреле, Румыния (fuad.aliyev107@gmail.com)**DETERMINATION OF THE CONTENT OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN SEDIMENTARY ROCKS BASED ON INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS****Aliyev F.A.^{1,2}, Madadzada A.I.^{1,3}, Aliyev C.S.², Huseynov D.A.², Duliu O.G.⁴, Pavlov S.S.¹, Frontasyeva M.V.¹**¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, ²Institute of Geology and Geophysics ANAS, Baku, Azerbaijan, ³National Nuclear Research Center, Baku, Azerbaijan, ⁴University of Bucharest, Department of Atomic and Nuclear Physics, Magurele (Ilfov), Romania (fuad.aliyev107@gmail.com)

Abstract. Recently, neutron methods play an active role in investigating diverse aspects of geochemistry, related mainly to the determination of the content of various elements in rocks. Knowledge of the elemental composition of rocks lets simple information about their origin. For this target at the Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in Dubna, studies have been conducted to determine the distribution of major and trace elements in geological material collected in the south-east end of the Greater Caucasus. Quantitative determination of the content of elements in the studied rocks, was performed with helping instrumental neutron activation analysis utilize the research reactor IBR-2 in the Frank Laboratory of Neutron Physics. The obtained experimental results were interpreted in the Upper Continental Crust (UC), Mid-ocean Ridge Basalts (MORB) and North American Shale Composite (NASC) model systems. This allowed getting a multitude of information about the origin of the investigated samples, as well as about the the geological environment were the samples were collected.

Keywords: elemental composition of sedimentary rocks, epithermal neutron activation analysis

Введение

В процессе поисков, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых, а также при научных исследованиях геологических объектов выполняется значительный объем работ, связанных с изучением элементного и изотопного составов горных пород, руд и минералов. В связи с этим, происходит постоянное развитие методики проведения элементного и изотопного анализа геологических объектов. Хотя разработка аналитических методов привела к расширению новых методов (ICP-AAS, ICP-MS, и др.), которые также могут быть широко применены в аналитической химии, тем не менее, **инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)** по-прежнему является одним из наиболее распространенных методов определения элементного состава исследуемой породы (Gaudry A. et al., 2000). Основным преимуществом данного метода является его повышенная чувствительность и точность определения концентрации элементов, входящих в состав исследуемой породы, особенно в отношении некоторых микроэлементов.

ИНАА является количественным и качественным методом для точного определения ряда макро и микроэлементов в разных типах образцов. Метод ИНАА, основан на использовании ядерных реакций, индуцируемых нейтронами, что позволяет одновременно производить определение около 40 элементов, входящих в состав породы, с точностью до нескольких мкг/кг геологической породы.

В методе ИНАА исследуемые образцы активируются тепловыми нейтронами. При этом, встречающиеся в природе стабильные изотопы, входящие в состав образцов горных пород или минералов, превращаются в радиоактивные изотопы путем захвата тепловых нейтронов. Затем ядра радиоактивных изотопов распадаются со свойственным периодом полураспада для каждого элемента. При этом, некоторые нуклиды являются β - активными, но большинство нуклидов

испускают гамма-кванты с характерными значениями энергии. Количество радиоактивных нуклидов определяется путем измерения интенсивности характерных линий испускания гамма-излучения, детектируемого гамма-детектором и регистрирующей электроникой. Длительность интервалов измерения интенсивности характеристического излучения определяется периодами полураспада радионуклидов.

Инструментальный Нейтронный Активационный Анализ

ИНАА является методом определения элементного состава вещества, основанный на измерении интенсивности гамма – излучения, возникающего в результате захвата тепловых нейтронов ядрами исследуемой горной породы (Гутько В.И., 2008). Основным процессом взаимодействия тепловых нейтронов с ядрами, приводящим к образованию нестабильных ядер, является радиационный захват. В результате радиационного захвата нейтронов ядрами мишени с номером Z и атомным весом A образуются ядра $(Z, A+1)$ в возбужденном состоянии (Рис. 1).

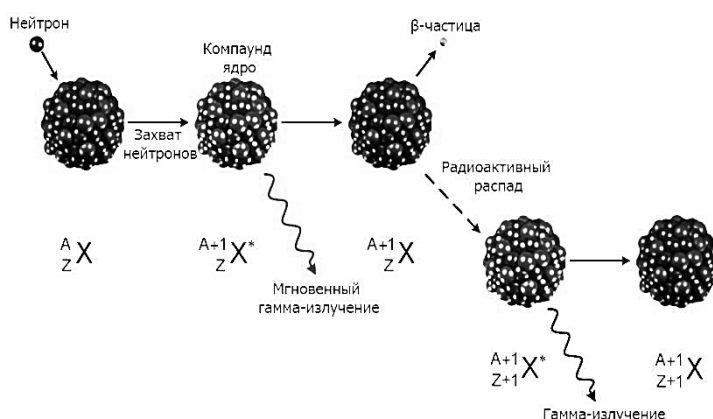


Рис. 1. Схема нейтронного захвата и последующего распада ядер.

В качестве источника нейтронов использовался импульсный реактор ИБР-2М ЛНФ ОИЯИ. Исследования образцов горной породы производились на созданной экспериментальной установке «Регата» (Фронтасьева М.В., 2011) (Рис. 2). Она включает в себя пневмотранспортную систему для облучения образцов вблизи активной зоны реактора, где средняя плотность тепловых нейтронов составляла 10^{12} н/(см²сек). В установке "Регата" используются нейтронные каналы от реактора Ch1 и Ch2.

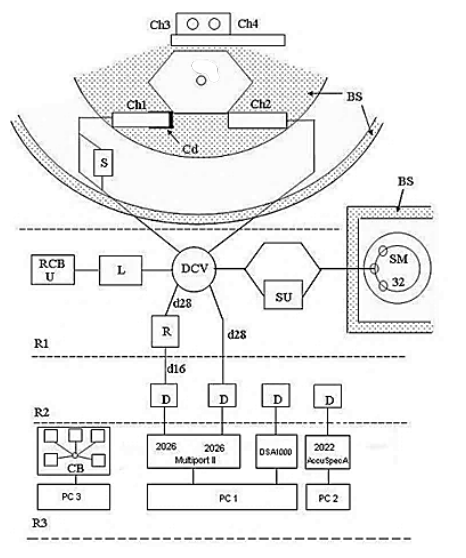


Рис. 2. Блок-схема пневмотранспортной системы «Регата».

Ch1-Ch4 – каналы облучения; S – хранилище высокоактивных образцов; DCV – распределительный модуль; L – загрузочный модуль (до 10 образцов); RCB – радиохимический бокс; U – разгрузочный модуль; SU – модуль разделения образцов; SM – хранилище на 32 образца; R – модуль переупаковки образцов; D – детектор; 2022 and 2026 – спектрометрические усилители; DSA1000 – цифровой процессор; Multiport II и AccuSpecA – АЦП; CB – панель управления пневмотранспортной установкой; R1-R3 – помещения, в которых расположена установка (R1- пом.155, R2- пом. 129В, R3- пом. 129а).

Количественное определение содержания химических элементов в горных образцах производилось путем как кратковременного, так и длительного облучения их тепловыми нейтронами. Для определения содержания долгоживущих изотопов использовался канал Ch1. Образцы, помещенные в данный канал, облучались от 3 до 5 суток. После этого образцы

переупаковываются и дважды производится измерение интенсивности излучения по истечении четырех и 15-20 суток. При этом, время измерения интенсивности гамма-излучения варьировалось от 1,5 до 10 часов. В канале Ch2 для определения содержания короткоживущих изотопов образцы облучались в течение 3 мин, после чего производилось измерение интенсивности наведенного гамма-излучения в течение 5-8 и 20 минут, спустя 3-5 мин и 20 мин, соответственно.

В установке "Регата" для измерения наведенного гамма-излучения использовались 4 полупроводниковых детектора из сверхчистого германия. Разрешение детекторов составляло 1,96 кэВ на γ -линии 1332,4 кэВ ^{60}Co с эффективностью регистрации 30 % относительно 3×3 " детектора NaI для той же линии.

Статистическая оценка

Геологические объекты, как правило, являются очень сложными, так как их формирование обусловлено действием множества разнообразных факторов (причин). Факторный анализ является одним из разделов многомерного статистического анализа. В исследовании сложных геологических объектов факторный анализ позволяет глубже понять сущность геологического объекта, его генетические особенности, что является чрезвычайно важным при разработке стратегии поисков и разведки месторождений полезных ископаемых (Белонин М.Д. и др., 1982). Одной из основных моделей факторного анализа является «метод главных компонент» (МГК).

Для лучшей интерпретации результатов, полученных при распределении как основных, так и микроэлементов, использовался МГК с помощью программного пакета XLSTAT 2017.

Результаты

Исследуемые геологические образцы, такие как: глина, аргиллит, песчаник были собраны из геологических обнажений юго-восточного окончания Большого Кавказа.

С помощью ИНАА была определена концентрация 6-ти петрогенных (Na, K, Ca, Ti, Al, Fe) и 29-ти (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Hf, Ta, W, Hg, Th и U) рассеянных элементов в геологических образцах. В таблице 1 приведены содержания петрогенных элементов в качестве оксидов в массовых процентах. Для наилучшего сравнения в этой же таблице представлены соответствующие значения данных величин в случае использования следующих моделей для анализа экспериментальных результатов, полученных для геологических пород: UC (Taylor S.R. and McLennan S.M., 1985), MORB (Klein E.M., Langmuir C.H., 1987) и NASC (L. Peter Gromet et al., 1984).

При интерпретации этих данных использовался МГК. Результаты расчета соотношения фактора 1(F1) и фактора 2(F2) указывает на наличие четырех кластеров, которые с ясностью отражают сходство и различия между образцами (Рис. 3).

Таким образом, глина образует один кластер вместе с UC и NASC, аргиллит образует другой кластер, все три MORB входят в третий кластер, а песчаник образуют четвертый кластер.

В таблице 2 приведены содержания рассеянных элементов в мкг/кг. На основании этих данных, как видно, наблюдается больше особенностей в корреляции с моделями коренных образцов. По оценкам концентрации рассеянных элементов в образцах следует что, распределения этих элементов ближе к образцам геологических пород UC и NASC, чем к образцам MORB.

Используя тройные диаграммы скандий-лантан-торий (Sc-La-Th) и кобальт-гафний-торий (Co-Hf-Th), можно получить точную информацию о сходствах и различиях между рассматриваемыми образцами геологических пород UC, NASC и MORB (Рис. 4). Следовательно, анализ тройной диаграммы распределения Th, Sc и La в исследуемых образцах хорошо отображает определённый

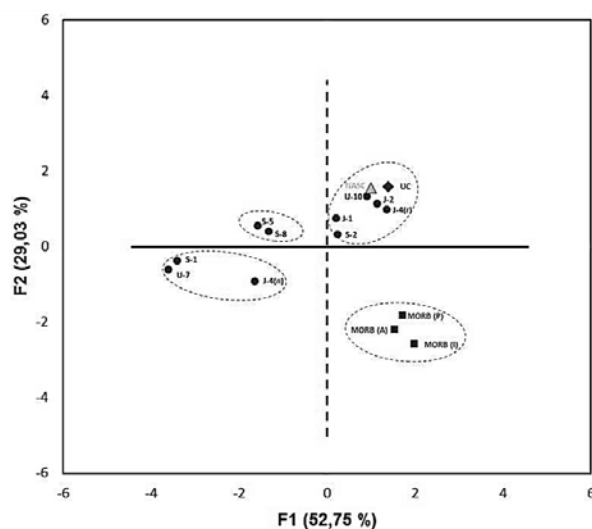


Рис. 3. МГК график (соотношение факторов 1 и 2), построенный на основе петрогенных элементов исследуемых образцов.

Для сравнения также были включены данные UC, NASC и MORB (A- Атлантический; I- Индийский; P- Тихоокеанский).

кластер геологических пород UC и NASC. Все эти вышеуказанные исследования можно отнести к анализу тройной диаграммы распределения Th, Co и Hf.

Таблица 1. Концентрация петрогенных элементов (в качестве оксидов) в породах (в %)

Компонент	Геологические породы														
	U10	U7	J1	J2	J4 (z)	J4 (n)	S2	S1	S5	S8	UC	NASC	MORB A	MORB P	MORB I
Na ₂ O	3,4	0,5	2,4	1,8	2,4	0,5	4	0,4	0,5	1,1	3,9	1,14	2,4	3,3	2,8
Al ₂ O ₃	13,6	2,23	13,5	14	14,4	5,7	10,8	3,2	6,4	8,4	15,2	16,9	15,1	15,9	15,1
K ₂ O	2,64	0,58	2	3,8	3,42	1,44	2,3	0,9	1,8	1,7	3,4	3,97	0,2	0,2	0,2
CaO	2,8	30,8	7,8	3,6	3,1	22,2	16,4	29,2	10,5	14	4,2	3,63	11,6	10,9	11,7
TiO ₂	0,16	0,1	0,5	0,65	0,7	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7	1,3	1,3	1,7
FeO	6,1	2,8	3,8	7,7	7,3	10,1	5,4	1,5	3,9	3,3	4,5	5,15	10,5	8,5	10,3

U10: глина; U7: песчаник; J1: глина; J2: глина; J4(z): глина; J4(n): песчаник; S2: глина; S1: песчаник; S5: аргиллит; S8: аргиллит; UC: верхняя континентальная кора; NASC: глинистые сланцы Северной Америки; MORB: срединно-океанические хребты (A, P и I: Атлантический, Тихоокеанский и Индийский).

Таблица 2. Концентрация рассеянных элементов в породах (в мкг/кг)

Элемент	Геологические породы														
	U10	U7	J1	J2	J4 (z)	J4 (n)	S2	S1	S5	S8	UC	NASC	MORB A	MORB P	MORB I
Sc	10,5	4,6	9,79	26,3	25,8	11,3	18,9	3,45	11,5	12,1	11	14,9	40,1	31,8	39,1
V	20,2	27,3	40,9	154	152	70,4	120	27,5	81,2	92,5	60	130	294,8	-	319,6
Cr	113	30,2	67,4	139	138	71,9	89,9	38,1	145	86,7	35	125	315,3	714,3	254,4
Mn	350	1150	474	336	416	1300	637	388	163	297	600	-	0,1	0,1	-
Co	12,3	3,56	5,69	16,6	20,6	6,8	20,2	2	7,68	11	10	25,7	-	-	-
Ni	62,1	18	26,8	67,9	165	25,8	73,1	12,9	54,6	44,8	20	58	117,2	154,7	95,7
As	12,1	5,52	10,8	20,2	23,7	8,99	15,6	2,65	5,03	5,62	1,5	-	-	-	-
Se	0,19	<0,1	1,01	0,83	0,99	<0,1	<0,1	<0,1	2,89	2,02	0,05	-	-	-	-
Br	76,6	5,53	20,6	13,7	24,6	4,93	93,4	1,27	4,36	8,93	-	-	-	-	-
Rb	147	27,9	73,5	205	196	81,3	112	33,4	94,7	93,3	110,2	125	-	-	-
Sr	286	881	240	188	182	264	879	729	491	702	350	142	118,1	144,5	-
Mo	4,85	1,38	2,62	7,72	12,1	3,95	5,26	1,12	3,05	2,97	1,5	-	-	-	-
Sb	0,84	0,23	1,01	1,54	1,59	1,12	0,88	0,15	0,36	0,372	0,2	-	-	-	-
Cs	10,4	2,07	3,9	16,8	16,5	7,01	7,63	0,97	5,17	6,52	3,7	5,2	0,1	0	0,1
Ba	479	701	345	425	335	213	506	149	191	181	550	636	30,4	14,1	-
La	30,8	6,77	27,7	36,8	48,9	17,2	27,9	9,07	18,1	18,8	30	31,1	5,7	3,9	5
Ce	58,5	12,3	56,9	69,7	84,8	29,1	55,8	18,3	37,8	36,2	64	67,3	11,9	11,9	13,7
Nd	23,1	4,5	24,8	28	54	19,3	25,3	9,59	13,6	16,2	26	30,4	8,5	9,5	13,7
Sm	5,18	1,17	4,95	5,97	11,7	2,82	4,58	1,54	2,73	2,81	4,5	5,98	3,1	3	3,5
Eu	1,61	0,40	1,47	1,92	3,88	1,01	1,56	0,43	0,87	0,942	0,9	1,25	1,1	1,1	1,3
Gd	5,44	0,93	4,56	6,7	8,45	2,7	3,65	0,19	2,09	1,98	3,8	5,5	3,7	4,7	3,9
Tb	0,73	0,2	0,81	0,86	1,92	0,47	0,72	0,27	0,41	0,431	0,6	0,85	0,7	0,7	0,8
Yb	2,11	0,47	2,42	2,86	4,24	1,28	1,96	0,75	1,06	1,16	2,2	3,11	145	146	145
Hf	5,38	0,92	5,7	6,13	6	2,1	4,12	1,71	3,34	2,75	5,8	6,3	-	2,9	4,1
Ta	1,04	0,2	0,94	1,29	1,21	0,46	0,82	0,33	0,69	0,586	2,2	1,12	-	-	0,1
W	2,39	0,51	1,65	2,79	2,4	1,15	2,13	0,52	1,42	1,38	2	2,1	-	-	-
Hg	0,24	0,15	0,24	0,32	0,33	0,18	0,29	0,18	0,21	0,219	-	-	-	-	-
Th	13,1	2,66	9,63	16,8	16	6,52	11,4	2,63	7,12	7,33	10,7	12,3	-	-	-
U	5	1,44	3,74	5,67	6,65	2,55	4,2	1,37	2,46	2,46	2,8	2,66	-	0	0,3

Заключение

Результаты, полученные с помощью ИНАА десяти осадочных пород, отобранных из юго-восточного окончания Большого Кавказа, позволили нам выделить три кластера в зависимости от их типа. Анализ тройных диаграмм Sc-La-Th и Co-Hf-Th подтвердил континентальное происхождение исследуемых образцов.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что метод ИНАА является одним из перспективных методов для изучения особенностей геологической среды.

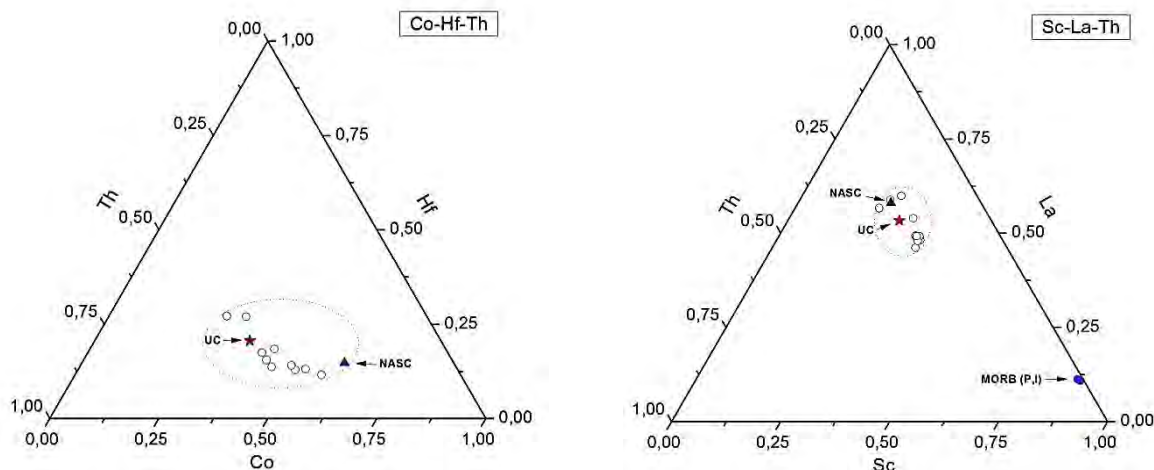


Рис. 4. Тройные диаграммы Co-Hf-Th и Sc-La-Th, иллюстрирующие состав образцов по отношению к горным породам UC, NASC и MORB (Тихоокеанский и Индийский).

Литература

- Белонин М.Д., Голубева В.А. Скублов Г.Т., Факторный анализ в геологии // М.: Недра, 1982, 269 с.
 Гутько В.И. // Активационный Анализ. Минск 2008, С. 24-71.
 Фронтасьева М.В. // Нейтронный Активационный Анализ в Науках о Жизни, ЭЧАЯ, т. 42 вып. 2, 2011.
 Gaudry A. et al. The Necessary Role of Neutron Activation Analysis as a Bulk Multielement Method with Respect To ICP-MS and ICP-OES for Environmental and Earth Sciences Studies. Lab. Pierre Sue. CEA Saclay, 2000.
 Klein E.M., Langmuir C.H. Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness, //Journal of Geophysical Research, 1987, vol. 92 pp. 8089-8115.
 L. Peter Gromet et al. The "North American shale composite": Its compilation major and trace element characteristics.// Geochim. Cosmochim. Acta vol. 48 pp. 2469-2432, U.S.A. 1984.
 Taylor S.R. and McLennan S.M. The Continental Crust, Its Composition, Evolution. Blakwell, Oxford 1985.

УДК 552.08

НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Жариков А.В.¹, Мальковский В.И.^{1,2}

¹ИГЕМ РАН, ²РХТУ, Москва (vil@igem.ru)

NEW METHOD FOR ROCK SAMPLE PERMEABILITY EXPERIMENTAL STUDY

Zharikov A.V.¹, Malkovsky V.I.^{1,2}

¹IGEM RAS, ²UCHT, Moscow (vil@igem.ru)

Abstract .Experimental studies of rock permeability for aqueous fluid in the near-critical domain of state are associated with significant difficulties. In this regard, it is proposed to use carbon dioxide in experiments for filtration through a sample instead of water, because CO₂ is thermodynamically similar to water, and the dependences of its thermophysical properties on the given parameters almost exactly correspond to the same ones for water. At the same time the critical parameters of CO₂ are significantly lower than those of H₂O. Therefore, using the thermodynamic similarity of these two fluids, it is possible to estimate the nature of changes in the permeability of rocks in the supercritical and near-critical domains of H₂O. The theoretical basis of the technique and the scheme of the experimental setup are developed.

Key words: горные породы, образцы, проницаемость, флюид, сверхкритические параметры

Проницаемость горных пород, являющаяся одним из основных параметров, определяющих динамику флюидного тепло-массопереноса в глубинных зонах земной коры, существенно зависит от свойств флюида. Следовательно, можно ожидать, что ее характер для водных флюидов в закритической и в особенности в окологкритической области параметров состояния будет существенно отличаться от определенного в экспериментах на слабо сжимаемой жидкости или на газе, по свойствам близком к идеальному, как это принято в настоящее время (Шмонов и др., 2002; Шмонов и др., 2011; Malkovsky et al., 2013). Однако экспериментальные исследования проницаемости пород для водного флюида в окологкритической области связаны со значительными трудностями. В связи с этим предлагается использовать в экспериментах для фильтрации через образец вместо воды двуокись углерода, которая термодинамически подобна воде, т.е. зависимости ее теплофизических свойств от приведенных параметров состояния почти точно соответствуют этим же зависимостям для воды. Вместе с тем критические параметры CO₂ значительно ниже, чем у H₂O. Следовательно, пользуясь термодинамическим подобием этих двух флюидов, можно оценить характер изменений проницаемости пород в закритической и окологкритической области H₂O. Разработаны теоретические основы методики и схема экспериментальной установки, которые впервые позволят определить проницаемость образцов горных пород при фильтрации двуокиси углерода при окологкритических параметрах.

Концепция нового метода определения проницаемости с использованием для фильтрации термодинамически подобного воде флюида - CO₂.

Для различных приложений возникает необходимость определения фильтрационных свойств пород для водного флюида при около- или закритических значениях PT -параметров. В этом случае на характеристики процесса фильтрации существенное влияние может оказывать не только зависимость проницаемости пород от температуры для однородного флюида, но и сильная изменчивость его теплофизических свойств вблизи критической точки. Вследствие сравнительно высоких значений критической температуры (T_{cr}) и критического давления (p_{cr}) для водного флюида проведение экспериментального определения проницаемости пород для данной области параметров состояния связано с существенными трудностями. В связи с этим целесообразно проведение эксперимента на моделирующих жидкостях (Миропольский и др., 1987). Вещества являются термодинамически подобными для определенных теплофизических параметров (например, плотности и динамической вязкости), если при сходных значениях приведенного давления $\pi = p/p_{cr}$ и приведенной температуры $\tau = T/T_{cr}$ отношение данных параметров для этих веществ близко к постоянной величине. Процесс фильтрации флюида в пористой среде, очевидно, зависит от динамической вязкости флюида. Вследствие эффекта Клинкенберга (Коллинз, 1964) можно также ожидать, что на характер фильтрации влияет и плотность флюида. Таким образом, для выбора моделирующих флюидов при проведении эксперимента целесообразно выбирать вещества, подобные H₂O с точки зрения плотности и динамической вязкости. В качестве такого моделирующего вещества можно рассмотреть двуокись углерода. Критические значения H₂O и CO₂

приведены в таблице 1. Таким образом, если окажется, что для плотности и динамической вязкости вода и двуокись углерода термодинамически подобны, проведение эксперимента для одних и тех же значений p и t при $t > 1$ для CO_2 значительно проще, чем для H_2O . Зависимости плотности и динамической вязкости воды и двуокиси углерода от приведенных температуры и давления, а также схема экспериментальной установки приведены на рис. 1 - 3.

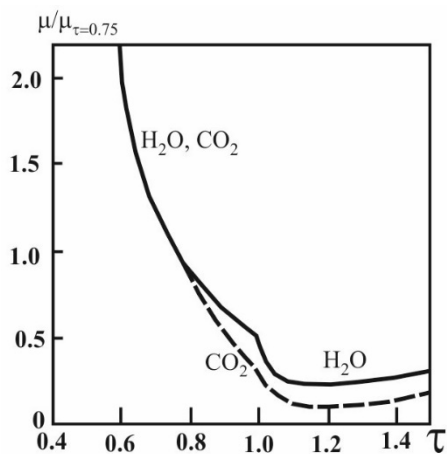


Рис.1. Зависимость динамической вязкости от приведенной температуры для воды и двуокиси углерода при $\pi = 1.1$

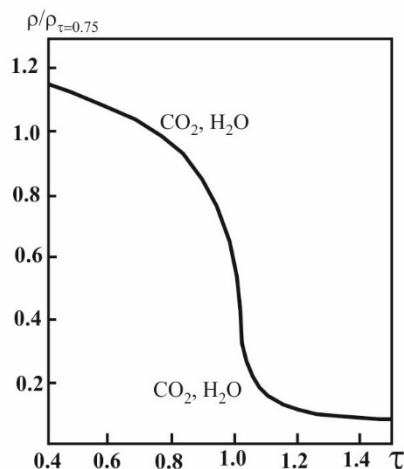


Рис.2. Зависимость плотности от температуры для воды и двуокиси углерода при $\pi = 1.1$

Таблица 1. Критические параметры H_2O и CO_2

Вещество	p_{cr} , МПа	T_{cr} , К
H_2O	22.1	647.2
CO_2	7.38	304.2

Схема установки по определению проницаемости образцов для CO_2 приведена на рис. 4. Существенным отличием данной схемы от приведенной в (Malkovsky et al., 2013) является наличие термопресса для двуокиси углерода. Это связано с тем, что при докритических температурах ($T_{cr} \square 304.2$ К) двуокись углерода в баллоне содержится в двухфазном состоянии (жидкость+газ). Вследствие этого давление в баллоне равно давлению насыщенных паров CO_2 p_{sat} при температуре окружающей среды T_0 . В этом случае при открытых вентилях жидкая CO_2 поступит из баллона (1) во входной объем (3) также при давлении $p_{sat}(T_0)$. Если требуется исследовать проницаемость образца для флюида закритических параметров состояния, необходимо повысить давление во входном объеме (3) хотя бы до p_{cr} . Это осуществляется следующим образом. Жидкая двуокись углерода самотеком из баллона заполняет объем термопресса (5) и находящийся под ним ресивер. Для этого баллон в рабочем состоянии располагают вентилем вниз. Объемы термопресса и ресивера обозначим соответственно V_0 и V_1 . Затем перекрываются вентили, расположенные до термопресса и после ресивера. За счет электрического нагрева температура в термопрессе повышается до $T_1 > T_0$. За счет термического расширения CO_2 в термопрессе давление повышается как в термопрессе, так и в ресивере до некоторого значения p_c . Величина p_c регулируется путем изменения T_1 за счет регулировки мощности нагрева CO_2 в объеме термопресса. После установки требуемой величины p_c вентиль между термопрессом и ресивером перекрывается, и можно приступать к измерению проницаемости образца с помощью методики, описанной в подробностях в (Шмонов и др., 2011; Malkovsky et al., 2013).

Зависимость p_c от T_1 определяется следующим образом. Масса жидкой CO_2 , поступившая самотеком в установку из баллона, равна

$$m = \rho'(p_{sat}(T_0), T_0)(V_1 + V_2)$$

где $\rho'(p, T)$ – плотность жидкой фазы CO_2 при давлении p и температуре T .

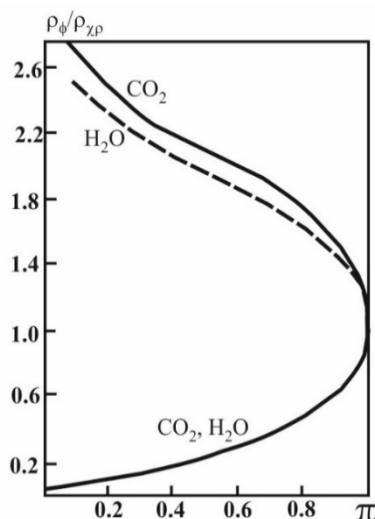


Рис. 3. Зависимость плотности жидкой фазы от приведенного давления для воды и двуокиси углерода.

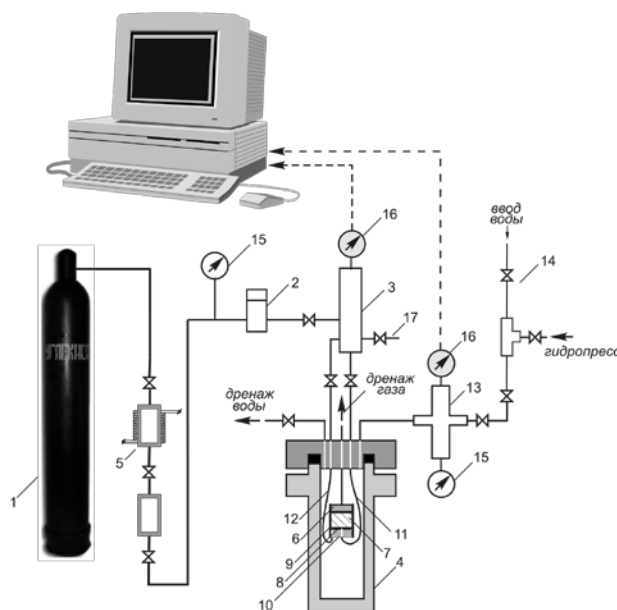


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для измерения проницаемости образцов с помощью двуокиси углерода околокритических параметров состояния

(1) газовый баллон; (2) фильтр; (3) входной объем; (4) сосуд высокого давления; (5) термопресс; (6) выходной обтюратор; (7) образец; (8) уплотняющая прокладка; (9) боковая изоляция образца; (10) входной обтюратор; (11–12) вводы двуокиси углерода; (13) вставка для манометров; (14) гидропресс; (15) стрелочный манометр; (16) пьезодатчик давления; (17) линия для измерения больших проницаемостей.

Величина p_c определяется путем решения уравнения

$$\rho'(p_c, T_1)V_1 + \rho'(p_c, T_0)V_2 = m \quad (1)$$

в объеме термопресса.

(1) $r=0.1$; (2) 0.2; (3) 0.3; (4) 0.4; (5) 0.5.

Работа выполнена в рамках плана НИР ИГЕМ и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00466).

Литература

- Коллинз Р. (1964) Течение жидкостей через пористые материалы. М.: Мир. 350 с.
- Миропольский З.Л., Филимонов С.С., Ерошенко В.М. и др. (1987) Гидродинамика и теплообмен в сверхпроводниковых устройствах. М.: Наука. 288 с.
- Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. (2002) Флюидная проницаемость пород земной коры. М.: Научный мир. 216 с.
- Шмонов В.М., Мальковский В.И., Жариков А.В. (2011) Техника измерения проницаемости образцов анизотропных горных пород для воды и газа// Приборы и техника эксперимента. № 5. С. 129–135.
- Malkovsky V.I., Zharikov A.V., Shmonov V.M. (2013) Use of Argon for measurement of rock permeability. Argon. //Production, characteristics and applications. Ed. by Bogos Nubar Sismanoglu, Homero Santiago Maciel, Marija Radmilovec-Radjenovic, Rodrigo Savio Pessoa. N.Y.: Nova Science Publishers. P. 17–36.

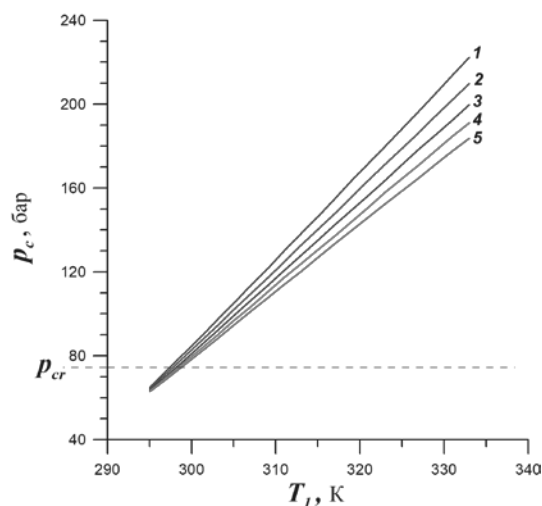


Рис. 5. Зависимость давления в ресивере от температуры.

УДК 543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ И ЗОЛОТА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ: ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А., Гребнева-Балюк О.Н.***ГЕОХИ РАН, (kubrakova@geokhi.ru)***DETERMINATION OF PGE AND GOLD IN GEOCHEMICAL OBJECTS: EXPERIENCES OF SPECTROMETRIC METHODS USING****Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A., Grebneva-Balyuk O.N.***GEOKHI RAS, (kubrakova@geokhi.ru)*

Abstract. The methods developed by the authors for determination the trace concentrations of PGE and gold (1n-1000n ppb) in geochemical objects are systematized, including various methods of sample preparation, preconcentration and instrumental detection. A short description of the methods used is given. The analytical possibilities of proposed methods in solving a number of fundamental and applied geochemical problems are illustrated.

Keywords: elements of platinum group, gold, trace concentrations, geochemical objects, analysis, spectrometric methods

Ключевой задачей наук о Земле является получение новых данных о процессах формирования и преобразования вещества. Отправной точкой выводов о происхождении и эволюции геологического материала являются вещественный состав геохимических объектов и характер распределения в них различных групп элементов.

В последнее время в фундаментальных геохимических исследованиях значительно возросла роль работ, связанных с платиновыми металлами (ЭПГ), их содержаниями и распределением (элементным и изотопным) в объектах различного происхождения. Данные об этих элементах способствуют пониманию роли магматических и метаморфических процессов в распределении элементов в породах коры и мантии, изучению механизмов накопления ЭПГ при формировании рудных месторождений различного генезиса, разработке методов поиска, решению технологических и экологических проблем. В свою очередь, детальное изучение геологических и экспериментальных материалов возможно лишь при условии создания новых и совершенствования существующих методов исследования их вещественного состава, включая определение ультраследовых количеств ЭПГ с применением различных способов концентрирования и детектирования.

В рамках данной работы рассмотрены методические подходы к определению следовых содержаний ЭПГ и золота атомно-спектрометрическими и масс-спектрометрическими методами, которые разрабатывались и использовались авторами при решении различных геохимических задач. Авторами разработаны и апробированы методики, предназначенные для анализа пород океанического ложа (железомарганцевых конкреций и корок, абиссальных перидотитов срединно-океанических хребтов), малосульфидных руд (Норильский регион), метеоритного вещества (Челябинский и др. метеориты) и других природных объектов. Для оценки метрологических характеристик методик использовали стандартные образцы состава (СОС) платиновой руды SARM-7B, золото-мышьяковистой углеродсодержащей руды СОП-3-СР, руды сульфидной медно-никелевой ВТ-1 и Ж-3, концентрата никелевого КН-1, железомарганцевых корок GSMC-1, GSMC-2, CDO-4, CDO-5, а также образцы международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT (перидотит ОРУ-1, гарцбургит HAZ-01, железомарганцевая конкреция FeMn-1). На примере анализа пород океанического дна (абиссальных перидотитов и железомарганцевых образований), а также соответствующих стандартных образцов состава, метрологически охарактеризованы предложенные методики и проиллюстрированы возможности применения для определения ультраследов (ppb) ЭПГ в геохимических объектах (табл.1).

В частности, установлено, что сидерофильные элементы, в том числе ЭПГ и золото, могут служить индикаторами характера гидротермальных преобразований при изменении состава океанической коры под действием морских флюидов. Экспериментально исследована подвижность палладия, платины и золота в средах, близких по составу к дериватам морской воды, и предложен механизм переноса палладия и золота в гидротермальном процессе. Изучен вещественный состав уникальных по запасам и геологическому строению платино-медно-никелевых Норильских месторождений на севере Сибирской платформы, подтвердивший особые условия формирования малосульфидных руд этого региона. Охарактеризован платинометалльный состав метеоритного вещества (Челябинск) (табл.2).

**Аналитическая схема определения ЭПГ и золота
в геохимических объектах**

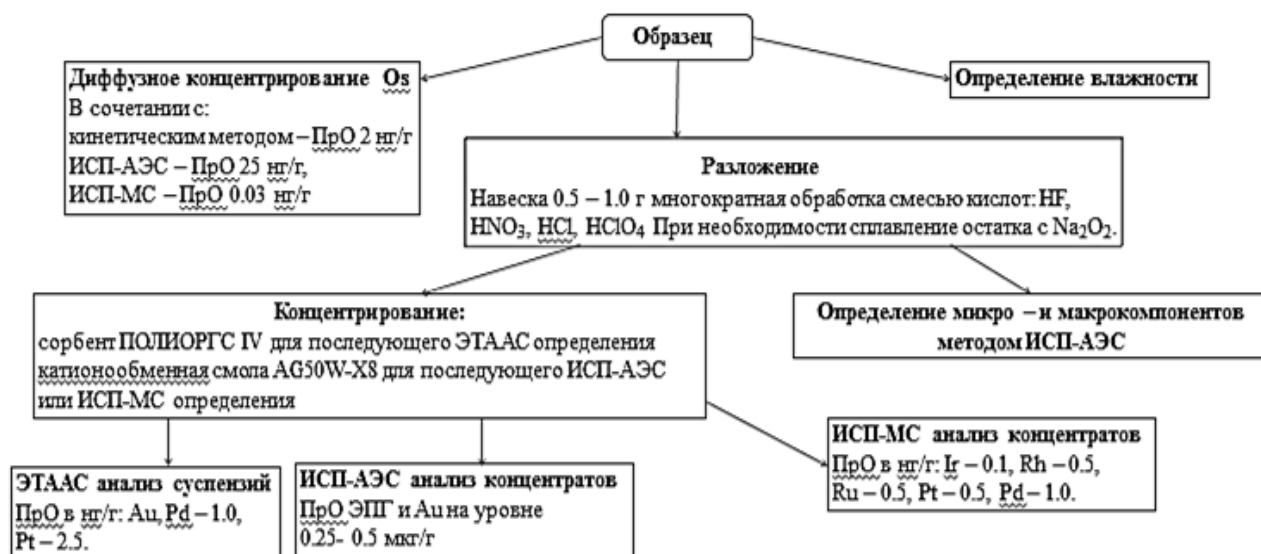


Таблица 1. Результаты (ppm) определения золота, платины и палладия в СОС железомарганцевых образований

СОС железомарганцевых образований	Au	Pt	Pd
GSMC-1	0.019	0.276	0.014
	0.009	0.334	0.013
	0.002	0.371	0.009
	0.007	0.357	0.006
	0.005	0.245	0.009
	0.008	0.307	0.006
C_{cp}	0.008±0.006	0.32±0.05	0.010±0.004
S_r	0.7	0.15	0.36
GSMC-2	0.015	0.329	0.009
	0.014	0.423	0.014
	0.012	0.346	0.008
	0.009	0.346	0.004
	0.007	0.405	0.024
C_{cp}	0.011±0.004	0.37±0.05	0.012±0.012
S_r	0.3	0.1	0.7
CDO-5	0.09	0.010	0.045
	0.07	0.003	0.005
	0.08	0.010	0.010
	0.05	0.005	0.006
C_{cp}	0.07±0.02	0.007	0.017±0.008
S_r	0.24	0.71	1.33
Аттестовано	0.1	(0.006)	0.005
CDO-4	0.15	0.013	0.017
	0.21	0.012	0.015
	0.26	0.011	0.010
	0.18	0.009	0.012
	0.23	0.009	0.007
C_{cp}	0.21±0.04	0.011±0.002	0.012±0.004
S_r	0.19	0.18	0.33
Аттестовано	0.21	(0.003)	0.01

Таблица 2. Результаты определения ЭПГ и золота (мкг/г) в некоторых известных метеоритах и в фазах метеорита Челябинск (навеска 1 г, n=2)

Литература	Ni	Co	Au	Pt	Pd	Ir	
	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	
Chinge, 1912							
(Lewis, 1971)	16.7	0.55	Н.д*	Н.д	Н.д	Н.д	
(Schaudy et al., 1972)	16.4	-	Н.д	Н.д	Н.д	3.6	
(Scott, 1978)	16.2	0.54	0.51	Н.д	Н.д	Н.д	
(Rasmussen et al., 1984)	16.5	0.58	0.51	Н.д	Н.д	3.9	
(Petaev, Yacobsen, 2004)	16.2	-	0.52±0.05	9.56±0.32	7.89±0.34	4.13±0.22	
Наши данные	16.2	0.55	0.48	9.52	7.9	3	
New Westville, 1941							
(Schaudy et al., 1972)	9.36	-	-	-	-	0.55	
Наши данные	8.72	0.39	2.9	4.42	5.2	0.29	
Сихотэ-Алинь, 1947							
(Herpers et al., 1969)	-	0.51	Н.д	Н.д	Н.д	0.022	
(Wasson, 1969)	5.87	-	Н.д	Н.д	Н.д	0.029	
(Явнель, 1975)	5.94	0.38	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д	
(D'Orazio, Folco, 2003)	5.81	0.5	0.893	5.1	2.23	0.023	
(Petaev, Yacobsen, 2004)	5.87	-	0.958±0.056	5.42±0.34	2.84±0.50	<0.05	
Наши данные	5.95	0.49	0.95	5.61	1.9	Н.д	
Челябинск, 2013							
Наши данные, (Galimov et al., 2013)	Светлая фаза	1.11	0.05	0.093	0.61	0.54	0.25
	Темная фаза	1.15	0.05	0.12	0.74	0.57	0.26
	Металлическая часть	18.3	1.5	2.62	14.3	10.8	5.22

* – Н.д. – нет данных.

Литература

- Явнель А.А. (1975) О химическом составе Сихотэ-Алинского метеорита. *Академия наук СССР. Метеоритика* (34), 21–26.
- D'Orazio M., Folco L. (2003) Chemical analysis of iron meteorites by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. // *J. Geostandards and Geoanalysis*, **27**(3), 215–225.
- Galimov E. M., Kolotov V. P., Nazarov M. A., Kostitsyn Yu. A, Kubrakova I. V., Herpers U., Herr W., Wölfle R. (1969) Evaluation of ⁵³Mn by (n, γ) activation, ²⁶Al and special trace elements in meteorites by γ -coincidence techniques. // *Meteorit Res.* P.337–396.
- Lewis J.S. (1971) Satellites of the outer planets: their physical and chemical nature. *Icarus* **15**(2), 174–185.
- Petaev M.I., Yacobsen S.B. (2004) Differentiation of metal-rich meteoritic parent bodies: I. Measurements of PGEs, Re, Mo, W, and Au in meteoritic Fe-Ni metal. // *Meteoritics & Planetary Science*, **39**(10), 1685–1697.
- Rasmussen K.L., Malvin D.J., Vagn F. Buchwald V.F., Wasson J.T. (1984) Compositional trends and cooling rates of group IVB iron meteorites. // *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 805–813.
- Schaudy R., Wasson J.T., V.F. Buchwald V.F. (1972). The chemical classification of iron meteorites. VI. A Reinvestigation of irons with Ge concentrations lower than 1 ppm. *Icarus* **17**, 174–192.
- Scott E.R.D. (1978) Primary fractionation of elements among iron meteorites. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1447–1458.
- Wasson J.T. (1969). The chemical classification of iron meteorites-III. Hexahendrites and other irons with germanium concentrations between 80 and 200 ppm. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 859–876.

УДК 553.22+551.2

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА РОССИИ ОТ ПРИМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Молчанов В.П.¹, Медков М.А.²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, ²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, (vpmol@mail.ru)

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR CLEANING NATURAL GRAPHITE OF RUSSIA FROM IMPURITIES WITH APPLICATION OF PYRO-HYDROMETALLURGY METHODS

Molchanov V.P.¹, Medkov M.A.²

¹Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, ²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, (vpmol@mail.ru)

Abstract. The experimental study of graphites from deposits in the south of the Far East of Russia was carried out. As is known, it is among the most sought after types of solid minerals by modern technologies. In particular, low-ash graphite can be used as a structural material in nuclear power engineering, heat engineering, etc., and also as a raw material for colloidal graphite, graphite oxide (a compound of carbon, hydrogen and oxygen in various ratios, which is formed during processing graphite strong oxidizing agents) and expanded graphite. A process flow diagram for the purification of natural graphite concentrate has been developed and laboratory modes have been developed to obtain enrichment products with a carbon content of at least 99.5%. The scheme includes the stages of purification of high-ash graphite concentrate with ammonium difluoride and leaching of impurities of soluble fluorides.

Keywords: natural graphite, ammonium hydrofluoride, fluoridation, leaching

Многие наукоемкие технологии, являющиеся показателями уровня развития промышленного производства передовых стран, немислимы без использования графита. Уникальные свойства этого минерала вместе с последними открытиями в области ядерной энергетики, электроники и нанотехнологий полностью поменяли наше представление о возможностях его использования. Малозольный кристаллический графит широко применяется в различных отраслях промышленности. В металлургии графит служит добавкой для увеличения огнеупорных свойств материала. Благодаря высокой электропроводности, пластичности и механической прочности в электротехнике графит идет на получение гальванических элементов, электродов, щелочных аккумуляторов и т.п. Высококачественный графит используется в качестве замедлителя ядерных реакций в атомных котлах, применяется в реактивной технике, где идет на изготовления лопастных турбин и ракет, используется для получения коллоидного графита, окисленного и терморасширенного графита (Мармер,1973; Фиалков,1997). В странах Европейского союза и Китае графит внесен в список критических минералов. Основные месторождения высококачественного кристаллического графита располагаются в Китае, Индии, Бразилии, Чехии, Канаде и Мексике. При этом, главным производителем и экспортером графитового сырья является Китай. Немногочисленные российские предприятия, специализирующиеся на добыче графита, лишь в малой степени обеспечивают потребности нашей страны в графитовой продукции. Основная часть кристаллического графита ввозится из-за рубежа. Одним из направлений обеспечения национальной безопасности России является создание новых центров добычи и переработки графитовых руд высокого качества.

Высокоуглеродистые породы занимают обширные территории в пределах Дальнего Востока РФ. Только в Приморском крае они образуют широкую зону, вытянутую в субмеридиональном направлении на многие десятки километров по сопредельным территориям России и Китая от г. Дальнереченска на севере через г. Лесозаводск. Одним из важнейших результатов геологических исследований последних десятилетий в пределах этой зоны является открытие (Ханчук и др., 2004) проявлений благороднометалльно-редкоземельной минерализации. В ее северной части (Дальнереченская площадь) выявлено пять месторождений (наиболее крупное из них - Филинское), а на юге (Лесозаводская площадь) расположено свыше тридцати объектов (в том числе известные месторождения графита Тамгинское и Тургеневское). Учитывая широкое площадное проявление металлоносных графитизированных пород при их значительной мощности по вертикали (до 3000 м), можно полагать, что они, помимо графита, аккумулируют значительные ресурсы благородных металлов и редкоземельных элементов. Количество и качество полезных компонентов,

сосредоточенных в приморских графитовых рудах, свидетельствуют о том, что в ближайшем будущем они будут определять перспективы развития минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона России.

Условия применения диктуют различные требования к чистоте и кристаллической структуре графита. Все известные методы очистки графита можно отнести к трем видам – химической очистке, термическому и газотермическому рафинированию. Термическая очистка графита является самым распространенным способом, хотя процессы рафинирования являются очень энергоемкими, поскольку проводятся при температуре 2500-3000°C (Авдеев и др., 2011). Химическая очистка предусматривает спекание порошка графита с водным раствором щелочного агента, последующую промывку водой и разбавленной кислотой (Lu X.J. et al., 2002; Li Yu-feng et al., 2012). Газотермическое рафинирование основано на получении малозольного кристаллического графита путем химической обработки высокоуглеродистого минерального сырья гидродифторидом аммония (Эпов и др., 2016). Физико-химическая основа процесса фторирования гидродифторидом аммония заключается в способности кислородсодержащих соединений переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образовывать очень удобные для переработки фторометаллаты аммония. Нами изучены возможности применения процессов гидродифторидной очистки на примере приморских графитов.

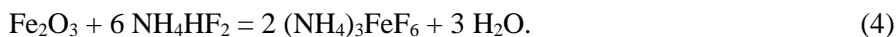
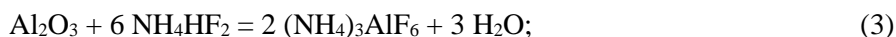
Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения графитоносных пород Ружинской площади флотационным методом. При этом в качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя – длинноцепочечный амин. В условиях флотации основная масса графита (~90 %) и часть примесей концентрируется в пенном продукте. В качестве реагента для очистки концентрата использовали гидродифторид аммония марки «чда».

Изменения, происходящие с веществом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси и рентгенофазовому анализу продуктов, полученных на различных стадиях гидродифторидной переработки графитового концентрата.

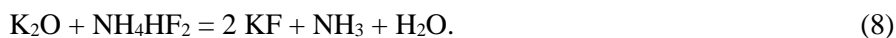
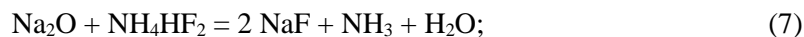
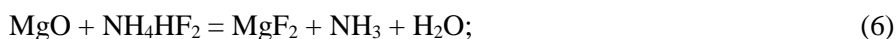
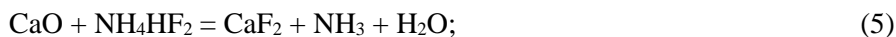
Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание элементов в фильтрах, полученных при выщелачивании водой профторированного концентрата, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6M) по аналитическим линиям отмеченных выше элементов - примесей графита.

Среди элементов - примесей исследуемого графитового концентрата после обогащения флотационным методом отмечено присутствие Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K. При его обработке гидродифторидом аммония с образованием комплексных фтораммониевых солей возможно протекание следующих реакций:



Взаимодействие оксидов кальция, магния, натрия и калия с NH_4HF_2 протекает с образованием простых фторидов:



Следует отметить, что простые фториды щелочных металлов, как и комплексные фтораммониевые соли, приведенные в уравнениях (1) - (4), хорошо растворимы в воде.

Химическую обработку графитового концентрата гидродифторидом аммония осуществляли при массовом соотношении концентрата к фторирующему агенту 5:1 в стеклоуглеродном контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом и двумя последовательно

расположенными конденсаторами – никелевым и фторопластовым. Температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески концентрата составляли 20-40 г. Для равномерного распределения и плотного контакта с реагентом графитовый концентрат перемешивали с раствором гидрофторида аммония, полученном при растворении расчетного количества NH_4HF_2 в 20-30 мл H_2O . Полученную густую однородную массу медленно (~1.5 град/мин) нагревали до температуры 170-180°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч.

Процесс выщелачивания профторированного графитового концентрата проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения 10 г продукта в 100 мл воды (Т:Ж=1:10) в стеклянных стаканах в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». Полученные фильтраты упаривали до сухих солей для анализа. Масса сухого остатка составила 1,44 г. По данным рентгенофазового анализа в раствор при водном выщелачивании переходили фтораммониевые соли кремния, алюминия и железа и фториды натрия и калия. Кроме того, как показывает атомно-абсорбционный анализ, при водном выщелачивании наблюдается частичный переход в раствор и ионов магния и кальция, обусловленный незначительной растворимостью их фторидов. При этом установлено, что содержания элементов в промывных водах согласуются с массой сухого остатка (1,44 г), полученного при выпаривании промывных вод. Содержание фторид-иона в 400 мл промывных вод составляет 895,37 мг, что соответствует концентрации ~0,22%. Свободный фторид-ион в промывных водах практически отсутствует (содержание свободного фтор-иона составляет 9,55 мг, что соответствует концентрации 0,0024%). Весь присутствующий в промывных водах фтор входит в состав соединений, из которых его можно выделить путем аммиачного гидролиза в виде исходного фторирующего реагента и использовать в обороте. Зольность графита, полученного после стадий фторирования и водного выщелачивания профторированного продукта, составила 0,40-0,46 %, а его чистота соответственно 99,60-99,54 %.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема очистки исходного графитового концентрата для получения продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %, представленная на рисунке 1.

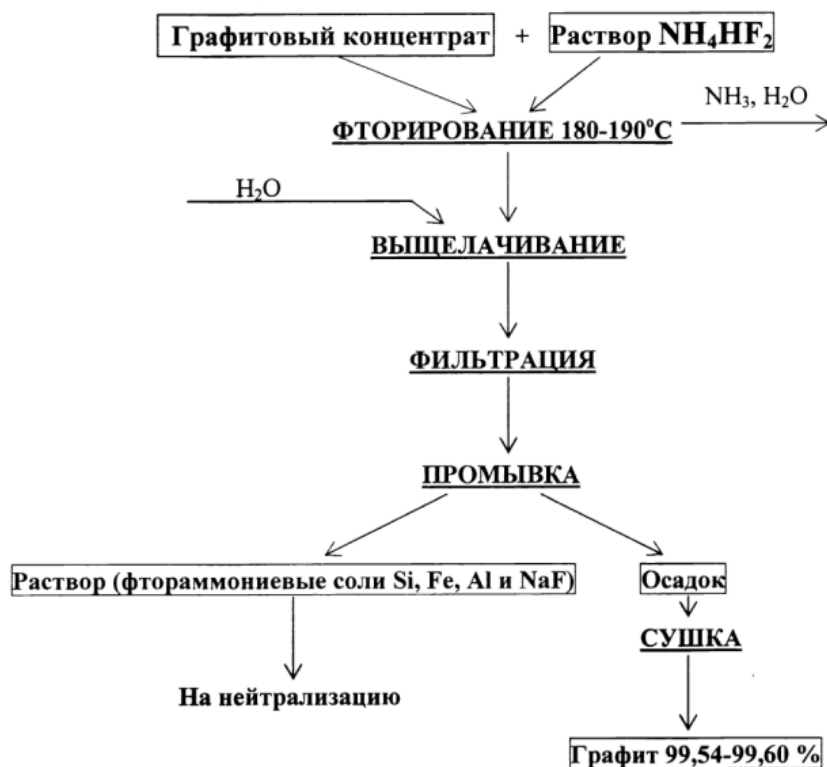


Рис.1. Принципиальная технологическая схема очистки графитовых концентратов Ружинской площади.

Таким образом, изучены условия очистки приморского графита с использованием процессов гидрофторидной обработки флотационных концентратов. Установлено, что при этом происходит взаимодействие элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием смеси комплексных

фтораммониевых солей и простых фторидов. Показано, что проведение процесса фторирования при температуре 170-180°C и последующим водным выщелачиванием профторированного продукта приводит к очистке природного графита и получению продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00910.

Литература

- Авдеев В.В., Годунов И.А., Ионов С.Г., Селезнев А.Н., Сорокина Н.Е. Патент РФ №2427531. Способ получения графита высокой чистоты. Опубл. 27.08.2011 г., бюл. № 24.
- Мармер Э.Н. Углеграфитовые материалы. М.: Metallurgy, 1973. 136 с.
- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // ДАН. 2004. Т. 379. № 4. С. 524-529.
- Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Ханчук А.И., Молчанов В.П. Патент РФ № 2602124. Способ очистки зольного графита. Опубл. 10.11.2016 г., бюл. № 31.
- Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun. Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 174-177. P. 810-815.
- Lu X.J., Forssberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. Minerals Engineering. 2002. V.15. P. 755–757.

УДК 54.062

МЕЖДУНАРОДНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ПРОГРАММА GEOPT). РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОРОД, ПРОАНАЛИЗИРОВАННЫХ В 2017-2018°Г.

Тютюнник О.А., Кригман Л.В., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В.

ГЕОХИ РАН, Москва (Nmlab@geokhi.ru)

INTERNATIONAL TESTING OF GEOANALYTICAL LABORATORIES (GEOPT PROGRAM). RESULTS OF ELEMENTAL ANALYSIS OF ROCKS ANALYZED IN 2017-2018

Tyutyunnik O.A., Krigman L.V., Nabiullina S.N., Anosova M.O., Kubrakova I.V.

GEOKHI RAS, Moscow (Nmlab@geokhi.ru)

Abstract. The International Geochemical Association conducts annual testing of geochemical analytical laboratories (GeoPT) using rock samples prepared by the International Association of Geochemists (IAG). Testing allows to assess the level of analytical work of laboratories. Test results and conditions are published on the website www.geoanalyst.org

In 2017-2018, the authors analyzed the composition of the following samples: Silty marine shale ShWYO-1 (GeoPT40); Calcareous organic-rich shale ShTX-1 (GeoPT40A); Andesite ORA-1 (GeoPT41); Mineralised stream sediment SSCO-1 (GeoPT41A), Queenston shale QS-1 (GeoPT42); Dolerite ADS-1 (GeoPT43); Calcareous shale ShCX-1 (GeoPT44); Carbonate mudrock CM-1 (GeoPT44A). Determination of macro-components (silicate analysis) was carried out by spectrophotometric methods after fusion of samples, micro-and macro-components – by ICP-AES and ICP-MS after acid decomposition, REE – by ICP-AES after anion exchange separation of matrix components and ICP-MS, Ag, Se, Te, As, Sn, Pb - by ETAAS.

Keywords: analysis of geological materials, proficiency testing

Международной геохимической ассоциацией ежегодно проводится тестирование аналитических лабораторий геохимического профиля (GeoPT) с использованием образцов пород, подготовленных Международной ассоциацией геохимиков (IAG). Тестирование позволяет оценить уровень аналитической работы лабораторий, а также возможность использования подготовленного для тестирования геологического материала в качестве стандартных образцов состава. В тестировании на анонимных условиях участвуют десятки лабораторий. Полученные ими данные статистически обрабатываются, что дает возможность оценить метрологические характеристики определения каждого компонента. Результаты и условия тестирования публикуются на сайте www.geoanalyst.org.

В 2017-2018 г. авторами проведен анализ вещественного состава образцов: илистого морского сланца ShWYO-1 (GeoPT40); известкового сланца, богатого органическими веществами ShTX-1 (GeoPT40A); андезита ORA-1 (GeoPT41); минерализованного речного осадка SSCO-1 (GeoPT41A) сланца QS-1 (GeoPT42); долерита ADS-1 (GeoPT43); известкового сланца ShCX-1 (GeoPT44); карбонатной глинистой породы CM-1 (GeoPT44A).

Определение макрокомпонентов («силикатный анализ») проводили спектрофотометрическими методами после сплавления проб, микро- и макрокомпонентов – методами АЭС-ИСП и ИСП-МС после кислотного разложения, РЗЭ – методом АЭС-ИСП после анионообменного отделения матричных компонентов и ИСП-МС, Cd, Ag, Se, Te, As, Sn, Pb методом ЭТААС. (Рис. 1)

Образцы проанализированы более чем в 90 лабораториях. Статистически значимые результаты представлены для 55, 53, 50, 59, 57, 51, 58 и 50 элементов соответственно. Полученные нами результаты сопоставлены с отчетом. На рисунках 2 - 4 можно видеть примеры полученных результатов.

Следует отметить, что целый ряд элементов во многих раундах не набирает статистической значимости, поскольку их определение выполняется лишь в нескольких лабораториях, участвующих в программе. Среди них такие значимые элементы как S, Cl, F, микроэлементы Se, Te, Ag, а также формы железа.

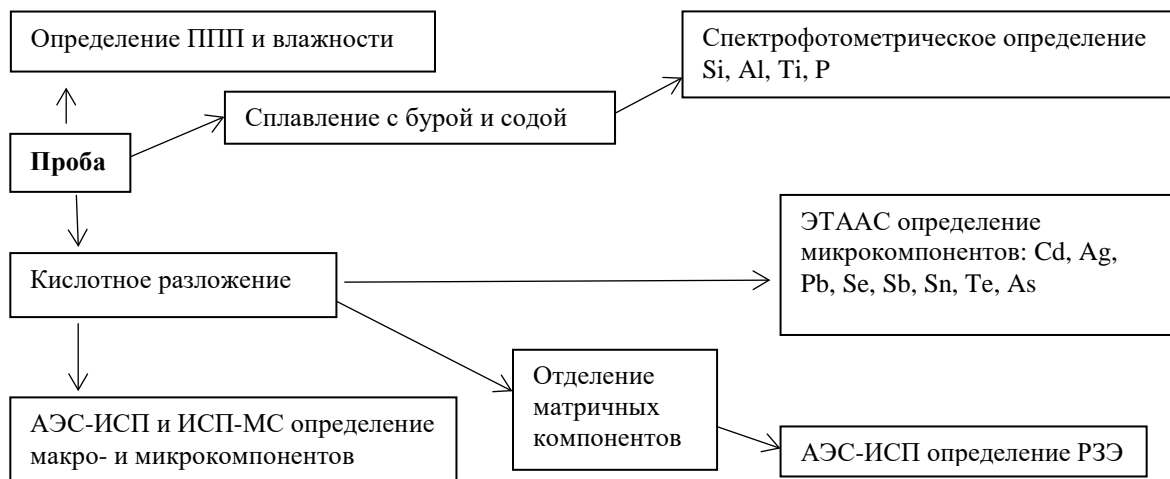


Рис. 1. Схема разложения образцов и определения макро- и микрокомпонентов.

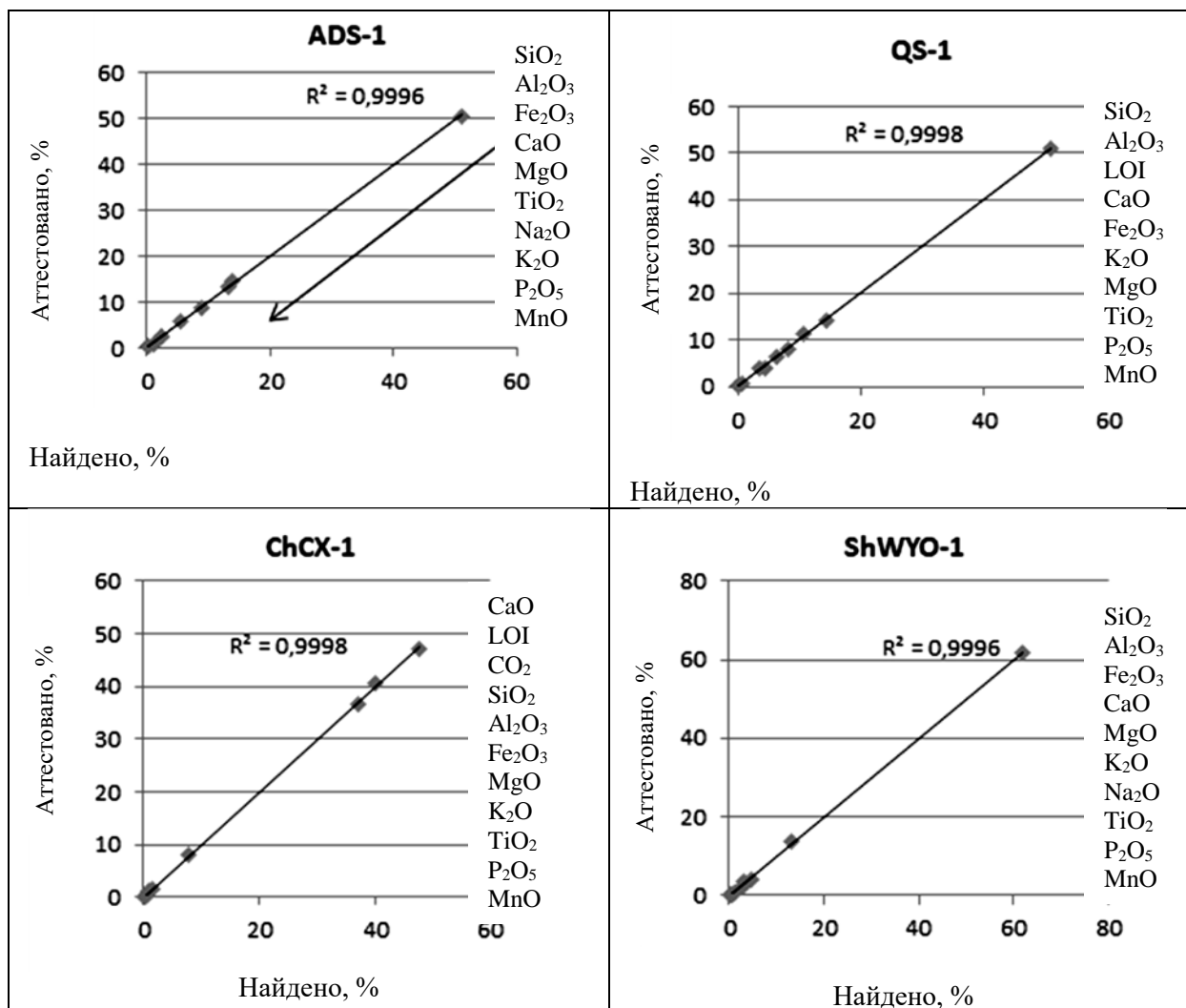


Рис. 2. Примеры результатов определения макрокомпонентов в образцах в сравнении с отчетом, полученным с помощью статистической обработки данных всех лабораторий, участвующих в тестировании (P.C.Webb et al., July 2018; P.C.Webb et al., January 2018; P.C.Webb et al., January 2019; P.C.Webb et al., January 2017).

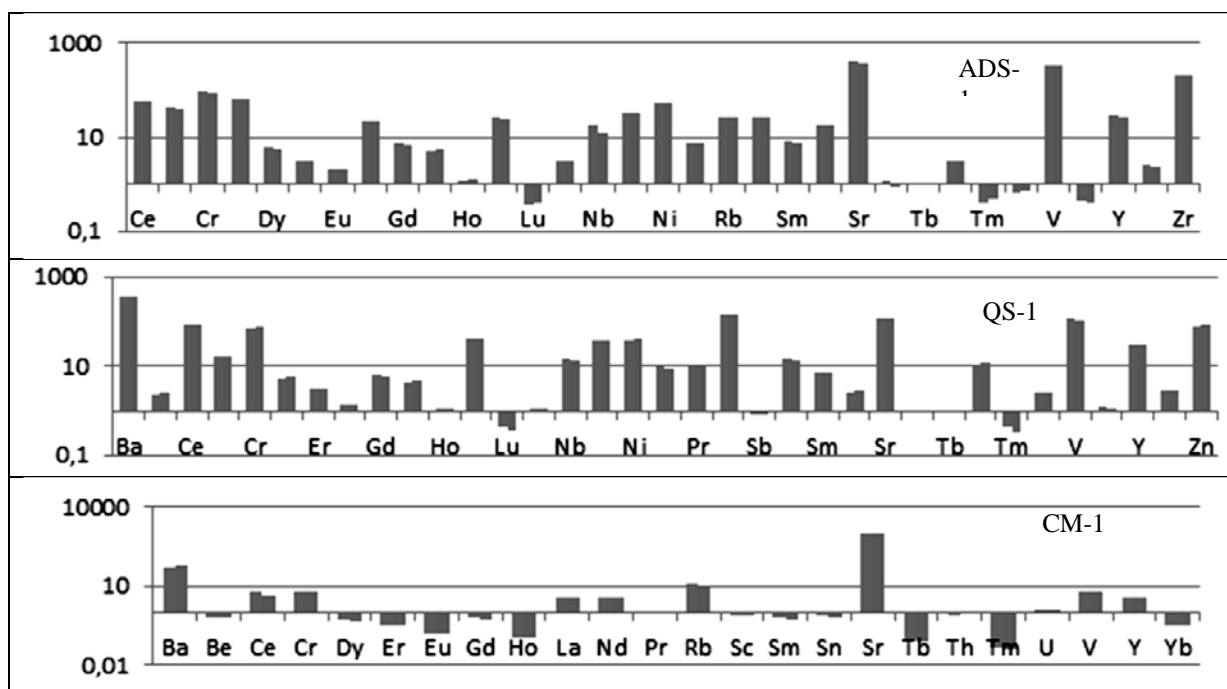


Рис. 3. Примеры определения микрокомпонентов в образцах в сравнении с отчетом, полученным с помощью статистической обработки данных всех лабораторий, участвующих в тестировании (P.C.Webb et al. ADS-1, July 2018; P.C. Webb et al., QS-1, January 2018; P.C .Webb et al., CM-1, January 2019).

Таким образом, главная цель программы GeoPT – дать возможность каждому участнику выявить погрешности, часто неожиданные, в своей работе и оценить её на фоне результатов других лабораторий. Участие в тестировании аналитических лабораторий геохимического профиля является составной частью имиджа лаборатории как в своей профессиональной среде, так и для потенциальных клиентов. Приведенные примеры показывают качество анализа образцов.

Литература

- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Wilson S.A. GeoPT40 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 40 (Silty marine shale, ShWYO-1) / January 2017. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2018/01/GeoPT40-Full-report.pdf>
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Wilson S.A. GeoPT40A – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 40A (Calcareous organic-rich shale, ShTX-1) / January 2017. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2018/01/GeoPT40A-Full-report-rev.pdf>
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Wilson S.A. GeoPT41 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 41 (Andesite ORA-1)/ July 2017. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2019/03/GeoPT41-Full-Report.pdf>
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Wilson S.A. GeoPT41A – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 41A (Mineralised stream sediment, SSCO-1) / July 2017. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2019/03/GeoPT41A-Full-Report.pdf>
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Burnham M. GeoPT42 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 42 (Queenston shale, QS-1)/ January 2018. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2019/03/GeoPT42-full-report.pdf>
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B. GeoPT43 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 43 (Dolerite, ADS-1)/ July 2018.
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B., Wilson S.A. GeoPT44 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 44 (Calcareous shale, ShCX-1)/ January 2019.
- Webb P.C., Potts P.J., Thompson M., Gowing Ch.J.B. GeoPT44A – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 44A (Carbonate mudrock, CM-1)/ January 2019.

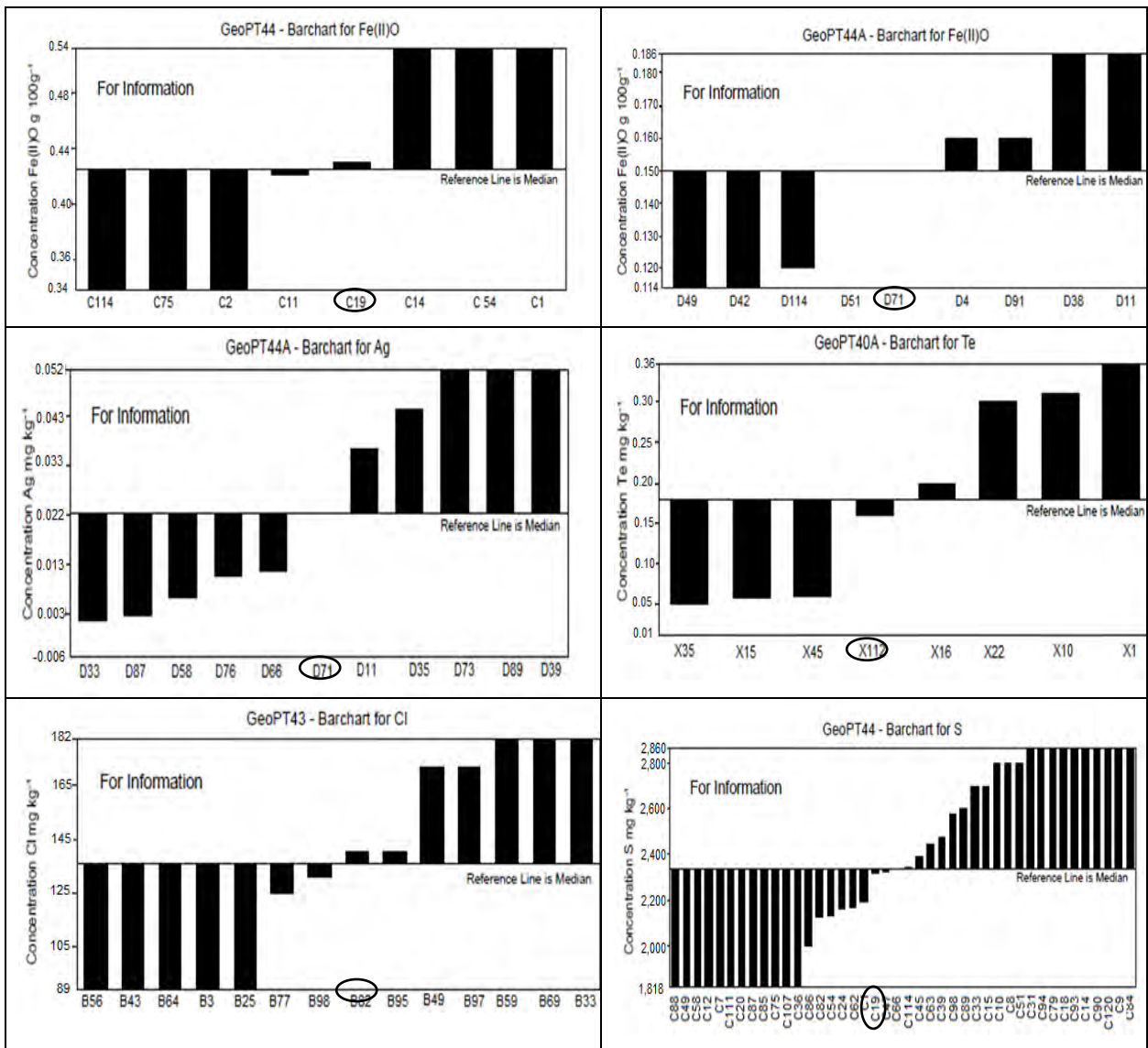


Рис. 4. Примеры определения микрокомпонентов. Номер нашей лаборатории в данном раунде обведен овалом. (P.C.Webb et al., ShCX-1, January 2019; P.C.Webb et al., CM-1, January 2019, P.C.Webb et al., ShTX-1, January 2017)

УДК 543.51; 543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ОБРАЗЦЕ ГАРЦБУРГИТА HARZ01 (GeoPT 38A) МЕТОДОМ ИСП-МС С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ДИФФУЗИОННОЙ ЯЧЕЙКЕ

Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О.

GEOXII RAN (NMLab@geokhi.ru)

DETERMINATION OF OSMIUM IN HARZBURGITE HARZ01 (GEOPT 38A) BY ID-ICP-MS AFTER PRECONCENTRATION IN THE DIFFUSION CELL

Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Anosova M.O.

GEOKHI RAS (NMLab@geokhi.ru)

Abstract. Modified harzburgite HARZ01 – seated ultramafic rock, strongly depleted in many components. The determination of osmium in it was carried out by the method of diffusion concentration followed by ICP-MS determination on a high-resolution mass spectrometer Element 2 (Finnigan MAT, Germany) using isotope dilution. The sample was dissolved in a microwave system MARS Xpress in hermetically sealed vessels Xpress1500 in "aqua regia" with the addition of hydrofluoric acid. The tracer, enriched with ^{185}Re and ^{190}Os isotopes, was added to the sample prior to decomposition. The resulting solution was quantitatively transferred to the outer chamber of the diffusion cell, and the oxidant KJO_4 in sulfuric acid (1:1) was added. 0.1 M HCl was introduced into the reduction chamber of the diffusion cell. It is found that rhenium under these conditions is not separated from the matrix components and remains completely in the oxidizing chamber, osmium is oxidized to volatile OsO_4 and absorbed by 0.1 M HCl. The detection limit was 0.03 ng/g.

Keywords: ID-ICP-MS, osmium, diffusion cell

Интерес для геохимии и геохронологии представляют соотношения изотопов осмия и рения $^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}$ и $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, которые позволяют вычислить изотопный возраст образцов и определить начальный изотопный состав осмия в их источнике. По сравнению с другими геохронологическими методами, рений-осмиевый метод уникален в том отношении, что Re, например, в большинстве случаев, лишь незначительно перераспределяется между мантийным рститом и расплавом, так что его концентрация в мантии при дифференциации заметно не изменяется. Осмий также практически весь остается в мантийном остатке, в расплав его переходит не более сотых долей от исходных концентраций в мантии. Поэтому Re-Os система, в отличие от других изотопных систем, при условии изоляции ее от последующих процессов вещественного обмена, может дать первичный возраст остывания и кристаллизации.

Определение осмия – достаточно сложная задача, обусловленная чрезвычайно низким его содержанием в силикатном веществе (содержание Os в земной коре оценивается на уровне $2 \cdot 10^{-8}\%$ (Ривс Р.Д., Брукс Р.Р., 1983)). Кроме того, он образует легколетучий тетраоксид, что приводит к необходимости разложения осмийсодержащих образцов в закрытых системах, сплавлением, либо с помощью пробирной плавки. В последнее время используется несколько основных методов отделения осмия от компонентов матрицы. Первый сводится к следующей схеме: осмий экстрагируют после разложения образца в «царской водке» в закрытой системе, в четыреххлористый углерод, рекстрагируют в HBr, выдерживают несколько часов для образования OsBr_6^{2-} , высушивают, а затем доочищают после растворения в 6M H_2SO_4 и окисления с помощью CrO_3 в H_2SO_4 с использованием микродистилляции в каплю HBr. Измеряют методом отрицательной термоионизационной масс-спектрометрии (N-TIMS), (Triton, ThermoFinnigan) (Fischer-Gödde M. et al., 2011; Meisel Th., et al., 2003). Второй предполагает вскрытие в замкнутой системе и последующую классическую отгонку летучего тетраоксида осмия. (Moilanen M. et al., 2019). Используется также пробирная плавка на сульфиды никеля с последующим растворением образовавшихся бусин и соосаждением на теллур с последующим определением на квадрупольном масс-спектрометре. (Gros M. et al., 2002).

На основе разработанного ранее в ГЕОХИ РАН метода определения осмия после концентрирования в диффузионных ячейках (Тютюнник О.А. и др. 2003; Тютюнник О.А. и др., 2004) изучена возможность определения осмия и рения с изотопным разбавлением с определением на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Предложенная новая схема определения осмия в породах сложного состава включает в качестве последовательных согласующихся этапов микроволновое вскрытие, диффузионное концентрирование и определение осмия масс-спектрометрическим методом. Изучены основные факторы, влияющие на выход осмия в процессе вскрытия и концентрирования.

Предлагаемая методика определения осмия в силикатных породах заключается в следующем. Навеску образца массой 1 г помещают в тefлоновый герметично закрываемый сосуд Xpress1500 микроволновой системы MARS Xpress. Туда же добавляют смесь кислот: 10 мл «царской водки» и рассчитанное количество фтороводородной кислоты для разложения силикатной составляющей. Кроме того, вносят трассер, обогащенный изотопами ^{185}Re и ^{190}Os . Сосуд закрывают, медленно нагревают до 180°C , выдерживают 30 минут, затем охлаждают до комнатной температуры. Получившийся раствор количественно переносят во внешнюю камеру диффузионной ячейки. В отверстие над окислительной камерой добавляют окислитель KJO_4 (10 г/л) в серной кислоте (1:1). В восстановительную камеру диффузионной ячейки вносят 0,1М HCl . Диффузионную ячейку герметично закрывают, экспонируют в течение 8 часов, а затем отбирают аликвоту из восстановительной камеры и анализируют.

Определение проводили в образце модифицированного гарцбургита. HARZ01 – ультраосновная мантийная порода, сильно обедненная многими редкими элементами, но с добавлением богатого свинцом стекла, содержащего также повышенные массовые доли Pr и Er . Установлено, что рений в данных условиях не отделяется от матричных компонентов и полностью остается в окислительной камере, осмий же окисляется до летучего OsO_4 и поглощается 0,1М HCl .

Состав раствора в восстановительной ячейке после экспонирования проанализирован методом АЭС-ИСП и приведен в таблице 1. Можно видеть, что он не содержит компонентов, мешающих последующему масс-спектрометрическому определению осмия.

Таблица 1. Состав проб

Элемент	Состав HARZ01, %	Состав раствора после диффузионного концентрирования, мкг/мл	Элемент	Состав HARZ01, %	Состав раствора после диффузионного концентрирования, мкг/мл
Al	0.20	0.008	Na	0.028	0.10
Ca	0.34	0.009	Ni	0.24	<0.001
Cd	$9.6 \cdot 10^{-6}$	<0.001	P	0.004	<0.01
Ce	$5 \cdot 10^{-5}$	<0.002	S	$4.7 \cdot 10^{-3}$	1.5
Co	0.0116	<0.005	Si	20.19	2.4
Cr	0.29	<0.005	Sn	$1 \cdot 10^{-5}$	<0.01
Cu	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.003	Sr	$1.4 \cdot 10^{-5}$	<0.001
Fe	7.05	0.50	Ti	0.006	0.005
K	$8 \cdot 10^{-3}$	0.01	W	$6.7 \cdot 10^{-4}$	<0.01
Mg	27.29	0.03	Zn	$68 \cdot 10^{-3}$	0.003
Mn	0.098	<0.001	Se	-	<0.01

Для определения рения можно использовать другую схему, разработанную авторами: кислотное разложение с последующим пропусканием раствора через катионообменную смолу.

В таблице 2 приведены пределы обнаружения осмия различными методами, представлены наши и литературные данные.

Таблица 2. Пределы обнаружения осмия различными методами

Метод определения	Предел обнаружения, нг/г	Литература
ИСП-МС после пробирной плавки и соосаждения на Te	0.065	(Savard D. et al., 2010)
ИСП-МС после отгонки OsO_4	0.044	(Savard D. et al., 2010)
ИСП-МС после катионообменного выделения	0.02	(Меньшиков В.И. и др. 2016)
ИСП-МС после катионообменного выделения	0.15	(Палесский С.В. и др. 2009)
Диффузионно-кинетический	2	(Тютюнник О.А. и др., 2004)
ИСП-МС после диффузионного концентрирования	0.03	Эта работа

Полученное содержание осмия в образце модифицированного гарцбургита HARZ01 сравнивали с результатами, опубликованными в (Savard D. et al., 2010) (Табл.3). Можно видеть, что результаты хорошо согласуются.

Таким образом использование ИСП-МС позволило существенно снизить пределы обнаружения Os по сравнению с полученными нами ранее (Тютюнник О.А. и др., 2004), а изотопного разбавления - повысить точность определения.

Таблица 3. Результаты определения осмия в образце модифицированного гарцбургита HARZ01 (GeoPT 38A)

Метод определения	Содержание, нг/г	RSD, %
HPLC-ID (RSD, %) (Savard D. et al., 2010)	3.29	21
Диффузионно-ИСП-МС (RSD, %) n=3 (Эта работа)	2.80	4

Литература

- Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В. (2016) Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. //Аналитика и контроль. **20**(3), 190.
- Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А, Аношин Г.Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. //Журн.аналит.химии. **64**(3), 287.
- Ривс Р.Д., Брукс Р.Р. (1983) Анализ геологических материалов на следы элементов/ Пер.с англ. Н.П. Попова, М.: Недра, С.87.
- Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Варшал Г.М. (2003) Способ определения следовых количеств осмия в природных и технологических объектах. // Патент на изобретение RUS 2221242 12.02.2003.
- Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Орлова В.А., Шумская Т.В., Горбачева С.А. (2004) Определение следовых количеств осмия в природных объектах. // Журн. аналит. химии. **59**(9), 985-986.
- Fischer-Gödde M., H. Becker, F. Wombacher (2011) Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths. //Chem. Geol. **280**, 365–383.
- Gros M., J.-P. Lorand, A. Luguet (2002) Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited // *Chem. Geol.* **185**, 179– 190.
- Meisel Th., L. Reisberg, J. Moser, J. Carignan, F. Melcher, G. Brüugmann (2003) Re–Os systematics of UB-N, a serpentized peridotite reference material // *Chem. Geol.* **201**, 161–179.
- Moilanen M, E. Hanski, J. Konnunaho, S.-H. Yang, T. Törmänen, C. Li, L.M. Zhou (2019) Re-Os isotope geochemistry of komatiite-hosted Ni-Cu-PGE deposits in Finland // *Ore Geology Reviews.* **105**, 102-122.
- Savard D., Barnes S.-J., Meisel T. (2010) Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold // *Geostand. Geoanal. Res.* **34**(3), 281.

УДК 543.054

ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭПГ И ЗОЛОТА В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ПОСЛЕ ДВУХСТАДИЙНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В.***ГЕОХИ РАН, (NMLab@geokhi.ru)***ICP-MS DETERMINATION OF TRACE CONTENTS OF PGE AND AU IN ULTRAMAFIC ROCKS AFTER TWO-STAGE CONCENTRATING****Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Anosova M.O., Kubrakova I.V.***GEOKHI RAS, (NMLab@geokhi.ru)*

Abstract. A method for determination traces of Ru, Pd, Ir, Pt, Rh (PGE) and Au in ultrabasic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry was developed. Chemical preparation of samples included acid decomposition, separation of the main matrix components on AG-X8 cationite, and Zr, Hf, Ta - on Ln-Rezin complexing sorbent. Detection limits for Ir, Pt, Pd, Rh, Ru, Au were respectively: 0.003; 0.4; 0.2; 0.1; 0.06; 0.2 ppb. The correctness of the results obtained by the proposed method is confirmed by their comparison with the published data for the samples of harzburgite HARZ01 and ultrabasic rock OPY-1 (international program GeoPT). The obtained data on PGE content are in good agreement with the published results.

Keywords: determination of Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au; harzburgite HARZ01; ultrabasic rock OPY-1

Основной проблемой МС определения ЭПГ являются интерференции различной природы. Например, определению палладия могут мешать интерференции оксидов Y, Zr и Mo, платины и иридия - оксиды Hf, золота – оксиды Ta. Эти элементы не полностью отделяются на анионообменных или катионообменных смолах, так как при растворении образцов в присутствии плавиковой кислоты такие элементы как Hf, Ta и Zr формируют прочные, очень стабильные фторидные комплексы, которые не разрушаются при последующей обработке кислотами, и их коэффициенты распределения на катионообменной смоле близки к нулю (Ely et al., 1999).

Количество и скорость образования оксидов этих элементов в плазме определены с использованием стандартных растворов. Цирконий имеет наибольшую скорость образования оксидов, но это не более 2-4% (Dale et al., 2008). В работе (Меньшиков и др., 2016) подробно рассмотрены возможные интерференции от различных ионов и показано, что без отделения матричных компонентов прямой анализ растворов после разложения невозможен. Для образцов ультраосновных пород математическая коррекция интерференций не имеет особого смысла, так как содержания элементов и, соответственно, интенсивности, очень низкие (Meisel et al., 2003). В работе (Parent et al, 1997) использована математическая коррекция интерференций при определении Pt в присутствии Hf при соотношении Hf/Pt больше 50 и показано, что точность таких расчетов невелика.

В нашей работе предложен комплексный метод для определения Au, Ir, Ru, Pt и Pd, включающий кислотное разложение, отделение матричных компонентов на катионообменной смоле AG-X8 (100-200 меш), полное удаление остатков Zr и Hf на LN-Rezin для исключения спектрометрических помех при МС-измерении. Используя предложенный метод, проанализированы образцы состава гарцбургита HARZ01 Round GeoPT 38A и ультраосновной породы OPY-1 Round GeoPT с содержанием ЭПГ на уровне единиц нг/г.

В работе использовали специально подготовленную посуду и реактивы. HNO₃, HCl и HF перегоняли без кипения, использовали бидистиллированную воду (R=18.2МОм/см). Всю используемую посуду кипятили в свежеприготовленной «царской водке», промывали в большом количестве деионизированной воды, а затем бидистиллятом. Новые пробирки промывали раствором 6М HCl и затем бидистиллированной водой и высушивали.

Для измерений использовали масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия), Атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией Solaar MQZ (Thermo Electron Corp. UK).

Градуировочные растворы (0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 1 нг/мл) готовили в день измерения весовым методом из предварительно приготовленного из одноэлементных стандартных растворов благородных металлов (Sigma, Germany), с концентрациями ~1 мг/мл. Для измерения выбраны изотопы: ¹⁰²Ru, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹¹Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au, ¹⁰³Rh. Измерения проводили при среднем разрешении (4000).

Таблица 1. Составы растворов (нг/мл), полученных после пропускания через колонки раствора после разложения образца ОРУ-1

Изотоп	Образец ОРУ-1	Колонка с AG-X8*	Колонка с LN-Resin**
⁸⁵ Rb (LR)	10.4	0.36	0.26
⁸⁸ Sr (LR)	160	0.93	0.43
⁸⁹ Y (LR)	94.4	0.15	0.0076
¹⁰⁷ Ag (LR)	-	2.82	0.74
¹¹⁵ In (LR)	-	0.19	0.25
¹¹⁸ Sn (LR)	5.0	4.83	0.019
¹³⁹ La (LR)	4.2	0.18	0.15
¹⁴⁰ Ce (LR)	13.3	0.38	0.18
¹⁴¹ Pr (LR)	2.4	0.040	0.029
¹⁴³ Nd (LR)	14.9	0.14	0.12
¹⁴⁷ Sm (LR)	7.0	0.033	0.020
¹⁵¹ Eu (LR)	3.1	0.005	0.004
¹⁵⁷ Gd (LR)	11.5	0.027	0.020
¹⁵⁹ Tb (LR)	2.3	0.004	0.003
¹⁶¹ Dy (LR)	15.6	0.024	0.010
¹⁶⁵ Ho (LR)	3.5	0.0055	0.002
¹⁶⁶ Er (LR)	10.2	0.018	0.001
¹⁶⁹ Tm (LR)	1.5	0.0027	0.0012
¹⁷² Yb (LR)	10.1	0.017	0.0047
¹⁷⁵ Lu (LR)	1.5	0.0033	0.0015
¹⁷⁸ Hf (LR)	5.5	11.2	0.070
¹⁸² W (LR)	1.0	2.2	1.40
²⁰⁸ Pb (LR)	5.0	0.69	0.57
²³² Th (LR)	0.3	0.23	0.0074
⁴⁵ Sc (MR)	281	5.52	0.0031
⁵¹ V (MR)	1678	44.0	42.7
⁵² Cr (MR)	24210	603	508
⁵⁶ Fe (MR)	932000	6.42	2.87
⁵⁹ Co (MR)	865	0.032	0.022
⁶⁰ Ni (MR)	8706	0.71	0.81
⁶³ Cu (MR)	437	0.48	0.55
⁶⁶ Zn (MR)	618	1.83	1.93
⁶⁹ Ga (MR)	90.0	0.109	0.105
⁹¹ Zr (MR)	169	335	0.60
⁹³ Nb (MR)	4.0	3.98	0.047
⁹⁵ Mo (MR)	3.5	5	0.011
¹⁰⁹ Ag (MR)	-	0.45	0.63
¹¹¹ Cd (MR)	0.6	0.72	0.40
¹¹⁵ In (MR)	-	0.16	0.21
¹²⁰ Sn (MR)	5.0	4.11	0.0047
¹²¹ Sb (MR)	1.0	1.5	1.2
¹²⁵ Te (MR)	-	0.21	0.27
¹⁸¹ Ta (MR)	0.3	0.36	0.0098
²⁰⁵ Tl (MR)	-	0.15	0.012
²⁰⁸ Pb (MR)	5.0	0.52	0.22
²⁰⁹ Bi (MR)	-	3.04	3.08
²³⁸ U (MR)	0.1	0.024	0.003

*Элюат после пропускания 15 мл исходного р-ра упарен до 5 мл

**Объем элюата 4 мл

Перед началом экспериментов колонку калибровали с помощью модельных растворов с концентрациями по 100 нг/мл каждого из элементов, так как хроматографические колонки разных производителей имеют свою геометрию и соответственно - свойства. Для элюирования использовали HCl с различными концентрациями: 0,6М (Ely et al., 1999), 0,5М, 0,25М. Была выбрана 0,25М HCl. Для определения объема элюата, необходимого для извлечения всех ЭПГ и золота, через колонку с катионитом AG-X8 пропускали 1 мл модельного раствора, обработанного «царской водкой» и затем переведенного в 0,25М HCl, и промывали смолу 0,25М HCl со следами HNO₃. Отбирали аликвоты по 1 мл и методом ЭТААС определяли в них концентрации ЭПГ и золота. Присутствие следов HNO₃ необходимо для создания в растворе и на поверхности смолы окислительных условий для более полного перевода золота и родия в элюат.

Для удаления Zr и Hf, мешающих определению ЭПГ, предложено пропускание полученного после первой колонки раствора через вторую колонку с комплексообразующим сорбентом, селективным к этим элементам. Для этого выбран сорбент LN-Resin (Triskem International) с основной функциональной группой - ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой. В работе (Kazakov et al., 2018) показано, что Zr образует прочную связь с ней в широком диапазоне концентраций кислот: 0.001–10 М HNO₃ и 0.001–11 М HCl, и смыть его можно только в присутствии 1-2М HF. Для отделения от Zr и Hf этот сорбент использовали также в работе (Chu et al., 2015).

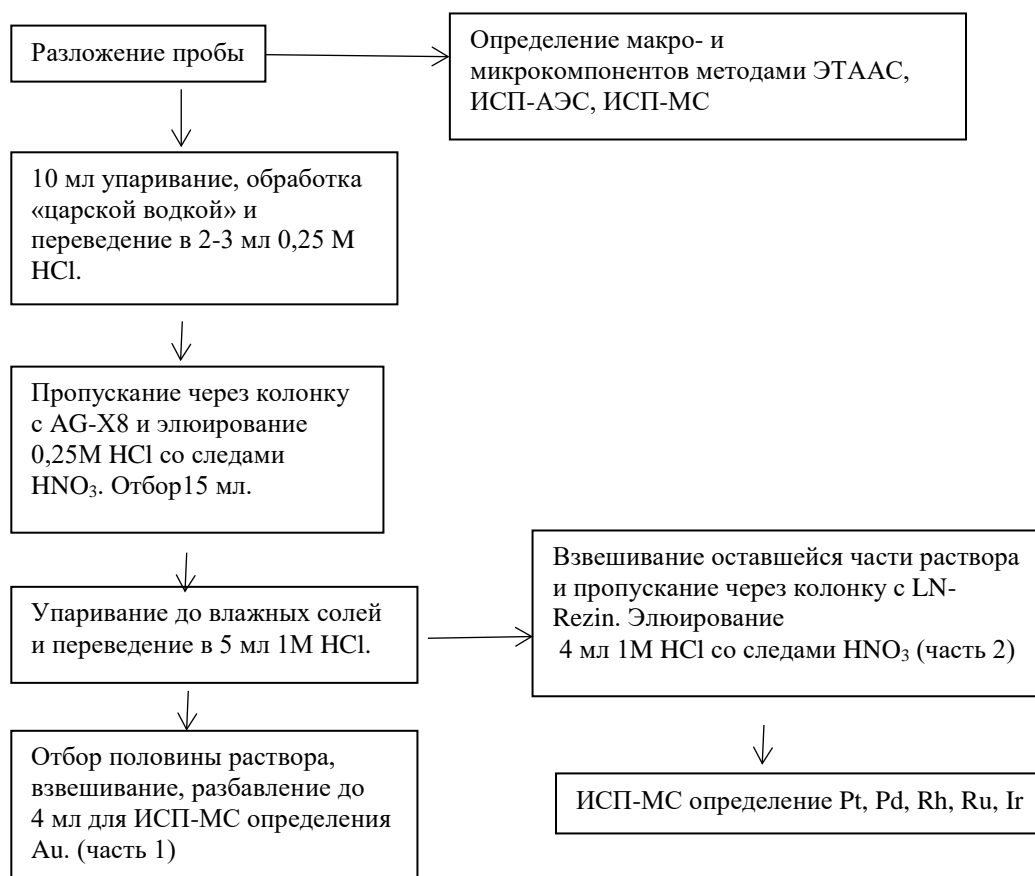


Рис. 1. Схема подготовки проб к ИСП-МС анализу.

Таким образом, разработана методика определения низких содержаний МПГ в перидотитах с использованием ИСП-МС высокого разрешения. Предлагаемая методика, основанная на использовании наиболее простого варианта полного разложения в открытых системах и отделения матричных компонентов на катионообменной смоле, в сочетании с удалением мешающих примесей с помощью комплексообразующего сорбента LN-Resin обеспечивает определение следов ЭПГ и золота в образцах пород с варьирующими и существенно превосходящими их содержаниями РЗЭ, Zr, Hf. Она удобна для серийного анализа и, кроме того, путем удаления всех интерферентов создает возможность использования метода изотопного разбавления и достижения наилучших метрологических характеристик МС-определения Pt, Pd, Ir, Ru.

Таблица 2. Результаты определения МПГ в образцах состава ультраосновной породы ОРУ-1 (Round GeoPT 20) и гарцбургита HAZ01 (Round GeoPT 38A)

Образец	¹⁹⁷ Au	¹⁹⁶ Pt	¹⁰⁵ Pd	¹⁹¹ Ir	¹⁰³ Rh	⁹⁹ Ru	Литература
ОРУ-1	1.46	12.8	10.6	1.03	1.48	4.10	Наши данные
	1.05	12.2	9.7	0.95	1.80	3.57	
	1.04	13.8	11.6	0.98	1.27	3.72	
х	1.18	12.93	10.6	0.98	1.52	3.83	
с	0.24	0.81	0.95	0.04	0.27	0.26	
RSD	0.20	0.06	0.09	0.04	0.18	0.07	
ОРУ-1	-	11.7 ± 1.3	8.1 ± 1.5	0.80 ± 0.09	0.90 ± 0.06	2.0 ± 0.2	(Меньшиков и др., 2016)
ОРУ-1	-	12.5 ± 0.1	11.9 ± 0.3	1.04 ± 0.02	1.48 ± 0.13	4.78 ± 0.06	(Qi et al., 2008)
HAZ01	2.81	8.93	6.58,	3.06,	2.83,	4.41,	Наши данные
	2.39	8.73	6.46,	3.08,	2.76,	4.25,	
	2.50	8.80	6.39	3.10	2.90	4.50	
х	2.56	8.82	6.48	3.08	2.81	4.39	
с	0.21	0.10	0.10	0.02	0.11	0.13	
RSD	0.08	0.01	0.02	0.01	0.04	0.03	
HAZ01	1,56 ± 0,41	8,20 ± 0,67	6,16 ± 0,54	4,04 ± 0,29	1,54 ± 0,09	8,69 ± 1,40	(Savard et al., 2010) Fire assay
HAZ01		8,72 ± 1,40	7,25 ± 2,10	2,32 ± 0,40	2,40 ± 2,16	5,41 ± 1,83	(Savard et al., 2010) HPA

Литература

- Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В. (2016) Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль. **20** (3), 190-201.
- Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Yu., Li Ch., Zhang Ya. (2015) A Comprehensive Method for Precise Determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd Concentrations and Os Isotopic Compositions in Geological Samples // Geostand. Geoanal. Res. **39** (2), 151-169.
- Dale C.W., A. Luguët, C.G. Macpherson, D.G. Pearson, R. Hickey-Vargas (2008) Extreme platinum-group element fractionation and variable Os isotope compositions in Philippine Sea Plate basalts: Tracing mantle source heterogeneity // Chem. Geology. **248**, 213–238.
- Ely J.C., Clive R. Neal, James A. O'Neill Jr., Jinesh C. Jain (1999) Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry _USN-ICP-MS // Chem. Geology. **157**, 219–234
- Meisel Th., N. Fellner and J. Moser (2003) A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials // J. Anal. At. Spectrom. **18**, 720–726.
- Parent M., H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams (1997) Investigation of HfO + interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. **44**, 221-230.
- Savard D., Barnes S.-J., Meisel Th. (2010) Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold // Geostand. Geoanal. Res. **34**(3), 281 – 291.
- Qi L., Zhou M.-F. (2008) Determination of Platinum-Group Elements in ОРУ-1: Comparison of Results using Different Digestion Techniques // Geostand. Geoanal. Res. **32** (3), 377 – 387.

Авторский указатель

Акинфиев Н.Н.	248	Девятова В.Н.	107, 218
Алексеев В.А.кф-мн.....	259, 263, 315	Демидова С.И.	274
Алексеев В.А. дхн.....	135	Долгоносов А.А.....	292
Алехин Ю.В.	140	Дорогокупец П.И.....	241
Алешина А.Р.	365	Дорофеева В.А.	278, 283
Алиев Ф.А.....	411	Дроздова О.Ю.	365, 369
Алиев Ч.С.	411	Дулиу О.Г.	411
Алферьева Я.О.	82, 91, 96, 99	Дунаева А.Н.....	287, 307
Ананьев В.В.....	390	Ермина О.С.	150
Аносова М.О.	274, 426, 430, 433	Ермолаева В.Н.....	372
Анчаров А.И.....	31	Жариков А.В.	376, 416
Арефьев А.В.....	5, 27	Жаркова В.О.	398
Ахмеджанова Г.М.	82, 91, 207, 387, 390	Жаркова Е.В.	65
Бабкин Д.Н.	185	Жимулев Е.И.	16
Бадеха К.А.	266, 274	Забежайлова А.А.....	383
Бадюков Д.Д.....	331	Захарова Е.В.	398, 402
Балицкая Л.В.	191, 194	Захарченко Е.С.....	45
Балицкий В.С.	191, 194, 215, 352	Зиновьева Н.Г.....	82, 91
Балицкий Д.В.	191	Иванов А.А.	292
Баранов А.В.....	245	Иванова Л.А.	170
Баренбаум А.А.	145, 269	Иванова Л.И.	379
Безмен Н.И.	57	Игнатьев Ю.А.....	78
Белозерова О.Ю.	185	Инербаев Т.М.....	39
Бехтенова А.Е.....	5	Ипатов С.И.	295, 299, 303
Бинди Л.....	35	Ирифуне Т.	27, 35
Бобров А.В.....	35	Ишутин И.А.....	53
Борисова А.Ю.....	121	Калинин Г.М.....	153, 205
Боровикова Е.Ю.	215	Калинина Г.В.....	259
Брай Г.П.	102	Карасева О.Н.	379
Бричкина Е.А.....	245	Квас П.С.....	194, 215
Бубликова Т.М.	191, 194, 215, 352	Климов Д.С.....	145
Булатов В.К.	102	Ковальская Т.Н.....	153, 205, 207
Бурмистров А.А.	135	Когарко Л.Н.....	372
Бутвина В.Г.	23, 197, 201	Кононкова Н.Н.....	78
Бухтияров П.Г.	117	Коноплева И.В.....	158, 383
Бычков А.Ю.....	82, 91, 150, 173, 183, 189	Коптев-Дворников Е.В.	61, 68
Бычков Д.А.	61, 68, 140	Корепанов Я.И.....	222
Бычкова Я.В.	372	Коржинская В.С.....	72, 111, 162
Ван К.В.	23, 111, 201, 207, 372	Костюк А.В.....	9, 12, 19
Варламов Д.А.	153, 197, 205	Котельников А.Р.	72, 82, 91, 111, 114, 153, 207, 211, 387, 390, 402
Вирюс А.А.	111, 132	Котельникова З.А.....	72, 114, 207, 390
Воробей С.С.	197	Котова Н.П.....	165
Вудланд А.....	102	Кривенко А.П.	292
Гавлина О.Т.....	390	Кригман Л.В.	426
Гаврюшкин П.Н.....	39, 42	Криночкина О.К.....	387, 390
Галимов Э.М.....	292	Кронрод В.А.	287, 307, 311
Гирнис А.В.	102	Кронрод Е.В.	311
Горбачев Н.С.	9, 12, 19	Крюкова Е.Б.	78
Горбачев П.Н.....	9, 12, 57	Кубракова И.В.	419, 426, 433
Горяинов С.В.....	31	Кузин А.М.	355, 360
Граменицкий Е.Н.	82, 91, 96, 99, 114	Кузнецов Е.В.	407
Гребнева-Балюк О.Н.....	419	Кулешова М.Л.	394
Громяк И.Н.	135	Куровская Н.А.....	78
Грю С.	27	Кусков О.Л.....	287, 307, 311
Гудкова Т.В.	307	Кулюнко Н.С.....	315
Гусейнов Д.А.	411	Лаврентьева З.А.....	319, 323
Данченко Н.Н.	394		

Лакштанов Л.З.	379	Сеткова Т.В.	191, 194, 215, 352
Лапицкий С.А.	365, 369	Сидкина Е.С.	180
Лаптев Ю.В.	167	Симакин А.Г.	107, 121, 218
Лебедев Е.Б.	224	Сипавина Л.В.	107
Лиманов Е.В.	23	Смагунов Н.В.	185
Лин В.В.	53	Смирнова М.Д.	201
Липко С.В.	185	Соколова Т.С.	241
Литасов К.Д.	5, 27, 39, 42	Сонин В.М.	16
Литвин Ю.А.	45	Спивак А.В.	45
Лихачева А.Ю.	31	<u>Столярова Т.А.</u>	245
Лоренц К.А.	259	Суворова В.А.	248
Луканин О.А.	65, 78	Сук Н.И.	72, 86, 111, 114, 207, 211, 390
Люль А.Ю.	319, 323	Султанов Д.М.	9, 12, 19
Мададзада А.И.	411	Тарнопольская М.Е.	173, 183, 189
Макаров В.П.	226, 230, 234	Таусон В.Л.	185
Максе Л.П.	335	Телегина Т.А.	158
Мальковский В.И.	376, 416	<u>Тимохина И.В.</u>	352
Мартынов К.В.	390, 398, 402	Тютюнник О.А.	419, 426, 430, 433
Матросова Е.А.	35	Уймин А.А.	266
Медведев В.Я.	170	Устинова Г.К.	327
Медков М.А.	422	Федькин В.В.	48
Мироненко М.В.	180	Феоктистова Е.А.	303
Михайлова А.В.	372	Фронтасьева М.В.	411
Молчанов В.П.	422	Фяйзуллина Р.В.	140, 407
Набиуллина С.Н.	419, 426, 430, 433	Ханин Д.А.	205
Некрасов А.Н. . 12, 19, 107, 117, 121, 194, 215, 352, 402		Хасанов С.С.	238
Нестерова В.А.	194, 215	Хёфер Х.	102
Николаева И.Ю.	173	Хисина Н.Р.	331
Орлова В.А.	402	Ходоревская Л.И.	125
Осадчий В.О.	248	Цельмович В.А.	335
Осадчий Е.Г.	222, 238, 245	Цехоня Т.И.	65
Павлов С.С.	411	Чевычелов В.Ю.	129, 132
Павлова Т.А.	259, 263	Чепуров А.А.	16, 53
Персииков Э.С.	117	Чепуров А.И.	16
Подбородников И.В.	5	Шаповалов Ю.Б.	72
Приймак С.В.	292	Шаповалов Ю.В.	153
Пушаровский Д.Ю.	194, 215	Шапошникова О.Ю.	117
Раценко С.В.	31	Шацкий А.Ф.	5, 27
Редькин А.Ф.	176	Шилобреева С.Н.	283
Реутова О.В.	176	Шныкин Б.А.	292
Рослякова А.С.	292	Шорников С.И.	251, 255, 339
Русак А.А.	82, 91	Шорникова М.С.	255
Сагатов Н.Е.	39, 42	Шпекин М.Л.	269
Сагатова Д.Н.	42	Щекина Т.И.	82, 91, 96, 99
Салаватова Д.С.	407	Щипалкина Н.В.	207, 211
Салова Т.П.	121	Щипанский А.А.	48
Сафонов О.Г.	23, 31, 197, 201	Юрковец В.П.	343
Светцов В.В.	303	Якименко А.А.	189
Севастьянов В.С.	158, 292	Яковлев О.И.	348
Сенин В.Г.	331		

СОДЕРЖАНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ..... 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ ПРИ 3 ГПа И 750–1100 °С.

Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Подбородников И.В., Бехтенова А.Е., Литасов К.Д.

EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE RELATIONS IN THE K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ SYSTEM AT 3 GPa AND 750-1100 °C.

Arefiev A.V., Shatskiy A.F., Podborodnikov I.V., Bekhtenoba A.E., Litasov K.D...... 5

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ФЛОГОПИТОМ И КАРБОНАТОМ ПРИ $P = 2.8$ ГПа, $T = 1250$ °С.
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Султанов Д.М.

DISTRIBUTION OF ELEMENTS BETWEEN PHLOGOPITE AND CARBONATE AT $P = 2.8$ GPa, $T = 1250$ °C.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Soultanov D.M...... 9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛОГОПИТА С КАРБОНАТОМ ПРИ $P = 4$ ГПа, $T = 1200$ – 1300 °С:
ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ФЛОГОПИТА.

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

INTERACTION OF PHLOGOPITE WITH CARBONATE AT $P = 4$ GPa, $T = 1200$ – 1300 °C: PHASE RELATIONS AND STABILITY OF PHLOGOPITES.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Soultanov D.M...... 12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА НА ЭТАПЕ
ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ЗЕМЛИ.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А.

EXPERIMENTAL MODELING OF DIAMOND FORMATION AT THE STAGE OF EARTH DIFFERENTIATION.

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Chepurov A.A...... 16

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ–БАЗАЛТ– $(K, Na)_2CO_3$ – H_2O
ПРИ $P = 4$ ГПа, $T = 1400$ °С: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ
РАСПЛАВОМ И ФЛЮИДОМ.

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

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PERIDOTITE–BASALT– $(K, Na)_2CO_3$ – H_2O SYSTEM AT $P = 4$ GPa, $T = 1400$ °C: PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATIONSHIP BETWEEN MELT AND FLUID.

Kostyuk A.V., Gorbachev N.S., Soultanov D.M., Nekrasov A.N...... 19

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГРОССУЛЯР–ПИРОП–ЭНСТАТИТ + H_2O – KCl
ПРИ 3 И 5°ГПа.

Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE GROSSULAR–PYROPE–ENSTATITE + H_2O – KCl SYSTEM AT 3 AND 5°GPa.

Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G., Van K.V...... 22

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРРИЛЛИТА И Na-ФОСФАТОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ.
Литасов К.Д., Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Грю С., Ирифунэ Т.

EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR HIGH-PRESSURE TRANSFORMATION OF MERRILLITE AND Na-BEARING PHOSPHATES.

Litasov K.D., Arefiev A.V., Shatskiy A., Greaux S., Irifune T...... 26

P – T УСТОЙЧИВОСТЬ СЕРПЕНТИНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ:
КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ IN SITU.

Лихачева А.Ю., Горяйнов С.В., Ращенко С.В., Сафонов О.Г., Анчаров А.И.

P – T STABILITY OF SERPENTINE IN THE PRESENCE OF ALKALI CHLORIDES: IN SITU PAMAN SPECTROSCOPY AND DIFFRACTION STUDIES.

Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Rashchenko S.V., Safonov O.G., Ancharov A.I...... 29

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 10–24 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 1600°C.

Матросова Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т.

HIGH-PRESSURE TRANSITIONS IN THE SYSTEM $MgAl_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ AT 10–24 GPa AND 1600°C.

Matrosova E.A.¹, Bobrov A.V.^{1,2}, Bindi L.³, Irifune T.⁴..... 33

КАРБИДЫ ЖЕЛЕЗА ПРИ P-T ПАРАМЕТРАХ ЯДРА ЗЕМЛИ.

Сагатов°Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Инербаев°Т.М., Литасов°К.Д.

IRON CARBIDES AT THE EARTH'S CORE P-T CONDITIONS.

Sagatov°N.E., Gavryushkin°P.N., Inerbaev°T.M., Litasov°K.D..... 37

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-N ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВНУТРЕННЕГО ЯДРА ЗЕМЛИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ.

Сагатова Д.Н., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д.

FIRST PRINSIPLES STUDY OF THE Fe-N SYSTEM AT PRESSURES OF THE EARTH'S INNER CORE.

Sagatova D.N., Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Litasov K.D..... 40

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ ОКСИД-СИЛИКАТ-КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ 15 ГПа.

Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С.

EXPERIMENTAL STUDY OF MELATING RELATIONS OF MULTICOMPONENT DIAMOND-FORMING OXIDE-SILICATE-CARBONATE SYSTEM AT 15 GPa.

Spivak A.V., Litvin Yu.A., Zakharchenko E.S. 43

ИНИЦИАЦИЯ СУБДУКЦИИ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА.

Федькин В.В., Щипанский А.А.

SUBDUCTION INITIATION OF THE MAKSYUTOV ECLOGITE-GLAUCOPHANE SCHIST COMPLEX (SOUTH URALS).

Fedkin V.V., Shchipansky A.A. 46

ЗОНАЛЬНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУБКАЛЬЦИЕВЫХ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ.

Чепуров А.А., Лин В.В., Ишутин И.А.

DISTRIBUTION OF MAIN ELEMENTS IN ZONED SUBCALCIC Cr-RICH GARNETS: AN EXPERIMENTAL STUDY.

Chepurov A.A., Lin V.V., Ishutin I.A. 51

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ 55

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ РАССЛОЕННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РУДООБРАЗУЮЩИХ ТРЕНДОВ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ.

Безмен Н.И., Горбачев П.Н.

PETROCHEMICAL TYPES OF LAYERED MAGMATIC COMPLEXES AND MODELING ORE-FORMING DIFFERENTIATION TRENDS.

Bezmen N.I., Gorbachev P.N..... 55

ВЫСОКОТОЧНЫЙ АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЫ-СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ, НЕ НАКАПЛИВАЮЩИЙ ПОГРЕШНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ СЧЁТА.

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.

A HIGH-PRECISION ALGORITHM FOR SOLVING THE PROBLEM OF EQUILIBRIUM MINERALS-SILICATE MELT, NOT ACCUMULATING ERROR DURING THE COMPUTATION PROCESS.

Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V. 59

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ОЛИВИНОВ И БАЗАЛЬТОВ КАМЧАТКИ. Жаркова Е.В., Луканин О.А., Цехоня Т.И. <i>THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF THE OLIVINES AND BASALTS FROM THE CAMCHATKA.</i> <i>Zharkova E.V., Lukanin O.A., Tsekhonia T.I.</i>	63
УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} В РЯДУ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ КОМАТИИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ ДО ДАЦИТОВ. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. <i>EQUATION FOR THE CALCULATION OF Fe^{3+}/Fe^{2+} TO A RANGE OF SILICATE MELTS FROM THE КОМАТИИТIC BASALTS TO DACITES.</i> <i>Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.</i>	66
ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕЗА. Котельников ^о А.Р., Шаповалов Ю.Б., Сук ^о Н.И., Котельникова ^о З.А., Коржинская ^о В.С. <i>LIQUID IMMISCIBILITY AND PROBLEMS OF ORE GENESIS.</i> <i>Kotelnikov^oA.R., Shapovalov^oYu.B., Suk^oN.I., Kotelnikova^oZ.A., Korzhinskaya^oV.S.</i>	70
РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ В SiO_2 – Al_2O_3 – FeO – Na_2O РАСПЛАВАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ ВОДОРОДА ПРИ 1.5 ГПа и 1400°С. Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. <i>SOLUBILITY AND SPECIATION OF N–C–H–O VOLATILES IN SiO_2–Al_2O_3–FeO–Na_2O MELTS IN DEPENDENCE ON HYDROGEN FUGACITY AT 1.5 GPa AND 1400°C.</i> <i>Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Ignatjev Yu.A., Kononkova N.N., Kryukova E.B.</i>	76
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ, СКАНДИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ SI-AL-NA-K-LI-F-O-H. Русак ^о А.А., Щекина ^о Т.И., Алферьева ^о Я.О., Граменицкий ^о Е.Н., Котельников ^о А.Р., Зиновьева ^о Н.Г., Бычков ^о А.Ю., Ахмеджанова Г.М. <i>THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON PHASE RELATIONS AND THE DISTRIBUTION OF YTTRIUM, SCANDIUM AND RARE EARTH ELEMENTS IN GRANITIC SYSTEM SI-AL-NA-K-LI-F-O-H.</i> <i>Rusak^oA.A., Schekina^oT.I., Alferyeva^oYa.O., Gramenitskiy^oE.N., Kotelnikov^oA.R., Zinovieva^oN.G., Bychkov^oA.Yu., Akhmedzhanova^oG.M.</i>	80
МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ. Сук Н.И. <i>INTERPHASE DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN SILICATE-PHOSPHATE SYSTEMS.</i> <i>Suk N.I.</i>	84
РОЛЬ ЛИТИЯ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВОВ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СОДЕРЖАНИЯМИ ФТОРА И РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ ОТ 1 ДО 5 Кбар. Щекина ^о Т.И., Русак ^о А.А., Алферьева ^о Я.О., Граменицкий ^о Е.Н., Котельников ^о А.Р., Зиновьева ^о Н.Г., Бычков ^о А.Ю., Ахмеджанова ^о Г.М. <i>THE ROLE OF LITHIUM IN THE DIFFERENTIATION OF GRANITE MELTS WITH FLUORINE CONTENT AND THE DISTRIBUTING OF RARE-EARTH ELEMENTS AT PTESSURE FROM 1 TO 5 Kbar.</i> <i>Shchekina^oT.I., Rusak^oA.A., Alferyeva^oYa.O., Gramenitskiy^oE.N., Kotelnikov^oA.R., Zinovieva^oN.G., Bychkov^oA.Yu., Akhmedzhanova^oG.M.</i>	89
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ.....	94
РАСТВОРИМОСТЬ ВОДНОГО ФЛЮИДА В ВЫСОКОФТОРИСТОМ ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ. Алферьева ^о Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. <i>SOLUBILITY OF WATER FLUID IN A HIGH FLUOR GRANITE MELT.</i> <i>Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy E.N., Shchekina T.I.</i>	94
СОДЕРЖАНИЕ Та и Nb В ВЫСОКОФТОРИСТОМ ПЛЮОМАЗИТОВОМ ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ). Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. <i>CONTENTS Ta and Nb IN HIGH FLUORINE PERALUMINOUS GRANITE MELT (EXPERIMENTAL STUDIES).</i> <i>Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy E.N., Shchekina T.I.</i>	97

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНОЙ И СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 5-12 ГПа. Булатов°В.К., Гирнис°А.В., Брай°Г.П., Вудланд А., Хёфер Х. <i>SOLUBILITY OF SULFIDE AND SULFATE SULFUR IN CARBONATE-SILIKATE MELTS AT 5-12 GPa. Bulatov°V.K., Girnis°A.V., Brey°G.P., Woodland°A., Höfer°H.</i>	99
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОСЧАТЫХ СРАСТАНИЙ СРХ-ОРХ И ДИФФУЗИЯ Са, Mg ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРОКСЕНА В АНДЕЗИТОВОМ РАСПЛАВЕ ПРИ P _{H2O} =300 МПа ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ. Девятова°В.Н., Симакин°А.Г., Некрасов°А.Н., Сипавина°Л.В. <i>FORMATION OF CPX-OPX BANDS AND DIFFUSION OF CA, MG during RE-CRYSTALLIZATION OF PYROXEN IN ANDESITE MELT AT P_{H2O} = 300 MPa BY EXPERIMENTAL DATA. Devyatova V.N. Simakin°A.G., Nekrasov°A.N., Sipavina°L.V.</i>	104
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ЛОПАРИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ. Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирюс А.А. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF ZIRCON AND LOPARITE SOLUBILITY IN SILICATE MELTS. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A.</i>	108
ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОЛОГИИ. Котельников А.Р., Котельникова З.А., Сук Н.И., Граменицкий Е.Н. <i>PROBLEMS AND TASKS OF EXPERIMENTAL MINERALOGY AND PETROLOGY. Kotelnikov A.R., Kotelnikova Z.A., Suk N.I., Gramenitskiy E.N.</i>	111
ВЛИЯНИЕ H ₂ O НА ВСТРЕЧНУЮ ХИМИЧЕСКУЮ ДИФФУЗИЮ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO, MgO) В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ АНДЕЗИТ-БАЗАЛЬТ. Персиков°Э.С., Бухтияров°П.Г., Некрасов°А.Н., Шапошникова°О.Ю. <i>THE EFFECT OF H₂O ON THE CHEMICAL INTERDIFFUSION OF MAJOR COMPONENTS (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO) IN ANDESITE – BASALT SYSTEM. Persikov°E.S., Bukhtiyarov°P.G., Nekrasov°A.N., Shaposhnikova°O.Y.</i>	114
ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНЫ ИЗ ФЛЮИДА СОСТАВА СО-CO ₂ . Симакин°А.Г., Салова°Т.П., Борисова°А.Ю., Некрасов°А.Н. <i>INTERMETALIDES OF Pt AND Fe FROM THE CO-CO₂ FLUID. Simakin°A.G., Salova°T.P., Borisova°A.Yu., Nekrasov°A.N.</i>	118
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОПСИДА С ФЛЮИДОМ H ₂ O- Na ₂ CO ₃ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ 750°С. Ходоревская Л.И. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF DIOPSIDE-FLUID H₂O-Na₂CO₃ INTERACTION UNDER PRESSURE GRADIENT CONDITIONS AT 750°С. Khodorevskaya L.I.</i>	122
О РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНОГО Nb-СОДЕРЖАЩЕГО ЛОПАРИТА В КИСЛЫХ МОДЕЛЬНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗНОГО СОСТАВА. Чевычелов°В.Ю. <i>ON THE SOLUBILITY OF NATURAL Nb-CONTAINING LOPARITE IN GRANITIC MODEL ALUMINOSILICATE MELTS OF VARIOUS COMPOSITION. Chevychelov°V.Yu.</i>	126
РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА, МИКРОЛИТА И Nb/Ta ОТНОШЕНИЕ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТЬЮ-ГЛИНОЗЕМИСТОСТЬЮ. Чевычелов°В.Ю., Вирюс°А.А. <i>SOLUBILITY OF PYROCHLORE, MICROLITE AND Nb/Ta RATIO IN GRANITOID MELTS AT VARIOUS ALKALINITY-ALUMINA. Chevychelov°V.Yu., Virus°A.A.</i>	129
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ	132
ПРЕВРАЩЕНИЕ КВАРЦА В ОПАЛ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ ВОДА-ПАР. Алексеев°В.А., Бурмистров°А.А., Громяк°И.Н. <i>TRANSFORMATION OF QUARTZ INTO OPAL IN CLOSED WATER-VAPOR SYSTEM. Alekseyev°V.A., Burmistrov°A.A., Gromiak°I.N.</i>	132

- СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕОХИМИЯ РЕАЛЬНЫХ ФОРМ ПЕРЕНОСА В ГАЗОПАРОВОЙ ФАЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФЛЮИДОВ И СОСТАВ ГАЗОВОГО ГИДРАТА РТУТИ В ПРОЦЕССЕ ЕЁ ЛОКАЛЬНОГО ИСЧЕРПАНИЯ ПРИ ВЫМОРАЖИВАНИИ. Алексин[°]Ю.В., Фяйзуллина[°]Р.В., Бычков[°]Д.А.
SUPRAMOLECULAR GEOCHEMISTRY OF REAL FORMS TRANSFER IN THE GAS-PHASE OF HETEROPHASE FLUIDS AND COMPOSITION OF GAS HYDRATE OF MERCURY IN THE PROCESS OF ITS LOCAL EXHAUSTION IN FROZEN. Alexhin[°]Yu.V., Fiaizullina[°]R.V., Bychkov[°]D.A. 136
- ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНДЕРСОНА-ШУЛЬЦА-ФЛОРИ КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ГЕОСИНТЕЗА. Баренбаум[°]А.А., Климов[°]Д.С.
THEORETICAL MODEL ANDERSON-SCHULZ-FLORY AS A TOOL TO STUDY GEOSYNTHESIS MECHANISM. Barenbaum[°]A.A., Klimov[°]D.S. 141
- ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ *CHLORELLA SP.* ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ. Ермина[°]О.С., Бычков[°]А.Ю.
HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF BIOMASS CHLORELLA SP. AT DIFFERENT TEMPERATURE. Ermina[°]O.S., Bychkov[°]A.Yu. 146
- ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АМФИБОЛИЗАЦИИ В ГАББРОИДАХ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ). Ковальская[°]Т.Н., Варламов[°]Д.А., Шаповалов[°]Ю.Б., Котельников[°]А.Р., Калинин[°]Г.М.
THE SPECIFICATION OF AMPHIBOLIZATION PROCESS IN GABBROIDS OF TIKSHEOZERSKIY MASSIF (BY EXPERIMENTAL DATA). Kovalskaya[°]T.N., Varlamov[°]D.A., Shapovalov[°]Yu.B., Kotelnikov[°]A.R., Kalinin[°]G.M. 149
- ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ БИОНЕФТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПУТЕМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА БИОМАССЫ ЦИАНОБАКТЕРИЙ *Arthrospira platensis (Spirulina)*. Коноплева[°]И.В., Севастьянов[°]В.С., Телегина[°]Т.А.
INVESTIGATION OF HYDROCARBON BIOMARKERS IN BIO-OIL PRODUCED BY HYDROUS PYROLYSIS OF CYANOBACTERIA Arthrospira platensis (Spirulina) BIOMASS. Konopleva[°]I.V., Sevast'yanov[°]V.S., Telegina[°]T.A. 153
- ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ Ta, Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ТАНАЛИТА (T = 300°C, P = 100 МПа, БУФЕР Co-CoO). Коржинская[°]В.С.
EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION (HF + HCl) ON THE BEHAVIOR OF Ta, Nb AT DISSOLUTION OF PYROCHLOR AND TANTALITE AT T = 400, 500 AND 550°C, P = 1000 BAR (Co-CoO BUFFER). Korzhinskaya[°]V.S. 157
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl И LiCl. Котова[°]Н.П.
EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN CHLORIDE NaCl AND LiCl SOLUTIONS. Kotova[°]N.P. 160
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА МЕЖДУ ПИРИТОМ И СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫМ ФЛЮИДОМ. Лаптев[°]Ю.В.
EXPERIMENTAL STUDY OF GOLD DISTRIBUTION BETWEEN PYRITE AND SULFATE-CHLORIDE-CARBON DIOXIDE FLUID. Laptev[°]Yu.V. 162
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА НА ПРОЦЕССЫ АРГИЛЛИЗАЦИИ. Медведев[°]В.Я., Иванова[°]Л.А.
EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF FLUID REGIME ON ARGILLIZATION PROCESSES. Medvedev[°]V.Y., Ivanova[°]L.A. 165
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.
EXPERIMENTAL STUDY OF THE PHOSPHORIC ACID VOLATILITY IN REDUCED CONDITIONS. Nikolaeva[°]I.Yu., Tarnopolskaia[°]M.E., Bychkov[°]A.Yu. 168

- СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВА $Ca_{2-x}Cd_xSb_2O_7$, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ. Реутова О.В., Редькин А.Ф.
STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COMPOUNDS OF $Ca_{2-x}Cd_xSb_2O_7$ COMPOSITION, OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS. Reutova O.V., Redkin A.F...... 171
- ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КЕРОГЕНА В ПРОЦЕССЕ КАТАГЕНЕЗА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. Сидкина Е.С., Мироненко М.В.
TRANSFORMATION OF KEROGEN IN CATAGENESIS. THERMODYNAMIC MODELING. Sidkina E.S., Mironenko M.V...... 175
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.
EXPERIMENTAL STUDY OF HAFNIUM FLUORIDE COMPLEXES IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS. Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu. 178
- СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИМЕСЕЙ В СФАЛЕРИТЕ ПО ДАННЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю.
COCRYSTALLIZATION OF IMPURITY ELEMENTS IN SPHALERITE ACCORDING TO THE DATA OF HYDROTHERMAL EXPERIMENTS. Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Babkin D.N., Belozerova O.Yu. 180
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ HCl ПРИ 100-200°C И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ. Якименко А.А., Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е.
EXPERIMENTAL STUDY OF MOLYBDENUM OXIDE (VI) SOLUBILITY IN HCl SOLUTIONS AT 100–200°C AND SATURATED WATER VAPOR PRESSURE. Yakimenko A.A., Bychkov A.Yu., Tarnopolskaia M.E. 184
- СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ 186**
- ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦЕПОДОБНОГО ОРТОФОСФАТА ГАЛЛИЯ ИСПАРИТЕЛЬНО-РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Бубликова Т.М.
CRYSTAL GROWTH OF QUARTZ-LIKE GALLIUM ORTHOPHOSPHATE BY REFLUXED HYDROTHERMAL METHOD. Balitsky V.S., Balitsky D.V., Balitskaya L.V., Setkova T.V., Bublikova T.M. 186
- ВЫРАЩИВАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ (Ga-, Ge)-СОДЕРЖАЩЕГО ТОПАЗА. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Пушаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Квас П.С., Некрасов А.Н., Бубликова Т.М., Нестерова В.А.
(Ga-, Ge) - CONTAINING TOPAZ SINGLE CRYSTALS: GROWTH, MORPHOLOGY AND GALLIUM AND GERMANIUM DISTRIBUTION. Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Pushcharovsky D.Yu., Setkova T.V., Kvas P.S., Nekrasov A.N., Bublikova T.M., Nesterova V.A. 188
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХРОМИТ-ИЛЬМЕНИТ- K_2CO_3 -ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА ПРИ 3,5 И 5 ГПа. Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А.
EXPERIMENTAL STUDY OF CHROMITE-ILMENITE- K_2CO_3 -OXALIC ACID AT 3,5 AND 5 GPa. Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Varlamov D.A...... 191
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУБСОЛИДУСНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ УЛЬТРАМАФИЧЕСКИХ ЛАМПРОФИРОВ ИРКЕНЕЕВА-ЧАДОБЕЦКОГО ПРОГИБА, ЮГО-ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ, ПРИ ВЫСОКИХ РТ-ПАРАМЕТРАХ. Бутвина В.Г., Смирнова М.Д., Сафонов О.Г., Ван К.В.
EXPERIMENTAL MODELING OF SUBSOLIDUS PARAGENESES OF ULTRAMAFIC LAMPROPHYRES OF THE IRKENEEVA-CHADOBETS TROUGH, SOUTHWESTERN SIBERIA, AT HIGH PT-PARAMETERS. Butvina V.G., Smirnova M.D., Safonov O.G., Van K.V...... 195
- СИНТЕЗ АЛЛАНИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. Ковальская Т.Н., Ханин Д.А., Варламов Д.А., Калинин Г.М.
ALLANITE SYNTHESIS IN HYDROTHERMAL CONDITIONS. PRELIMINARY DATA. Kovalskaya T.N., Khanin D.A., Varlamov D.A., Kalinin G.M...... 199

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ. Котельников°А.Р., Ахмеджанова°Г.М., Сук°Н.И., Щипалкина°Н.В., Котельникова°З.А., Ковальская°Т.Н., Ван°К.В. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF GALLIUM FELDSPARS. Kotelnikov°A.R., Akhmedzhanova°G.M., Suk°N.I., Schipalkina°N.V., Kotelnikova°Z.A., Kovalskaya°T.N., Van°K.V.</i>	201
СИНТЕЗ AS-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ФЕЛЬДШПАТОИДОВ. Котельников°А.Р., Щипалкина°Н.В., Сук°Н.И. <i>SYNTHESIS OF AS-CONTAINING FELDSPARS AND FELDSPATHOIDS. Kotelnikov°A.R., Schipalkina°N.V., Suk°N.I.</i>	204
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГАЛЛИЙ-, ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО АНАЛОГА ТУРМАЛИНА. Нестерова°В.А., Сеткова°Т.В., Пушчаровский°Д.Ю., Балицкий°В.С., Боровикова°Е.Ю., Некрасов°А.Н., Бубликова°Т.М., Квас°П.С. <i>HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF GALLIUM-, GERMANIUM BEARING TOURMALINE'S ANALOGUE. Nesterova°V.A., Setkova°T.V., Pushcharovsky°D.Yu., Balitsky°V.S., Borovikova°E.Y., Nekrasov°A.N., Bublikova°T.M., Kvas°P.S.</i>	208
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ	
211	
РАСЧЕТ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРГАСИТА В АНДЕЗИТОВОМ РАСПЛАВЕ. Девятова°В.Н., Симакин°А.Г. <i>THERMODYNAMIC CALCULATION OF PARGASITE DECOMPOSITION AND ITS INTERACTION WITH ANDESITIC MELT. Deviatova°V.N., Simakin°A.G.</i>	211
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ЗОЛОТО-СЕРЕБРО-ТЕЛЛУР ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ ФАЗ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ. Корепанов°Я.И., Осадчий°Е.Г. <i>MODELING OF A GOLD-SILVER-TELLURIUM PHASE DIAGRAM BY EXPERIMENTAL THERMODYNAMIC DATA OF PHASES AND SOLID SOLUTIONS. Korepanov°Ya.I., Osadchii°E.G.</i>	215
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ. Лебедев°Е.Б. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF WATER ON PHYSICAL PROPERTIES OF MAGMATIC MELTS. Lebedev°E.B.</i>	217
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ АРГОНА. Макаров°В.П. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF NATURAL FRACTIONATION OF ARGON ISOTOPES. Makarov°V.P.</i>	219
НЕФТЬ. НОВЫЕ СВОЙСТВА: ВОЗГОНЫ И ПОЛИНОМИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ. Макаров°В.П. <i>OIL. NEW PROPERTIES: SUBLIMATES AND POLYNOMIAL EQUATIONS. Makarov°V.P.</i>	223
О МЕХАНИЗМЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ОРТОКЛАЗОВ В НЕФТЕНОСНЫХ ТЕРРИГЕНАХ ФЕРГАНСКОЙ ДЕПРЕССИИ. Макаров°В.П. <i>ON THE MECHANISM OF WEATHERING OF ORTHOCLASE IN THE OIL TERRIGENA THE FERGANA DEPRESSION. Makarov°V.P.</i>	227
СИНТЕЗ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $AgTe_3$. Осадчий°Е.Г., Хасанов°С.С. <i>SYNTHESIS OF HIGH PRESSURE PHASE $AgTe_3$. Osadchii°E.G., Khasanov°S.S.</i>	231
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРОСИЛИТА. Соколова°Т.С., Дорогокупец°П.И. <i>EQUATION OF STATE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ORTHOFERROSILITE. Sokolova°T.S., Dorogokupets°P.I.</i>	234
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОХИТА Cu_2SnS_3 [Столярова°Т.А.], Бричкина°Е.А., Осадчий°Е.Г., Баранов°А.В. <i>CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF MOHITE (Cu_2SnS_3) FORMATION. Stolyarova T.A., Brichkina E.A., Osadchii E.G., Baranov A.V.</i>	238

РАСТВОРИМОСТЬ КАССИТЕРИТА В СИСТЕМЕ SnO ₂ -H ₂ O ПРИ 400°C И 260-450 БАР. Суворова°В.А., Осадчий°В.О., Акинфиев°Н.Н.	
<i>THE SOLUBILITY OF CASSITERITE IN THE SnO₂-H₂O SYSTEM AT 400 °C AND 260-450 BAR. Suvorova°V.A., Osadchii°V.O., Akinfiev°N.N.</i>	240
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MgO-TiO ₂ . Шорников С.И.	
<i>THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MgO-TiO₂ MELTS. Shornikov S.I.</i>	243
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CaO-FeO. Шорников С.И., Шорникова М.С.	
<i>THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE CaO-FeO MELTS. Shornikov S.I., Shornikova M.S.</i>	247
ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ..... 251	
ТРЕКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТНЫХ ПАДЕНИЙ 2018 ГОДА, ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ АВЛАКЕТКА (H5) И ОЗЁРКИ (L6). Алексеев°В.А., Калинина°Г.В., Лоренц°К.А., Павлова°Т.А.	
<i>TRACK STUDIES OF 2018-YEAR FALLS OF АВЛАКЕТКА (H5) AND ОЗЕРКИ (L6) ORDINARY CHONDRITES. Alexeev°V.A., Kalinina°G.V., Lorenz°C.A., Pavlova°T.A.</i>	251
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТОВ ГАЗОУДЕРЖАНИЯ И РАДИАЦИОННЫХ ВОЗРАСТОВ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ. Алексеев°В.А., Павлова°Т.А.	
<i>PECULIARITIES OF DISTRIBUTION OF THE GAS-RETENTION AND COSMIC-RAY EXPOSURE AGES OF ORDINARY CHONDRITES DEPENDING ON THEIR PHYSICAL PROPERTIES. Alexeev°V.A., Pavlova°T.A.</i>	255
ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПСО МЕТЕОРИТА ЧИНГЕ ПРИ ФРОНТАЛЬНОМ ОТРАЖЕНИИ СВЕТА. Бадеха°К.А., Уймин°А.А.	
<i>OPTICAL FEATURES OF THE SCHLIEREN BANDS IN CHINGA METEORITE IN A FRONT REFLECTION OF LIGHT. Badekha°K.A., Uymin°A.A.</i>	258
ПРОИСХОЖДЕНИЕ КРАТЕРОВ, МОРЕЙ И МАСКОНОВ НА ЛУНЕ В СВЕТЕ ГАЛАКТОЦЕНТРИЧЕСКОЙ ПАРАДИГМЫ. Баренбаум°А.А., Шпекин°М.И.	
<i>ORIGIN OF CRATERS, MARES AND MASCONS ON MOON IN THE LIGHT OF THE GALACTOCENTRIC PARADIGM. Barenbaum°A.A., Shpekin°M.I.</i>	261
СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ЛУННЫХ ПОРОДАХ. Демидова°С.И., Аносова°М.О., Бадеха°К.А.	
<i>SOME EVIDENCE OF THE METASOMATIC ACTIVITY IN THE LUNAR ROCKS. Demidova°S.I., Anosova°M.O., Badekha°K.A.</i>	266
БАЗА ДАННЫХ ПО СОСТАВУ КОМЕТ. Дорофеева В.А.	
<i>COMETS COMPOSITION DATABASE. Dorofeeva V.A.</i>	270
ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ В ПЫЛЕВОЙ КОМПОНЕНТЕ КОМЕТ. Дорофеева°В.А., Шилобреева°С.Н.	
<i>ORIGIN OF SILICATE PHASES IN THE COMET DUST COMPONENT. Dorofeeva°V.A., Shilobreeva°S.N.</i>	275
ОЦЕНКА ТЕПЛОВОГО ПОТОКА В ТИТАНЕ ПРИ РАЗНЫХ СОСТАВАХ ХОНДРИТОВОГО ВЕЩЕСТВА. Дунаева°А.Н., Кронрод°В.А., Кусков°О.Л.	
<i>THERMAL FLUX IN TITAN FOR THE DIFFERENT composition OF CHONDRITIC SUBSTANCE. Dunaeva°A.N., Kronrod°V.A., Kuskov°O.L.</i>	279
САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ В УСЛОВИЯХ РАННЕЙ ЗЕМЛИ. Иванов°А.А., Севастьянов°В.С., Шныкин°Б.А., Долгоносков°А.А., Кривенко°А.П., Приймак°С.В., Рослякова°А.С., Галимов°Э.М.	
<i>SELF-ORGANIZATION OF PREBIOLOGICAL ENVIRONMENT IN THE CONDITIONS OF EARLY EARTH. Ivanov°A.A., Sevastyanov°V.S., Shnykin°B.A., Dolgonosov°A.A., Krivenko°A.P., Priymak°S.V., Roslyakova°A.S., Galimov°E.M.</i>	283

- ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЗОНЫ ПИТАНИЯ ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ С ФОРМИРУЮЩИМИСЯ ПЛАНЕТАМИ И ЛУНОЙ. Ипатов°С.И.
THE PROBABILITIES OF COLLISIONS OF PLANETESIMALS FROM VARIOUS REGIONS OF THE FEEDING ZONE OF THE TERRESTRIAL PLANETS WITH THE FORMING PLANETS AND THE MOON. Ipatov°S.I. 285
- ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ С ЗЕМЛЕЙ И ЛУНОЙ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ, МИГРИРОВАВШИХ ИЗ-ЗА ОРБИТЫ МАРСА. Ипатов°С.И.
PROBABILITIES OF COLLISIONS WITH THE EARTH AND THE MOON OF PLANETESIMALS MIGRATED FROM BEYOND THE ORBIT OF MARS. Ipatov°S.I. 289
- ЧИСЛЕННОСТЬ ОКОЛОЗЕМНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ В ТЕЧЕНИЕ ПОСЛЕДНЕГО МИЛЛИАРДА ЛЕТ. Ипатов°С.И., Феоктистова°Е.А., Светцов°В.В.
THE NUMBER OF NEAR-EARTH OBJECTS AND FORMATION OF LUNAR CRATERS DURING THE LAST BILLION YEARS. Ipatov°S.I., Feoktistova°E.A., Svetsov°V.V. 293
- СОГЛАСОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА С ДАННЫМИ ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ И ХОНДРИТОВЫМ СОСТАВОМ ЖЕЛЕЗОКАМЕННОЙ КОМПОНЕНТЫ. Кронрод°В.А., Дунаева°А.Н., Гудкова°Т.В., Кусков°О.Л.
ADJUSTMENT OF MODELS OF THE INTERNAL STRUCTURE OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN WITH DATA OF THE GRAVITATIONAL FIELD AND HONDRITIUM COMPOSITION OF THE ROCK-COMPONENTS. Kronrod°V.A., Dunaeva°A.N., Gudkova°T.V., Kuskov°O.L. 297
- ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАНТИИ И РАЗМЕРЫ ЯДРА ЛУНЫ. Кронрод°Е.В., Кусков°О.Л., Кронрод°В.А.
EFFECT OF THE TEMPERATURE DISTRIBUTION ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE MANTLE AND CORE RADIUS OF THE MOON. Kronrod°E.V., Kuskov°O.L., Kronrod°V.A. 301
- МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ. Куюнко°Н.С., Алексеев°В.А.
A PROCEDURE OF IDENTIFYING EXTRATERRESTRIAL MATTER ON THE THERMOLUMINESCENT CHARACTERISTICS. Kuyunko°N.S., Alexeev°V.A. 305
- СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ТЯЖЕЛЫХ И ЛЕГКИХ ФРАКЦИЯХ ИЗ ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА АДН1 КОТ ЕН4. Лаврентьева°З.А., Люль°А.Ю.
A COMPARATIVE STUDY OF TRACE ELEMENT CONCENTRATION IN HEAVY AND LIGHT FRACTIONS FROM ADH1 KOT EN4 ENSTATITE CHONDRITE. Lavrentjeva°Z.A., Lyul°A.Yu. 309
- О РАСПРЕДЕЛЕНИИ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ТОНКОЗЕРНИСТОЙ ФРАКЦИЕЙ ЭНСТАТИТОВЫХ МЕТЕОРИТОВ. Люль°А.Ю., Лаврентьева°З.А.
ON THE SIDEROPHILE ELEMENT DISTRIBUTIONS BETWEEN METAL AND FINE-GRAINED FRACTION OF THE ENSTATITE METEORITES. Lyul°A.Yu., Lavrentjeva°Z.A. 313
- ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ВО ВНУТРЕННЕЙ ГЕЛИОСФЕРЕ В ТЕЧЕНИЕ 11-ЛЕТНИХ ЦИКЛОВ ПО МЕТЕОРИТНЫМ ДАННЫМ. Устинова°Г.К.
SPECIAL FEATURES OF THE MAGNETO HYDRODYNAMIC SITUATION IN THE INTERNAL HELIOSPHERE FOR THE 11-YEAR CYCLES ACCORDING TO METEORITE DATA. Ustinova°G.K. 317
- ОЛИВИН-СОДЕРЖАЩИЕ КЛАСТЕРЫ В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН. Хисина°Н.Р., Сенин°В.Г., Бадюков°Д.Д.
OLIVINE-CONTAINING AGGREGATES IN THE SYMCHAN PALLASITE. Khisina°N.R., Senin°V.G., Badjukov°D.D. 321
- КОСМОГЕННОЕ ВЕЩЕСТВО ИЗ ТРЕПЕЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «СТАЛЬНОЕ». Цельмович°В.А., Максе°Л.П.
COSMOGENIC SUBSTANCE FROM SEDIMENTARY ROCK, CALLED TRIPOLI, FROM THE DEPOSIT FIELD «STALNOYE». Tselmovich°V.A., Maxe°L.P. 325

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ПЕРОВСКИТА – МИНЕРАЛА БЕЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ. Шорников^{°С.И.}
THERMODYNAMICS OF EVAPORATION OF PEROVSKITE – THE MINERAL OF WHITE INCLUSIONS OF CHONDRITES. Shornikov^{°S.I.}..... 329

КАТАСТРОФНЫЕ СЛОИ БЛИЖНЕЙ ЗОНЫ ЛАДОЖСКОГО ИМПАКТА. Юрковец^{°В.П.}
CATASTROPHIC LAYERS OF THE NEAR ZONE OF THE LADOJA IMPAKT. Yurkovets^{°V.P.}..... 333

ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ ХОНДРИТОВ. Яковлев^{°О.И.}
THE PROBLEM OF DESCRIBING OF ISOTOPIC FRACTIONATION IN REFRACTORY INCLUSION OF CHONDRITES. Yakovlev^{°O.I.}..... 338

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ 342

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА. Бубликова^{°Т.М.}, Балицкий^{°В.С.}, Тимохина^{°И.В.}, Сеткова^{°Т.В.}, Некрасов^{°А.Н.}
MORPHOLOGICAL FEATURES OF SOME TEXTURAL VARIETIES OF NATURAL AND SYNTHETIC MALACHITE. Bublikova^{°T.M.}, Balitsky^{°V.S.}, Timokhina^{°I.V.}, Setkova^{°T.V.}, Nekrasov^{°A.N.}..... 342

О ВЗАИМОСВЯЗИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮИДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ С ГЕОПРОЦЕССАМИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ. Кузин^{°А.М.}
ON THE RELATIONSHIP OF FLUID DISTRIBUTION IN THE EARTH CRUST WITH GEOPROCESSES ACCORDING TO INTERPRETATION OF SEISMIC DATA. Kouzin^{°A.M.}..... 345

ОТОБРАЖЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮИДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ. Кузин^{°А.М.}
IMAGING OF FLUID DISTRIBUTION IN THE EARTH CRUST ACCORDING TO INTERPRETATION OF SEISMIC DATA. Kouzin^{°A.M.}..... 350

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ 355

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ. Дроздова^{°О.Ю.}, Алешина^{°А.Р.}, Лапицкий^{°С.А.}
THE STUDY OF PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF ORGANO-MINERAL COMPOUNDS IN NATURAL WATER. Drozdova^{°O.Yu.}, Aleshina^{°A.R.}, Lapitskiy^{°S.A.}..... 355

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ФОРМ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ МИГРАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ. Дроздова^{°О.Ю.}, Лапицкий^{°С.А.}
THE STUDY OF TRANSFORMATION OF DISSOLVED ORGANIC SUBSTANCE AND FORMS OF METALS DURING THE MIGRATION IN SURFACE WATERS. Drozdova^{°O.Yu.}, Lapitskiy^{°S.A.}..... 359

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЕРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ). Ермолаева^{°В.Н.}, Бычкова^{°Я.В.}, Когарко^{°Л.Н.}, Михайлова^{°А.В.}, Ван^{°К.В.}
LEACHING OF RARE-EARTH AND RADIOACTIVE ELEMENTS FROM EUDIALITE CONCENTRATE FROM KARNASURT MINE (LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA). Ermolaeva^{°V.N.}, Bychkova^{°Ya.V.}, Kogarko^{°L.N.}, Mikhailova^{°A.V.}, Van^{°K.V.}..... 362

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД БЛИЖНЕЙ ЗОНЫ МОГИЛЬНИКА РАО – ПРОГНОЗ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ. Жариков^{°А.В.}, Мальковский^{°В.И.}
TRANSPORT PROPERTIES OF THE HLW DEPOSITORY NEAR FIELD ROCKS – A FORECAST BASED ON THE EXPERIMENTAL DATA. Zharikov^{°A.V.}, Malkovsky^{°V.I.}..... 365

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ НА БИРНЕССИТЕ ($\delta\text{-MnO}_2$) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. Карасева ^{О.Н.} , Иванова ^{Л.И.} , Лакштанов ^{Л.З.} <i>MODELING OF STRONTIUM SORPTION ON BIRNESSITE ($\delta\text{-MnO}_2$) AT ELEVATED TEMPERATURES. Karaseva^{O.N.}, Ivanova^{L.I.}, Lakshtanov^{L.Z.}.....</i>	368
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРМИКУЛИТА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ФИКСАЦИИ Cs, МЕЧЕННОГО РАДИОАКТИВНЫМ ИЗОТОПОМ. Коноплева ^{И.В.} , Забейайлова ^{А.А.} <i>QUANTITATIVE DETERMINATION OF VERMICULITE IN SOIL BY A METHOD OF FIXATION OF Cs, LABELED BY RADIOISOTOPE. Konopleva^{I.V.}, Zabezhaylova^{A.A.}.....</i>	372
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ШУНГИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Котельников ^{А.Р.} , Ахмеджанова ^{Г.М.} , Криночкина ^{О.К.} <i>COMPOSITION OF THE SURFACE WATER OF SHUNGITE DEPOSITS STUDY. Kotelnikov^{A.R.}, Akhmedzhanova^{G.M.}, Krinochkina^{O.K.}.....</i>	376
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ШУНГИТОВ ЗАОНЕЖЬЯ. Котельников ^{А.Р.} , Ахмеджанова ^{Г.М.} , Криночкина ^{О.К.} , Мартынов ^{К.В.} , Котельникова ^{З.А.} , Сук ^{Н.И.} , Гавлина ^{О.Т.} , Ананьев ^{В.В.} <i>EXPERIMENTAL STUDY OF SHUNGITE OF ZAONEZHIE. Kotelnikov^{A.R.}, Akhmedzhanova^{G.M.}, Krinochkina^{O.K.}, Martynov^{K.V.}, Kotelnikova^{Z.A.}, Suk^{N.I.}, Gavlina^{O.T.}, Ananiev^{V.V.}.....</i>	379
КАК ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ КАДМИЯ. Кулешова ^{М.Л.} , Данченко ^{Н.Н.} <i>EXPERIMENTAL STUDY OF SAND-GEL MATERIAL AS A GEOCHEMICAL BARRIER FOR CADMIUM. Kuleshova^{M.L.}, Danchenko^{N.N.}.....</i>	383
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАБУХАНИЯ И КАПИЛЯРНОГО ВСАСЫВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ. Мартынов ^{К.В.} , Жаркова ^{В.О.} , Захарова ^{Е.В.} <i>DETERMINATION OF SWELLING PRESSURE AND CAPILLARY SUCTION OF CLAY MATERIALS FOR SAFETY BARRIERS, Martynov^{K.V.}, Zharkova^{V.O.}, Zakharova^{E.V.}.....</i>	387
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ РАО В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ. Мартынов ^{К.В.} , Захарова ^{Е.В.} , Некрасов ^{А.Н.} , Котельников ^{А.Р.} , Орлова ^{В.А.} <i>LEACHING OF PHOSPHATIC GLASS-CRYSTAL HLRW MATRIX UNDER CONDITIONS OF DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY. Martynov^{K.V.}, Zakharova^{E.V.}, Nekrasov^{A.N.}, Kotelnikov^{A.R.}, Orlova^{V.A.}.....</i>	391
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ПСТМ-3Т В ОТНОШЕНИИ РТУТИ. Фяйзуллина ^{Р.В.} , Кузнецов ^{Е.В.} , Салаватова ^{Д.С.} <i>SORPTION PROPERTIES OF SYNTHETIC SILICON ORGANIC SORBENT PSTU-3F ON MERCURY. Fiaizullina^{R.V.}, Kuznetsov^{E.V.}, Salavatova^{D.S.}.....</i>	395
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	399
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕТРОГЕННЫХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ АЗЕРБАЙДЖАНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ АКТИВАЦИИ. Алиев ^{Ф.А.} , Мададзада ^{А.И.} , Алиев ^{Ч.С.} , Гусейнов ^{Д.А.} , Дулиу ^{О.Г.} , Павлов ^{С.С.} , Фронтасьева ^{М.В.} <i>DETERMINATION OF THE CONTENT OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN SEDIMENTARY ROCKS BASED ON INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. Aliyev^{F.A.}, Madadzada^{A.I.}, Aliyev^{C.S.}, Huseynov^{D.A.}, Dului^{O.G.}, Pavlov^{S.S.}, Frontasyeva^{M.V.}.....</i>	399
НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД. Жариков ^{А.В.} , Мальковский ^{В.И.} <i>NEW METHOD FOR ROCK SAMPLE PERMEABILITY EXPERIMENTAL STUDY. Zharikov^{A.V.}, Malkovsky^{V.I.}.....</i>	404

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ И ЗОЛОТА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ: ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ. Кубракова^{°И.В.}, Набиуллина^{°С.Н.}, Тютюнник^{°О.А.}, Гребнева-Балюк^{°О.Н.}

DETERMINATION OF PGE AND GOLD IN GEOCHEMICAL OBJECTS: EXPERIENCES OF SPECTROMETRIC METHODS USING. Kubrakova^{°I.V.}, Nabiullina^{°S.N.}, Tyutyunnik^{°O.A.}, Grebneva-Balyuk^{°O.N.}..... 407

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА РОССИИ ОТ ПРИМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ. Молчанов^{°В.П.}, Медков^{°М.А.}

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR CLEANING NATURAL GRAPHITE OF RUSSIA FROM IMPURITIES WITH APPLICATION OF PYRO-HYDROMETALLURGY METHODS. Molchanov^{°V.P.}, Medkov^{°M.A.}..... 410

МЕЖДУНАРОДНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ПРОГРАММА GEOPT). РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОРОД, ПРОАНАЛИЗИРОВАННЫХ В 2017-2018^{°Г.} Тютюнник^{°О.А.}, Кригман^{°Л.В.}, Набиуллина^{°С.Н.}, Аносова^{°М.О.}, Кубракова^{°И.В.}

INTERNATIONAL TESTING OF GEOANALYTICAL LABORATORIES (GEOPT PROGRAM). RESULTS OF ELEMENTAL ANALYSIS OF ROCKS ANALYZED IN 2017-2018. Tyutyunnik^{°O.A.}, Krigman^{°L.V.}, Nabiullina^{°S.N.}, Anosova^{°M.O.}, Kubrakova^{°I.V.}..... 414

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ОБРАЗЦЕ ГАРЦБУРГИТА HARZ01 (GeoPT 38A) МЕТОДОМ ИСП-МС С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ДИФФУЗИОННОЙ ЯЧЕЙКЕ. Тютюнник^{°О.А.}, Набиуллина^{°С.Н.}, Аносова^{°М.О.}

DETERMINATION OF OSMIUM IN HARZBURGITE HARZ01 (GEOPT 38A) BY ID-ICP-MS AFTER PRECONCENTRATION IN THE DIFFUSION CELL. Tyutyunnik^{°O.A.}, Nabiullina^{°S.N.}, Anosova^{°M.O.}..... 418

ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭПГ И ЗОЛОТА В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ПОСЛЕ ДВУХСТАДИЙНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ. Тютюнник^{°О.А.}, Набиуллина^{°С.Н.}, Аносова^{°М.О.}, Кубракова^{°И.В.}.....

ICP-MS DETERMINATION OF TRACE CONTENTS OF PGE AND AU IN ULTRAMAFIC ROCKS AFTER TWO-STAGE CONCENTRATING. Tyutyunnik^{°O.A.}, Nabiullina^{°S.N.}, Anosova^{°M.O.}, Kubrakova^{°I.V.}..... 421

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ВЕСЭМПГ-2019
Москва, 16–17 апреля 2019 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 Т.И. Цехоня.

Корректоры:

О.Б. Вереина, В.В. Ковалев.

Компьютерная верстка и набор произведены
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 01.10 2019 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 50.9.

Тираж 60 экз. Заказ № 19-1.

Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.

Москва 119991, ул. Косыгина, 19.