РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

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

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

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2024)

Москва

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences

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

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

Russian mineralogical society

PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG – 2024)

Moscow

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

Ответственный редактор
проф. дгмн О.А. Луканин

Заместитель ответственного редактора
проф. дгмн О.Г. Сафонов

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

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

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2024. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, 2024, 344 с.
ISBN 978–5–905049–31–6.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2024 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief
prof. Dr of Geol. – Min. Sci. O.A. Lukanin

Deputy Editor-in-Chief
Prof. Dr of Geol. – Min. Sci. O.G. Safonov

Executive Secretary
E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol. – Min. Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem. Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol. – Min. Sci. Yu. B. Shapovalov
Corr.memb, Dr of Geol. – Min. Sci. Yu. N. Pal'yanov
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.V. Bobrov
Prof., Dr of Geol. A.F. Shatskiy
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.R. Kotel'nikov
Dr of Chem. Sci. Eu. G. Osadchii
Cand.of Geol. – Min. Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem. Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2024 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2024, 344 p.
ISBN 978–5–905049–31–6.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2024.

ISBN 978–5–905049–31–6

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2024

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ PT ПАРАМЕТРАХ

УДК 551.14

ТИТАН- И ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ФЛОГОПИТЫ ПРИ 1-7 ГПА И 373-1573К

Бенделиани А.А.[1,2], Еремин Н.Н.[1], Бобров А.В.[1,2]
[1]Геол. ф-т МГУ, [2]ГЕОХИ РАН, Москва
a.bendeliani@outlook.com

Аннотация. В работе проведено атомистическое моделирование восьми механизмов вхождения ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} во флогопит при 1–7 ГПа и 373–1573 К с использованием программы GULP (General Utility Lattice Program), в основу которой положен принцип минимизации структурной энергии кристалла с помощью полуэмпирических межатомных потенциалов. Результаты атомистического моделирования не противоречат наблюдаемым в природе и в эксперименте закономерностям накопления примесей, и позволили рассмотреть флогопит в качестве яркой иллюстрации наследования минералом признаков состава протолита по содержанию TiO_2 и Cr_2O_3.

Ключевые слова: флогопит, мантия, атомистическое моделирование, эксперимент

Флогопит стабилен в широком диапазоне температур и давлений и играет важную роль в целом ряде мантийных процессов, поскольку контролирует стабильность богатых щелочами и водой флюидов. Флогопит наряду с К-рихтеритом является наиболее распространенной водной фазой мантийных ксенолитов перидотитов и эклогитов, что свидетельствует о локальном обогащении щелочами и водой вещества верхней мантии и определяет минерал как главный индикатор модального мантийного метасоматоза.

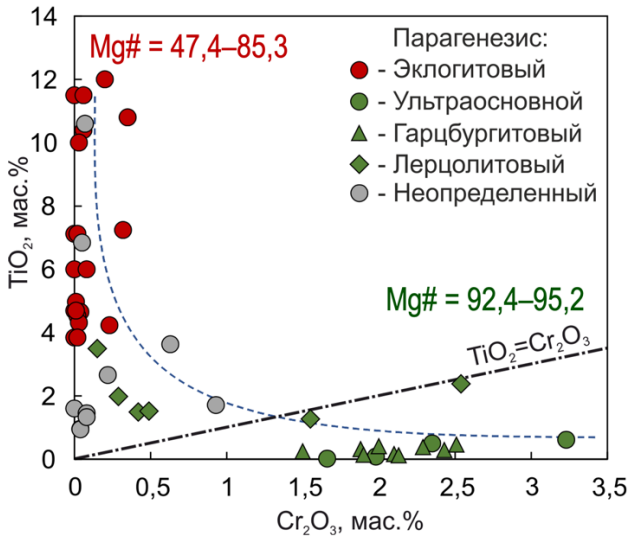


Рис. 1. Составы флогопитов из включений в алмазах в соответствии с определенными парагенезисами (по данным Sobolev et al., 2009).

Флогопит – редкий минерал, встречающийся в виде включений в алмазах. Впервые на информативность его состава обратил внимание академик Н.В. Соболев, который указал на различие магнезиальности и содержания Ti и Cr во флогопитах из алмазов эклогитового и ультраосновного парагенезисов (Sobolev et al., 2009). Интерес к вхождению примесей во флогопит появился с начала 70х годов, что следует связать с

появившейся в то время концепцией мантийного метасоматоза (Robert, 1976). Изоморфизм и химическая зональность – важные геохимические маркеры условий минералообразования, особенно для минералов, которые используются в качестве геотермометров. Среди факторов, оказывающих влияние на состав минерала состав метасоматизирующего агента, степень частичного плавления, особенности межфазового распределения элементов в зависимости от *PT* условий, типоморфные особенности алмазообразующего субстрата, собственные кристаллохимические особенности. В исследованиях наблюдается их совокупное влияние. В тоже время за последние полвека так и не были получены результаты, которые могли бы явиться однозначными ответами на следующие вопросы: какова изоморфная емкость минерала по содержанию примесей Ti^{4+} и Cr^{3+}; в связи с чем содержание титана может в несколько раз превышать содержание хрома (Рис. 1); возможно ли одновременно высокое содержание примесей в минерале; кроме того, отсутствуют термодинамические данные о стабильности титан- и хром-содержащих твердых растворов. В связи с этим, в рамках настоящей работы проведено междисциплинарное исследование вопросов вхождения примесей Ti^{4+} и Cr^{3+} с использованием методов компьютерного и экспериментального моделирования.

Исследуемые в рамках настоящей работы (Bendeliani et al., 2023) схемы вхождения Ti^{4+} и Cr^{3+} в структуру флогопита, а также смоделированные гипотетические миналы, изоструктурные флогопиту, представлены в таблице 1. Ограниченный набор тестируемых схем обусловлен в первую очередь тем, что акцент был смещен мантийные флогопиты, для которых алюминий в октаэдре отсутствует (Arima, Edgar, 1981).

Таблица 1. Схемы изоморфного вхождения ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} в структуру флогопита и соответствующие им крайние члены твердых растворов.

Схема изоморфизма	Минал
$^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$	$K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$
$2^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + {}^{VI}(\square)$	$K(Mg,Ti,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
$^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$	$K_2(Mg_5,\square)Ti_2Si_6O_{20}(OH)_4$
$^{IV}(Si^{4+}) = {}^{IV}(Ti^{4+})$	$KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$
$^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$	$K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$
$3^{VI}(Mg^{2+}) = 2^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$	$K(Al,Cr,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
$3^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Al^{3+}) + {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$	$KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$
$^{IV}(Al^{3+}) = {}^{IV}(Cr^{3+})$	$K(Cr_2,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$

Моделирование проводилось с использованием программы GULP (Gale, Rohl, 2003), в основу которой положен метод минимизации структурной энергии кристалла с помощью полуэмпирических межатомных потенциалов. Надежность выбора модельных потенциалов подтверждается хорошей воспроизводимостью объема и параметров ячейки модельной структуры и упругих свойств. Затем производилось моделирование дефектов двумя различными методами. Для каждой серии твердых растворов в диапазоне давлений 1-7 ГПа оценены термодинамические свойства – энтропия и энтальпия смешения. Проведена оценка изменения свободной энергии Гиббса, и для некоторых серий твердых растворов построены линии сольвусов.

При исследовании Ti-миналов, наибольшая изоморфная емкость зафиксирована для стехиометрического механизма $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$. Вакансионная схема предполагает ограниченную смесимость. Замещение $^{IV}Si^{4+} = {}^{IV}Ti^{4+}$ возможно только в малых концентрациях при высоких температурах. Для твердого раствора по схеме $2^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + {}^{VI}(\square)$, *G–x* сечения демонстрируют полную несмесимость во всем *PT* диапазоне, что позволяет предположить возможность вхождения примеси лишь в микроконцентрациях.

При рассмотрении механизмов вхождения хрома, полная смесимость обнаружена уже при комнатных условиях. Стехиометрическая схема $^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$ предполагает ограниченную смесимость во всем тестируемом диапазоне температур. Для вакансионного механизма при повышенных давлениях критическая температура оценена как 1100 К, и растет с увеличением давления. Отметим, что правило депрессии изоморфизма чаще всего не выполняется ввиду особенностей геометрии структуры, анализ которой в целом подтверждает все обнаруженные термодинамические особенности.

Таким образом, наиболее вероятными схемами вхождения во флогопит ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} в условиях мантии Земли являются: $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$ и $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$; $^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$ и $3^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Al^{3+}) + {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$.

Экспериментальная часть настоящего исследования (Bendeliani et al., 2022) позволила заключить, что вхождение высоких концентраций хрома (более 5,5 мас.% Cr_2O_3) будет сопровождаться увеличением числа вакансий в октаэдрической позиции с ростом доли компонента $K(Al,Cr,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$. Такие высокохромистые слюды могут являться переходными между ди- и триоктаэдрическими слюдами.

Накопление титана до 1,3 мас.% преимущественно реализуется по схеме $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$ и не оказывает влияния на механизм вхождения ионов Cr^{3+} во флогопит. Увеличение концентраций титана в составе хромсодержащих флогопитов выше 1,3 мас.% TiO_2 сопровождается преобразованием слюды в менее магнезиальную разность, что затрудняет вхождение хрома в структуру минерала из-за конкурентных отношений ионов Ti^{4+} и Cr^{3+}, которые замещают магний в октаэдрической позиции. Так, схема $^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$ становится нереализуемой, а накопление титана приводит к образованию вакансии в октаэдрической позиции, что приводит к невозможности накопления одновременно высоких концентраций титана и хрома во флогопите. Это может объяснить особенности состава флогопитов из включений в алмазах, в которых максимальные концентрации TiO_2 в слюдах эклогитового парагенезиса в несколько раз превышают содержания Cr_2O_3 во флогопитах перидотитовой ассоциации (Sobolev et al., 2009). Таким образом, высокая степень обогащения мантии титаном за счет корового материала практически исключает возможность присутствия значительных концентраций хрома в составе слюды. Сравнительный анализ полученных результатов атомистического моделирования с имеющимися литературными данными (Sobolev et al., 2009; Safonov et al., 2019 и ссылки в ней) показал, что высокие концентрации титана, сопровождающиеся образованием вакансии в октаэдрической позиции, могут накапливаться только посредством схем, при которых титан присутствует в тетраэдрах, в частности, $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$ и $(Mg,Fe^{2+}) + 2OH^{-} = Ti^{4+} + 2O^{2-}$, а схема $2^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + {}^{VI}(\square)$ оказывается реализуемой только при элемента в микроконцентрациях.

Результаты исследований подтверждают идею Н.В. Соболева о возможности использования состава флогопита для разграничения алмазов на парагенетические ассоциации (Sobolev et al., 2009). В то же время, показано, что магнезиальность флогопита нельзя рассматривать в качестве единственного надежного индикатора протолита, так как в сложных водонасыщенных карбонатных системах присутствие многокомпонентного карбоната оказывает влияние на перераспределение Mg и Fe между сосуществующими гранатом, карбонатом и флогопитом (Bobrov, Litvin, 2009), что приводит к уменьшению магнезиальности слюды. По этой причине более предпочтительным при отнесении

минерала к тому или иному парагенезису оказывается разграничение флогопитов по содержанию типоморфных Ti и Cr.

Источники финансирования: работа выполнена по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геол. ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arima M., Edgar A.D. (1981) Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin. //Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 77. P. 288-295.
2. Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Bindi L., Eremin N.N. (2022) Ti and Cr in high-pressure mica: Experimental study and application to the mantle assemblages. //Petrology. V. 30. Suppl. 1. P. S157-S173.
3. Bendeliani A.A., Eremin N.N., Bobrov A.V. (2023) Mechanisms and conditions of Ti and Cr incorporation in mantle phlogopite: the results of atomistic simulation. //Physics and Chemistry of Minerals. V. 50. N. 8.
4. Bobrov A.V., Litvin Yu.A. (2009) Peridotite-eclogite-carbonatite systems at 7.0-8.5 GPa: concentration barrier of diamond nucleation and syngenesis of its silicate and carbonate inclusions. //Russian Geology and Geophysics. 2009. V. 50. No. 12. P. 1221–1233.
5. Gale J.D., Rohl A.L. (2003) The General Utility Lattice Program (GULP). //Molecular Simulation. V.29 (5). P. 291-341.
6. Safonov O., Butvina V., Limanov E. (2019) Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. //Minerals. V. 9. P. 685.
7. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Efimova E.S. (2009) Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation. //Russian Geology and Geophysics. V. 50. P. 1234–1248

TITANIUM- AND CHROMIUM-BEARING PHLOGOPITES AT 1-7 GPA AND 373-1573K

Bendeliani A.A.[1,2], Eremin N.N.[1], Bobrov A.V.[1,2]
[1]Geol Faculty, Moscow State University, [2]Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow
a.bendeliani@outlook.com

Abstract. Modeling of eight mechanisms for the incorporation of Ti^{4+} and Cr^{3+} impurity components into phlogopite was carried out by a semi-empirical method using the GULP (General Utility Lattice Program) software. The results of atomistic modeling do not contradict the patterns of accumulation of impurities observed in nature and in experiment. It made possible to consider phlogopite as a clear illustration of the inheritance by a mineral of the characteristics of the protolith composition in terms of TiO_2 and Cr_2O_3 content.

Key words: phlogopite, mantle, atomistic modeling, experiment

УДК 123.456

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ C-O-H-S ФЛЮИДА НА ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ–(FES+FE): МЕТАЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ FES+FE-C РАСПЛАВА, МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка
gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально изучено влияние флюида C-O-H-S состава на фазовые соотношения в системе базальт–(FeS+Fe) при 1250 °C, 0.5 ГПа. Эксперименты проводили на УВГД в ИЭМ РАН в Pt ампулах, футерованных графитом. В качестве стартовых составов использовали стекло мокулаевского базальта Сибирского траппа (75 %), смесь синтетического пирротина и металлического железа в соотношении 2 : 1 (21.5 %), с добавлением металлических Re, Os, Co, Ni (0.5 %) и S-содержащей нефти (3 %) в качестве источника C-O-H-S флюида. При плавлении исходной смеси силикатный расплав сосуществовал с сульфидным расплавом, претерпевшим расслоение на Fe-сульфидную (Ms) и Fe-металлическую (Mc) жидкости. Mc расплав обогащался сильно сидерофильными элементами Re, Os, с D Mc/Ms>1000, и умеренно сидерофильными элементами Co, Ni с D Mc/Ms<500. Наблюдалось насыщение Mc расплава Re и Os с выделением в Mc матрице избыточной фазы переменного Fe-Re-Os состава. Результаты проведенных исследований показали, что нефть является надежным источником C-O-H-S флюида с восстановительными свойствами, оказывая эффективное и сложное влияние на фазовый состав рудной фракции.

***Ключевые слова**: расслоение, металл, сульфид, эксперимент, руда, Норильск*

Введение

Плавление и фазовые соотношения в системе базальт–(FeS+Fe) представляют интерес так как в отличие от бинарных систем Fe–S (Fei et al., 1997; Liu et al., 2001) и Fe–C (Lord et al., 2009), в которых существуют эвтектические соотношения между Fe-металлической и Fe-сульфидной (или Fe-карбидной) фазами с полной смесимостью между их расплавами, то в системе Fe-S-C наблюдается расслоение сульфидного расплава на Fe–металлический (Mc) и Fe–сульфидный (Ms) расплавы, несмесимых с силикатным расплавом (L).

Чувствительным индикатором этих процессов является распределение Re, Os, Pt, Ni, Co между Mc, Ms расплавами. В геохимическом отношении эти элементы характеризуются двойственными свойствами: сидерофильными и халькофильными. В равновесиях Mc-L эти элементы эффективно концентрируются в Mc расплаве с коэффициентами разделения D Mc/L достигающих 3 и более порядков (Siebert et al., 2011; Mann et. al., 2012; Brenann et al. 2016;). В Ms-L равновесиях эти же элементы обладают также и халькофильными свойствами с D Ms/L достигающих 3-5 порядков (Naldrett, 1989; Kiseeva, Wood, 2013; Mungall, Brenan, 2014). Геохимический интерес представляет выяснение, какие свойства, сидерофильные или халькофильные преобладают у каждого из этих элементов. Mc-Ms расслоение сульфидного расплава в системе Fe-S-C дает возможность исследовать в одном эксперименте распределение Co, Ni, Re, Os, Pt между Mc и Ms расплавами, что позволяет оценить халькофильные и сидерофильные свойства каждого из этих элементов. по величине коэффициента разделения D^i Mc/Ms = C^i (Mc)/C^i (Ms) между Mc и Ms расплавами.

В работе приводятся результаты экспериментального изучения фазовых соотношений и распределения элементов в системе базальт-сульфид-C-O-H-S флюид при 0.5 ГПа, 1250 °C, обсуждается влияние углеводородного флюида на расслоение сульфидных расплавов и распределение элементов между сосуществующими жидкостями.

Экспериментальная методика и анализ образцов

Эксперименты в системе базальт-сульфид-C-O-H-S флюид длительностью 24 часа проводились в ИЭМ РАН на установке высокого газового давления с внутренним нагревом УВГД-10000 при 0.5 ГПа, 1250 °C, при летучести кислорода, отвечающей C-CO-CO_2 буферу, с использованием закалочной методики «сэндвича».

Исходными веществами служили: тонко перетертое стекло базальта мокулаевской свиты Норильского района (образцы предоставлены В.А. Радько); рудная фракция состояла из смеси металлического железа (химически чистый реактив) и синтетического пирротина состава (мас.%): Fe = 57.06, S = 34.60 (Fe0.94S1.0) в соотношении 1 : 2. Количество рудной фракции по отношению к базальту составляло 1 : 3. Для выяснения поведения примесных элементов (МЭ) в рудную часть добавляли по 0.3 мас. % Os, Re, Ni, Co. В качестве источника углеводородного флюида в систему добавляли 1.5 мас.% S-содержащих нефтяных углеводородов (далее нефть), с содержание серы 3.9 мас.% (Lakhova et.al., 2022).

Продукты экспериментов изучали на цифровом сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus (аналитик А.Н. Некрасов).

Результаты экспериментальных исследований

Базальтовая часть представлена закаленным гомогенным стеклом силикатного расплава. В отличие от стартового состава стекла мокулаевского базальта после опыта магнезиальность Mg*=(MgO/MgO+FeO) силикатного расплава уменьшается от 0.29 до 0.24, а также уменьшается количество щелочей (Na_2O+K_2O) от 3.2 до 1.8 мас. %. Концентрация SO_3 в расплаве увеличивается до 0.6 мас.%. В краевых частях силикатной части встречаются множественные сульфидные капли размером 5–10 мкм с признаками жидкостной метал-сульфидной (Mc-Ms) несмесимости по типу «капля в капле». Химический состав капель в мас. %: (Ms) S – 29, Fe – 63, Co – 4, Ni – 4; (Mc) Fe – 79, Co – 11, Ni – 7. Re, Os, Pt ниже предела обнаружения.

Рудная часть закаленного образца состояла из крупной (до 2 мм) сульфидной капли с матрицей Ms, содержащей овальной формы включение главной металлической фазы Mc (рис. 1а). Сульфидная Ms матрица, гетерогенного состава содержала закалочные включения Fe-металлической фазы в виде небольших прожилок и каплевидных выделений диаметром до 30-40 мкм (Mc_4 и Mc_5) с высоким содержанием Ni (5-17 мас.%) и Co (9-11 мас.%) (Табл. 1, Тис. 1б). Согласно обработке микрофотографий в программе Atlas, которая подсчитывает процентное соотношение сосуществующих фаз на фото, большая сульфидно-металлическая капля на Рис. 1а на 45 % состоит из металлической фазы, на 55 % из сульфидной.

Главная Fe-металлическая фаза Mc в Ms матрице состояла из матрицы Mc_1 с включениями округлой формы зональных выделений Fe-Re-Os-металлических фаз Mc_2 и Mc_3 с переменными концентрациями Re и Os (Рис. 1в, Табл. 2). Помимо Fe-Re-Os включений, в матрице Mc_1 встречаются продукты захвата сульфидного расплава Ms. В

составе матрицы главной металлической капли фаза Mc_1 составляет 43 %; Mc_2 - 45 %, Mc_3 – 12 % от общей площади поверхности капли.

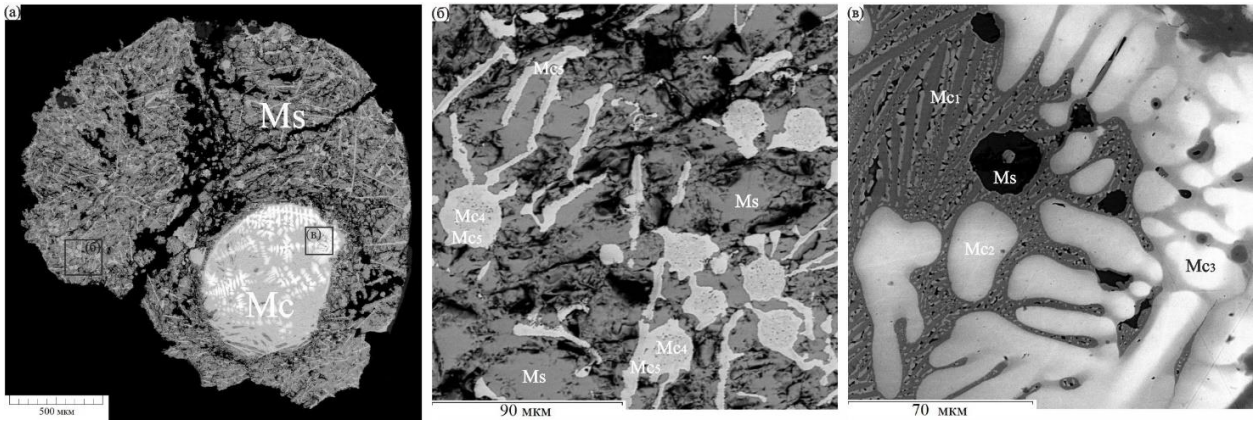


Рис. 1. Микрофотографии в отраженных электронах рудной части образца. Расслоение FeS–Fe–C расплава на Fe-сульфидный (Ms) и Fe-металлический (Mc) расплавы: а) общий вид сульфидно-металлической капли; б) увеличенный участок сульфидной матрицы Ms с металлическими включениями Mc_4 и Mc_5, в) увеличенный участок Fe-металлической капли с матрицей Mc_1 и включениями Mc_2 и Mc_3.

Таблица 1. Представительные химические составы сосуществующих фаз в рудной части образца.

Элемент	Ms капля			Mc капля			Валовый состав	
	Матрица	Включения		Матрица	Включения			
	Ms	Mc_4	Mc_5	Mc_1	Mc_2	Mc_3	Ms	Mc
S	35.67	0.37	1.00	–	–	–	24.94	2.30
Fe	60.50	85.13	70.46	79.64	72.93	63.75	55.85	80.44
Co	1.61	8.77	11.24	6.64	6.84	5.62	2.72	6.48
Ni	1.03	5.34	16.56	3.26	3.78	2.96	3.82	3.46
Re	0.21	–	–	3.80	7.62	11.45	–	4.99
Os	0.33	–	–	0.39	3.80	9.80	–	1.42
Pt	0.49	–	–	0.41	0.24	0.22	–	0.24
Сумма	99.83	99.61	99.26	94.14	95.21	93.80	87.38	99.33

Распределение Ni, Co, Re, Os и Pt между Fe-металлической и Fe-сульфидной фазами

В таблице 2 приведены концентрации S, Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt (мас. %) в Mc и Ms фазах, а также коэффициенты разделения D Mc/Ms каждого из элементов между Mc и Ms расплавами.

Концентрации Re, Os и Pt в Fe-сульфидной фазе составляют до 0.5 мас. % в матрице Ms и полностью отсутствуют в металлических закалочных фазах Mc_4 и Mc_5. Основная концентрация этих элементов приходится на металлическую каплю Mc (табл. 1, рис. 1). Матрица Fe-металлической капли Mc_1 характеризуется минимальной концентрацией Re (до 4 мас. %) и Os (до 0.4 мас. %), максимальной концентрацией Pt (до 0.4 мас. %), значения Ni и Co во всех трех фазах Mc_{1-3} меняются незначительно 3-4 и 6-7 мас. % соответственно. Максимальные концентрации Re (до 12 мас. %) и Os (до 10 мас. %) наблюдаются в Mc_3.

Коэффициенты разделения (D^i Mc/Ms) и распределения ($Kd^{i/j}$ Mc/Ms) между Fe-металлическим и Fe-сульфидным расплавами, представленные в таблице 2, рассчитывались исходя из состава сульфидной матрицы Ms и валового состава Mc капли (полученного при анализе расширенным пучком зонда по площади Fe-металлической капли, включающим все три металлические фазы Mc_1, Mc_2 и Mc_3).

D (Mc/Ms) Co, Ni, Re и Os > 1 (3.36 – 4.02 – 4.3 – 23.76 соответственно) возрастали в последовательности: Ni < Co < Os < Re. Максимальным сродством к Fe-металлической фазе обладает Re. Платина с D (Mc/Ms) < 1 предпочтительнее распределяется в сульфидную фазу.

Таблица 2. Концентрации S, Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt (мас. %) в Mc и Ms фазах, коэффициенты разделения между Mc и Ms расплавами, отношения и коэффициенты распределения отдельных элементов.

Элемент	Mc	Ms	D Mc/Ms
S	2.3	35.67	0.06
Fe	80.44	60.50	1.33
Co	6.48	1.61	4.02
Ni	3.46	1.03	3.36
Re	4.99	0.21	23.76
Os	1.42	0.33	4.3
Pt	0.24	0.49	0.49
Отношение	в Mc	в Ms	Kd Mc/Ms
Re/Os	3.51	0.63	5.57
Pt/Os	0.17	1.48	0.11
Re/Pt	20.79	0.43	48.35
Ni/Co	0.53	0.64	0.83

Обсуждение результатов и выводы

Фазовые соотношения системы базальт–сульфид–C-O-H-S флюид при 0.5 ГПа, 1250 °C свидетельствуют о частичном плавлении с образованием в рудной части – гетерогенной сульфидно-металлической фазы с Fe-сульфидной матрицей и включениями Fe-металлической фазы. Структурные соотношения между ними, форма выделения включений Fe-металлической фазы дают основание предполагать ликвационную природу Mc и Ms фаз.

Формирование расслоенных сульфидно-металлических капель в базальтовом расплаве свидетельствует об эффективном взаимодействии серы и углерода C-O-H-S флюида с силикатным и Fe-сульфидным расплавами. В рудной части происходило расслоение сульфидного расплава на Fe-сульфидную и Fe-металлическую жидкости. Наблюдалось насыщение Fe-металлического расплава рудными микроэлементами, с образованием Fe-металлических фаз, обогащенных Re, Os, Ni, Co. Заниженные суммы анализов (94–96 мас. %) этих фаз свидетельствуют о растворении углерода в металлических расплавах от 3 до 5 мас.%. Значимые концентрации серы в металлическом расплаве (до 2-х мас. %) и коэффициенты разделения серы D (Mc/Ms) свидетельствуют о ее растворимости в Fe-металлических расплавах.

Таким образом, S-содержащие нефтяные углеводороды могут служить источником C-O-H-S флюида с восстановительными свойствами, оказывающим в сульфидно-силикатных системах эффективное и сложное влияние на фазовый состав рудной фракции.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brenan J.M., Bennett N.R., Zajacz Z. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2016. V. 81 (1). 1-87. https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.1
2. Fei Y., Bertka C.M. & Finger L.W. High-pressure iron-sulfur compound, Fe3S2, and melting relations in the Fe-FeS system. //Science. 1997. 275(5306), 1621–1623. https://doi.org/10.1126/science.275.5306.1621.
3. Kiseeva E.S. and Wood B.J. A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. //Earth Planet. Sci. Lett. 2013. 383, 68–81. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.034.
4. Lakhova A.I., Petrov C.M., Balitsky V.S., Setkova T.V., Plotnikova I.N., Balitskaya L.V., Golunova M.A. and Bublikova T.M.. Experimental study of hydrothermal fluid interaction on changes in oil hydrocarbons of different genotypes. //Experiment in GeoSciences. 2022. 28(1). P. 98–101.
5. Liu M. and Fleet M.E. Partitioning of siderophile elements (W, Mo, As, Ag, Ge, Ga, and Sn) and Si in the Fe–S system and their fractionation in iron meteorites. //Geochim. Cosmochim. Acta 65. 2001. 671–682. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00558-5.
6. Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D. and Clark S.M. Melting in the Fe–C system to 70 GPa. //Earth Planet. Sci. Lett. 2009. 284, 157–167. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.017.
7. Mann U., Frost D.J., Rubie D.C., Becker H. and Audertat A. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures-Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle. //Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. 84, 593–613. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.026.
8. Mungall J.E. and Brenan J.M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulphide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. //Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. 125, 265–269. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.002
9. Naldrett A.J. Magmatic Sulfide Deposits. Oxford Monographs on Geology and Geophysics. No 14. 1989.
10. Siebert J., Corgne A. and Ryerson F.J. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. //Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. 75, 1451–1489. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.013

EXPERIMENTAL STUDY OF THE IMPLICATION OF C-O-H-S FLUID ON PHASE RELATIONSHIPS IN BASALT-(FeS+Fe) SYSTEM: METAL-SULFIDE DISTRIBUTION OF FeS+Fe-C Melt, INTERPHASE DISTRIBUTION OF SIDEROFILE ELEMENTS

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Nekrasov A.N., Sultanov D.M.
Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka
gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru

Abstract. The influence of fluid of C-O-H-S composition on phase relations in the basalt-(FeS+Fe) system at 1250 °C, 0.5 GPa has been studied experimentally. The experiments were carried out on a gas bomb in IEM RAS in Pt ampoules lined with graphite. As starting compositions we used glass of Mokulaev basalt of the Siberian Trappe (75 %), a mixture of synthetic pyrrhotite and metallic iron in the ratio 2 : 1 (21.5 %), with the addition of metallic Re,

Os, Co, Ni (0.5 %) and S-containing oil (3 %) as a source of C-O-H-S fluid. During melting of the initial mixture, the silicate melt coexisted with the sulphide melt, which underwent stratification into Fe-sulphide (Ms) and Fe-metal (Mc) fluids. Mc melt was enriched with strongly siderophilic elements Re, Os, with D Mc/Ms>1000, and moderately siderophilic elements Co, Ni with D Mc/Ms<500. Mc saturation of Re and Os melt with separation of excess phase of variable Fe-Re-Os composition in the Mc matrix was observed. The results of the studies showed that oil is a reliable source of C-O-H-S fluid with reducing properties, exerting an effective and complex influence on the phase composition of the ore fraction.

Keywords: stratification, metal, sulphide, experiment, ore, Norilsk

УДК 123.456

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА С S–СОДЕРЖАЩИМИ НЕФТЕ-ГАЗОНАСЫЩЕННЫМИ ПОРОДАМИ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Костюк А.В.[1], Горбачев Н.С.[1], Некрасов А.Н.[1], Бровченко В.Д.[2], Новиков М.П.[1]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, [2]ИГЕМ РАН, Москва
nastya@iem.ac.ru

Аннотация. В работе приведены результаты экспериментального изучения взаимодействия базальтового расплава с нефте-газонасыщенными осадочными породами платформенного чехла Норильского района. Опыты проводились в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–нефть при 0.2–0.5 ГПа, 1250 °С на УВГД в ИЭМ РАН. Приводятся результаты сравнения двух систем, которые отличались концентрацией микроэлементов, давлением и наличием графитового контейнера – дополнительного источника углерода. Сульфидно-силикатная ликвация силикатного расплава наблюдается во всех опытах, а разделение сульфидного расплава на сульфидную и металлические жидкости только при 0.5 ГПа в присутствии дополнительного источника углерода и микроэлементов. Проведенные исследования указывают на важную роль C-O-H-S флюида в процессах дифференциации силикатных и сульфидных расплавов, а также формирования металлического и сульфидного рудообразования при взаимодействии базальтовых магм с нефте-газонасыщенными вмещающими породами. Экспериментальные исследования контаминации базальтовых расплавов породами платформенного чехла могут быть использованы для разработки ряда поисковых критериев и прогноза сульфидных магматических месторождений.

Ключевые слова: контаминация, базальт, сульфид, флюид, эксперимент

Введение

Одной из актуальных проблем, связанной с рудообразованием магматических сульфидных месторождений, является взаимодействие C-O-H-S флюида нефте-газонасыщенных пород осадочного чехла с базальтовым расплавом. Возможность ассимиляции магмами рудоносных интрузивов «тяжелой» серы из корового источника рассматривалась различными учеными на протяжении долгого времени (Виноградов, Гриненко, 1964; Горбачев, Гриненко, 1973; Гриненко, Гриненко, 1974; Налдретт, 2003; Sobolev, Hofmann, 2004 и др.). Однако эти предположения встречали экспериментальные (механизм превращения сульфатная-сульфидная сера) и петрологические (проблема кальция) возражения (Лихачев, 2002; Рябов и др., 2018). Мощный осадочный чехол Норильского района обогащен не только серой (ангидрит, пирит), но и углеродом,

источником которого являются черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения, обогащенные углеводородным флюидом. Экспериментальные исследования взаимодействия базальтового расплава с различными типами вмещающих пород при участии C-O-H-S флюида позволят выявить не только физико-химические условия дифференциации силикатных и сульфидных расплавов, но и позволят оценить потенциальные возможности взаимодействия магм с нефте-газонасыщенными породами осадочного чехла в качестве источника тяжелой серы сульфидов месторождений.

Ниже рассмотрены особенности фазовых соотношений в системе базальт-мергель-ангидритовая порода-C-O-H-S флюид при 0.2–0.5 ГПа, 1250 °C. Обсуждается влияние нефтяных углеводородов на формирование и расслоение сульфидных расплавов при взаимодействии базальтовых расплавов с породами осадочной толщи.

Экспериментальная методика и анализ образцов

Эксперименты в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–флюид длительностью 24 часа проводились в ИЭМ РАН на установке высокого газового давления с внутренним нагревом УВГД-10000 при 0.2 и 0.5 ГПа, 1250 °C, при летучести кислорода, отвечающей C-CO-CO_2 буферу, с использованием закалочной методики «сэндвича». Опыт при 0.2 ГПа проводили в AuPd ампуле, опыт при 0.5 ГПа – в Pt ампуле с использованием графитового контейнера (Рис. 1).

В качестве стартовых составов использовали тонко перетертые порошки стекла базальта мокулаевской свиты (Мк баз) Норильского района и мергель-ангидритовую породу (Об.17) из осадочной толщи Норильского района (образцы предоставлены В.А. Радько). Средние химические составы исходных веществ представлены в табл. 1. Мергель-ангидритовая порода содержит включения пирита ($Fe_{1.0}S_{1.8}$) состава (мас.%): Fe – 45.0, S – 47.5.

Таблица. 1. Представительные химические составы исходных веществ (мас.%).

Фаза	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Сумма
Мк баз	50.02	1.85	14.51	14.03	5.85	10.40	2.50	0.72	-	99.88
Об.17	45.56	0.52	13.89	3.61	10.52	17.73	0.32	4.65	2.59	99.39

Соотношение породы к базальту в системе составляло 1: 4. Для выяснения поведения примесных элементов (МЭ) в опыте при 0.5 ГПа к базальту добавляли от 0.2 до 0.5 мас. % Cu, Ni, Co, Os, Re, Pt, Rh, Pd, Ir. В опыт при 0.2 ГПа микроэлементы не добавляли. В качестве источника углеводородного флюида использовали S-содержащие нефтяные углеводороды (далее нефть) из Волго-Уральского нефтегазового бассейна. Данный образец нефти относится к типу А[1] (по классификации Петрова Ал.А.), залегает на глубине более 250 м в породах из ангидрита и карбонатов артинского яруса пермского периода (Петров, 1984), содержит 3.9 мас.% серы, 18 мг/кг никеля (Lakhova et.al., 2022). В опыте при 0.5 ГПа каплю нефти (примерно 10 вес.% в системе) смешивали с порошком породы и помещали в центр образца. В опыте при 0.2 ГПа кусочек породы в виде куба погружали на сутки в нефть, а затем помещали его в центр образца.

В опыте при 0.2 ГПа стартовые составы послойно загружали в Au-Pd ампулу; в опыте при 0.5 ГПа исходные вещества послойно помещали в графитовую ампулу, плотно закрывали собранный графитовый контейнер крышкой, после чего опускали его в платиновую ампулу диаметром 8 мм и герметически заваривали. После опытов ампулы взвешивали, вскрывали, распиливая вдоль, запрессовывали в полистирол и полировали для дальнейшего исследования.

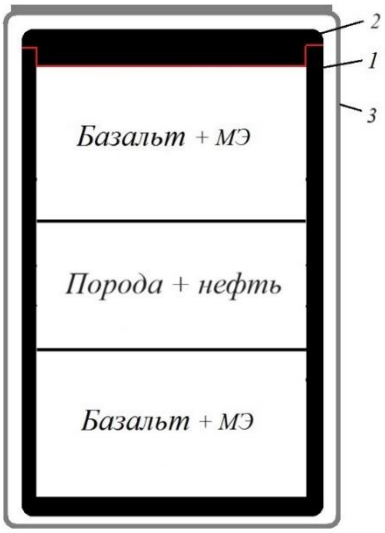


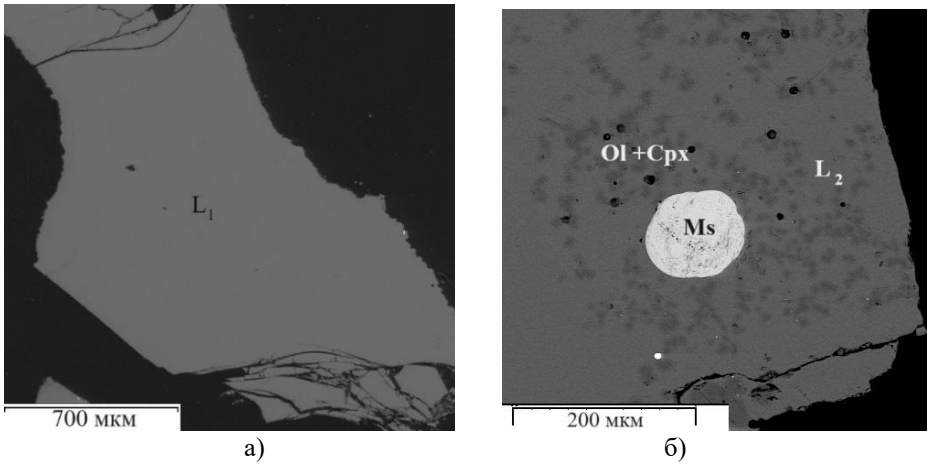
Рис. 1. Схема сборки образца для опыта при 0.5 ГПа. 1 – графитовый контейнер, 2 – крышка графитового контейнера, 3 – платиновая ампула.

Продукты экспериментов изучали на цифровом сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus (аналитик А.Н. Некрасов). Волнодисперсионный спектрометр использовали для анализа минимальных концентраций Os, Re, Ni, Co, Cu, Pt, Rh, Ir, Pd. Исследования выполняли при ускоряющем напряжении 20 kV, ток поглощенных электронов на цилиндре Фарадея составлял 82 нА, время набора спектра на EDS равнялось 200 секундам, число анализов каждой фазы образца – не менее 10. Время набора данных WDS: стандартизация 40 сек; время набора спектра для S, Fe, Ni, Co, Cu, – 40 сек; для Os, Re, Pt, Pd, Rh, Ir –100 сек. При этих условиях пределы обнаружения с вероятностью 99.73 % равны 3 сигма. Результаты анализов обрабатывали с помощью программ INCA ver. 4.06 в ИЭМ РАН.

Результаты экспериментальных исследований

После опыта в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–C-O-H-S флюид при 0.2 ГПа, 1250°C образец состоял из отдельных блоков хорошо закаленного гомогенного стекла базальтового расплава (L_1) (Рис. 2а) и таких же блоков, состоящих из Ol-Cpx ассоциации, сцементированной межзерновым силикатным расплавом (L_2) с включениями сульфидных глобуль (рис. 2б). Химические составы сосуществующих силикатных фаз приведены в табл. 2. Силикатные расплавы краевой и центральной части незначительно отличаются концентрацией щелочей и железа, по составу находятся на границе между базальтами и андезибазальтами.

Сульфидная фаза представлена множественными мелкими каплевидными выделениями размером 5-10 мкм и редкими крупными глобулями размером до 100 мкм. Сульфиды гомогенны, имеют пирротиновый состав (FeS) (в мас.%): Fe – 63.57, S – 37.33.

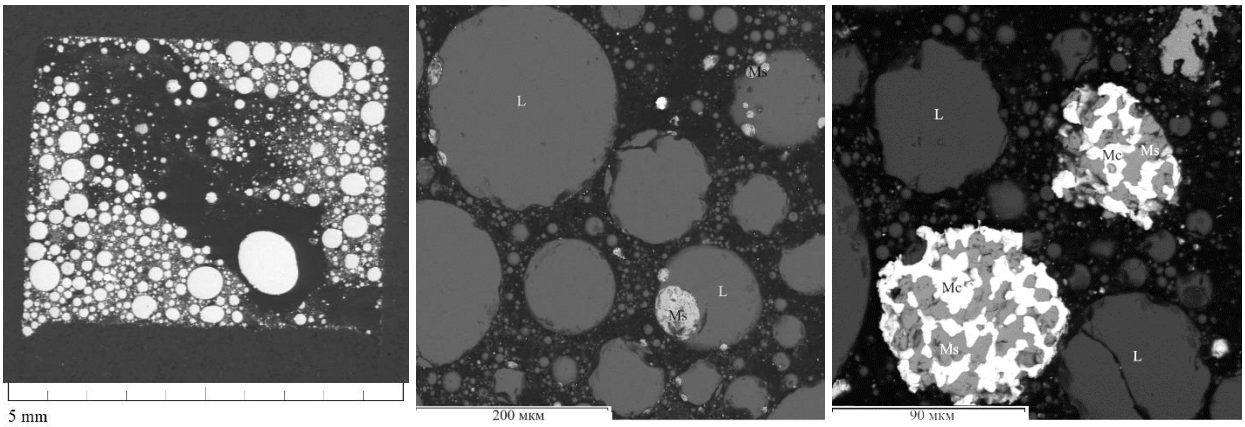


а) б)

Рис. 2. Микрофотографии в отраженных электронах закалочного образца в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–нефть при 0.2 ГПа: а) участок гомогенного базальтового расплава L_1; б) сульфидные капли (Ms), окруженные Ol-Cpx ассоциацией, сцементированные межзерновым силикатным расплавом (L_2).

После опыта при 0.5 ГПа образец частично выкрошился при вскрытии в центральной части, но осталось достаточно вещества для дальнейшего изучения. Внутренняя часть графитового контейнера сложена множественными каплевидными выделениями базальтового расплава (L) (Рис. 3 а.), сосуществующими с более мелкими обособленными, либо примыкающими к силикатным каплям сульфидными выделениями (Ms) (Рис. 3 б, в). Силикатные капли гомогенны, имеют четкие контуры. Состав расплава незначительно отличается от стартового состава мокулаевского базальта, химический состав приведен в таблице 2.

Сульфидные капли представлены как гомогенными, так и расслоенными выделениями размером от 10 до 100 мкм (Рис. 3в). Мелкие однородные сульфидные капли на поверхности силикатных капель имеют пирротиновый состав (в мас.%): Fe – 57.53, S – 34.02, Ni – 2.46, Cu – 0.83, Co – 0.59, Pt – 1.32. Отдельные более крупные сульфидные выделения имеют двух- или трехфазный состав с пирротиновой матрицей (Ms) FeS состава и Fe-металлическими включениями (Mc), представляющие собой Fe-Ir, Fe-Pd или Fe-Ni сплавы.



а) б) в)

Рис. 3. Микрофотографии в отраженных электронах закалочного образца в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–нефть при 0.5 ГПа: а) общий вид образца, продольный разрез, б) гомогенные силикатные и сульфидные капли, в) расслоенные сульфидные капли.

Таблица 2. Представительные химические составы сосуществующих силикатных фракций после опытов в системе базальт–мергель-ангидритовая порода–C-O-H-S флюид.

Фаза	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Сумма
P = 0.2 ГПа										
L_1	52.07	1.6	16.10	7.50	7.64	12.42	2.20	0.55	-	100.08
Ol	41.37	-	-	10.81	46.40	0.44	-	-	-	99.02
Cpx	51.36	0.71	3.21	2.97	17.76	21.56	0.24	0.19	-	98.00
L_2	52.19	1.29	16.17	4.53	7.82	11.32	1.71	2.09	0.23	97.36
P = 0.5 ГПа										
L	50.85	1.38	15.72	10.22	6.94	11.40	2.04	1.38	-	99.93

Обсуждение результатов и выводы

В результате проведенных исследований в системе базальт-мергель-ангидритовая порода-C-O-H-S флюид наблюдалась различная степень плавления и фазовых соотношений экспериментальных образцов.

При 0.5 ГПа мергель-ангидритовая порода претерпела полное плавление, образовав при взаимодействии с базальтовым расплавом и C-O-H-S флюидом гомогенный силикатный расплав, сосуществующий с гетерогенной сульфидно-металлической фазой. Сульфидная жидкость, образованная в результате взаимодействия C-O-H-S флюида вмещающих пород с базальтом, насыщалась микроэлементами (Ni, Co, Cu, Pd, Ir) в результате чего происходило отделение Fe-металлических фаз от сульфидных. Структурные соотношения между сульфидными и металлическими фазами, а также форма выделения дают основание предполагать ликвационную природу этих образований. Концентрации Re, Os, Rh как в силикатных, так и в сульфидных и металлических расплавах ниже предела обнаружения на микрозонде (<0.01 мас.%), что говорит о низкой степени растворимости и переноса флюидом этих элементов при заданных T-P параметрах.

При 0.2 ГПа в результате частичного плавления образовалась Ol-Cpx ассоциация, сцементированная межзерновым силикатным стеклом, сосуществующая с гомогенным сульфидным расплавом. Отсутствие металлических фаз в сульфидах может быть связано не только с отсутствием микроэлементов в системе, но и с более низкой активностью углеводородного флюида, связанного с отсутствием дополнительного источника углерода – графитового контейнера. Нефтяных углеводородов было достаточно для образования сульфидного расплава, но при этом недостаточно для его расслоения на сульфидную и металлическую жидкости.

Проведенные исследования подтверждают важную роль C-O-H-S флюида в процессах дифференциации силикатных и сульфидных расплавов, а также формирования металлического и сульфидного рудообразования при взаимодействии базальтовых магм с нефте-газонасыщенными вмещающими породами. Экспериментальные исследования контаминации базальтовых расплавов породами платформенного чехла могут быть использованы для разработки ряда поисковых критериев и прогноза сульфидных магматических месторождений.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-27-00356.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.П., Гриненко Л.Н. О влиянии вмещающих пород на изотопный состав серы рудных сульфидов. // Геохимия, 1964, № 6, С. 491–499.
2. Горбачев Н.С., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского месторождения сульфидных руд (Норильский район) в связи с вопросами его генезиса. // Геохимия, 1973, № 8, С. 1127–1136.
3. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М. Наука. 1974. 274 с.
4. Лихачев А.П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения: механизмы накопления, новые источники и методы получения рудных веществ. // Руды и металлы. 2002. № 5. С. 9–22.
5. Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд. СПб. Изд-во СПб. ун-та. 2003. 488 с.
6. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 280 с.
7. Рябов В.В., Симонов О.Н., Снисар С.Г., Боровиков А.А. Источник серы сульфидных месторождений в траппах сибирской платформы по изотопным данным. // Геология и геофизика. 2018. Т.59. № 8. С. 1176–1194.
8. Lakhova A.I., Petrov C.M., Balitsky V.S., Setkova T.V., Plotnikova I.N., Balitskaya L.V., Golunova M.A. and T.M. Bublikova. Experimental study of hydrothermal fluid interaction

on changes in oil hydrocarbons of different genotypes. //Experiment in GeoSciences. 2022. 28(1). P. 98–101.
9. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K., Kuzmin D.V., Gurenko A.A., & Krivolutskaya N.A. The Role of Recycled Oceanic Crust in Mantle Plumes–Revisited. Eos Trans. 2004.

INTERACTION OF BASALT MELT WITH S-CONTAINING OIL- AND GAS-SATURATED ROCKS (BASED ON EXPERIMENTAL DATA).

Kostyuk A.V.[1], Gorbachev N.S.[1], Nekrasov A.N.[1], Brovchenko V.D.[2], Novikov M.P.[1]
[1]Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka, [2]IGEM RAS, Moscow, nastya@iem.ac.ru

Abstract. The paper presents the results of experimental study of basaltic melt interaction with oil-gas-saturated sedimentary rocks of the platform cover of the Norilsk region. Experiments were carried out in the basalt-mergel-anhydrite-oil system at 0.2-0.5 GPa, 1250 °C on a gas bomb at the IEM RAS. The results of comparison of two systems, which differed in concentration of trace elements, pressure and presence of graphite container - an additional carbon source, are presented. Sulfide-silicate liquation of silicate melt is observed in all experiments, and separation of sulfide melt into sulfide and metal liquids only at 0.5 GPa in the presence of additional carbon source and trace elements. The studies indicate an important role of C-O-H-S fluid in the processes of differentiation of silicate and sulfide melts, as well as the formation of metallic and sulfide ore formation during the interaction of basaltic magmas with oil-and-gas-saturated host rocks. Experimental studies of contamination of basaltic melts with rocks of the platform cover can be used to develop a number of search criteria and forecast of sulfide magmatic deposits.

Keywords: contamination, basalt, sulfide, fluid, experiment

УДК 552.11

ОСТАТОЧНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗЕ ИЗ ТРУБКИ ЗАПОЛЯРНАЯ ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Кузюра А.В.[1], Спивак А.В.[1], Захарченко Е.С.[1], Криулина Г.Ю.[2], Скрябина А.В.[2], Корепанов В.И.[3]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка,
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва,
[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, Черноголовка
shushkanova@iem.ac.ru

Аннотация. Минеральные включения в алмазе 7-5 из кимберлитовой трубки Заполярная были исследованы с применением КР-спектроскопии в плоскостях включений в алмазе и области алмаза. Было показано, что включения-узники (оливины) находятся под остаточными напряжениями. Расчетное остаточное давление первичных включений достигает до ~1.86 ГПа. Сам алмаз-хозяин тоже испытывает остаточные напряжения до ~0.6 ГПа. При этом распределение

остаточных напряжений как во включениях-узниках, так и в алмазе-хозяине неоднородно. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оценки PT-условий захвата оливиновых включений алмазами.

Ключевые слова: верхняя мантия, остаточное напряжение, минералы-узники, алмаз-хозяин, КР-спектроскопия, двумерное картирование

Алмаз - физически и химически стабильный минерал, образованный в мантии. В процессе роста он захватывает глубинные минералы из общей ростовой материнской среды. После выноса алмазов с мантийных глубин на поверхность Земли разница в термическом расширении и сжимаемости между алмазом и захваченными им из мантии минеральными включениями вызывает остаточное давление вокруг и внутри этих включений. В общих случаях объем включения в алмазе должен становиться меньше, чем занимает заполняющий его минерал, после уменьшения давления и температуры до параметров, в настоящее время соответствующих условиям окружающей среды (Каги и др., 2009). Благодаря твердости и стабильности алмаза-хозяина захваченные им с мантийных глубин минеральные включения способны сохранять, «замораживать» свои первичные химические и изотопные свойства, а также остаточное давление. Определение остаточных напряжений минералов-узников и области вокруг них является ценной информацией для возможной оценки PT-условий захвата включений и их совместной кристаллизации с алмазом-хозяином (Каги и др., 2009, Zedgenizov et al., 2004, Sobolev et al., 2000). Оно может представлять собой как деформации растяжения, так и деформации сжатия. Остаточное напряжение может быть обнаружено структурно-чувствительными методами, такими как КР-спектрокопия (Sobolev et al., 2000; Хохряков, Нечаев, 2015; Korsakov et al, 2010), рентгеновская дифракция (Glinnemann et al., 2003; Sobolev et al., 2000, Cayzer et al., 2008) и ИК-спектроскопия (Navon, 1991).

Целью данной работы было определение остаточного напряжения минералов-узников в алмазе из трубки Заполлярная с использованием КР-спектроскопии.

Сам алмаз-хозяин можно считать практически несжимаемым и сохраняющим начальный объем включения, который был в момент его формирования, в отличие от вещества включения, которое сильно сжимаемо и стремится к расширению после сброса давления. Поэтому при измерении КР-спектра включения в алмазе при нормальных условиях оказывается, что частоты полос КР сдвинуты. Это свидетельствует о наличии во включении замороженного остаточного давления, по которому можно рассчитать PT-условия роста алмаза.

Для исследования был выбран кристалл алмаза из кимберлитовой трубки Заполярная (Якутская алмазоносная провинция), содержащий мономинеральные первичные включения оливина. Образец 7-5 - монокристалл октаэдра 1-й по классификации Орлова (Орлов, 1984), бесцветный и прозрачный из трубки Заполярная. Со значительной степенью травления в виде отрицательных треугольных ямок. Коррозия поверхности незначительная. Степень искажения формы незначительная в виде уплощения по L_3 и удлинения по L_2. Несколько мелких включений оливина в промежуточной зоне без трещин вокруг них. Есть несколько разноразмерных трещин, некоторые из них графитизированы. Поверхность плоскогранная среднеслоистая. Следов механического износа нет. Наблюдаются 2 системы следов пластической деформации. Важно, что вокруг исследуемых включений в алмазах не были обнаружены трещины, что может говорить о сохранении напряжения внутри алмаза. (Рис. 1).

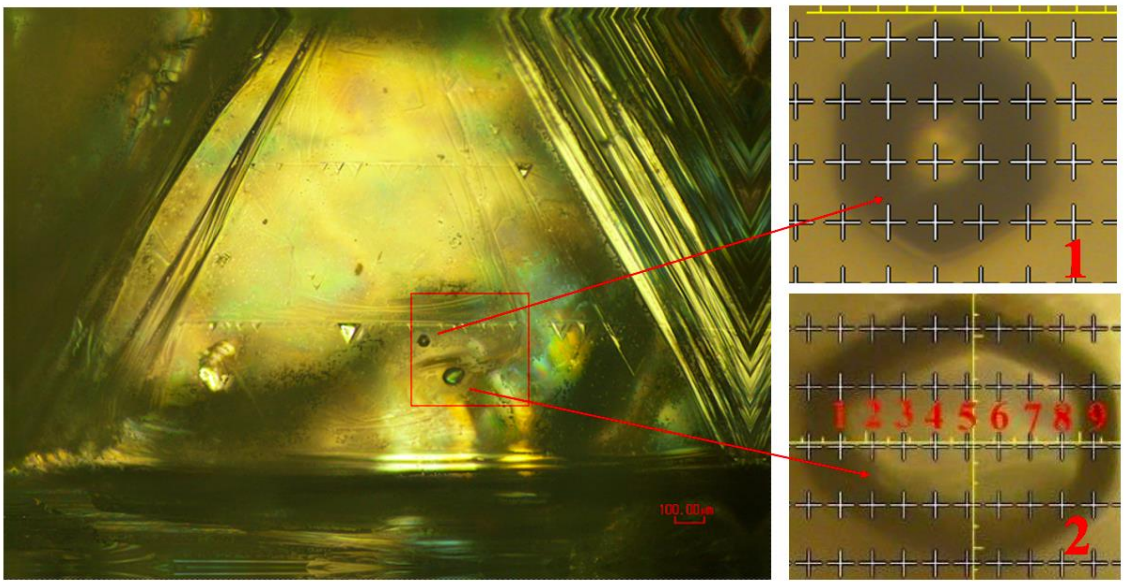


Рис. 1. Фотография кристалла алмаза с мономинеральными включениями оливин -1 и оливин – 2. Фото снято на поляризационном петрографическом микроскопе Nikon Eclipse LV100N POL, увеличение 5×). Цифрами 1 - 9 обозначен КР-профиль оливина-2.

КР-спектры в плоскостях минеральных включений и области алмаза вокруг них были получены с помощью системы микрокомбинационного рассеяния (Bruker Senterra), оборудованного управляемым компьютером предметным столиком в ИПТМ РАН. Параметры съемки: возбуждение на длине волны 532 нм, мощность лазера в точке образца -10 мВт, объектив 20× (NA 0,75), время сбора данных 4×0.6 с. Всего было получено 256 КР-спектров вокруг каждого включения. На рис. 2 представлены КР-спектры включения оливин-2, снятые вдоль профиля 1-9 (см. Рис. 1). Анализ данных был выполнен на языке Python с использованием *SciPy* и *NumPy* и алгоритма вычитания базовой линии с открытым исходным кодом. На рисунке 3 показаны результаты обработки 256 КР-спектров в виде карт позиций основного алмазного пика ($см^{-1}$) в плоскости включения оливина-1 и оливина -2 и значений FWHM ($см^{-1}$) в плоскости включения оливина-1 и оливина-2.

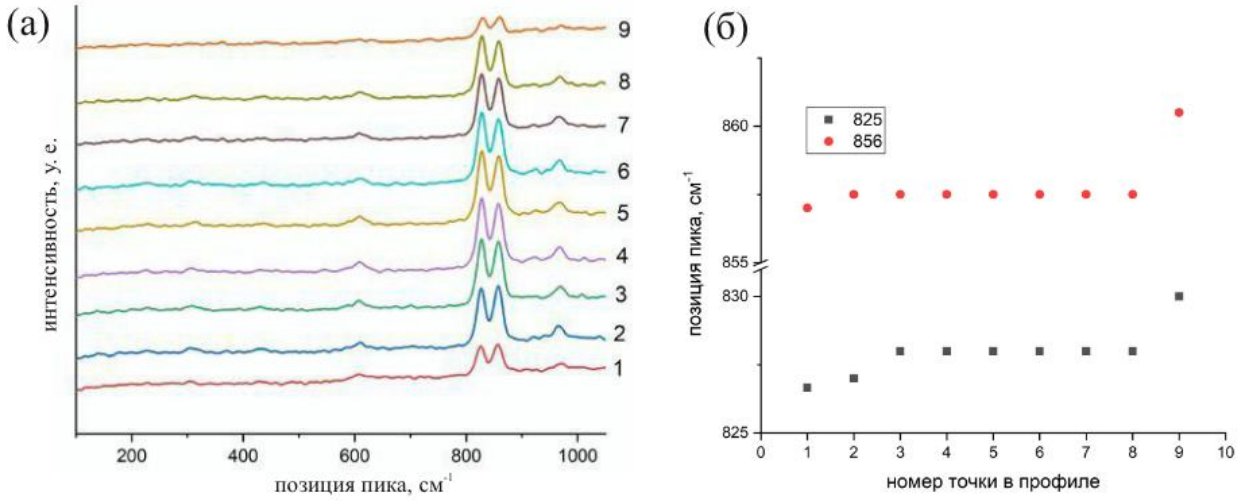


Рис. 2. КР-спектры (а) и положение основных пиков оливина ($см^{-1}$) (б) вдоль профиля (включение оливин - 2) (см. рис. 1).

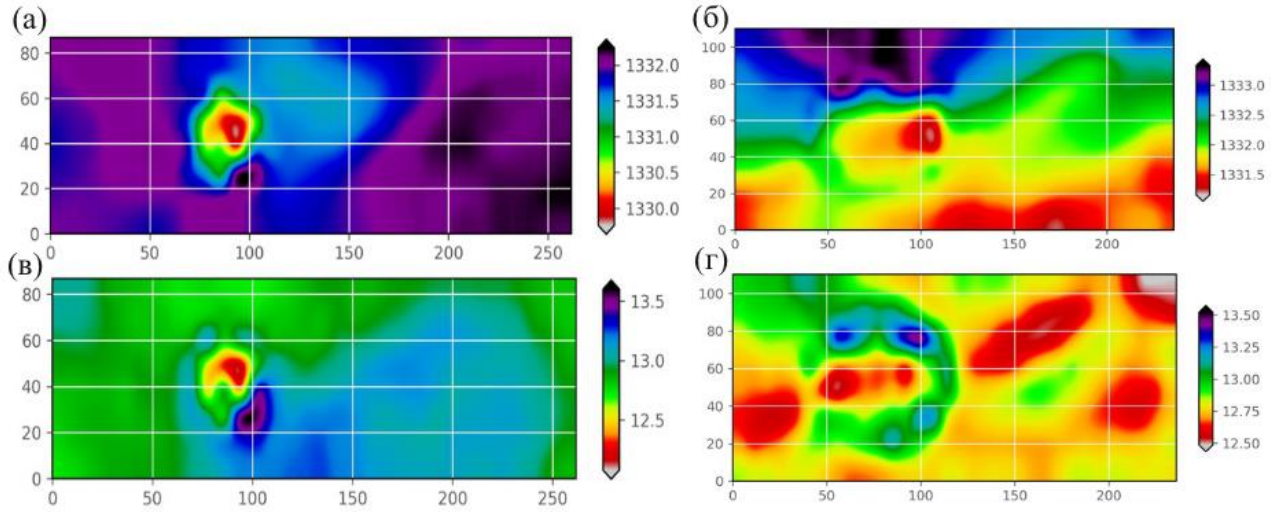


Рис. 3. Картирование позиций основного алмазного пика (см$^{-1}$) в плоскости включения оливина-1 (а) и оливина-2 (б) и значений FWHM (см$^{-1}$) в плоскости включения оливина-1 (в) и оливина-2 (г).

По данным КР-спектроскопии монокристаллическое включение оливин-2 испытывает остаточные напряжения, поскольку наблюдается сдвиг наиболее интенсивных мод оливина Ag(Si-O)a-str на (+2.96) – (+6.3) и Ag(Si-O)s-str на (+0.6) – (+5.1) см$^{-1}$. Для модельного состава (форстерит) рассчитанные значения остаточного давления соответствуют ~0.98 ГПа для центральной части, а для краевой колеблются в диапазоне ~0.86 - ~1.86 ГПа (Liu Lin-Gun, Mernagh, 1993). Более высокое значение остаточного напряжения наблюдаются на границе включение-алмаз.

Подобные значения давлений в напряженные включениях оливина в алмазе из трубки Удачная были получены Э. Израели с соавторами (Izraeli et al, 1999). Их расчётное остаточное давление в нескольких включениях оливина составило 0.13 – 0.65 ГПа. Остаточное давление 0.69 ГПа вокруг включения оливина в алмазе из тр. Интернациональная было определено Каги с соавторами (Каги и др., 2009).

Используя уравнение, описывающее зависимость значения давления остаточного напряжения от сдвига частоты основного алмазного пика (Di Liscia et al., 2013), были рассчитаны значения остаточного напряжения алмаза. В области включения оливин-1 эта величина колеблется в диапазоне от -0.60 до 0.07 ГПа, а в области включения оливин-2 от – 0.1 до 0.41 ГПа. При этом максимальные значения FWHM (см$^{-1}$) фиксируются по границе включений.

В результате предварительных исследований было показано, что включения-узники (оливины) находятся под остаточными напряжениями. Расчетное остаточное давление первичных включений на границе с алмазом-хозяином достигает ~1.86 ГПа. Сам алмаз-хозяин также испытывает остаточные напряжения до ~0.6 ГПа. При этом отмечается неоднородность распределения остаточных напряжений как во включениях-узниках, так и в алмазе-хозяине, что не противоречит наличию следов пластической деформации.

Исследователи отмечают (Каги и др., 2009, Бардухинов и др., 2016), что многие минералы, в частности, оливин, найденные как включения в алмазах, демонстрируют термоэластичность, которая показывает малое остаточное давление после того, как алмаз был транспортирован до земной поверхности. В связи с этим предполагается, что по одному оливину-узнику в кристалле алмаза расчёт PT-условий его захвата является малоэффективным в связи с влиянием различных переменных факторов.

Источники финансирования: грант РНФ № 20-77-00079 и частично тема НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cayzer N.J., Odake S., Harte B., Kagi H. 2008. Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations. //Europ. J. Miner., V. 20, P. 333-339.
2. Di Liscia D.A., Álvarez F., Burgos E., Halac E.B., Huck H., Reinoso M. 2013. Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping. //Materials Sciences and Applications, 4, P. 191-197.
3. Glinnemann J., Kusaka K., Harris J.W. 2003. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. // Zeit. Kristall. V. 218. P. 733-739.
4. Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. 1999. Raman barometry of diamond formation. //Earth Planet. Sci. Lett., v. 173, P. 351-360.
5. Korsakov A.V., Perraki M., Zedgenizov D., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H. 2010. Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. //Journal of Petrol. V. 51. P. 763-783.
6. Liu Lin-Gun, Mernagh T.P. 1993. Raman spectra of forsterite and fayalite at high pressures and room temperature. //High Pressure Research, V. 11, P. 241-256.
7. Navon O. 1991. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. //Nature, v. 353, P. 746—748.
8. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. 2000. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer. //Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., V. 97, P. 11875—11879.
9. Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V. 2004. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy. //Miner. Mag., V. 68, P. 61—73.
10. Бардухинов Л.Д., Специус З.В., Монхоров Р.В. 2016. Включения коэсита в алмазах. // Доклады Академии наук. Т. 470, № 5. С. 558-561.
11. Каги Х., Одаке Ш., Фукура С., Зедгенизов Д.А. 2009. Определение глубины образования алмаза методом спектроскопии КР: разработка и приложение метода. // Геология и геофизика. Т. 50. № 12, С. 1524–1529.
12. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. М.: Наука, 1984. 264 с.
13. Хохряков А.Ф., Нечаев Д.В. 2015. Типоморфные особенности включений графита в алмазе: экспериментальные данные. // Геология и геофизика. Т. 56, № 1-2. С. 300-307.

RESIDUAL STRESS OF TRAPPED MINERAL INCLUSIONS IN DIAMOND FROM THE ZAPOLARNAYA PIPE BY DATA OF RAMAN SPECTROSCOPY

Kuzyura A.V.[1], Spivak A.V.[1], Zakharchenko E.S.[1], Kriulina G.Yu[2], Skryabina A.V.[2], Korepanov V.I.[3]

[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
[2]Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow
[3]Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka
shushkanova@iem.ac.ru

Abstract. Mineral inclusions in diamond 7-5 from the Zapolyarnaya kimberlite pipe were studied using Raman spectroscopy in the planes of inclusions in the diamond and the diamond area. It has been shown that the trapped inclusions (olivines) are under residual stresses. The calculated residual pressure of the primary inclusions reaches up to 1.86 GPa. The host diamond itself is also experiencing residual

stresses. At the same time, the distribution of residual stresses in both the trapped inclusions and the host diamond is heterogeneous. The obtained data can be used to further evaluate the PT conditions of capture of olivine inclusions by diamonds.

Keywords: upper mantle, residual pressure, trapped minerals, host diamond, Raman spectroscopy, two-dimensional mapping

УДК 549.6+552.16:552.48

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ГРАНАТА И РАЗНООБРАЗИЕ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ

Федькин В.В.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка
vfedkin@iem.ac.ru

Аннотация. Уникальные свойства граната запоминать, менять и сохранять свой состав под воздействием условий метаморфизма, обнаружены при изучении коровых эклогитов Максютовского комплекса (Южный Урал). Оказалось, что гранат способен фиксировать самые мелкие нюансы изменений PT параметров метаморфизма, даже при кардинальной смене его тренда. Они отражаются в его составе, как в пределах конкретных образцов, так и в отдельных зональных зернах. Дополнительные исследования состава и зональности граната, выполненные в высокобарных породах комплекса, показали широкое разнообразие его химической неоднородности, вызванные частой сменой PT условий кристаллизации на фоне скоротечности и, возможно, термодинамической неравновесности метаморфических процессов. В многоступенчатой истории Максютовского комплекса метаморфизм носит возвратно-пульсационный характер, состоящий из четырех отдельных этапов (циклов) его эволюционного развития. Каждый цикл имеет определенную привязку по времени и фиксируется новообразованием породообразующих фаз, сменой их состава и / или характера зональности. В совокупности они образуют единый тренд ретроградной эволюции метаморфизма и имеют некие общие черты, характерные для всего комплекса, позволяя восстановить термобарическую историю его формирования. Однако остаются вопросы по поводу причин и механизма пульсационного возвратно-поступательного термодинамического режима формирования комплекса. Пока не ясно, каким образом создается механизм цикличного метаморфизма с периодическим погружением и всплытием UHP пластины.

Ключевые слова: высокобарный метаморфизм, термобарические процессы, Максютовский комплекс, тектонический меланж, когерентные процессы, PT тренды эволюции метаморфизма.

Максютовский комплекс – весьма известный и хорошо изученный комплекс. Присутствие в его составе высокобарных минеральных ассоциаций с участием: алмаза и коэсита определяет топовые параметры его метаморфизма при T=650-800 ºC и P=3,0-3,2 ГПа. Наши исследования (Федькин, 2020; Fedkin, 2021) и последние работы Уральских геологов (Вализер и др., 2015) подтверждают эти параметры: проградный этап 800→900 ºC, ретроградный - 910→730 ºC.

Однако главной особенностью метаморфизма Максютовского комплекса является его возвратно-пульсационный характер, когда явления проградного и ретроградного метаморфизма неоднократно повторяются, а PT тренды, построенные по составам Grt-Cpx парагенезиса, образуют сопряженные пары, характеризующие режимы отдельных этапов (циклов) развития террейна. На основе детального изучения состава и зональности

граната в парагенезисе Grt+Cpx+Pl+Qtz определены параметры минералообразования каждого из них, совокупность которых позволила восстановить всю термобарическую историю формирования комплекса. Ниже приведены несколько примеров разнообразия зональности граната UHP пород комплекса.

1. На начальных этапах термобарических преобразований в высокобарных (UHP) породах комплекса, вынесенных на поверхность в виде будин и тектонических блоков, сохраняются реликтовые включения граната с проградной зональностью (Рис. 1). Кристаллизация граната начинается в центре зерна при T=568-751ºC. Затем идет ретроградное замещение центральной части вторичными минералами и образование высокотемпературной каймы при T=689-789ºC. Реликты Pl и Cpx в центре исходного зерна граната позволяют оценить давление в 1,3-1,7 ГПа. В итоге, сохраняются PT параметры исходного проградного метаморфизма с максимальным температурным диапазоном 570-790 ºC.

2. Интенсивные ретроградные процессы следующего этапа приводят к периодической смене направления PT тренда метаморфизма. Гранат приобретает сложную, разнонаправленную, подчас, инверсионную зональность. В центральной части зерна состав граната фиксирует параметры регрессивной стадии 2го цикла: 695ºC/1.6GPa ► 615ºC/1.4GPa (Рис. 2). А в новообразованной наросшей кайме Grt в равновесии с Cpx и Pl показывает прогрессивный тренд 3-го этапа: 630ºC/1.44GPa ► 660ºC/1.46GPa, демонстрируя пульсационный характер метаморфизма и смену PT тренда метаморфизма с регрессивного на прогрессивный, зафиксированную в одном зерне.

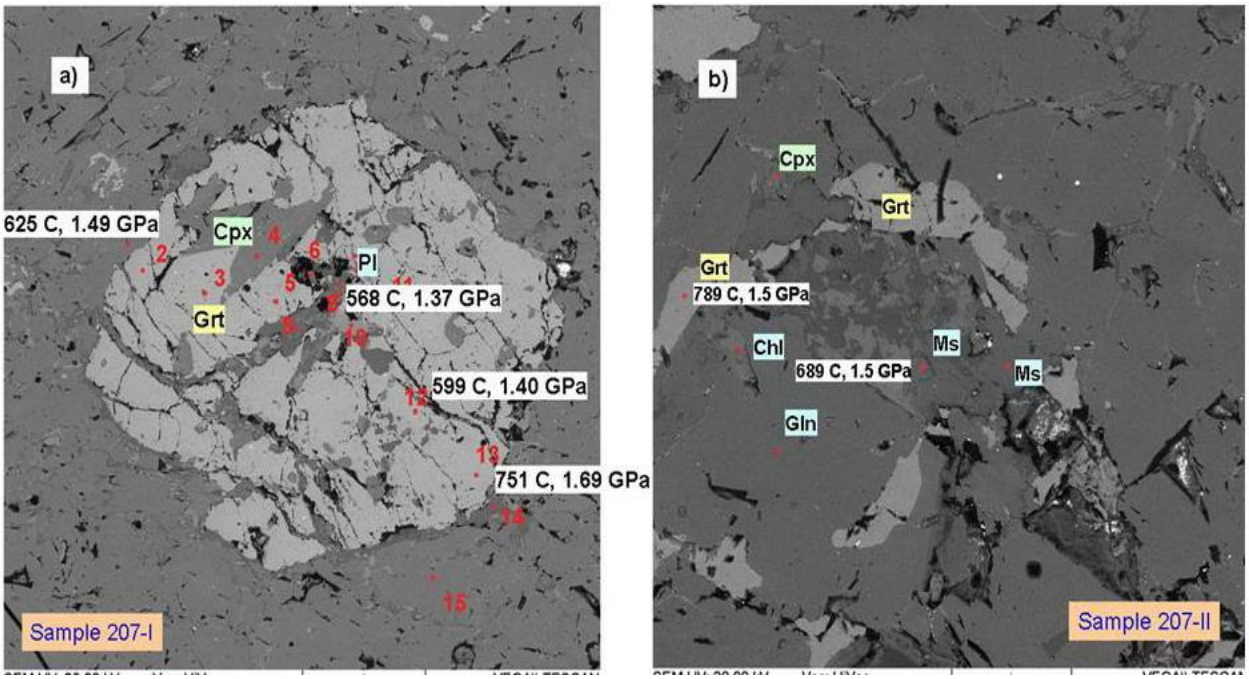


Рис. 1. Двухступенчатая проградная кристаллизация граната в эклогите Максютовского комплекса на стадии тектонического меланжа будин: (a) измененное прогрессивное (568-751ºC) зерно граната из будины участка Караяново с реликтовым включением плагиоклаза; (b) замещение граната вторичными минералами Ms+Gln+Chl в центре зерна и образование высокотемпературной каймы при достижении максимальных параметров метаморфизма (689-789ºC, P=~1,5 ГПа).

.

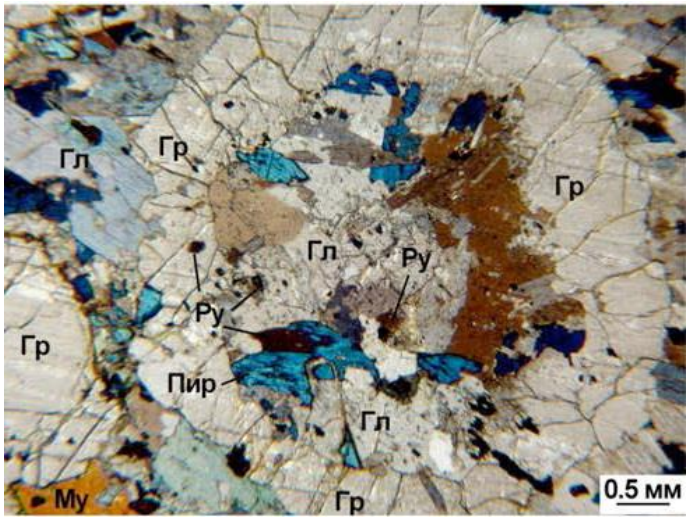


Рис. 2. Контрастная инверсионная зональность граната в эклогитах Максютовского комплекса на стадии II►III межэтапного перехода (Обр. 216-1, уч. Караяново):

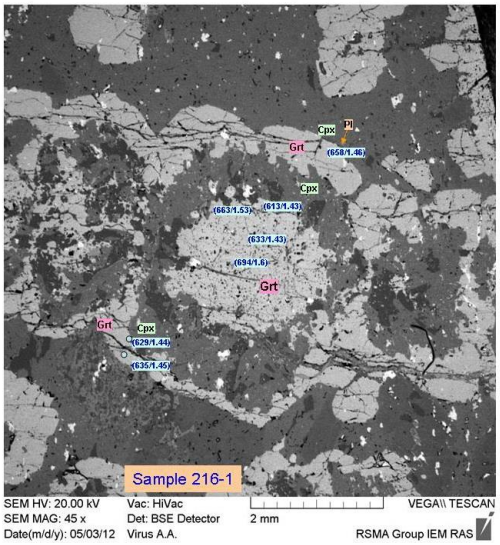


Рис. 3. Распределение температуры в зональном инверсионном кристалле граната: регрессивная - в центре зерна 695 ºC/1.6 GPa → 615 ºC/1.4 GPa и слабо прогрессивная в краевой части 630 ºC/1.44 GPa → 660 ºC/1.46 GPa

3. В обр. 185 из эклогитовой будины участка Антинган в разных зернах граната зафиксирован противоположный инверсионный переход его зональности и смена морфологии зерен по мере развития процесса ретроградного метаморфизма в пределах одного образца. Исходное идиоморфное порфиробластическое зерно практически не содержит включений, имеют слабую трещиноватость параллельно сланцеватости породы. В равновесии с Cpx состав граната показывает проградный PT тренд в интервале 473-657ºC. По мере развития метаморфических изменений породы в гранатовом зерне еще сохраняется прогрессивная зональность, но появляются мелкие включения кислого плагиоклаза $Pl_{0,95-0,90}$. Трещиноватость в гранате уже не совпадает со сланцеватостью породы, и в наиболее измененные зерна окружены скоплениями кварца, сфена и глаукофана, создающие обтекающую теневую структуру вращения и волочения с ретроградной зональностью617-518 ºC.

4. Способность граната к образованию зерен с другим составом и зональностью наиболее ярко проявляется в эклогитовых прослоях во вмещающей гнейсосланцевой матрице (Рис. 4). На Рис. 4 в обр. 200 (уч. Караяново) прогрессивная зональность граната в центре эклогитового прослоя переходит в регрессивную, снижаясь и достигая термодинамического равновесия на границе с вмещающей матрицей: 680►622ºC – в измененных зернах, 770►547-516 ºC – в более свежих зернах.

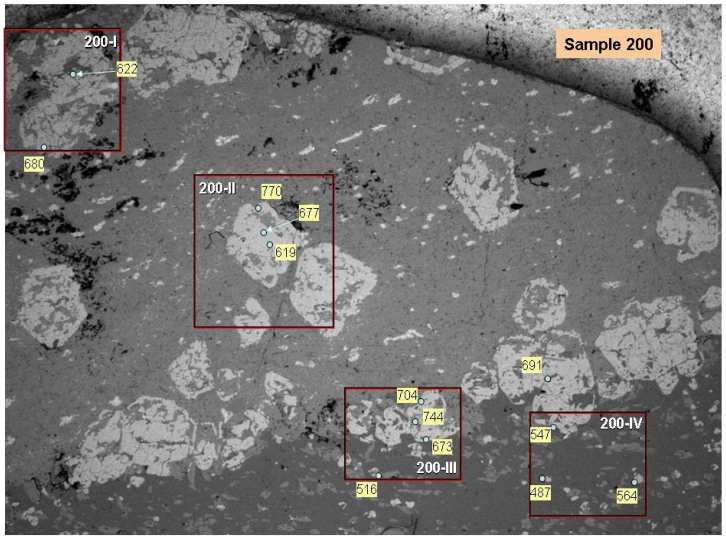


Рис. 4. Температурные вариации в эклогитовом прослое на границе с вмещающей матрицей Grt-Cpx-Gln-Mu-Qtz под воздействием когерентной проработки породы.

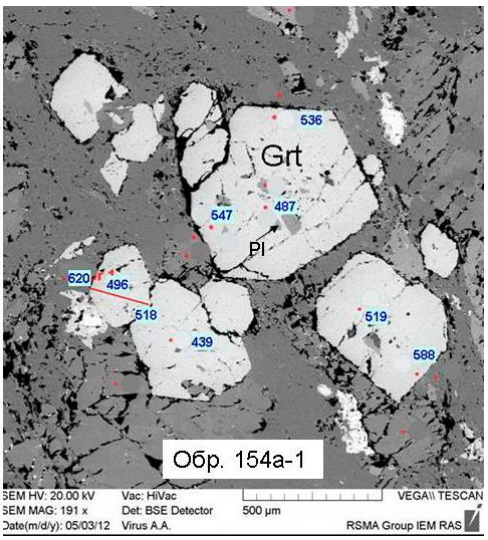


Рис. 5. Прогрессивная зональность граната в обр. 154a, (д. Шубино) из матрицы 4-го этапа метаморфизма.

5. В основной массе матричного окружения на III–IV этапах развития комплекса появляются самостоятельные мелкие новообразованные идиоморфные кристаллы граната, пироксена, плагиоклаза другого состава. Они почти не содержат включений и регистрируют относительно низкие проградные тренды в интервале T ~ 490-565 ºC. Новообразованные кристаллы граната, тем не менее, сохраняют способность менять свой состав в зависимости от условий кристаллизации (Рис. 5), повторяя прогрессивную зональность граната третьего этапа: T=450-620 ºC.

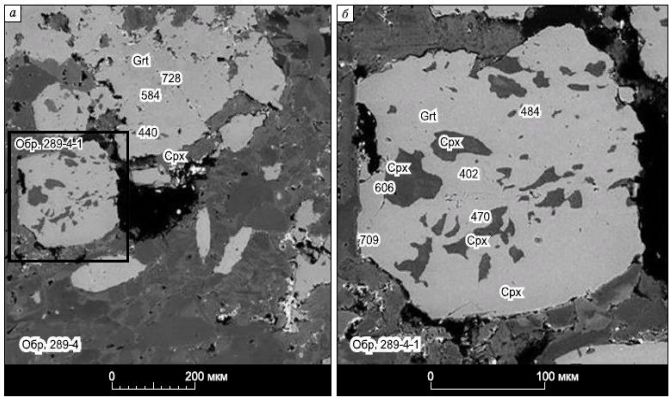


Рис. 6. Встречная ретроградная зональность гранта на стыке двух зерен по трещине в зоне флюидного потока, вызывающего резкое снижение температуры его кристаллизации - на ~ 225-290 ºC.
Ретроградный тренд в измененном зерне при T=728-440 ºC и P = ~2,0 GPa;
Ретроградный тренд в более свежем зерне при T=709-484 ºC и P = ~3,0-3,5 GPa;

6. В крупном зерне граната достигнуто встречное термодинамическое равновесие (Рис. 6). Зерно расколотого трещиной, вдоль которой флюидный поток в 2х его частях формирует противоположную ретроградную зональность с размахом 225-290 ºC: T=728-440 ºC и P = ~2,0 GPa в измененном зерне (Рис. 6а) и при T=709-484 ºC и P= ~3,0-3,5 GPa в более свежей его части (Рис. 6б).

В результате проведенных исследований состава и зональности гранат и сосуществующих фаз в Grt-Cpx-Pl-Qtz ассоциаций в высокобарных породах Максютовского комплекса зафиксировано четыре проградно-ретроградных цикла (этапа) развития метаморфизма (Рис. 7, Таблица 1). Каждый цикл имеет определенную привязку по времени и фиксируется новообразованием породообразующих фаз и / или сменой их состава. В совокупности они образуют единый тренд ретроградной эволюции метаморфизма с характерными чертами для всего комплекса: близкие значения PT

параметров проградно-ретроградных ветвей цикла, короткие временные интервалы (~18-20 Ma) между ними, периодическую смену направления тренда внутри цикла, пульсационный характер метаморфизма в пределах каждого цикла, и всего комплекса, воспроизводимость параметров циклов на разных участках комплекса.

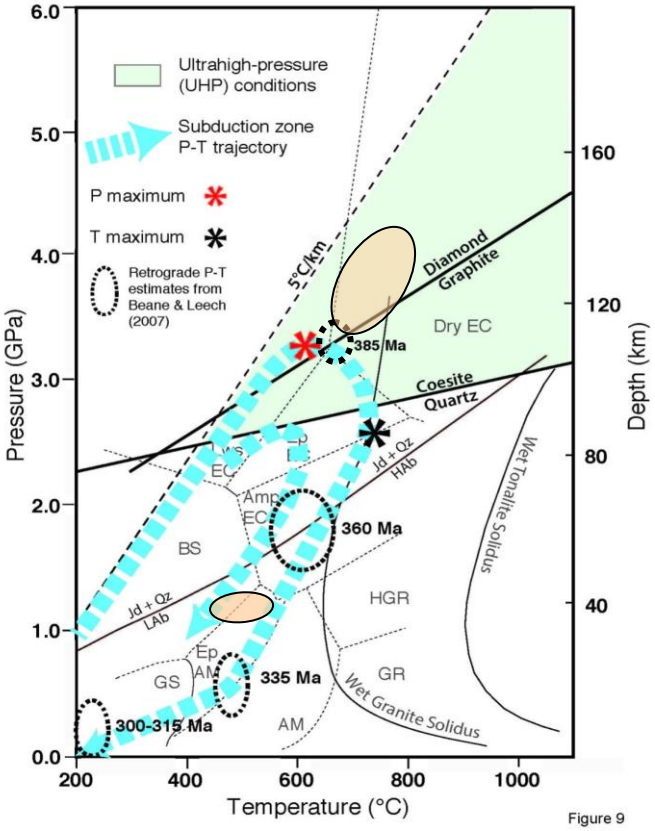


Рис. 7. Физико-химические условия формирования Максютовского комплекса.

Таблица 1. Проградно-ретроградные тренды эксгумации Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (Федькин, 2020)

Цикл	Проградные тренды Ретроградные тренды	Возраст, Ma
1	T=800→900 °C, P=3,5 ГПа T=910→730 °C, P=3,5 ГПа	545-533 [1, 3] 393-385 [2]
2	*T=500→790 °C, P=2,5→3,0 ГПа* T=740→610 °C, P=2,5→1,4 ГПа	360 [1] 380-360 [4]
3	T=460→680 °C, P=1,1→1,5 ГПа T=690→430 °C, P=1,3→1,0 ГПа	335 [4, 5]
4	T=310→515 °C, P=0,9→1,2 ГПа T=545→310 °C, P=1,0→0,6 ГПа	345-315 [4]

Возраст по данным: [1] Вализер и др.2015; [2] Leech, Willingshofer, 2004; [3] Dobretsov et al.,1996; [4] Beane, Connelly, 2000; [5] Beane, Leech, 2007.

Особенности метаморфической эволюции:

-- близкие значения PT параметров трендов;
-- периодичность циклов;
-- пульсационный характер;
-- малый интервал инверсии (~ 20 Ma);
-- общая ретроградная направленность;
-- воспроизводимость параметров циклов на разных участках комплекса.

PT данные последовательных циклов метаморфизма, полученные на основе состава и зональности граната в ключевом парагенезисе Grt+Cpx+Pl+Qtz, позволяют оценить параметры и восстановить термобарическую историю развития комплекса в целом.

Выводы и заключения

В коровых эклогитах Максютовского комплекса в парагенезисе Grt+Cpx+Pl+Qtz изучены уникальные свойства граната – в пределах одного зерна/образца менять и сохранять свой состав, фиксируя самые тонкие и кардинальные изменения условий режима метаморфизма.

Сочетание высокой инертности граната к изменению своего состава и высокой активности к кристаллизации новых зерен и наростов позволяет запоминать малейшие изменения PT условий минералообразования и воспроизвести весь ход истории метаморфической эволюции комплекса.

Установлен цикличный характер метаморфизма Максютовского комплекса с характерными сопряженными проградно-ретроградными трендами развития каждого цикла.

Четыре эпизода возвратно-поступательного метаморфизма образуют единый тренд ретроградной эволюции комплекса и характеризуют основные события на стадии его эксгумации. Каждый цикл имеет определенную привязку по времени и фиксируется новообразованием породообразующих фаз и / или сменой их состава.

Остаются вопросы по поводу причин и механизма пульсационного (цикличного) возвратно-поступательного режима формирования комплекса: скорость эксгумационного процесса, малая мощность и высокая плавучесть поднимающейся пластины, постоянная, частая и быстрая смена режима метаморфизма в пределах одного цикла и комплекса в целом.

Работа выполнена в рамках Госзадания FMUF-2022-0004, рег. № 1021051302305-5-1.5.2 и Программы Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.

Авторы благодарят директора Ильменского государственного заповедника П.М. Вализера за помощь в проведении полевых работ, творческую дискуссию и полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2015) UHPM эклогит Максютовского комплекса (Южный Урал). // окл. АН РФ. Т 461. С. 316-321.
2. Федькин В.В. Четыре эпизода термальной эволюции эклогитов Максютовского комплекса (Южный Урал). // Геология и Геофизика, 2020. Т.61. С. 666-684, DOI:10.15372/GiG2019182
3. Beane R.J., and Connelly, J.N., 2000, 40Ar/39Ar, U-Pb, and Sm-Nd constraints on the timing of metamorphic events in the Maksyutov Complex southern Ural Mountains: //Journal of the Geological Society, London, v. 157, P. 811-822.
4. Beane R.J., Leech, M.L. The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later. // Convergent Margin Terranes and Associated Regions // Geol. Soc. Am. Spec. Paper. 2007. V. 419. P. 153–169.
5. Dobretsov N.L., Shatsky V.S., Coleman R.G., Lennykh V.I., Valizer P.M., Liou J.G., Zhang R., and Beane R.J. Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Maksyutov Complex, Ural Mountains, Russia. // Intern. Geology Review. 1996. V. 38. P. 136-160.
6. Fedkin V.V. et al., 2021 Petrotectonic origin of mafic eclogites from the Maksyutov subduction complex, south Ural Mountains, Russia. // Geological Society of America Special Paper. 2021. V. 552, P. 177–195.
7. Leech M.L. and Willingshofer E**.** 2004, Thermal modeling of an ultrahigh-pressure complex in the south Urals. //Earth and Planetary Science Letters, V. 226, P. 85-99.

CHEMICAL HETEROGENEITY OF GARNET AND DIVERSITY OF ITS MANIFESTATIONS IN ECLOGITE-BLUESHIST COMPLEXES,

Fedkin V.V.
Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka
vfedkin@iem.ac.ru

Annotation. The unique properties of garnet to remember, change and maintain its composition under the influence of metamorphic conditions were discovered during the study of crustal eclogites of the Maksyutov complex (Southern Urals). It turned out that garnet is capable of recording the smallest

nuances of changes in RT parameters of metamorphism, even with a radical change in its trend. They are reflected in its composition, both within specific samples and in individual zonal grains. Additional studies of the composition and zoning of garnet, carried out in high-pressure rocks of the complex, showed a wide variety of its chemical heterogeneity, caused by frequent changes in PT crystallization conditions against the background of transience and, possibly, thermodynamic disequilibrium of metamorphic processes. In the multi-stage history of the Maksyutov complex, metamorphism is of a recurrent pulsating nature, consisting of four separate stages (cycles) of its evolutionary development. Taken together, they form a single trend of retrograde evolution of metamorphism and have certain common features characteristic of the entire complex. However, questions remain about the causes and mechanism of the pulsating reciprocating thermobaric regime of complex formation. It is not yet clear how the mechanism of cyclic metamorphism with periodic subsidence and ascent of the UHP plate is created.

Keywords: high-pressure metamorphism, thermobaric processes, Maksyutov complex, tectonic melange, coherent processes, PT trends in the evolution of metamorphism

УДК 549.6+552.16:552.48

КОГЕРЕНТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВНИЯ И ЭКСГУМАЦИИ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Федькин В.В.[1], Щипанский А.А.[2]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, [2]ГИН РАН, Москва
vfedkin@iem.ac.ru, shchipansky@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются основные процессы и события развития субдукционной структуры Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (Южный Урал). Приведены характеристики начальных этапов формирования террейна: возраст и геохимия протолита, тектоническая позиция и валовый состав пород, вовлеченных в процесс погружения, физико-химические условия и особенности термобарических преобразований UHP пород комплекса. Особое внимание уделено наиболее информативным когерентным процессам эксгумационного периода. На ретроградной стадии развития комплекса установлен 4-х этапный возвратно-пульсационный характер метаморфизма. Обсуждаются возможные причины и условия возникновения его цикличности в UHP условиях: скоротечность и неравновесность минеральных преобразований, флюидная насыщенность и высокая плавучесть погружаемых пластин, участие в процессах инициации субдукции.

Ключевые слова: высокобарный метаморфизм, термобарические процессы, Максютовский комплекс, инициация субдукции, когерентные процессы, PT тренды эволюции метаморфизма.

Многолетняя история изучения Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса и большой фактический материал, накопившийся за это время, создает широкие возможности для апробации новых геодинамических идей применительно к устоявшимся традиционным представлениям о строении и истории развития террейна. К таким идеям относится новая геодинамическая концепция **«Правило инициации субдукции (ИС)»** (Whattam and Stern, 2011), которая рассматривает процессы зарождения субдукции в преддуговых бассейнах во взаимосвязи с образованием офиолитовых комплексов, и позволяет на основе геохимических индикаторов установить закономерности распределения петрохимических типов пород во времени и в

пространстве, оценить параметры этих процессов. Ключевым вопросом для решения этой проблемы является поиск геохимических критериев и геодинамических причин инициации субдукции. Решению этой задачи способствует новаторская разработка геохимической признаков принадлежности океанических базальтов к фрагментам земной коры – участникам субдукционного процесса (Pearce, 2008). Кроме того, наши исследования (Федькин, 2020; Fedkin et al., 2021) и работы уральских геологов (Вализер и др. 2013, 2015) показали необычные особенности метаморфизма Максютовского комплекса на стадии эксгумации – его цикличный возвратно-поступательный характер, что может также оказаться косвенным признаком ИС.

Максютовский комплекс является уникальным объектом для изучения явления ИС, поскольку наряду с диагностической магматической хемостратиграфической последовательностью процесса и офиолитами, террейн представляет собой восстановленный канал HP-UHP субдукции. Это имеет первостепенное значение для понимания геодинамики ИС, поскольку время HP-UHP метаморфизма Максютовского комплекса совпадает с появлением Магнитогорской внутриокеанической островной дуги в раннем девоне (Brown, Spadea, Puchkov, et al., 2006; Puchkov, 2010)**.** Тем не менее, геодинамический контекст МК остается спорным. **В данной работе** на основе прецизионных XRF и ICP MS анализов валового состава представительных образцов гранат-содержащих мафитовых пород МК предпринята попытка пересмотреть и выявить временные, тектонические и геохимические особенности (индикаторы) процесса ИС и оценить их роль в геодинамическом развитии комплекса.

В отсутствии сохранившихся структурно-текстурных признаков происхождения протолитов эклогитов единственным эффективным инструментом определения их возможной природы являются геохимические данные. Общая геохимическая характеристика протолита высокобарных пород комплекса была получена по данным о их составе по основным породообразующим, редким и рассеянным элементам, а также по результатам о составе редкоземельных элементов (РЗЭ).

По главным породообразующим компонентам химический состав высокобарных пород комплекса (эклогитов и Grt-Cpx-Gln пород) соответствует составу базальтам/габбро с валовым содержанием SiO2 ~ 47-52 вес % (Fedkin, et al., 2021). В координатах AFM точки составов эклогитов образуют единый тренд составов различных петрогенетических серий – толеитовой и известково-щелочной, включая как деплетированные, так и обогащенные составы (**Рис. 1**), что указывает на происхождение их протолитов из различных мантийных источников: N-MORB и OIB, соответственно. Дифференциационные тренды протолита (**Рис. 2**) несут черты метаморфических HP-UHP пород и не позволяют идентифицировать для них единый магматический источник.

Данные по редким и рассеянным элементам подтверждают сделанные выводы. На дискриминационных диаграммах **(Рис. 3)** валовые составы пород перекрывают поля базальтов океанических островов (OIT, OIA), поля N-MORB и E-MORB базальтов, и островодужных толеитов (IAT), демонстрируя широкий спектр возможных плейт-тектонических обстановок их происхождения. Отсутствие Eu минимума **на спайдер-диаграммах РЗЭ** также говорит о метаморфической (не первично-магматической) природе граната.

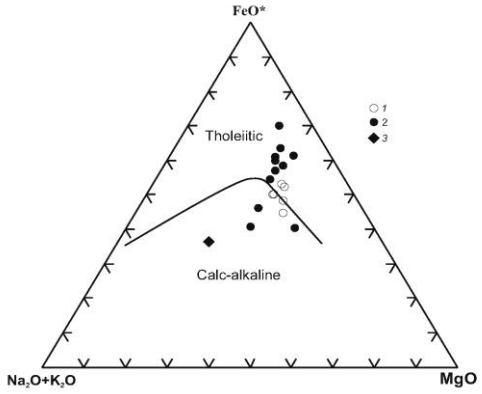


Рис. 1. Составы эклогитов Максютовского комплекса на диаграмме AFM. 1-2 – базальтовые составы: 1 – деплетированные, 2 – обогащенные; 3 – андезитовый состав.

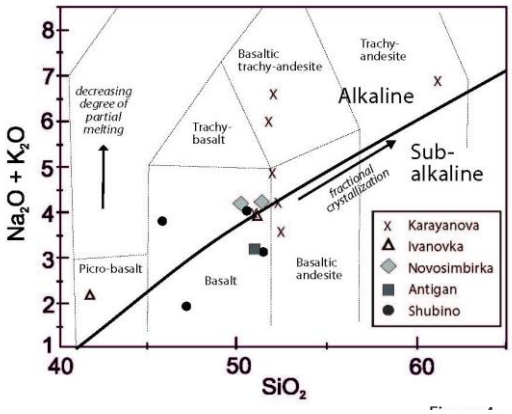


Рис. 2. Диаграмма соотношения щелочей и кремнезема в эклогитах Максютовского комплекса.

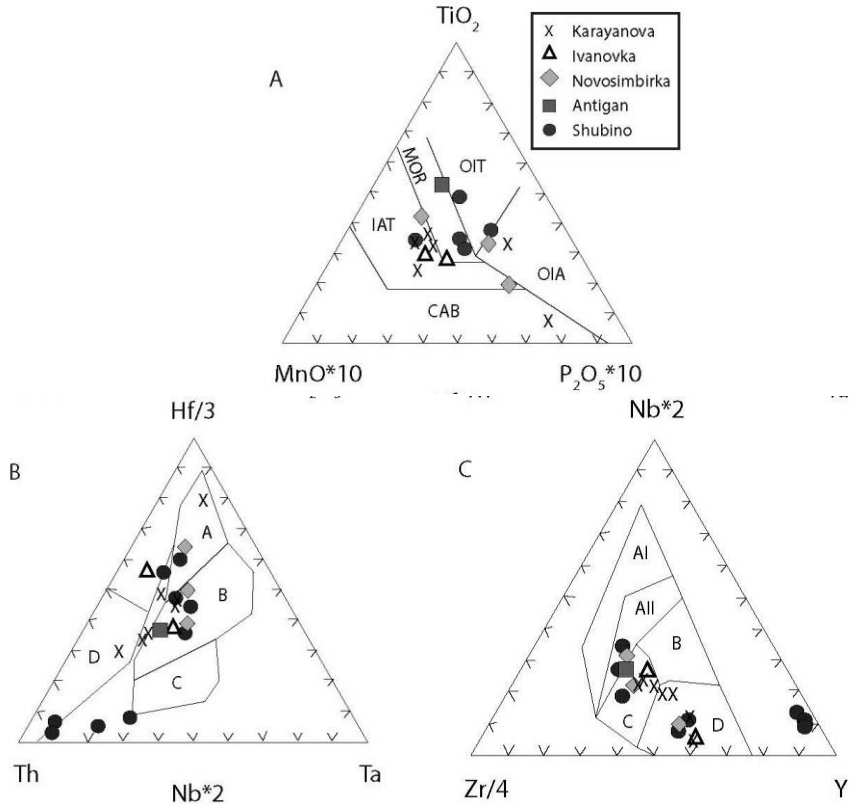


Рис. 3. Дискриминационные диаграммы редких и рассеянных элементов.

Геохимия редкоземельных элементов показывает, что кристаллизация протолита происходила из базальтового расплава океанического типа с унаследованными признаками субдукционной компоненты и мантийно-плюмового взаимодействия. Обогащенность пород легкими РЗЭ предполагает также совокупность субдукционных признаков с метасоматическими изменениями океанических метабазальтов. Отсутствие положительных аномалий Eu и Sr, типичных для внутрикоровых габбровых интрузий, претерпевших метаморфизм эклогитовой фации, доказывает, что происхождение большинства Grt-содержащих пород, осуществилось за счет трансформации базальтов.

Роль мантийных плюмов в инициации субдукции МК. Составы эклогитов Максютовского комплекса обнаруживают как деплетированные (La/Yb_N ~ 0.5-1.5), так и

обогащенные (La/Yb_N ~ 2-4.7) разности (Shchipansky, Fedkin, Ernst, Leech, 2012). Их составы хорошо интерпретируются моделью взаимодействия мантийно-плюмового источника OIB-типа и источника деплетированной мантии MORB-типа (Pearce, 2008). Диаграмма TiO_2/Yb-Nb/Yb (Рис. 4a) позволяет оценить глубины и параметры магмогенерации протолитов эклогитов комплекса, как и разделить деплетированные и обогащенные разности. При взаимодействии мантийно-плюмового источника OIB типа и деплетированной мантии MORB на глубинах ~ 3,5-2,0 ГПа за счет декомпрессии расплавной колонны, источником которой является горячая точка, происходит увеличение степени частичного плавления OIB источника от ~ 5 % до ~ 20 %, где на глубине < 2 ГПа формируются составы N-MORB и E-MORB. Такое взаимодействие и распределение обогащенных и деплетированных составов характерно для P (plume) - MORB офиолитов и описаны в современных обстановках плитовой конвергенции (Pearce, 2008). **У**частие тектонических мантийно-коровых включений в формировании Максютовского комплекса подтверждается наличием в его составе древних (~533 Ma) UHP ультрамафитовых (Ol-En) и эклогитовых (Jd-Gross) пород, структурно и генетически связанных между собой и образованных при T > 700 ºC и P > 3,5-4,0 ГПа (Вализер и др., 2015).

Роль коровой контаминации в инициации субдукции МК. Составы эклогитов Максютовского комплекса демонстрируют переменные аномалии Nb, которые показывают отсутствие (при $Nb/Th_N > 1$) или присутствие (при $Nb/Th_N < 1$) коровой или субдукционной контаминации. Диаграмма Th/Yb – Nb/Yb (Рис. 4b) является чувствительным индикатором коровой контаминации или вклада субдукционной компоненты в петрогенезис мафических вулканитов.

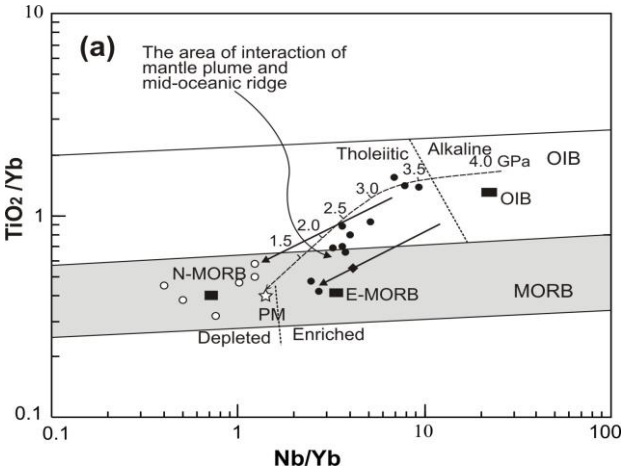


Рис. 4a. Составы эклогитов МК на диаграмме TiO_2/Yb-Nb/Yb**.** Стрелками показан модельный тренд взаимодействия источников OIB и N-MORB типов (Pearce, 2008).

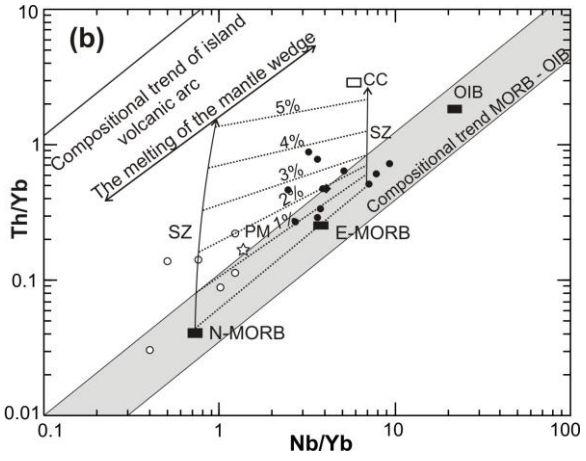


Рис. 4b. Составы эклогитов Максютовского комплекса на диаграмме Th/Yb-Nb/Y. Модельные оценки уровня вклада субдукционной компоненты по (Pearce, 2008).

Она раскрывает наличие еще одного компонента в источнике магмогенерации протолитов эклогитов Максютовского комплекса. Часть как деплетированных, так и обогащенных составов наследует вклад субдукционной компоненты, который, согласно модельным расчетам, составляет от 1 до 4 %. Возможно, что такая картина могла быть связана с тем, что формирование раннедевонского P-MORB хребта на Южном Урале происходило на океанической литосфере, претерпевшей надсубдукционные изменения в ордовикское время (Рязанцев и др., 2010).

Таким образом, геохимия эклогитов Максютовского комплекса показывает, что геодинамику формирования их протолитов нельзя свести к какой-либо простой модели. Этот процесс включает три различных источника: деплетированную мантию N-MORB, обогащенную мантию OIB и вклад субдукционной компоненты. По-видимому, наиболее вероятными геодинамическими обстановками, где реализовывались процессы подобного смешения, могли быть пред- или задуговые области конвергенции плит.

Заключение

1. Геохимический состав эклогитов (1), пространственное и временное сочетание образования эклогитов и офиолитового комплекса (2), наличие восстановленного HP/UHP канала (3) показывает, что инициация раннедевонской субдукции происходила на океанической литосфере, претерпевшей более ранние надсубдукционные изменения с участием мантийно-плюмового взаимодействия и коровой контаминации.

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

3. Полученные данные указывают, скорее всего, на поддвигание палеоазиатской океанической коры под континент, как главное завершающее событие геодинамический эволюции комплекса, а не на субдукцию окраины Восточно-Европейского кратона.

4. Специфический возвратно-поступательный характер ретроградного метаморфизма комплекса (Федькин, 2020; Fedkin, et al., 2021) возможно является дополнительным признаком инициации субдукции.

Работа выполнена в рамках Госзадания FMUF-2022-0004, рег. № 1021051302305-5-1.5.2 и Программы Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.

Авторы благодарят сотрудников Стэнфордского университета проф. Г. Эрнста (prof. W.G. Ernst), Государственного университета Сан-Франциско проф. М. Лич (prof. M. Leech), Ильменского государственного заповедника УрО СО РАН П.М. Вализера за инициирование данного исследования, поддержку и помощь в работе, а также д-ра А.В. Рязанцева (Геологический институт РАН) за помощь в геологии Южного Урала, ценные советы и дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2013) Жадеит-гроссуляровый эклогит Максютовского комплекса, Южный Урал. // Литосфера, т. 4, с. 50-61.
2. Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2015) UHPM эклогит Максютовского комплекса (Южный Урал). // Докл. РАН, т. 461, № 3, с. 316-321.
3. Рязанцев А.В., Дубинина С.В., Кузнецов Н.Б., Белова А.А. (2008) Ордовикские структурно-формационные комплексы в аллохтонах Южного Урала. // Геотектоника, № 5, с. 49-78.
4. Федькин В.В. (2020) Четыре эпизода термальной эволюции эклогитов Максютовского комплекса (Южный Урал). // Геология и Геофизика. Т. 61. С. 666-684, DOI:10.15372/GiG2019182.
5. Brown D., Spadea P., Puchkov V. et al., (2006) Arc-continent collision in the Southern Urals. // Earth-Science Reviews, v. 79, p. 261–287.
6. Fedkin V.V. et al. (2021) Petrotectonic origin of mafic eclogites from the Maksyutov subduction complex, south Ural Mountains, Russia. // Geological Society of America Special Paper. V. 552, P. 177–195.

7. Pearce J.A. (2008) Geochemical Fingerprinting of Oceanic Basalts with Applications to Ophiolite Classification and the Search for Archean Oceanic Crust. // Lithos, 100, 14-48.
8. Puchkov V.N. (2010) Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny): – Ufa: DesignPoligraphService Publ., 2010 – 280 pp. (in Russian).
9. Shchpansky A.A., Fedkin V.V., Ernst W.G., Leech M.L. (2012) Petrochemical and geochemical characteristic of eclogites of the Maksyutov complex (preliminary data). // In: Mineralogy in a whole space of the word. RMS Annual Session and Fedorov Session 2012. Conf. proceedings. St. Petersburg. P. 271-273.
10. Whattam S.A. and Stern R.J. (2011). The subduction initiation rule': a key for linking ophiolite, intra-oceanic forearcs, and subduction initiation. // Contrib. Mineral. Petrol., 2011, P. 1031–1045.

COHERENT PROCESSES OF FORMATION AND EXHUMATION OF THE MAKSYUTOV ECLOGITE-BLUESCHIST COMPLEX (SOUTHERN URAL)

Fedkin V.V.[1], Shchipansky A.A.[2]
[1]Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka
[2]GIN RAS, Moscow
vfedkin@iem.ac.ru, shchipansky@mail.ru

Abstract. The main processes and events in the development of the subduction structure of the Maksyutov eclogite-blueschist complex (Southern Urals) are considered. The characteristics of the initial stages of the terrane formation are given: the age and geochemistry of the protolith, the tectonic position and bulk composition of the rocks involved in the subduction process, physicochemical conditions and features of the thermobaric transformations of the UHP rocks. Particular attention is paid to the most informative coherent processes of the exhumation period. A 4-stage return-pulsation nature of metamorphism is established at the retrograde stage of the complex development. Possible reasons and conditions for the occurrence of its cyclicity in UHP conditions are discussed: the transience and nonequilibrium of mineral transformations, fluid saturation and high buoyancy of submerged plates, participation in the processes of subduction initiation.

Key words: high-pressure metamorphism, thermobaric processes, Maksyutov complex, initiation of subduction, coherent processes, RT trends in the evolution of metamorphism

УДК 550.42

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНО-АЛЮМОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КАРБОНАТНО-ПЕЛИТОВОЙ ПОРОДЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ CO_2

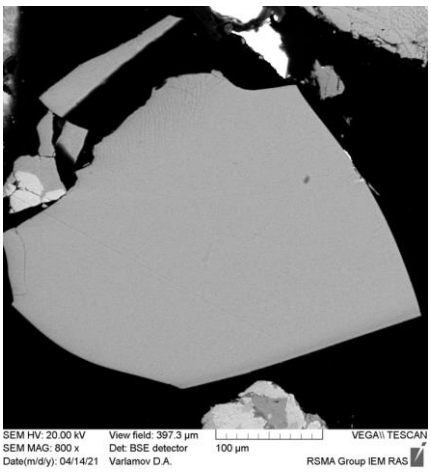
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область
chev@iem.ac.ru

Аннотация. В результате экспериментов по низкобарическому плавлению известняка из пирометаморфического комплекса, содержащего около 40 мас.% пелитового материала, при T = 1300°C, P = 12.3 МПа и повышенном парциальном давлении CO_2 был синтезирован карбонатно-алюмосиликатный расплав следующего состава (в мас. %): 46.5 CaO, 19 CO_2, 14.3 SiO_2, 10 Al_2O_3,

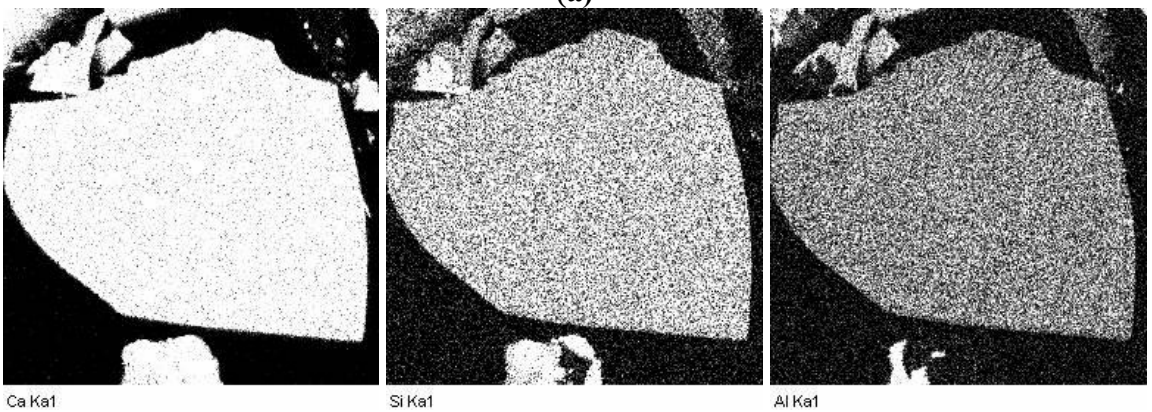
3.0 Na_2O, 2.5 MgO, 0.7 TiO_2, 0.4 K_2O. В продуктах опыта эта фаза (закалочное карбонатно-алюмосиликатное стекло) выделяется в виде отдельных абсолютно прозрачных и гомогенных на вид плоских зерен размером до 200—250 мкм в поперечнике. Приблизительно рассчитанное по площади на микрофотографиях относительное содержания данной фазы в продуктах опыта составляет около 3—7 %. Содержание углерода в составе фазы было определено с помощью специально разработанной методики с использованием РСЭЗА. Методом Рамановской спектроскопии в исследуемом карбонатно-алюмосиликатном стекле диагностировано присутствие CO_3^2.

Ключевые слова: карбонатно-алюмосиликатный расплав; плавление карбонатно-пелитовой породы; повышенное парциальное давление CO_2; эксперимент

В результате экспериментов по низкобарическому плавлению известняка из пирометаморфического комплекса, содержащего около 40 мас.% пелитового материала, при T = 1300oC, P = 12.3 МПа и повышенном парциальном давлении CO2 был синтезирован карбонатно-алюмосиликатный расплав следующего химического состава (метод рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, РСЭЗА, в мас. %): 46.5 CaO, 19 CO2, 14.3 SiO2, 10 Al2O3, 3.0 Na2O, 2.5 MgO, 0.7 TiO2, 0.4 K2O. В продуктах опыта эта фаза (закалочное карбонатно-алюмосиликатное стекло) выделяется в виде отдельных абсолютно прозрачных и гомогенных на вид плоских зерен размером до 200—250 мкм в поперечнике (Рис. 1). Приблизительно рассчитанное по площади на микрофотографиях относительное содержания данной фазы в продуктах опыта составляет около 3—7 %.



(а)



(б)

Рис. 1. Микрофотографии закалочного карбонатно-алюмосиликатного стекла, полученные **(а)** в отраженных электронах и **(б)** в характеристическом рентгеновском излучении $CaK\alpha_1$, $SiK\alpha_1$ и $AlK\alpha_1$.

Содержание углерода в составе карбонатно-алюмосиликатного стекла определяли с помощью специально разработанной методики с помощью РСЭЗА с использованием волнового спектрометра (U = 5 кВ, I = 9 нА, кристалл-анализатор LSM60). В результате были получены рентгеновские спектры $K\alpha_{1,2}$-линии углерода в диапазоне 42-48 А. С помощью программы Origin было выполнено сглаживание рентгеновских спектров, а затем разделение пиков и расчет площадей под каждым из пиков. Пример такого спектра приведен на рисунке 2.

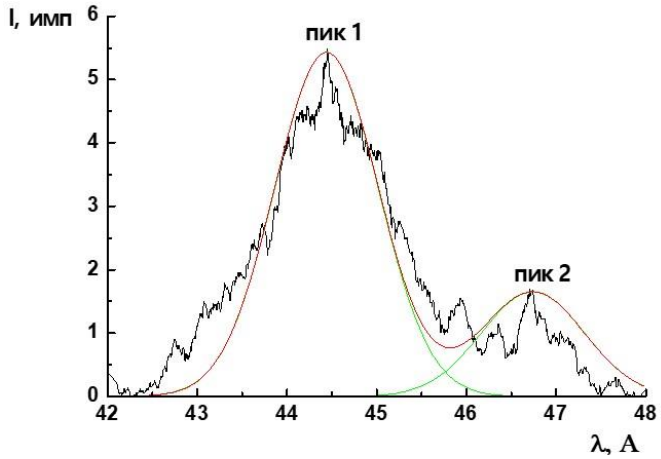


Рис. 2. Сглаженный рентгеновский спектр в области линии $K\alpha_{1,2}$ (пик 1 - 44.57 А) углерода, полученный на $MgCO_3$ (черный цвет), и результат разделения пиков статистическим методом (гауссиана, красный и зеленый цвет).

В качестве аналитического сигнала $I(CK\alpha_{1,2})$ использовали рассчитанную в результате разделения пиков площадь под пиком 1.

По рассчитанным величинам $I(CK\alpha_{1,2})$ в зависимости от содержания углерода в стандартах построена калибровочная кривая (рис. 3). Стандарты измеряли несколько раз в разные дни. Калибровки по этим стандартам, измеренным в разные дни, полностью совпадают, как видно на рис. 3. (сплошная линия – калибровка за 15 ноября (1 группа), пунктирная линия – калибровка за 22 ноября (2 группа)), то есть калибровки воспроизводятся.

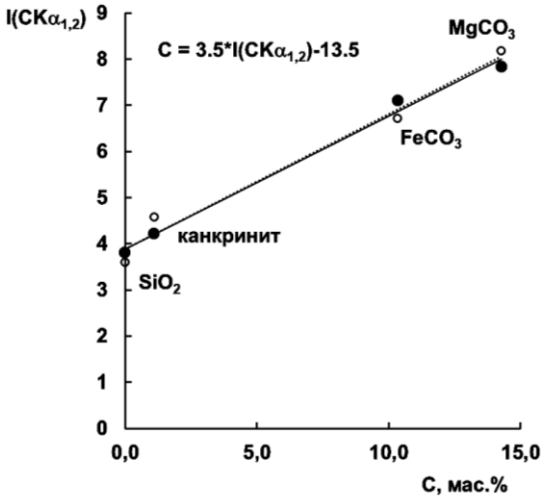


Рис. 3. Калибровочная кривая на основе зависимости $I(CK\alpha_{1,2})$ от содержания углерода.

Калибровочная кривая описывается линейным уравнением:

$$y = 0.29x + 3.89, \quad (1)$$

где y – I(CKα1,2) - площадь под пиком 1 рентгеновской линии CKα1,2, x – содержание углерода в мас. %. Соответственно, содержание углерода (x) можно рассчитать по выведенному из (1) уравнению:

$$C \text{ (в мас. \%)} = 3.5 \times I(CK\alpha_{1,2}) - 13.5 \quad (2).$$

Результаты определения содержания углерода в карбонатно-алюмосиликатном стекле, рассчитанные по данной калибровке, представлены в таблице 1. В пересчете на содержание CO_2 это содержание составляет 19.0 мас. % (среднее по девяти измерениям из двух групп анализов, выполненных в разные дни). Эта величина близка к содержанию (20.8 мас. %), определенному в общем анализе карбонатно-алюмосиликатного стекла методом РСЭЗА по дефициту общей суммы.

Таблица 1. Результаты определения содержания углерода в карбонатно-алюмосиликатном стекле, рассчитанные по приведенной калибровке.

№	$I(CK\alpha_{1,2})$	C, мас. %	CO_2, мас. %
1 группа			
1	5.32	5.1	19.0
2	5.45	5.6	20.7
3	5.34	5.2	19.3
4	5.30	5.1	18.7
5	4.75	3.1	11.6
6	5.40	5.4	20.0
7	5.59	5.4	19.9
Среднее для группы 1 без точки 5	*5.40*	*5.30*	*19.6*
D	0,003	0.04	0.53
S_r	1.0 %	3.7 %	3.7 %
2 группа			
8	5.30	5.1	18.8
9	5.23	4.8	17.9
10	5.15	4.5	16.8
среднее	*5.20*	*4.8*	*17.8*
D	0.01	0.07	0.94
S_r	1.4 %	5.4 %	5.4 %
Статистика для двух групп			
Среднее для двух групп без точки 5	*5.32*	*5.10*	*19.0*
D	0.01	0.1	1.3
S_r	1,7 %	6.1 %	6.1 %

D – дисперсия; S_r – относительное стандартное отклонение

Предел обнаружения C_{min} = 0.6 мас. % для углерода по данной калибровке.

Методом Рамановской спектроскопии в исследуемом карбонатно-алюмосиликатном стекле диагностировано присутствие CO_3^{2-}.

В полученном Рамановском спектре присутствуют две области: низкочастотная (LF ≈ 200–840 $см^{-1}$) и высокочастотная (HF ≈ 840–1230 $см^{-1}$), которые в зависимости от состава и структуры стекла могут немного смещаться (рис. 4). По данным целого ряда исследований

установлено (Morizet et al., 2013), что низкочастотная область LF представляет собой наложение большого количества различных спектральных линий, которые трудно разделять, расшифровывать и интерпретировать.

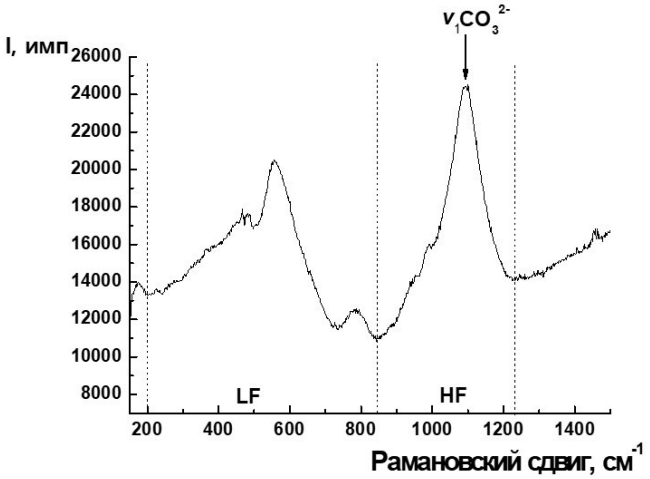


Рис. 4. Рамановский спектр, полученный на карбонатно-алюмосиликатном стекле. На спектре отмечены низкочастотная (LF ≈ 200–840 см$^{-1}$) и высокочастотная области (HF ≈ 840–1230 см$^{-1}$) и линия ν_1 CO_3^{2-}, положение пика которой соответствует ≈ 1090 см$^{-1}$.

В высокочастотной области HF находятся линии, относящиеся к валентным колебаниям различных алюмосиликатных структурных единиц (Merzbacher and White, 1991; Mysen and Richet, 2005 и др.). В высокочастотной области спектра также находится линия симметричных валентных колебаний (ν_1 CO_3^{2-}) аниона CO_3^{2-}, которая может находиться в диапазоне 1060 и 1090 см$^{-1}$ в алюмосиликатных стеклах. Ее положение соответствует известному диапазону линий комбинационного рассеяния ν_1 для кристаллических карбонатов (например, Rividi et al., 2010; Boulard et al., 2012 и др.). Для различных составов стекол положение линии ν_1 CO_3^{2-} может немного изменяться. В исследованном нами образце карбонатно-алюмосиликатного стекла положение пика линии ν_1 CO_3^{2-} соответствует ≈ 1090 см$^{-1}$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boulard E., Guyot F., and Fiquet G. The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite-siderite solid solutions // Physics and Chemistry of Minerals. 2012. V. 39. P. 239–246.
2. Merzbacher C.I., and White W.B. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy //Journal of Non-Crystalline Solids. 1991. V. 130. P. 18–34.
3. Morizet Y., Brooker R.A., Iacono-Marziano G. and Kjarsgaard B.A. Quantification of dissolved CO_2 in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy // American Mineralogist. 2013. V. 98. P. 1788–1802.
4. Mysen B.O. and Richet P. Silicate glasses and melts: Properties and structure. 2005. 560 p.
5. Rividi N., Van Zuilen M., Philippot P., Ménez B., Godard G., and Poidatz E. Calibration of carbonate composition using Micro-Raman analysis: Application to planetary surface exploration // Astrobiology. 2010. V. 10. P. 293–309.

CONDITIONS FOR FORMATION OF CARBONATE-ALUMINOSILICATE MELT AT MELTING OF CARBONATE-PELITE ROCK AT CONDITIONS OF ELEVATED CO_2 PARTIAL PRESSURE

Chevychelov V. Yu., Viryus A.A.
Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district
chev@iem.ac.ru

Abstract. As a result of experiments on low-pressure melting of limestone from a pyrometamorphic complex containing about 40 wt.% pelitic material at T = 1300ºC, P = 12.3 MPa and elevated CO_2 partial pressure, a carbonate-aluminosilicate melt of the following composition was synthesized (in wt.%): 46.5 CaO, 19 CO_2, 14.3 SiO_2, 10 Al_2O_3, 3.0 Na_2O, 2.5 MgO, 0.7 TiO_2, 0.4 K_2O. In the products of the experiment, this phase (quenched carbonate-aluminosilicate glass) is isolated in the form of individual absolutely transparent and homogeneous-looking flat grains up to 200—250 microns in diameter. The relative content of this phase in the experimental products, approximately calculated from the area in the microphotographs, is about 3—7 %. The carbon content in the phase composition was determined using a specially developed technique using electron-probe microanalysis. Using Raman spectroscopy, the presence of CO_3^{2-} was diagnosed in the carbonate-aluminosilicate glass under study.

Keywords: carbonate-aluminosilicate melt; melting of carbonate-pelite rock; elevated CO_2 partial pressure; experiment

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 552.111

ЕДИНЫЙ ДЛЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ И БЕЗВОДНЫХ СИСТЕМ ПЛАГИОКЛАЗОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ КОМПОЗИТОМЕТР

Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Геологический факультет, Москва.
gnuchevyakov@mail.ru, dmibychkov@gmail.com; ekoptevmail@gmail.com

Аннотация. На основании литературных источников сформирована выборка водонасыщенных экспериментов с известным и не известным содержанием воды в расплаве, а также водосодержащих и безводных экспериментов, воспроизводящих равновесие плагиоклаз-расплав, содержащая результаты 841 закалочных опытов, характеризующих силикатные системы в широком диапазоне интенсивных параметров. Для водонасыщенных экспериментов с не указанным содержанием воды ее содержанием было рассчитано на основании предложенного нами ранее уравнения (Гнучев, 2023).

В результате оптимизации получен плагиоклазовый композитометр, (система уравнений) воспроизводящий содержание главных миналов с точностью не хуже, чем ±2.3 мол. % на 95% уровне доверия как в сухих, так и в водосодержащих системах;

Композитометр верифицирован путем сравнения рассчитанных и экспериментальных температур ликвидуса плагиоклаза. Ширина доверительного интервала оценки температуры с вероятностью 95% не превышает значения ±4.5 °C. Средние отклонения расчётных концентраций миналов от экспериментальных в мол. % не превышают 0.224, что свидетельствует о несмещённости.

Ключевые слова: Плагиоклазовый композитометр (термобарометр), выборка экспериментов, силикатный расплав

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

Наличие летучих компонентов в расплаве приводит к значительному, но не одинаковому снижению температуры кристаллизации минералов, в результате чего последовательность кристаллизации водосодержащих расплавов может существенно отличаться от порядка кристаллизации безводных систем и влиять на выделение из магмы рудных минералов.

Анализ литературы показал, что наиболее яркое снижение температуры отмечается у главного породообразующего минерала – плагиоклаза, поэтому целью исследования стала разработка плагиоклазового ликвидусного композитометра общего для безводных и водосодержащих систем.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить несколько задач:

1) собрать выборку экспериментальных данных, характеризующую составы расплавов (безводных, водосодержащих и водонасыщенных) и плагиоклаза, температуру, давление и летучесть кислорода в течение опытов;

2) оптимизировать коэффициенты при переменных в системе уравнений композитометра для расчета содержаний миналов в плагиоклазах путем минимизации разницы между экспериментальными и расчетными содержаниями миналов;

3) верифицировать плагиоклазовый композитометр путем расчёта температур ликвидуса из выборки и сравнения их с экспериментальными данными.

Формирование выборки экспериментальных данных

Основным источником данных для формирования выборки послужила база данных ИНФОРЕКС (Ariskin, 1996). Из базы данных «ИНФОРЭКС» были выбраны только те эксперименты, в которых были представлены измеренные состав расплава, температура, давление и контролировалась летучесть кислорода (необходимы для расчета активности по модели Nielsen и Dungan (Nielsen, 1983)), а для водосодержащих систем отсутствовали иные летучие компоненты, кроме воды.

Опираясь на предложенный Д.А. Бычковым протокол предварительного анализа качества экспериментальных данных (Бычков, 2022), была сформирована выборка повышенной надежности, характеризующая равновесие плагиоклаза с расплавом. После выполнения всех процедур отбора в выборке оказался 841 эксперимент.

Для водонасыщенных экспериментов с неизвестным содержанием воды, содержание воды было получено по новой версии уравнения для расчета насыщенного содержания воды (Гнучев, 2023). Благодаря этому выборка водонасыщенных экспериментов была расширена с 35 до 202. Впервые такой подход к расширению выборки применили А.А. Арискин и Р.Р. Альмеев (Альмеев, 1996).

Многогранник 841 экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (мас. %): SiO_2 от 40.0 до 78.2, TiO_2 от 0 до 7.76, Al_2O_3 от 9.97 до 22.9, FeO* от 0 до 20.9 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0.1 до 13.0, CaO от 0.2 до 19.2, Na_2O от 0 до 7.6, K_2O от 0 до 7.88, P_2O_5 от 0 до 3.1, H_2O от 0 до 22.95. В конечной выборке представлен диапазон составов расплавов от базальта до риолита.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 750 – 1350°C, давлением от 1 бара до 20.0 кбар, фугитивностью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -13.5 до -5.6.

Разработка плагиоклазового композитометра общего для безводных и водосодержащих систем

После подготовки представительной экспериментальной выборки необходимо было подобрать коэффициенты, оптимальным образом воспроизводящие экспериментальные составы. Это было сделано путем использования надстройки “Поиск решения” в программе Excel. Расчёт проводился методом “Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ”.

Приведенное на рисунке 1 сопоставление экспериментальных и рассчитанных содержаний миналов в плагиоклазе (анортит, альбит, ортоклаз) показывает их хорошее соответствие, о чем свидетельствует близость угловых коэффициентов к единице, а свободных членов – к нулю в уравнениях регрессии, близкие к единице значения коэффициентов детерминации и весьма малая ширина доверительных коридоров. Для альбита максимальная ширина доверительного коридора на 95% уровне доверия не превышает ±2.3 мол. %. Для анортита максимальная ширина доверительного коридора

составляет ±1.1 мол. %, а для ортоклаза не превышает ±0.15 мол. %. Характер гистограмм остатков на рисунке 1 демонстрирует близость распределений к нормальному. Рассчитанные средние отклонения расчётных концентраций от экспериментальных в мол. % составляют 0.053, 0.224 и 0.011, стандартные отклонения равны соответственно 5.43, 7.05 и 0.37.

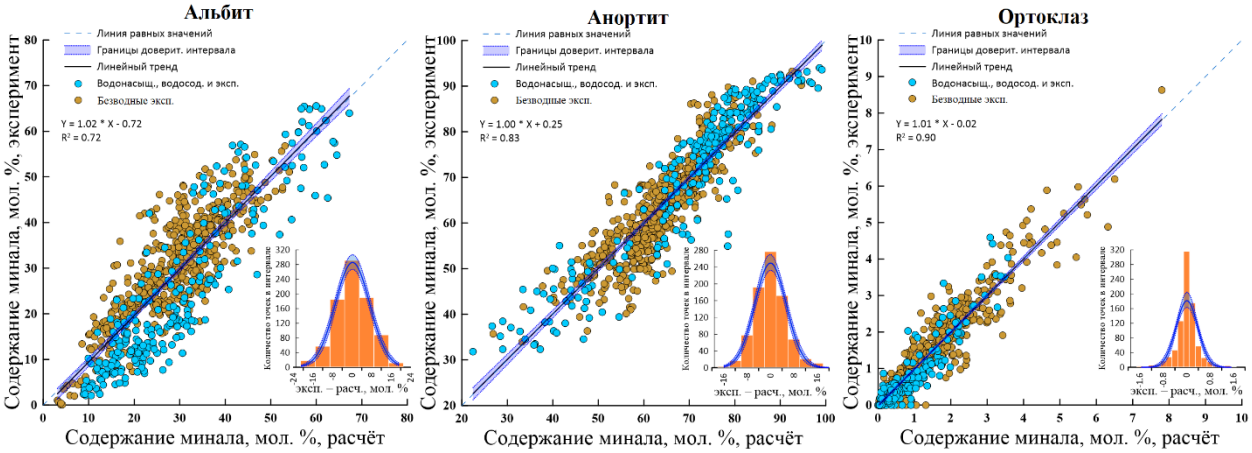


Рис. 1. Сравнение результатов расчета содержаний Альбита, Анортита и Ортоклаза с экспериментальными данными в силикатных расплавах (для сухих, водосодержащих и водонасыщенных экспериментов). Черная линия – линейный тренд, синяя пунктирная линия – линия равных значений. Синяя полупрозрачная область – доверительная область на 95% уровне доверия, 841 эксперимент в выборке.

Стоит отметить, что на рисунке 2 облака точек (сухих и водных экспериментов) согласованно лежат вдоль линий равных значений (исключение – магнанортит), однако поскольку все эксперименты с водой проводились при повышенных давлениях мы можем наблюдать зависимость – преобладания в экспериментах высоких мольных долей анортита и наоборот низких альбита и ортоклаза. Это обстоятельство отмечалось и ранее в просматриваемой литературе (Housh, Luhr, 1991).

Верификация композитометра

В качестве верификации полученного плагиоклазового композитометра проверялось воспроизведение экспериментальных температур ликвидуса минералов в разработанной Д.А. Бычковым программе Composit. При заданных составе, давлении и летучести кислорода, итерационным методом находится такая температура, при которой сумма мольных долей миналов равна 1. Именно эта температура принимается за температуру ликвидуса соответствующего минерала. Таким образом, расчетная температура ликвидуса получена не путем оптимизации экспериментальных данных, а в результате совместного решения системы уравнений композитометра и уравнения баланса масс.

Таким образом, из рисунка 2 видно, что водные и безводные, 1 атмосферные и высоко-барные эксперименты образуют единое облако точек, что говорит о достигнутой цели, поставленной в этой работе, а именно получении композитометра для моделирования равновесия плагиоклаза с расплавом общего для безводных и водосодержащих систем.

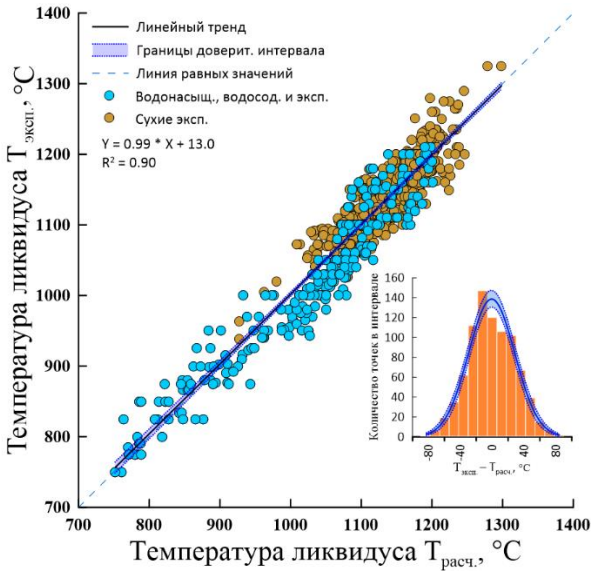


Рис. 2. График соответствия расчетных и экспериментальных значений температуры ликвидуса (для сухих, водосодержащих и водонасыщенных экспериментов). Синяя полупрозрачная область – доверительная область на 95% уровне доверия, 841 эксперимент в выборке.

Заключение

Поскольку первоначальная плагиоклазовая выборка была недостаточна охарактеризована в области водонасыщенных экспериментов, то использовался подход, описанный в работе (Гнучев, 2023). Таким образом, выборка была расширена в области водонасыщенных экспериментов (с 35 до 202 экспериментов), а итоговая выборка, включающая сухие, водосодержащие и водонасыщенные эксперименты, составила 841 эксперимент из 78 работ.

На ее основе была произведена оптимизация коэффициентов системы уравнений композитометра и дальнейшая его верификация путем сравнения результатов расчёта температуры ликвидуса с экспериментальными данными.

Полученный плагиоклазовый композитометр способен рассчитывать с высокой точностью температуру кристаллизации и состав плагиоклаза как для безводных, так и для водосодержащих систем, о чем говорит качество воспроизведения как содержаний главных миналов, так и температур ликвидуса (доверительная область ±4,5 °C).

Количественная характеристика влияния воды на температуру ликвидуса плагиоклаза и его состав является задачей дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альмеев Р.Р., Арискин А.А. (1996) ЭВМ–моделирование расплавно–минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе. //Геохимия. (7), 624–636.
2. Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Проблема равновесности закалочных экспериментов в системах расплав-твёрдые фазы и подходы к её решению. //Труды ВЕСЭМГ-2022. ГЕОХИ М, 2022. С. 88–91.
3. Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Новая версия уравнения для расчета насыщенных содержаний воды в силикатных расплавах //Geohimiâ. – 2023. – Т. 68. – №. 9. – С. 926-937.
4. Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм М.: Наука, 1988. - 216 с

5. Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. (1996) INFOREX–3.0: A database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications.// Comput. Geosci. 22 (10) 1073–1082.
6. Housh T.B., Luhr J.F. (1991). Plagioclase-melt equilibria in hydrous systems.// American Mineralogist, 76(3-4), 477-492.
7. Lange R.A., Frey H.M., Hector J. (2009). A thermodynamic model for the plagioclase-liquid hygrometer/thermometer. //American Mineralogist, 94(4), 494-506.
8. Nielsen R.L., Dungan M.A. (1983). Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. //Contributions to Mineralogy and Petrology, 84, 310-326.
9. Waters L.E., Lange R.A. (2015). An updated calibration of the plagioclase-liquid hygrometer-thermometer applicable to basalts through rhyolites. //American mineralogist, 100(10), 2172-2184.

A SINGLE PLAGIOCLASE LIQUIDUS COMPOSITE METER FOR WATER-CONTAINING AND ANHYDROUS SYSTEMS

Gnuchev Y. Yur., Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V.
Moscow State University named after M.V. Lomonosov. Geological Faculty, Moscow
gnuchevyakov@mail.ru; dmibychkov@gmail.com; ekoptevmail@gmail.com

Abstract. Based on literary sources, a selection of water-saturated experiments with known and unknown water content in the melt, as well as water-containing and water-free experiments reproducing the plagioclase-melt equilibrium, was compiled, containing the results of 841 quenching experiments characterizing silicate systems in a wide range of intensive parameters. For water-saturated experiments with unspecified water content, its content was calculated based on the equation we previously proposed (Gnuchev, 2023).

As a result of optimization, a plagioclase compositometer was obtained (system of equations) reproducing the content of the main endpoints with an accuracy no worse than ±2.3 mol. % at 95% confidence level in both dry and wet systems;

The compositeometer was verified by comparing calculated and experimental liquidus temperatures of plagioclase. The width of the confidence interval for the temperature estimate with a 95% probability does not exceed ±4.5 °C. Average deviations of calculated concentrations of terminals from experimental ones in mol. % do not exceed 0.224, which indicates unbiasedness.

Keywords: Plagioclase compositometer (thermobarometer); sampling of experiments; silicate melt

УДК 553.21+550.42: 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАББРО-ДОЛЕРИТОВ КОСМОЗЕРА (ЗАОНЕЖЬЕ, КАРЕЛИЯ)

Котельников А.Р.[1], Ананьев В.В.[2], Сук Н.И.[1], Криночкина О.К.[3], Криночкин Л.А.[4]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.,
[2]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ИВиС ДВО РАН), г. Петропавловск-Камчатский,
[3]Московский государственный строительный университет (МГСТУ), г. Москва,
[4]Институт Минералогии, Геохимии и Кристаллохимии Редких Элементов (ИМГРЭ), г. Москва
kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Изучены образцы габбро-долеритов из береговых обнажений оз. Космозера, Заонежье, Карелия, а также образцы Максовского месторождения. Эти породы находятся в пределах Онежской палеопротерозойской структуры, которая является частью Карельской структурно-фациальной зоны и относятся к людиковийскому интрузивному комплексу, габбро-долеритовому подкомплексу (возраст 1.96 млрд лет). Образцы габбро-долеритов изучены оптическим, микрозондовым и рентгеновским методами. Состав образцов определяли методом ICP-ES-MS. Расчетными методами на основе имеющихся минеральных геотермобарометров и комплекса программ определены PTX условия кристаллизации габбро-долеритов. Для верификации расчетных данных проведены опыты по их плавлению и последующей кристаллизации. Опыты проводили при температуре 1230→1140°С и давлении 5.5→5.0 кбар. Состав фаз после опытов изучен методом микрозондового анализа. Состав фаз в продуктах опытов находится в хорошем соответствии с данными расчетов.

Ключевые слова: габбро-долериты, кристаллизация, плавление, минеральные геотермобарометры, эксперимент.

Изученные габбро-долериты находятся в пределах Онежской палеопротерозойской структуры, которая является частью Карельской структурно-фациальной зоны (СФЗ) (Филиппов, Дейнес, 2018). Карельская эпоха относится к раннепротерозойскому времени и отделена от предыдущей эпохи длительным (~100 млн. лет) периодом тектонического и эндогенного покоя. С этого времени территория Карельской СФЗ развивается как кратонизированная область. В людиковийское время, наряду с интенсивным накоплением вулканитов основного и ультраосновного составов, формируются мощные толщи углеродистых сланцев. Это время тектонической и эндогенной активизации территории. При этом процессы седиментации и магматизма тяготеют к периферии Карельского кратона. В свекофеннский период (2.0 – 1.75 млрд. лет) происходит существенное изменение условий осадконакопления и эндогенных процессов, а также перестройка структурного плана территории. Образуются новые специализированные геологические комплексы, в том числе Заонежский черносланцевый и новые типы связанных с ним месторождений – шунгиты, уран-ванадиевые и др.

В последние годы выявлен ряд новых месторождений различного сырья, аналогов которых в мировой практике пока не известно. Это «нетрадиционные» типы минерального сырья (Pt-U-V в космозеритах) имеют наибольшие перспективы в металлогении докембрия данного региона. Общий состав руд определяется, прежде всего, ванадием, концентрирующимся главным образом в слюдах – роскоэлите и

флогопите (около 95 %), а также в гематите, ноланите и ряде других минералов (5% ванадия). Руды характеризуются очень высоким содержанием V_2O_5 – до 2-5%. Уран присутствует в рудах всех месторождений. Урановые минералы представлены настураном, коффинитом, уранинитом и реже браннеритом. Описываемые габбро-долериты, по-видимому, относятся к людиковийскому интрузивному комплексу, габбро-долеритовому подкомплексу. Они залегают в виде силлов. Их специализация преимущественно сидерофильная (Co -12,1; Cu-2,9; V-2,8; Be-2,4; Th-2,2; Sc-2,0; (Fe, Ti)-1,7; (Y,Pb,Ni,Mn)-1,5 – относительно кларков земной коры по Виноградову).

Для оценки процессов петрогенеза силлов габбро-долеритов нами отобраны образцы из коренных выходов на оз. Космозеро и месторождения Максово. Образцы долеритов изучены оптическим, микрозондовым и рентгеновским методами. Состав образцов определяли методами XRF, ICP-ES-MS. На основании анализов геохимических спектров (спайдер диаграмм) габбро-долеритов показано их сходство с внутриконтинентальным плитовым образованиями (Рис. 1). По петрохимическим характеристикам габбро-долериты относятся к «нормальным» базальтам. Парагенезисы габбро-долеритов представлены следующими минералами: оливин (реликты), ортопироксен (редко), клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, биотит (редко), калиевый полевой шпат, эпидот, хлорит, ильменит, циркон. Наличие водосодержащих (вторичных) минералов свидетельствует о метаморфических изменениях габбро-долеритов. В таблице 1 представлены составы минералов из ряда изученных образцов габбро-долеритов. Для ряда образцов выполнено рентгеновское изучение минералов, определены параметры элементарных ячеек (Табл. 2). На основании составов сосуществующих минералов оценены параметры минералогенеза габбро-долеритов (Рис. 2). Для магматического этапа PT-параметры оценивали по термометрам и барометрам (Nimis&Ulmer, 1998; Putirka, 2008); для постмагматической стадии параметры оценивали по равновесиям Amph-Pl (Dale, e.a., 2000); по составам Cpx-Opx (Перчук, Рябчиков, 1976), по двуполевошпатовому термометру (Nekwasil, 1993). Также для оценок температуры использовали хлорит (Котельников и др., 2012), структурное состояние плагиоклазов (Котельников и др., 2024). Показано, что первые ликвидусные фазы (оливин) образовывались при T=1200±20°C (при интервале значений температуры 1220÷1170°C) и давлении P=7.4±1.1 кбар (при интервале значений 4.5÷8.8 кбар). В последующем, при подъеме и внедрении магматического расплава температура понижалась до 1140±30°C (интервал 1100÷1170°C), давление снижалось до 3.4±1.1 кбар. Максимальные значения параметров постмагматического этапа определяли по равновесию Amph-Pl (Dale, e.a., 2000). Эти значения T=815 – 665°C; давление 2.5 – 1.5 кбар. Дальнейшее снижение температуры приводило к образованию таких минералов как эпидот и хлорит, альбитизации плагиоклазов. Температуры конечных этапов гидротермальных процессов характеризуются значениями, полученными по равновесиям Pl-Ksp: 780 – 480°C; хлорита 270°C; и по значениям структурного состояния плагиоклаза (Kotelnikov, et al, 2024): 235 – 180°C, при давлении 1.5 – 1.0 кбар.

Для верификации расчетных данных проведены опыты по плавлению и последующей кристаллизации долеритов. Опыты проводили при температуре 1230→1140°C и давлении 5.5→5.0 кбар. Состав фаз после опытов изучен методом микрозондового анализа. Состав минеральных фаз (Cpx, Pl) в продуктах опытов находится в достаточно неплохом соответствии с данными расчетов (Табл. 3) по программному комплексу Петролог-3 (Danyushevsky, Plechov, 2011).

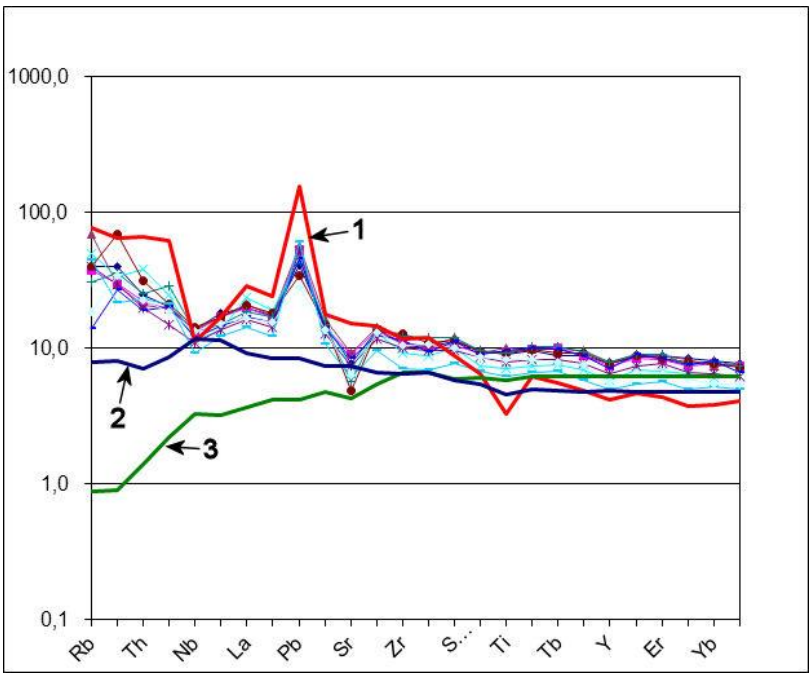


Рис. 1. Спайдер-диаграмма малых элементов габбро-долеритов Космозера. 1 – состав земной коры по (Rudnick&Gao, 2003); 2,3 – составы E-MORB и N-MORB по (Sun& McDonough,1989).

Таблица 1. Составы минералов из габбро-долеритов Заонежья.

	K23-4, Космозеро					K23-8, Космозеро				
Оксиды	Cpx	Pl	Ksp	Ep	Chl	Cpx	Pl	Amph	Ilm	Chl
SiO_2	53.13	66.96	64.56	38.90	25.80	51.88	68.72	48.310	0.24	26.04
TiO_2	0.12	0.05	0.12	0.09	0.05	0.04	0.03	0.600	52.69	0.09
Al_2O_3	1.60	20.72	17.91	26.94	19.38	2.05	19.65	2.413	0.10	19.15
FeO	19.53	0.34	0.50	8.17	33.81	21.42	0.21	15.117	41.88	34.81
MnO	0.36	0.01	0.05	0.08	0.56	0.26	-	0.627	4.34	0.39
MgO	11.37	-	-	-	10.35	10.26	-	10.590	0.06	10.68
CaO	13.93	2.03	0.14	26.59	0.11	14.17	0.67	21.740	0.46	0.13
Na_2O	0.13	9.71	0.15	-	-	0.13	10.31	0.280	-	-
K_2O	0.02	0.13	16.48	-	-	0.03	0.17	0.000	-	-

Продолжение **Табл. 1**.

Оксиды	Ol	Opx	Cpx	Pl	Ksp	Amph	Bt
SiO_2	30.38	47.49	50.44	58.66	65.05	44.27	34.35
TiO_2	0.01	0.16	0.87	0.01	0.10	1.05	4.13
Al_2O_3	-	0.37	2.63	24.78	18.61	6.37	12.95
FeO	66.77	42.48	18.73	0.36	0.13	27.50	30.69
MnO	0.89	1.09	0.27	-	-	0.30	0.08
MgO	3.46	7.53	12.40	-	-	6.27	5.20
CaO	-	1.38	14.26	7.35	0.30	10.06	-
Na_2O	-	0.07	0.56	7.08	2.66	1.54	-
K_2O	-	-	0.01	0.62	12.67	0.93	9.26

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек альбитов, клинопироксена, хлорита и ильменита образцов К23-4 и К23-8.

№ обр	Минерал	a, [A]	b, [A]	c, [A]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [A^3]	n
К23-8	Ab	8.145	12.783	7.149	94.36	116.63	87.58	663.5	41
К23-8	Cpx	9.838	8.967	5.275	90.0	105.63	90.0	448.2	20
К23-8	Chl	5.571	9.152	14.261	90.0	90.21	90.0	727.2	29
К23-8	Ilm	5.084	5.084	14.087	90.0	90.0	120.0	315.3	8
К23-4	Ab	8.147	12.779	7.144	94.28	116.57	87.60	663.3	31

Таблица 3. Сопоставление составов продуктов опытов по плавлению габбро-долеритов с расчетными данными.

Оксиды, мас.%	Расчет по Petrolog-3 (Danyushevsky, Plechov, 2011)			Экспериментальные данные		
	Расплав	Cpx	Pl	Расплав	Cpx	Pl
SiO_2	50.90	50.41	52.61	54.82	50.42	54.80
TiO_2	1.80	1.21	0.00	2.00	0.75	0.13
Al_2O_3	13.31	4.08	29.69	16.09	4.41	27.52
FeO	15.78	12.62	0.88	10.51	12.39	0.68
MnO	0.34	0.27	0.00	0.23	0.33	0.00
MgO	4.81	15.53	0.2	4.27	18.20	0.0
CaO	8.82	15.62	12.14	7.95	13.21	11.50
Na_2O	2.41	0.32	4.40	3.85	0.25	5.03
K_2O	1.12	0.00	0.00	0.22	0.01	0.27
X_{Mg}	0.35	0.60	-	0.41	0.66÷0.71	-
X_{Ca}	0.61	-	0.60	0.52	-	0.41÷0.64

Выводы

1. Проведено аналитичекое изучение образцов силлов габбро-долеритов Космозера, Заонежье, Карелия.
2. Показано, что по своим петро- и геохимическим характеристикам габбро-долериты относятся к внутриконтинентальным плитовым образованиям.
3. Методами минеральной термо- и барометрии оценены РТХ-параметры образования и эволюции габбро-долеритов. Проведено теоретическое моделирование процесса кристллизации.
4. Для верификации расчетных данных проведено плавление габбро-долеритов при температуре 1230→1140℃ и давлении 5.5→5.0 кбар. Проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

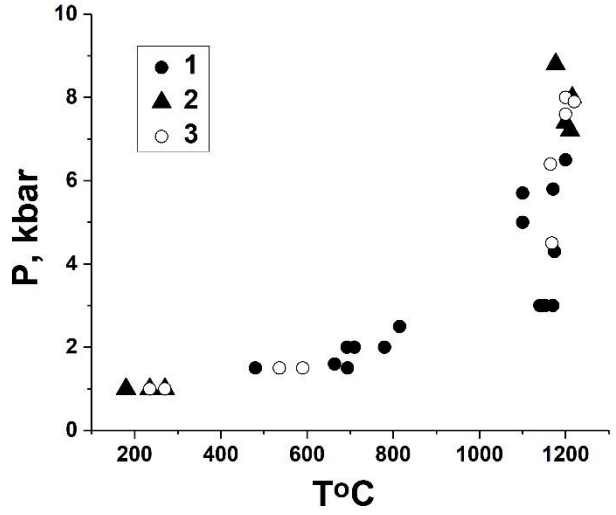


Рис. 2. Параметры петрогенеза габбро-долеритов Заонежья, рассчитанные по минеральным равновесиям; 1 – образец L-49, Максово; 2 – K23-4, Космозеро; 3 – K23-8, Космозеро.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Щекина Т.И., Калинин Г.М. Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов. //Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
2. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: «Недра». 1976. 287с.
3. Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск. 2018. 261 с.
4. Dale J., Holland T., Powell R. Hornblende-garnet-plagioclase thermobarometry: a natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. V. 140. P. 353–362.
5. Danyushevsky L.V., Plechov P. Petrolog 3: Integrated software for modeling crystallization processes // Geochem. Geophys. Geosyst. 2011. V. 12, Q07021, doi:10.1029/2011GC003516.
6. Kotelnikov A.R., Shchekina T.I., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Antonovskaya T.V. Structural Ordering of Feldspars as an Indicator of the Temperature of Mineral-Forming Processes. //Geochemistry International, 2024. V. 62, N 5. P. 493–499.
7. Nekvasil H. Ternary feldspar/melt equilibria: a review // In: Feldspars and their reactions. NATO ASI series. I. Parsons (ed.) 1994. V. 421. 650 p.
8. Nimis P., Ulmer P. Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 1: An expanded structural geobarometer for anhydrous and hydrous, basic and ultrabasic systems // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 133. P. 122–135.
9. Putirka K. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. In: Putirka, K., Tepley, F. (Eds.). Minerals, Inclusions and Volcanic Processes. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Soc. Am. 2008. V. 69. P. 61-120.
10. Rudnick R.L., Gao S. (2003) 3.01 Composition of the continental crust. //Treatise On Geochemistry, Volume 3: The Crust. Elsevier Ltd. 1st Edition, P. 1-64.
11. Sun & McDonough 1989. Sun, S.S. and McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. In: Magmatism in the ocean basins. Saunders, A.D. and Norry, M.J. (Editors), Geological Society of London, London. 42: 313-345.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL MODELING OF CRYSTALLIZATION OF GABBRO-DOLERITE OF KOSMOSERO (ZAONEZHIE, KARELIA)

Kotelnikov A.R.[1], Ananiev V.V.[2], Suk N.I.[1], Krinochkina O.K.[3], Krinochkin L.A.[4]
[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow region,
[2]Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS (IVS FEB RAS), Petropavlosk-Kamchatskii,
[3]Moscow State Construction University (MSCU), Moscow,
[4]Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements (IMGRE), Moscow
kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. Samples of gabbro-dolerites from coastal outcrops of Kosmozero Lake, Zaonezhye, Karelia were studied, as well as samples from the Maksovskoye deposit. These rocks are located within the Onega Paleoproterozoic structure, which is part of the Karelian structural-facies zone and belong to the Ludykovian intrusive complex, gabbro-dolerite subcomplex (age 1.96 billion years). Samples of gabbro-dolerites were studied by optical, microprobe and X-ray methods. The composition of the samples was determined by ICP-ES-MS. PTX conditions for the crystallization of gabbro-dolerites have been determined by calculation methods based on available mineral geothermobarometers and a set of programs. To verify the calculated data, experiments were carried out on their melting and subsequent crystallization. The experiments were carried out at a temperature of 1230→1140°C and a pressure of 5.5→5.0 kbar. The composition of the phases after the experiments was studied by microprobe analysis. The composition of the phases in the experimental products is in good agreement with the calculation data.

Key words: gabbro-dolerites, crystallization, melting, mineral geothermobarometers, experiment.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

УДК 552.113

ПЕРЕНОС W И MO ПРИ КОНТАКТОВО-РЕАКЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТА ПРИ 750°С И 1 КБАР

Алферьева Я.О., Григорьева Е.И., Микшин А.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва
YanaAlf@bk.ru

Аннотация. С помощью методов экспериментального моделирования показана возможность взаимодействия фторсодержащего гранитного расплава и кальцита с интенсивным перераспределением компонентов и образованием новых фаз. Исходное содержание воды в системе не превышает 10% от массы навески. Исходное содержание рудных компонентов WO_3 и MoO_3 в силикатной части составляет по 0,3 масс.% каждого в пересчете на металл.

Ключевые слова: редкометальные скарны, перенос вольфрама и молибдена, взаимодействие фторсодержащего расплава и кальцита

Цели работы: установить особенности минеральной и химической зональности области взаимодействия кальцита и фторсодержащего гранитного расплава при T=750ºC и p=1кбар; проверить возможность переноса вольфрама и молибдена из силикатного расплава в карбонатную часть системы.

Методика эксперимента. Опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах диаметром 5 мм на установке высокого газового давления ИЭМ РАН (г. Черноголовка). В нижнюю часть ампулы загружалась смесь химических реактивов, соответствующая модельному составу глубоко дифференцированного фторсодержащего гранитного расплава (Табл.1). В верхнюю часть загружался химический реактив карбоната кальция. Соотношение масс силикатного и карбонатного материала равно 2/1. В ампулу добавлялась вода в количестве 10% от массы навески. Продолжительность опытов – 7 дней.

Таблица 1. Исходный состав силикатной части навески (масс. %).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	WO_3	MoO_3	F
72,8	15,7	0,7	-	3,8	4,62	0,33	0,3	0,3	4

Полученные результаты. В продуктах экспериментов отмечается интенсивное взаимодействие силикатного и карбонатного материала, сопровождаемое переносом вещества и образованием новых минеральных фаз. В апокарбонатной части исходный кальцит замещается агрегатом куспидина, флюорита и фазы LCF. Замещение проходит в соответствии с реакциями (в скобках представлены компоненты, которые переносятся раствором):

$$Cal + 2(F^-) = Flu + (CO_3^{2-}),$$
$$4Cal + 2(Si^{4+}) + 2(F^-) + 7(O^{2-}) = Csp + 4(CO_3^{2-}).$$
$$14Cal + 14(Si^{4+}) + 20(F^-) + 25{,}5(O^{2-}) = LCF + 7{,}5(CO_3^{2-}).$$

Фаза LCF не имеет определенных кристаллографических очертаний, располагается в интерстициях между другими фазами. Ее состав изменяется в широких пределах и не соответствует ни одной известной кристаллической фазе. На основании этих признаков мы считаем эту фазу продуктом закалки расплава, который был стабилен при параметрах эксперимента (Alferyeva et al., 2024). Средний состав фазы LCF приведен в таблице 2.

Таблица 2. Средний состав фазы LCF.

LCF	Si	Al	Mg	Ca	Na	K	F	O	Сумма
Мас.%	20	0,1	0,1	20	0,2	0,1	14,6	28	83
Ат.%	19	0,1	0,1	13,5	0,2	0,1	20,4	46,6	100

Через 100-150 мкм от фронта замещения флюорит исчезает. Стабильной становится ассоциация кальцита, куспидина и фазы LCF (см. Рис.1, зона 3). Непосредственно на контакте с силикатной частью стабильны кальцит и флюорит (зона 4). Помимо них в этой области появляется молибдошеелит, содержание которого составляет примерно 7 %, и цельзиан (около 10%). Барий нами не вводился в исходную навеску. Его присутствие в продуктах опытов, скорее всего, связано с небольшой примесью этого элемента в исходном реактиве карбоната кальция.

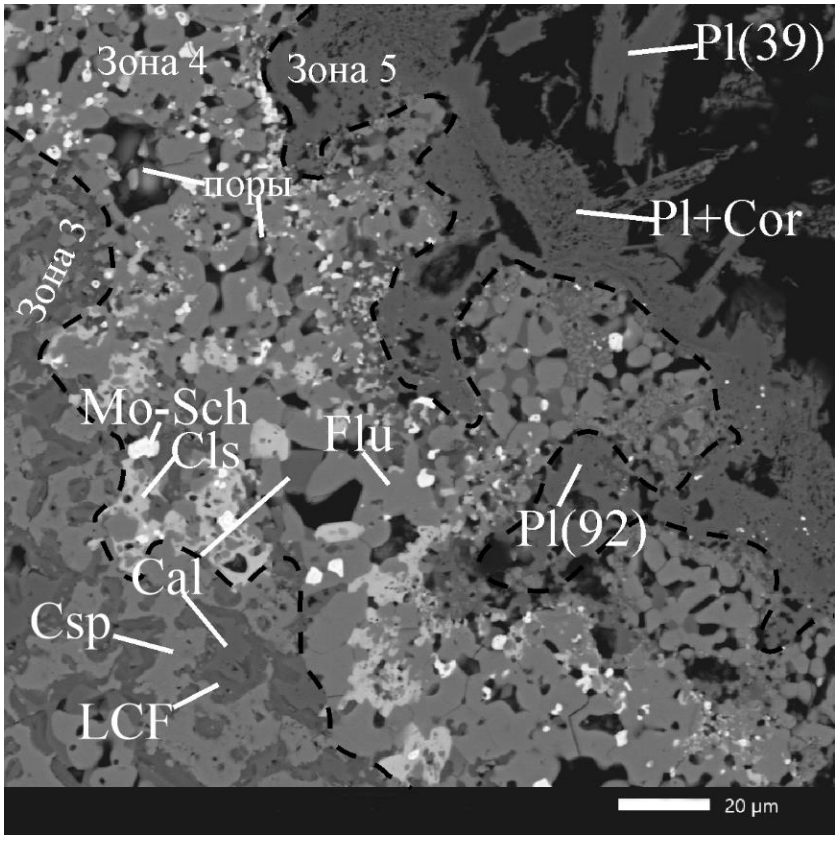


Рис. 1. Область контакта апокарбонатной и силикатной части образца (Алферьева и др., 2024).

Условные обозначения: Cal - кальцит, Cls - цельзиан, Cor - корунд, Csp - куспидин, Flu - флюорит, L – алюмосиликатное стекло, LCF – продукты закалки кальций-кремний-карбонатно-фторидной фазы, Mo-Sch – молибдо-шеелит, Pl – плагиоклаз (в скобках содержание анортитововго компонента в мол.%).

Пунктирной линией проведены границы между зонами разного минерального состава.

Приконтактовая область силикатной части образца состоит из плагиоклаза переменного состава с небольшой примесью корунда (зона 5). При удалении от контакта он сменяется ассоциацией алюмосиликатного стекла и щелочного полевого шпата.

Выводы: На контакте кальцита и фторсодержащего алюмосиликатного расплава при 750°С и 1 кбар происходит взаимодействие, сопровождаемое переносом компонентов и образованием новых фаз. Рудные W и Mo выносятся из алюмосиликатного расплава и осаждаются в приконтактовой области апокарбонатной части образца в виде молибдошеелита.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли».

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферьева Я.О., Микшин А.В., Щекина Т.И., Григорьева Е.И. Фазовый состав зон контактово-реакционного взаимодействия фторсодержащего алюмосиликатного расплава и кальцита при 750°С и 1 кбар // Вестник МГУ. Серия 4, Геология. – 2024. В печати.
2. Alferyeva Y.O., Gramenitsky E.N., Novikova A.S. Experimental modeling of interaction between fluorine-containing granite melt and calcite marble // Petrology. — 2024. — Vol. 32, no. 2. — P. 235–247.

TRANSFER OF W AND Mo DURING CONTACT INTERACTION OF FLUORINE-CONTAINING GRANITE MELT AND CALCITE AT 750°C AND 1 KBAR.

Alfereva Ya.O., Grigorieva E.I., Mikshin A.V.
Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Geology, Moscow
YanaAlf@bk.ru

Abstract. Using experimental modeling methods, the possibility of interaction between fluorine-containing granite melt and calcite with intense redistribution of components and the formation of new phases is shown. The initial water content in the system does not exceed 10% by weight of the sample. The initial content of ore components WO_3 and MoO_3 in the silicate part is 0.3 wt.% each in terms of metal.

Key words: rare metal skarns, transfer of tungsten and molybdenum, interaction of fluorine-containing melt and calcite

УДК 550.42

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЙ ПАРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ -ZR/HF NB/TA В РАВНОВЕСИЯХ С РАСПЛАВОМ МЕЛИЛИТОВОГО НЕФЕЛИНИТА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Асавин А.М., Аносова М.О.
ГЕОХИ РАН Москва
aalex06@inbox.ru

Аннотация. Исследовано распределение Zr, Hf, Nb, Ta и других редких элементов между оливином, клинопироксеном и расплавом мелилитового нефелинита (1220-1260С). В опытах искусственно изменяли концентрацию указанных микроэлементов в широких интервалах (три порядка величин) от природных концентраций до первых процентов.

Оценены коэффициенты распределения редких элементов (Кр) оливина и клинопироксена. Установлено, то коэффициенты распределения литофильных достаточно чувствительны к температуре равновесия. Влияние температуры особенно заметно для Кр Ni для оливина от 14-15 при температурах 1220 градусов до 2-4 для температур 1260 градусов.

Различие Кр парных элементов для клинопироксена незначительны. Только для клинопироксена Кр Hf больше Zr. Для Nb-Ta сооотношение Кр близко к 1. В отличии от пироксена Кр парных элементов (Zr-Hf, Nb-Ta) для оливина близки.

Впервые обнаружена прямая зависимость величины Кр этих элементов от концентрации. С учетом этой зависимости возможен рост Кр пироксена при низких температурах и высоком содержании литофильных элементов до величин близких к 1.

Ключевые слова: литофильные элементы эксперимент коэффициенты распределения Zr-Hf отношения

Введение. Парные литофильные элементы – Zr, Hf, Nb, Ta являются чувствительными геохимическими индикаторами магматических процессов. Они типоморфны для щелочных магм и накапливаются в ходе дифференциации до промышленных рудных концентраций. До недавнего времени считалось, что отношения геохимических пар - величина постоянная, однако, последние исследования показали, что это не так. Во многих случаях отмечаются существенные сдвиги величин этих отношений от мантийных значений в примитивной мантии (de Andrade et al., 2002; Kalfoun et al., 2002; Weyer et al., 2003; Huang et al., 2011; Atanasova et al., 2020). Одной из возможных причин изменения этих отношений является разница в коэффициентах распределения редких элементов в равновесии кристалл-расплав (Кр). Если минерал, кристаллизующийся в расплаве, обладает значительной разницей в величине Кр Zr и Hf, или Nb и Ta, то при фракционировании будут меняться отношения этих рейперных элементов в ходе дифференциации магмы.

Первый обзор Кр парных литофильных элементов, который был сделан нами для этих элементов (Асавин, 1994) показал, что наиболее заметная разница существует для клинопироксена между Кр Zr и Hf, а более существенные отличия в величине Кр обнаружены только для акцессорных и рудных минералов – титанита, перовскита, ильменита. Однако единичные данные по Кр этих элементов с того времени значительно дополнились последующими исследованиями по оценке Кр литофильных элементов (Tiepolo et al., 2002; Chakhmouradian et al., 2013; Klemme & Berndt, 2020; Чевычелов и др., 2020) и многими другими.

Эксперимент и аналитическая методика

При экспериментальном плавлении мелилитового нефелинита в окислительных условиях в интервале температур 1150-1260 нами были исследованы Кр литофильных и редких элементов в равновесиях кристалл-расплав. Опыты проводились при атмосферном давлении в изотермической печи с контролируемой температурой. Температура Pt-Pt90-Rh10 термопары калибровалось по точке плавления золота. Вертикальная трубчатая печь позволяла работать с температурой, контролируемой с точностью ±2, до 1500°C. Порошки образцов помешали в платиновые капсулы 0.05 мм диаметра. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200 мг. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Фугитивность кислорода мы оцениваем на уровне буфера NNO+1 (буфер Ni+1/2O2=NiO). В мелилитовый нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов солей заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 вес.%. Эти смеси плавили при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течении часа), после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации между минералами и жидкостью. Это доказывает измерения профилей концентрации Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах и гомогенное распределение элементов вокруг кристаллов вкрапленников. В продуктах опыта для анализа были доступны оливин (Ol), клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq). В опытах выше 1220C преимущественной ликвидусной фазой являлся оливин, клинопироксен наряду с ликвидусными фазами был представлен закалочными кристаллами вблизи стенок капсулы.

Измерения содержаний Zr и Hf в стеклах и пироксене было выполнено на микрозонде Cameca с четырьмя кристалл-дифракционными детекторами в ГЕОХИ РАН. Для расчета низких концентраций применяли процедуру СЛЕД. В качестве образцов сравнения мы изготовили серию стандартных стекл с точной концентрацией Hf, Zr. При построении градуировочной шкалы использовался широкий интервал концентрации Hf, Zr (0.01 - 5 вес.%) (Сенин и др., 1989). Гомогенность и устойчивость стёкол проверяли с помощью построения профилей на микрозонде. Нижний уровень количественного определения редких элементов по данной методики составил около 0.02 вес.%, при этом относительная ошибка определения содержания не превышала 20 отн. %.

Образцы с низкими содержаниями редких элементов анализировали с помощью метода LA ICP-MS, используя масс-спектрометр ELEM E NT-XR с лазерной приставкой L SX-213 G 2+ (ГЕОХИ РАН). Параметры измерения: частота импульса лазерного излучения 6Гц, диаметр лазерного пучка составлял 40 мкм, скорость перемещения лазерного пучка составляла 1 мкм/сек. В качестве стандартов при измерении использовали искусственное стекло NIST 610 и природное стекло ML 3 B. Полученные данные обрабатывались программой GLITTER. Ошибка определения концентрации составляла от 7 до 20 отн.% в зависимости от содержания редкого элемента.

Результаты эксперимента

Влияние температурного фактора наглядно видно на пример Кр никеля для оливина и клинопироксена (Рис.1). Необычным является очень высокие Кр для оливина, что, видимо, отражает влияние высоко кальциевого щелочного расплава.

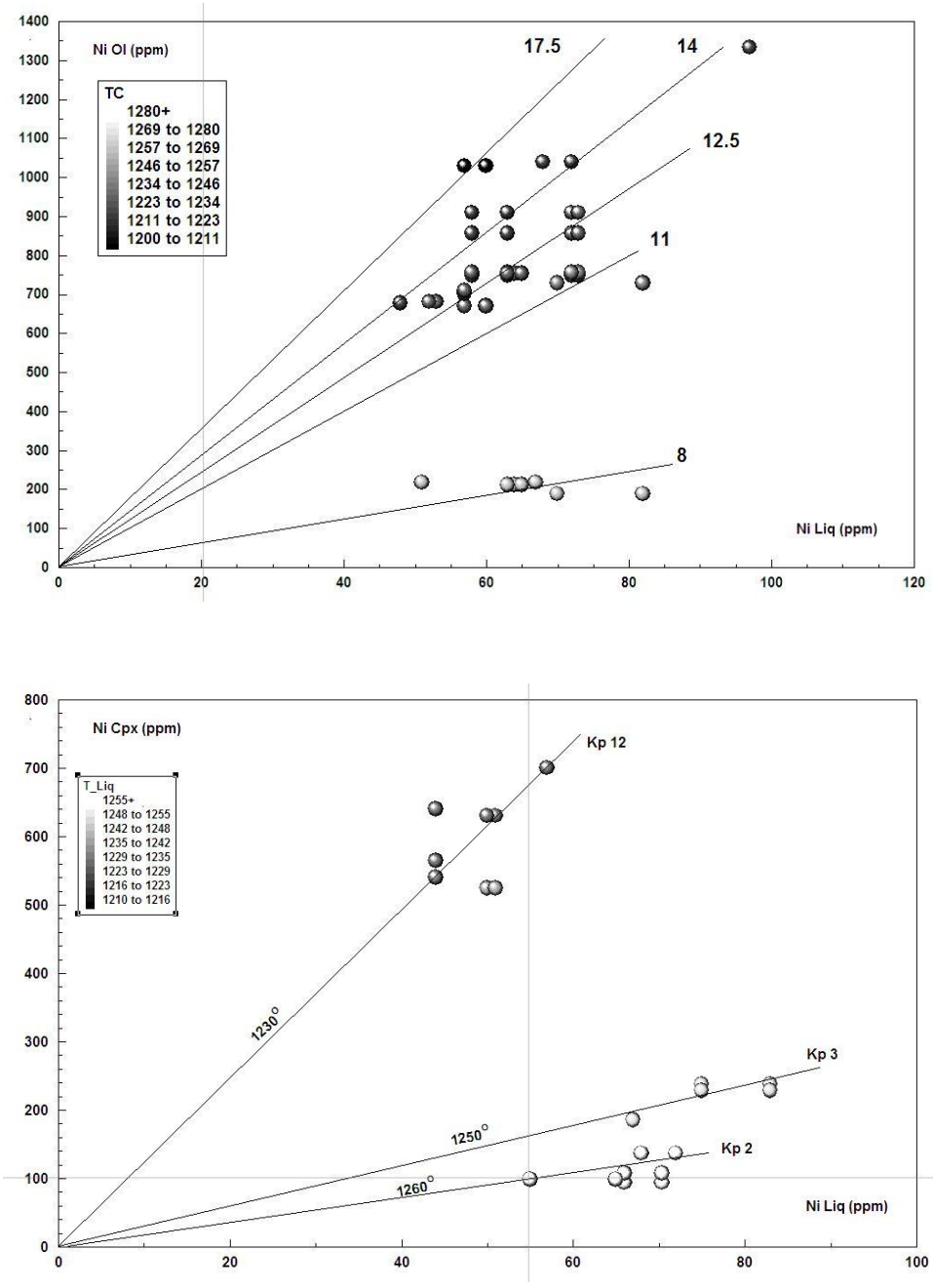


Рис. 1. Зависимости от температуры Кр Ni для оливина и клинопироксена (по осям отложены концентрации Ni в ppm в оливине – Ol и стекле –Liq соответственно).

Для литофильных элементов Кр зависимость более сложная. Например, для Кр Zr Cpx величины перекрываются для разных изотерм от 1150 до 1220^0C и укладываются в интервал 0.2-0.55 (Рис.2). Более сильное влияние, по-видимому, оказывает на величину Кр содержание редкого элемента в расплаве. Такая картина характерна для клинопироксена. Напротив, Кр оливина не чувствителен к содержанию редкого компонента в расплаве.

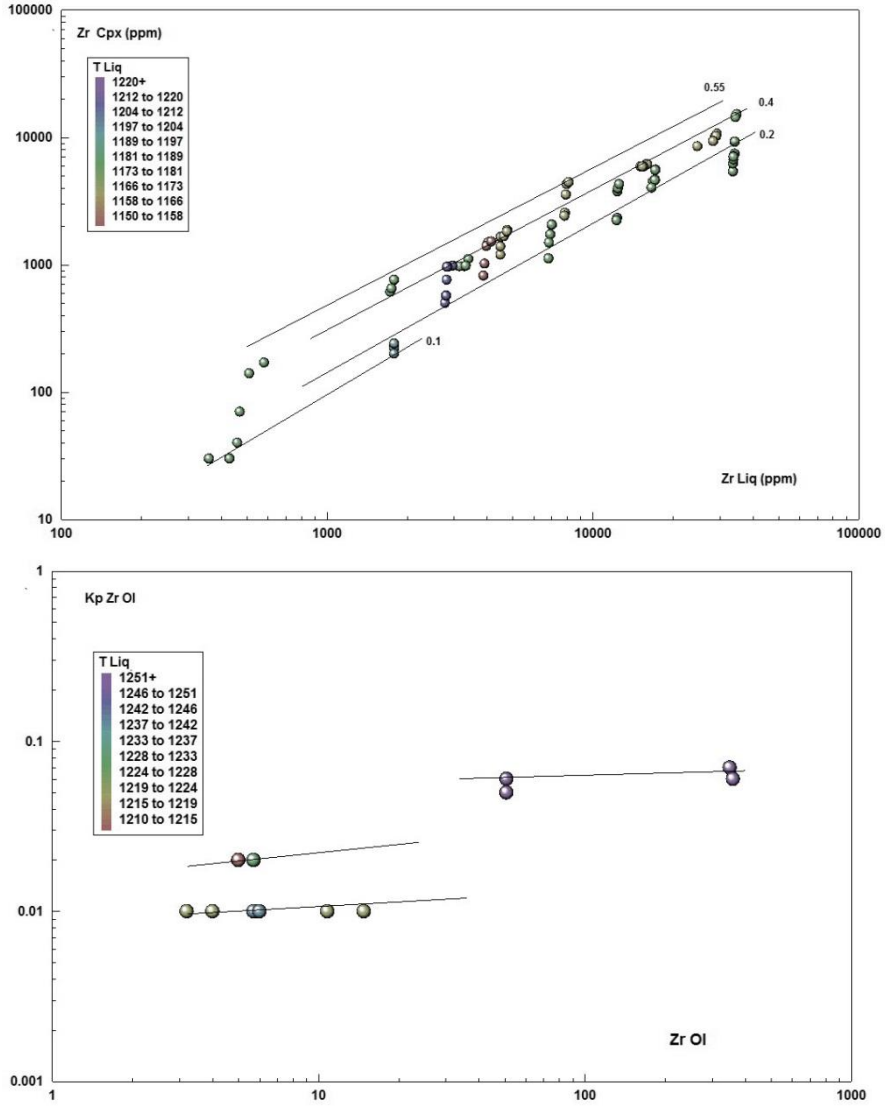


Рис. 2. Зависимости от температуры Kp Zr для клинопироксена и оливина (по осям отложены концентрации Zr в ppm в оливине – Ol и стекле –Liq соответственно и величины Kp Zr по вертикальной оси).

Выводы

- Основные факторы, которые определяют изменение величин Kp Zr, Hf, Nb, Ta, являются - температурный фактор для Ol, Cpx. Однако, для Cpx роль концентрационного фактора более важна, чем влияние температуры.
- Соотношение Kp Nb/Ta для изученных равновесий близко к 1, напротив для Cpx Kp Zr/Hf сдвинуто в сторону более высоких значений Kp Hf.
- Рост концентраций литофильных элементов приводит к отклонениям от закона Генри для клинопироксена. При этом, несмотря на рост активности компонента в расплаве, величина Kp растет. Возможно, это объясняется появлением собственного минала циркония в клинопироксенах кристаллизующихся в щелочных расплавах при высокой концентрации трехвалентного железа, в условиях буфера NiNiO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асавин. А.М. (1994). Распределение ZR, HF, Nb, Ta, Th, U в равновесиях минерал - расплав (обзор). //Геохимия 1994, N.10, С.1398-423.

2. Сенин В.Г., Асавин А.М., Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. (1989). Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа //Журн. аналит. химии. 1989, N.9, С.1671-1675.
3. Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Шаповалов Ю.Б. (2020). Распределение Nb, Ta, Ti, Ce и La между гранитоидными магматическими расплавами и минералами //Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020, Т.495, N.1, С.19-25.
4. Atanasova P., Marks M.A., Frenzel M., Gutzmer J., Krause J. & Markl G. (2020). Fractionation of geochemical twins (Zr/Hf, Nb/Ta and Y/Ho) and HREE-enrichment during magmatic and metamorphic processes in peralkaline nepheline syenites from Norra Kärr (Sweden). //Lithos 2020, in press, 105667, 37pp.
5. Chakhmouradian Anton R., Ekaterina P. Reguir, Vadim S. Kamenetsky, Victor V. Sharygin, Alexander V. Golovin (2013). Trace-element partitioning in perovskite: Implications for the geochemistry of kimberlites and other mantle-derived undersaturated rocks //Chemical Geology 2013, V.353, P.112–131.
6. De Andrade Fabio Ramos Dias, Peter Moller & Peter Dulski (2002). Zr/Hf in carbonatites and alkaline rocks: new data and a re-evaluation //Revista Brasileira de Geociencias 2002, V.32 (3) P.361-370.
7. Huang Hui, Yaoling Niu, Zhao Zhidan, Hei Huixin, Zhu Dicheng (2011). On the Enigma of Nb-Ta and Zr-Hf Fractionation—A Critical Review //Journal of Earth Science 2011, V.22, N.1, P.52–66.
8. Kalfoun F., Ionov D., Merlet C. (2002). HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites //Earth and Planetary Science Letters 2002, V.199 (1-2), P.49-65.
9. Klemme S. & Berndt J. (2020). Trace element partitioning between pyrochlore, microlite, fersmite and silicate melts. //Geochemical Transactions 2020, V. 21(1), P.1-14.
10. Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R. (2002). Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients //Chemical Geology 2002, V.191 105– 119.
11. Weyer Stefan, Munnker Carsten, Mezger Klaus (2003). b/Ta, Zr/Hf and REE in the depleted mantle: implications for the diferentiation history of the crust-mantle system //Earth and Planetary Science Letters 2003, V.205, P.309-324.

DISTRIBUTION COEFFICIENTS LITHOPHILE ELEMENTS AND VARIATION ZR/HF, NB/TA RATIOS IN EQUILIBRIUM WITH MELLILITE NEPHELINITE LIQUID BY EXPERIMENTAL ESTIMATIONS

Asavin A.M., Anosova M.O.
GEOHI RAS, Moscow
aalex06@inbox.ru

Abstract. In this report offer results of runs of the experimental melting of melilite nephelinite under oxidizing conditions in the temperature range 1150^0C -1260^0C, and the distribution coefficients of lithophile and trace elements in crystal-melt equilibria (Kd) were studied. The experiments investigated the effect of the concentration of a trace elements Zr, Hf in the melt on the value of Kd. The concentrations of Zr and Hf varied over a wide range (0.0n-n%). Low concentrations of Zr, Hf in minerals are correlated with an increase in the Kd value. This is especially visible in the Kd of clinopyroxene. At the same time, the value of Kp Ni, Co is more influenced by the equilibrium temperature. As the temperature decreases Kd Ni, Co increases greatly, but Kp Zr, Hf are almost independent of temperature. A very strong factor for these elements was the level of concentration of the lithophile element in the melt. For olivine, such a pattern has not been established. The new data obtained on the distribution of Kd lithophile elements in high-calcium melts undersaturated with silica make it possible to construct more substantiated models of the formation of magmatic deposits of these elements.

Keywords *lithophilic elements, coefficient distribution, trace elements, differentiation alkaline magma, melilitic melts.*

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЛИТОФИЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАВНОВЕСИЯХ ГРАНАТ-КЛИНОПИРОКСЕН ИЗ МАНТИЙНЫХ НОДУЛЕЙ В КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБКАХ, КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ РЕДКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПРИ МАНТИЙНОМ МЕТОСОМАТОЗЕ

Асавин А.М., Воробей С.С.
ГЕОХИ РАН Москва
aalex06@inbox.ru

Аннотация. Нами изучено распределение редких элементов в гранате и клинопироксене из мантийных нодулей трех типов пород – эклогитовый, перидотитовый и пироксенитовый. Анализы были выполнены методом LA- ICP-MS в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), что позволило оценить концентрации элементов в минералах от центра к краю.

Используя полученный материал и литературные данные по коэффициентам распределения редких элементов в зернах граната и клинопироксена в условиях равновесия можно оценить степень равновесности в природных образцах из глубин мантии.

Наиболее оптимальным для оценки степени равновесности Grt-Cpx в отношении редких элементов является Kp Zr, его значение в изученных образцах близко к экспериментальным значениям (Westrenene 2000; Shimizu 1980). В эксперименте Kp Zr близок или больше 10, такие же значения были установлены для ряда исследованных нами пар гранат-клинопироксен из пироксенитовых, перидотитовых и типов парагенезиса.

В эклогитовом типе пород в большинстве образцов Kp меньше 1, что свидетельствует о неравновесности мантийных минералов в отношении литофильных элементов. По спектру TR наряду с традиционным - резко обогащенным тяжелыми отмечается необычный спектр с Kp близким к 1 для всех элементов группы.

Полученные данные доказывают, что в процессе мантийного метасоматоза обогащение мантии редкими элементами осуществляется преимущественно в неравновесных условиях (т.е. достаточно быстро), причем степень обогащения редкими элементами в зонах генерации кимберлитовых расплавов может на 2-3 порядка превышать нормальные содержания мантийного субстрата.

Ключевые слова: мантийный метосоматоз, ксенолиты, коэффициент распределения Zr, равновесные условия гранат-клинопироксен

Введение. Мантийные ксенолиты в кимберлитовых трубках являются одним из наиболее исследованных объектов глубинного мантийного происхождения. Большинство исследователей отмечают, что характерной особенностью этих ксенолитов является следы развития процессов мантийного метасоматоза различных типов (Griffin et al., 1999; Ionov et al., 2002; Coltorti&Gregoire eds., 2008; O'Reilly&Griffin, 2013). Процессы мантийного метасоматоза широко развиты в области генерации щелочных магм и кимберлитовых расплавов. С этими процессами неразрывно связано обогащение источников редкоземельными и литофильными элементами. Прямым свидетельством этих процессов являются, в первую очередь, геохимические характеристики мантийных нодулей, транспортировка которых происходит за счет движения кимберлитовых расплавов вверх. Особенно ярко это проявляется в обогащении мантийных минералов – в первую очередь граната и клинопироксена редкоземельными и литофильными элементами.

Это дает возможность исследовать связь мантийного метасоматоза с аномальным обогащением редкоземельными и литофильными элементами локальных источников щелочных расплавов. Для решения этой проблемы в настоящем исследовании были проведены оценки степени равновесности в распределении редкоземельных элементов

между клинопироксеном и гранатом. Оценка коэффициентов распределения гранат-клинопироксен в центральных и краевых частях зерен позволяет рассмотреть процесс в динамике, учесть не только первичное равновесия при частичном плавлении мантии, но и последующее перераспределение за счет метасоматоза и метаморфизма ксенолитов при их транспортировке к поверхности.

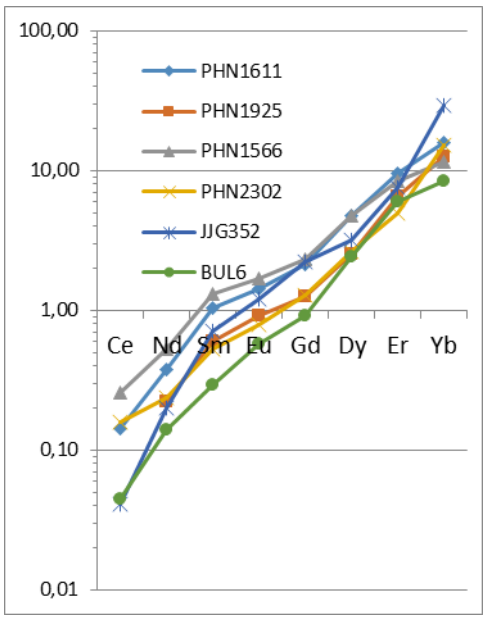
Образцы. Коллекция мантийных ксенолитов отобрана из кимберлитовых трубок Мир и Обнаженная, которая представляет собой образцы из различных типов пород (перидотиты, пироксениты и эклогиты), которые состоят из граната, клинопироксена и других породообразующих минералов. Среди комплекса изученных мантийных ксенолитов трубки Обнаженная распространены в большей степени шпинелевые и гранат-шпинелевые лерцолиты, а также гранатовые и шпинелевые пироксениты с широкими вариациями содержания орто- и клинопироксена. Кроме того, для трубки типичны находки биминеральных эклогитов. Тогда как, ксенолиты трубки Мир представлены лерцолитами, которые содержат высокомагнезиальный и относительно низкохромистый гранат, также в алмазоносной трубке распространены гранатовые пироксениты и вебстериты.

Методы исследований. Определение химического состава минералов из ксенолитов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 нА). Диаметр электронного пучка составил 157 – 180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений), оператор Варламов Д. А, а также в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, на микрозонде JEOL JXA-8100 (Япония). Параметры съемки минералов: ток 40-70 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ, размер пучка зонда – 2 μm.

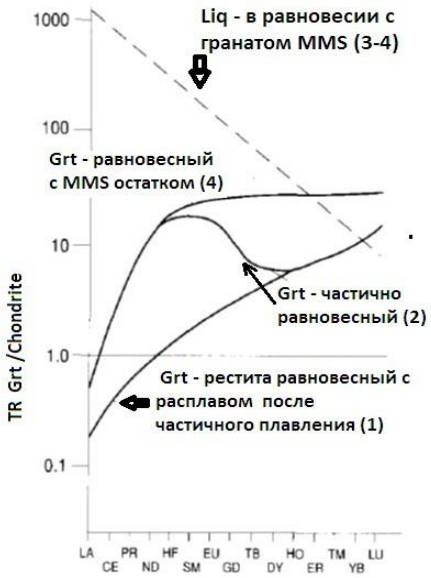
Анализы состава минералов на редкие элементы выполнялся методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (LA ICP-MS). Измерения проводились: в аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) на масс-спектрометре Finnigan Element-2 с приставкой для лазерной абляции. Прибор состоит из квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой - XSERIES2 ICP-MS компании Thermo Scientific. Диапазон измеряемых масс 2–255 а.е.м. Источник индуктивно-связанной плазмы снабжен генератором максимальной мощностью 1,6 кВт и частотой 27,12 МГц. В качестве активной среды в лазере используется алюмо-иттриевый гранат (YAG) с добавками Nd. Диаметр лазерного пучка составлял 30 мкм для определения редкоэлементного состава гранатов, частота лазера 10 Гц, оператор Денисенко А.А.

Результаты исследований.

Первые работы по изучению распределению TR в минералах гранат-клинопироксеновых нодулей показали плавное изменение Кр TR от легких к тяжелым. Разница в величинах Кр достигает четырех порядков. На Рис.1а показаны спектры Кр гранат-расплав (Shimizu, 1975) из ксенолитов перидотитов в кимберлитовых трубках. Авторы к первичным равновесиям относят гранулярные (granular) ксенолиты, а как измененные рассматриваются вторичные переработанные (sheared) ксенолиты. В последних - более высокие Кр Ce (0.2-0.4), в отличии от гранулярных - Кр Ce (0.04) соответственно, и более высокие Кр в тяжелых (Yb) на уровне больше 10-15, но разница с Кр первичных гранулярных не слишком велика (9-12).



(а)



(б)

Рис. 1. (а) Кр Grt/Cpx расчет по данным (Shimizu, 1975) в нодулях неизмененной мантии; (б) вариации содержаний TR в гранатах из нодулей различной степени изменения мантии (Hoal et al., 1994).

При обсуждении какой из графиков отвечает первичному мантийному распределению следует учитывать обобщение по редкоземельному составу гранатов из ксенолитов (Hoal et al., 1994), где достаточно детально разобрана форма изменения спектров при наложении на первичное мантийное вещество при воздействии метасоматических процессов (Рис.1б). Конечно, это не должно сказываться на величинах равновесных Кр (и соответственно, форме графиков Кр TR), но отклонение от равновесности может быть объяснено найденными в работе (Hoal et al., 1994) закономерностями. В реститовых - остаточных гранатах концентрации резко падают, а угол наклона спектра растет. Напротив, при метасоматозе концентрации растут, а форма спектра содержания TR в гранате становится более пологой особенно для тяжелых TR. Исходя, из таких наблюдений можно предполагать, что от равновесного Кр в неизмененной мантии в случае наложения процессов мантийного метасоматоза значения Кр будут отличатся условным ростом Кр. Причем для ветки спектра легких TR это приведет просто к повышению значений без изменения формы, а для тяжелых TR угол наклона напротив сможет сильно измениться.

С другой стороны, по данным экспериментальных оценок коэффициента распределения TR в равновесной системе гранат-клинопироксен (Кр Grt-Cpx TR) при высоких *P-T* условиях форма спектра почти не меняется, а меняются только абсолютные значения (причем изменяться могут на порядок величин для тяжелых TR) (Shimizu, H. 1980; Gaetani et al., 2003; Klein et al., .2000; Kuzyura et al., 2010)

Используя полученный материал и литературные данные по коэффициентам распределения редких элементов (Кр) граната и клинопироксена в условиях равновесия можно оценить степень равновесности распределения редких элементов в природных образцах из глубин мантии.

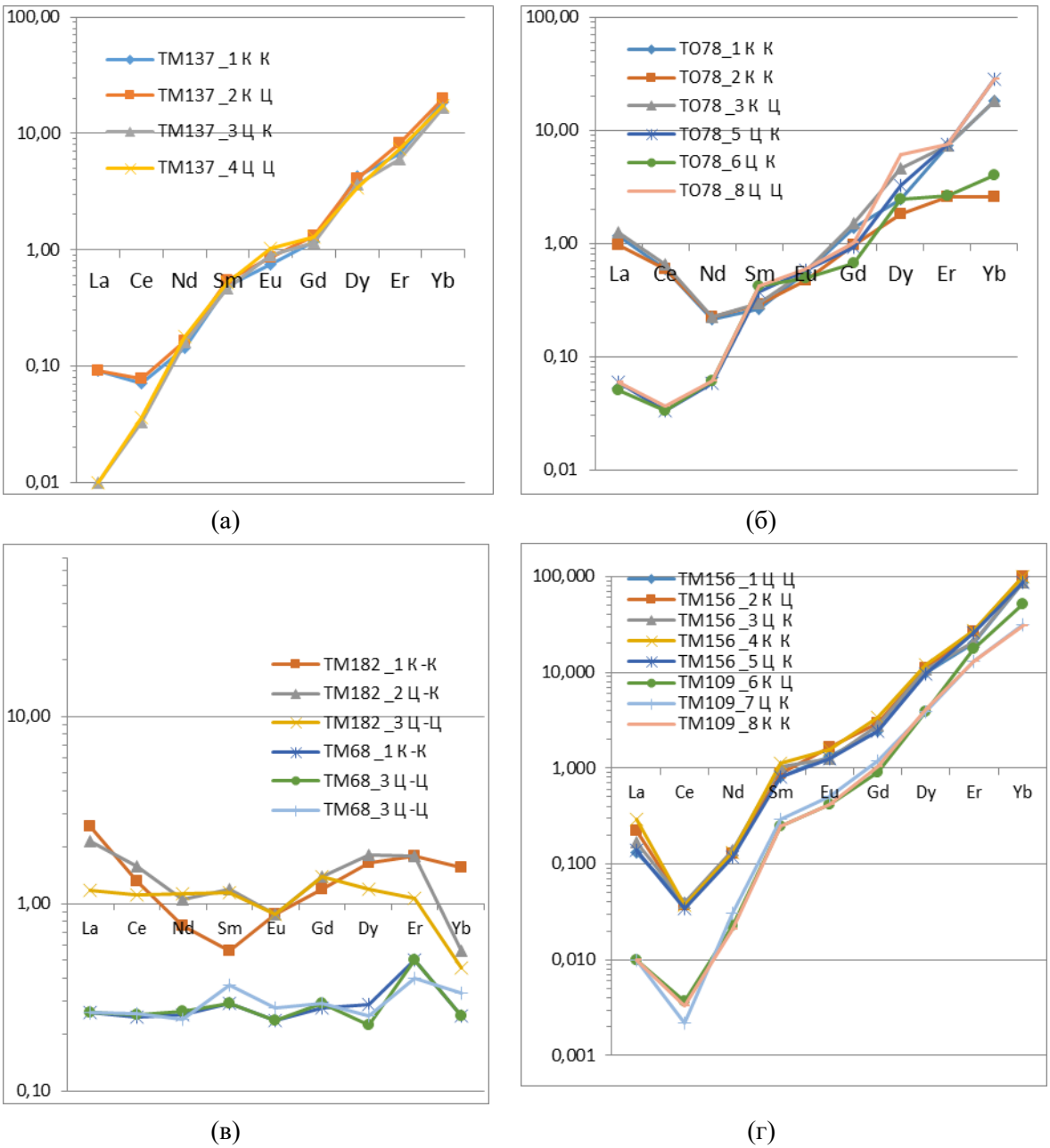


Рис. 2. Кр TR Grt-Cpx для перидотитовых ксенолитов. Условные обозначения: ТМ- трубка Мир; ТО -трубка Обнаженная: Ц – центр зерна, К - край зерна.

(а) – Кр близкие к равновесным значения в неизмененной мантии в нодулях вебстеритового типа пород;

(б) – Кр с сильными отклонениями от равновесных, со значительным обогащением лантана.

(в) - Кр пироксенитовых ксенолитов с аномально низким содержанием TR в гранатах. Смещение спектра в субгоризонтальную форму.

(г) - Кр в эклогитовом типе пород с аномально высоким содержанием тяжелых редкоземельных элементов.

Кр распределение системы Grt-Cpx для перидотитового типа из трубки Обнаженная (рис.2б) обладают более высокими содержаниями LTR, что может быть признаком явно проявленных процессов метасоматоза, и отличает их от спектров алмазоносной трубки Мир (Carswell, 1973; Griffin et al., 1999; Coltorti et al., 1999; Griffin et al., 2009; Агашев и др., 2010; Щукина и др., 2015; Agashev et al., 2013).

В вебстеритах отмечаются близкие к равновесным Кр, которые указывают на то, что мантия не была подвержена различным метасоматическим процессам, т.е. неизмененная (Рис. 2а).

В эклогитовом типе пород в большинстве образцов Кр свидетельствует о неравновесности мантийных минералов в отношении литофильных и редкоземельных элементов. По спектру TR наряду с традиционным - резко обогащенным тяжелыми TR отмечается спектр с Кр близким к 1 для всех элементов группы, что считается достаточно необычным и интересным (Рис. 2в).

По форме спектров были выделены три группы нодулей с аномальными значениями Кр TR (Рис.2 б, в, г)

При этом мы использовали для расчетов концентрации как в краевых зонах минералов, так и центральных частях. Это должно было показать вариации равновесности от начальных этапов переноса ксенолитов к последующей их транспортировке уже в кимберлитовом расплаве. Из графиков видно, что форма кривых почти не меняется в зависимости от выбранного положения точек анализа. В результате исследования мы интерпретируем это, как постоянство условий распределения редкоземельных элементов, которое не меняется при последующем поднятии на более высокие «слои» в глубинах мантии. Формирование измененных участков мантии происходило одноэтапно. Последующий метасоматоз и транспортировка не сдвигала полученную «метку» метасоматоза.

Выводы:

- Исследовано распределение редкоземельных и литофильных элементов между клинопироксеном и гранатом мантийных нодулей из кимберлитовых трубок Мир и Обнаженная (Якутия). Помимо плавных спектров TR и равновесных значений Кр Zr (около 10) большое количество спектров имеют аномальные значения La, Ce, Zr и тяжелых TR. Для пироксенитов из трубки Мир отмечены субгоризонтальные спектры Кр TR. Для эклогитов аномально большие величины Кр тяжелых TR (на уровне 100). Все это не может быть объяснено простым процессом равновесного плавления. Очевидно, что это влияние мантийного метасоматоза.
- Сопоставление с экспериментальными значениями Кр показывает, что высокие распределения в эклогитах могу объясняться процессом карбонатного(карбонатитового) метасоматоза. При этом сохраняется плавный спектр Кр для TR, за исключением Ce аномалии, что видимо отражает окислительный характер обстановки
- Спектры для пироксенитов показывают, что метасоматоз в них приводит к неравновесности в распределении TR, который означает что процессы формирования были многостадийными, интенсивными и почти полностью переработали исходный субстрат. При этом наиболее вероятны низкотемпературные высокощелочные флюиды/расплавы, на что указывает отсутствие Ce и Eu аномалий.
- Перидотитовые нодули в большинстве своем отражают равновесное распределение. Однако, в ряде образцов трубки Обнаженная аномальные значения Ce, La, HTR, Zr указывают на проявление метасоматоза. Процессы метасоматоза вероятно коррелируются с исчезновением алмазоносной ассоциации, что может послужить хорошим поисковым критерием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агашев А.М., Похиленко Н.П., Черепанова Ю.В., Головин А.В. Геохимическая эволюция пород основания литосферной мантии по результатам изучения ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитов трубки Удачная //Доклады Академии Наук. 2010.Т. 432, № 4. С. 510–513
2. Щукина Е.В., Агашев А.М., Костровицкий С.И., Похиленко Н.П. Метасоматические изменения литосферной мантии в районе кимберлитовой трубки им. В. Гриба, Архангельская алмазоносная провинция. //Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 12. С. 2153– 2172.
3. 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. V. 160-161. P. 201–215
4. Carswell D.A. Primary and secondary phlogopites and clinopyroxenes in garnet lherzolite xenoliths, Cape Town, South Africa.//International Conference on Kimberlites (extended abstracts). 1973. P. 417–429.
5. Coltorti M., Bonadiman C., Hinton R.W., Siena F., Upton B.G.J. Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. // Journal of Petrology.1999. V. 40, № 1. P. 133–165.
6. Coltorti M. & Gregoire M. (eds) (2008). Metasomatism in Oceanic and Continental Lithospheric Mantle. //Geological Society, London, Special Publications 2008, V.293, 359pp.
7. Hoal K.E.O., Hoal B.G., Erlank A.J. & Shimizu N. (1994) Metasomatism of the mantle lithosphere recorded by rare earth elements in garnets. // Earth and Planetary Science Letters 1994, V. 126(4), P.303-313.
8. Ionov D.A., Bodinier J.-L., Mukasa S.B., Zanetti A. (2002). Mechanisms and sources of mantle metasomatism: Major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modeling. //Journal of Petrology. 2002, V.43 (12), P.2219-2259.
9. Gaetani G., Kent A., Grove T., Hutchenson I. and Stolper E (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. //Contributions to Mineralogy and Petrology 2003, V.145 (4), P.391-405.
10. Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T. and Wyatt B.A. Harzburgite to lherzolite and back again: Metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V.134. P. 232–250.
11. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Afonso J.C., Bregg G.C. The composition and evolution of lithospheric mantle: a Re-evaluation and its tectonic implications. // Journal of Petrology. 2009. V.50, N. 7. P. 1185–1204.
12. Klein M., Stosch H.-G., Seck H.A., Shimizu N. (2000) Experimental partitioning of high field strength and rare earth elements between clinopyroxene and garnet in andesitic to tonalitic systems. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000, V.64 (1), P.99-115.
13. Kuzyura A.V., Wall F., Jeffries, T. & Litvin Y. (2010) Partitioning of trace elements between garnet, clinopyroxene and diamond-forming carbonate-silicate melt at 7 GPa.// Mineralogical Magazine. 2010, V.74(2), P.227-239
14. O'Reilly S.Y. and W.L. Griffin (2013). Mantle Metasomatism //In D.E. Harlov and H. Austrheim, Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock, Lecture Notes in Earth System Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013, Chapt.12, P.471-533
15. Shimizu, N. (1975) Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites //Earth and Planetary Science Letters 1975, V.25, N.1, P.26-32

16. Shimizu H. (1980). Experimental study on rare-earth element partitioning in minerals formed at 20 and 30kb for basaltic systems. // Geochemical Journal 1980, V.14, N.4, P.185-202.
17. Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T. and B.A. Wyatt, et al. (1999) Harzburgite to lherzolite and back again: Metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V.134. P. 232–250.

DISTRIBUTION OF LITHOPHILE AND RARE EARTH ELEMENTS IN GARNET-CLINOPYROXENE EQUILIBRIA INTO MANTLE XENOLITHS FROM KIMBERLITE PIPES AS INDICATOR OF THE EQUILIBRIUM OF THE MANTLE METASOMATISM PROCESSES

Asavin A.M., Vorobeiy S.S.
GEOHI RAS, Moscow,
aalex06@inbox.ru

Abstract. Mantle xenoliths in kimberlite pipes are one of the most studied objects of deep mantle origin. Most researchers note that characteristic feature of these xenoliths are traces of the development of processes of mantle metasomatism of various types. Simultaneously with the change in the macrocomposition of minerals in the mantle association, the geochemistry of trace elements in them also changes significantly. This makes it possible to study the connection between mantle metasomatism and anomalous enrichment of local sources of alkaline melts in rare earth and lithophile elements. To solve this problem, we tried to assess the degree of equilibrium in the distribution of rare earth elements between clinopyroxene and garnet. Estimating the distribution coefficients of garnet-clinopyroxene in the central and marginal parts of crystals allows us to consider the process in dynamics, taking into account not only the primary equilibrium during partial melting of the mantle, but also subsequent redistribution due to metasomatism and metamorphism of xenoliths during their delivery to the surface.

Keywords: *peridotite mantle xenolith, kimberlite pipe, mantle anomaly, lithophilic elements, coefficient distribution trace elements.*

УДК 552.11

МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ВОДОРОДОМ В УСЛОВИЯХ НИЗОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Бухтияров П.Г.[1], Персиков Э.С.[1], Аранович Л.Я.[1,2]
Некрасов А.Н.[1], Косова С.А.[1]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка,
[2]ИГЭМ РАН, г. Москва
pavel@iem.ac.ru

Аннотация. Приведены первые результаты экспериментального исследования металл-силикатного разделения базальтового расплава при взаимодействии с водородом без кристаллизации расплава на границе земной коры с верхней мантии (T = 1200 – 1450 ºC, $P(H_2)$ = 1.2 – 2.7 ГПа). Опыты проведены с использованием установки высокого давления типа цилиндр-поршень (ИЭМ РАН) с оригинальными внутренними ячейками, в которой источником водорода был гидрид титана, который разлагался при параметрах опытов. Характерно, что в отличие от опытов в системе водород-магнезиальный базальт при умеренном давлении водорода (100 МПа), в опытах при высоком давлении водорода происходит практически полное восстановление окислов железа из расплава базальта, в котором образуются капли металла (Fe) ликвационной структуры, при этом происходит концентрирование фосфора в металле.

Ключевые слова: базальтовый расплав, водород, температура, давление, восстановительные условия, самородный металл, граница кора-мантия

Роль восстановленного флюида в процессах образования магматических пород и расплавов, вулканизма, рудообразования и формирования ядра Земли является актуальной фундаментальной проблемой петрологии и геохимии. Так вопросы происхождения Земли и ее строения, формирования ядра, зарождения магм на различных уровнях глубинности в разные геологические эпохи, их эволюция в литосфере, дегазации недр Земли, а также самородного металл-образования и рудообразования в земной коре все чаще связываются с активным участием в них водорода (Wood et al., 2006; Кадик, 2008; Олейников и др., 1985; Маракушев, 1995 и др.). Ввиду фундаментальной научной значимости и актуальности наши исследования продолжены в настоящее время.

В работе представлены первые результаты экспериментального исследования взаимодействия базальтового расплава с водородом без кристаллизации расплава на границе земной коры и верхней мантии (T = 1400ºC, $P(H_2)$ = 1.2 – 2.7 ГПа). Опыты проведены с использованием установки высокого твердофазового давления типа цилиндр-поршень (ИЭМ РАН). Эксперименты проводились в молибденовых ампулах диаметром 4 мм. Источником водорода был гидрид титана, который разлагался при параметрах опытов. Гидрид титана отделялся от вещества тонкой молибденовой перемычкой с мелкими отверстиями. В экспериментах использовались внутренние ячейки 1.2 и 2.7 ГПа (Рис. 1). Выдержка опытов - 90 мин. с последующей изобарической закалкой.

После сброса давления в установке и полного охлаждения, ампула с образцом извлекались из ячейки для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. Химический состав полученных в опытах фаз определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford

INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 пА и времени набора спектров 50 -100 сек.

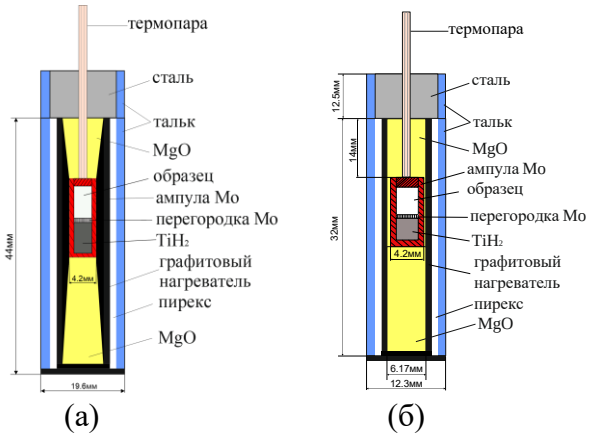


Рис. 1. Схемы ячеек высокого давления:
(а) - на 1.2ГПа; (б) - на 2.7 ГПа

Результаты химического анализа закаленных стекол представлены в Табл. 1. Здесь также представлен анализ исходного магнезиального базальта Северного прорыва вулкана Толбачик, извержение 1975-1976, Камчатка (Федотов и др., 1984) и структурно-химические параметры (100NBO/T) исходного базальта и базальтового стекла (средний состав) после экспериментов под давлением водорода. Как видно, в результате взаимодействия базальта с водородом происходит подкисление расплава от 49.5 масс. % SiO_2 до 53.16 и 57.93 масс. % (соответственно, для опытов при 1.2 и 2.7 ГПа). При этом происходит практически полное восстановление окислов железа из расплава базальта, в котором образуются капли металла ликвационной структуры различных размеров (Рис. 2).

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

Окислы	№12ЦП*	№27ЦП**	Состав исходного базальта***
SiO_2	53.16	57.93	49.5
Al_2O_3	14.24	19.50	13.18
Fe_2O_3	н.о.	н.о.	3.18
FeO	0.87	0.01	6.85
MgO	9.77	5.21	9.98
CaO	14.12	6.72	12.34
Na_2O	2.73	6.02	2.18
K_2O	1.09	2.76	0.93
TiO_2	3.03	1.04	1.01
P_2O_5	0.07	0.00	0.25
H_2O-	0.73	0.81	0.29
Sum	99.81	100.00	99.69
100NBO/T	77	63	84

* - Опыт с расплавом магнезиального базальта: P (H_2) = 1.2 ГПа, T =1400 °C, выдержка 1.5 час, затем изобарическая закалка.

** - Опыт с расплавом магнезиального базальта: P (H_2) = 2.7 ГПа, T =1400 °C, выдержка 1.5 час, и затем изобарическая закалка.

*** - Магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик, извержение 1975-1976, Камчатка ,1984

Примечание: содержание воды определено методом Карл-Фишер титрования.

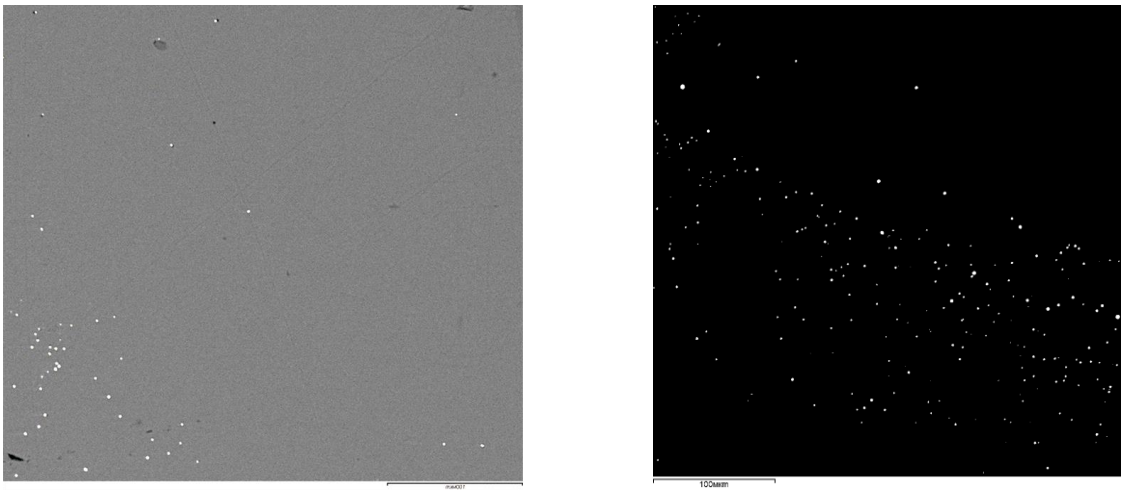
Результаты химического анализа металлической фазы представлены в Табл. 2. Как видно, металлическая фаза состоит в основном из железа, и в нем концентрируется фосфор из расплава.

Таблица 2. Химические составы (масс. %) металлических фаз в базальтовых расплавах (закаленных образцах) после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 12ЦП	№ 27ЦП
Fe	98.32	98.27
Mg	0,01	0.24
Ti	0.12	0.09
O	0.40	0.8
Si	0.10	0.14
Ca	0.05	0.13
P	1.00	0.62
Sum	100.79	100.29

Примечание:
1. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из 4 измерений.

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



(а) (б)

Рис. 2. Растровые микрофотографии в рассеянных отраженных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава с водородом при высоких давлениях.

(а) - опыт № 12ЦП, эксперимент с расплавом исходного магнезиального базальта, P (H_2) = 1.2 ГПа, T =1400 ºC, продолжительность опыта 1,5 часа, затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, состав - см. Табл. 2, темно-серый цвет-базальтовое стекло, состав - см. Табл. 1).

(б) - опыт № 27ЦП, эксперимент по взаимодействию магнезиального базальта с водородом, P(H_2) = 2.7 ГПа, T =1400 ºC, продолжительность опыта 1.5 часа, затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, состав - см. Табл. 2, светло-серый цвет-остаточное стекло, состав - см. Табл. 1).

Таким образом, в результате взаимодействия водорода с магнезиальным базальтом первоначально однородный базальтовый расплав становится гетерогенным. В расплаве образуются следующие фазы: более полимеризованные и более богатые (относительно исходного состава) кремнеземом расплавы с некоторым количеством растворенной воды; выделения металла ликвационной текстуры, в котором концентрируется фосфор из

расплава. Характерно, что при этом происходит практически полное восстановление окислов железа в базальтовом расплаве (Таблицы 1 и 2).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood B.J., Walter M.J., Wade J. Accretion of the Earth and segregation of its core // Nature, 2006, V. 441, p. 825—833.
2. Кадик А.А. Дегазация восстановленной мантии при ее плавлении на различных этапах эволюции Земли: экспериментальные исследования // Экспериментальные исследования эндогенных процессов, Черноголовка, Изд-во ИПХФ РАН, 2008, с. 15—29.
3. Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д., Левашов В.К., Варганов А.С., Копылова А.Г., Панков В.Ю. Самородное металлообразование в платформенных базитах. Якутск, Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985, 124 с.
4. Маракушев А.А. Природа самородного минералообразования // ДАН, 1995, т. 341, № 6, с. 807—812.
5. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L. Ya., Nekrasov A.N., Shaposhnikova O. Yu. (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. // Geochemistry International, Vol. 57, No. 10, p. 1035–1044.
6. Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975-1976. ДНЦ АН СССР, 1984, 637 стр.

METAL-SILICATE SEPARATION IN BASALT MELTS INTERACTING WITH HYDROGEN UNDER CONDITIONS BOTTOM OF THE EARTH'S CRUST AND UPPER MANTLE (EXPERIMENTAL STUDY)

Bukhtiyarov P.G.[1], Persikov E.S.[1], Aranovich L. Ya.[1,2], Nekrasov A.N.[1], Kosova S.A.[1]
[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, [2]IGEM RAS
persikov@iem.ac.ru

Abstract. The first results of an experimental study of the metal-silicate separation of a basaltic melt during interaction with hydrogen without crystallization of the melt at the boundary of the earth's crust with the upper mantle (T = 1200 – 1450 °C, $P(H_2)$ = 1.2 – 2.7 GPa) are presented. The experiments were carried out using a high-pressure cylinder-piston type installation (IEM RAS) with original internal cells, in which the source of hydrogen was titanium hydride, which decomposed under the experimental parameters. It is characteristic that, in contrast to experiments in the hydrogen-magnesium basalt system at moderate hydrogen pressure (100 MPa), in experiments at high hydrogen pressure there is an almost complete reduction of iron oxides from the basalt melt, in which drops of metal (Fe) of the liquation structure are formed, with This results in the concentration of phosphorus in the metal.

Key words: basaltic melt, hydrogen, temperature, pressure, reducing conditions, native metal, crust-mantle boundary

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $ZR_{0.5}HF_{0.5}SIO_4$ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (T = 800^O, 1000^{O}C, P – 400 МПА)

Коржинская В.С., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ван К.В.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка
vkor@iem.ac.ru

Аннотация. Продолжены исследования растворимости твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве при температурах 800ºС и 1000ºС для давления 400 МПа в присутствии воды. Продолжительность экспериментов составляла 12 суток для 800ºС и 5 суток для 1000ºС. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1.10 – 2.05), а также твердый раствор состава: $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si04$, синтезированный раствор-расплавленным методом. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа. Установлено, что с ростом давления от 200 МПа до 400 МПа для обеих температур растворимость. $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ уменьшается при близкой агпаитности. Отмечено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, чем давление и температура.

Ключевые слова: силикатный расплав; твердый раствор; эксперимент; растворимость

Представлены экспериментальные данные по растворимости твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве для температур 800º и 1000ºС и давлении 400 МПа. Опыты проводились на установке высокого газового давления (УВГД-10000) в присутствии воды. Продолжительность экспериментов составляла 12 суток для 800ºС и 5 суток для 1000ºС. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (Kagp = (Na+K)/Al): 0.95 – 2.05, а также твердый раствор состава $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si04$, синтезированный раствор-расплавленным методом (Kotelnikov et al., 2023). Состав образцов после опытов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа.

Для выяснения влияния агпаитности на растворимость $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ (ZrcHfn) были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности K_{agp}= (Na+K)/Al: 0.95; 1.10; 1.19; 1.51; 1.75 и 2.05. Для оценки растворимости (ZrcHfn) в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO_2 в закалочном стекле от границы кристалла, описанная ранее (Kotelnikov et al., 2019). По аналогичной методике изучалась и растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве. Опыты проводили в золотых (800ºС) и платиновых (1000ºС) ампулах 3x0.1x50 мм, в которые загружали 50 - 80 мг гранитного стекла, 5-7 мг синтезированного твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$. В ампулы заливали определенное количество воды (см. Табл. 1 и 2). Ампулы герметично заваривались и помещались в “газовую” бомбу для проведения эксперимента. 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+.

В таблице 1 представлены результаты опытов по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в расплаве с разной агпаитностью при T = 800°C, P = 400 MPa, а на рис. 1а приведена зависимость растворимости $Zr_{0,5}Hf_{0,5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al) в присутствии воды.

Установлено, что с ростом Kagp от 0.98 до 1.78 содержание ∑ (ZrO_2 +HfO_2) в стекле возрастает в среднем от 0.21 мас. % (для Kagp п/о = 0.98) до 4.20 мас .% (для Kagp п/о = 1.78). Состав стекла в мас .% после опыта следующий: Na_2O – 6.51%; Al_2O_3 – 12.25%; SiO_2 – 61.23%; K_2O – 6.75%; CaO – 0.09%; TiO_2 – 0.05%; (для Kagp = 1.36). После опытов агпаитность расплава несколько уменьшалась по сравнению с исходной, что можно объяснить частичным перераспределением щелочей во флюидную фазу.

Таблица 1. Опыты по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si04$ в расплаве с разной агпаитностью при 800°C и давлении 400 Мпа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мкл	ZrO_2, мас.%	HfO_2, мас.%	ZrO_2+HfO_2, мас.%	Kagp д/о. Kagp п/о
ZrcHfn-17	50.29гр.+7.24 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 49.30	0.05	0.16	0.21	Kagp д/о = 0.95 Kagp п/о = 0.98
ZrcHfn-18	54.24гр.+6.95 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 48.18	0.08	0.22	0.30	Kagp д/о = 1.10 Kagp п/о = 1.06
ZrcHfn-19	52.19гр.+7.29 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 46.09	0.63	0.75	1.38	Kagp д/о = 1.19 Kagp п/о = 1.27
ZrcHfn-20	51.01гр.+7.48 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 49.58	0.68	1.11	1.76	Kagp д/о = 1.51 Kagp п/о = 1.36
ZrcHfn-21	60.08гр.+7.02 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 50.00	1.31	1.66	2.97	Kagp д/о = 1.75 Kagp п/о = 1.61
ZrcHfn-22	54.24гр.+6.95 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 50.78	1.74	2.46	4.20	Kagp д/о = 2.05 Kagp п/о = 1.78

гр. - гранит

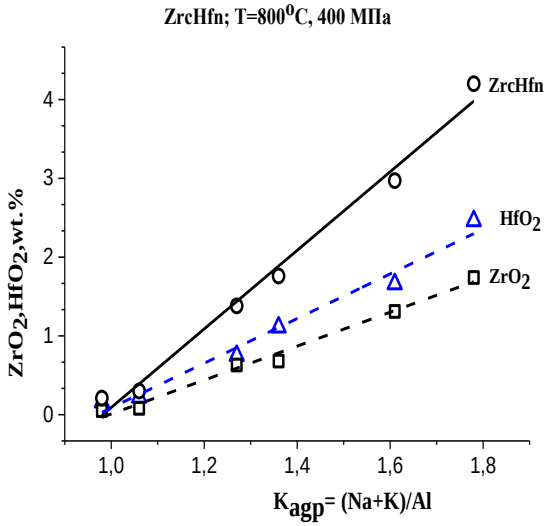


Рис. 1а. Зависимость растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности в присутствии воды (T = 800°C, P = 400 МПа).

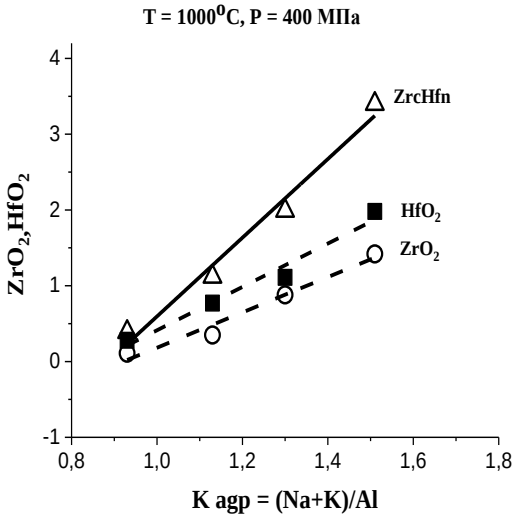


Рис. 1б. Зависимость растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности в присутствии воды (T = 1000°C, P = 400 МПа).

В таблице 2 представлены результаты опытов по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, в расплаве с разной агпаитностью при T = 1000°C, P = 400 MPa, а на рис. 1б приведена зависимость растворимости $Zr_{0,5}Hf_{0,5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности (Kagp = (Na+K)/Al) в присутствии воды (длительность опытов - 5 суток). Как видно из рис. 1б, содержание $\sum (ZrO_2 + HfO_2)$ в стекле возрастает от 0.39 мас. % для Kagp п/о = 0.93 до 3.40 мас. % (Kagp п/о = 1.51). При этом, Kagp после опыта также уменьшается. Состав стекла в мас. % для Kagp п/о = 1.30 следующий: Na_2O – 6.25%; Al_2O_3 – 12.97%; SiO_2 – 60.41%; K_2O – 6.11%; CaO – 0.13%; TiO_2 – 0.07%;

На рис. 2 представлены для сравнения результаты растворимости ZrcHfn в алюмосиликатном расплаве для двух температур 800° и 1000°C при одном давлении: 400 МПа. Из графика видно, что с ростом температуры при близких агпаитностях растворимость твердого раствора незначительно увеличивается. Так, для 1000°C при Kagp = 0.93 растворимость ZrcHfn составляет 0.39 мас.%, а для 800°C при Kagp = 0.98 она составляет 0.21 мас.%.

Таблица 2. Опыты по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si0_4$ в расплаве с разной агпаитностью при T = 1000°C и давлении 400 MPa.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мкл	ZrO_2, мас.%	HfO_2, мас.%	ZrO_2+ HfO_2, мас.%	Kagp д/о. Kagp п/о
ZrcHfn-23	55.91гр.+5.82 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 37.56	0.11	0.28	0.39	Kagp д/о = 0.95 Kagp п/о = 0.93
ZrcHfn-24	52.04гр.+5.82 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 49.28	0.35	0.77	1.12	Kagp д/о = 1.19 Kagp п/о = 1.13
ZrcHfn-25	57.27гр.+7.43 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 50.56	0.88	1.11	1.99	Kagp д/о = 1.51 Kagp п/о = 1.30
ZrcHfn-26	63.49гр.+6.99 $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$	H_2O – 49.81	1.42	1.98	3.40	Kagp д/о = 2.05 Kagp п/о = 1.51

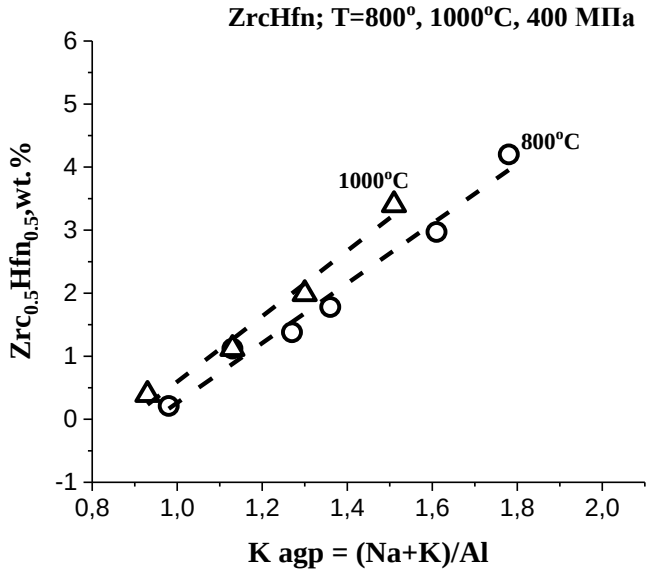


Рис. 2. Кривые растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,}5$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности (Kagp = (Na+K)/Al) в присутствии воды для температур 800°C и 1000°C при давлении P = 400 МПа.

Как видно из рис. 2, с ростом температуры при давлении 400 МПа растворимость твердого раствора ZrcHfn увеличивается, хотя и меньше, чем при P = 200 МПа (Kotelnikov et al., 2023).

На рис. 3а и б представлены для сравнения кривые зависимостей растворимости твердого раствора (ZrcHfn) при давлениях 200 и 400 МПа для T = 800ºC (рис.3а) и 1000ºC (рис. 3б). Как видим, в области низких значений Kagp (от 0.95 до 1.20) растворимость (ZrcHfn) мало меняется с ростом давления для обеих температур. Но уже в области высоких агпаитностей растворимость твердого раствора (ZrcHfn) на 2- 4 порядка ниже при давлении 400 МПа. Таким образом, можно утверждать, что с ростом давления от 200 до 400 МПа растворимость твердого раствора уменьшается.

В результате проведенных исследований установлено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость этих минералов, чем давление и температура.

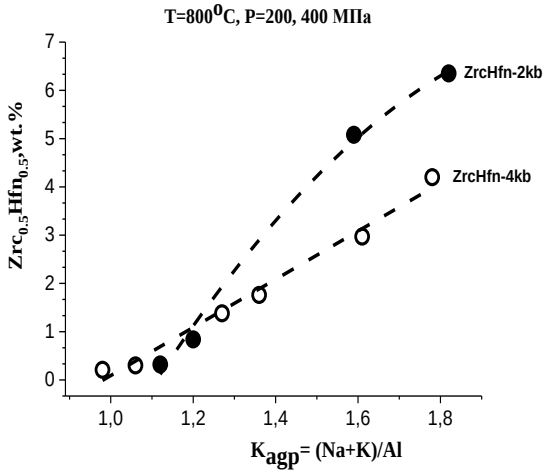


Рис. 3а. Кривые зависимостей растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности (K_{agp}= (Na+K)/Al в присутствии воды для T = 800ºC при давлениях 200 и 400 МПа.

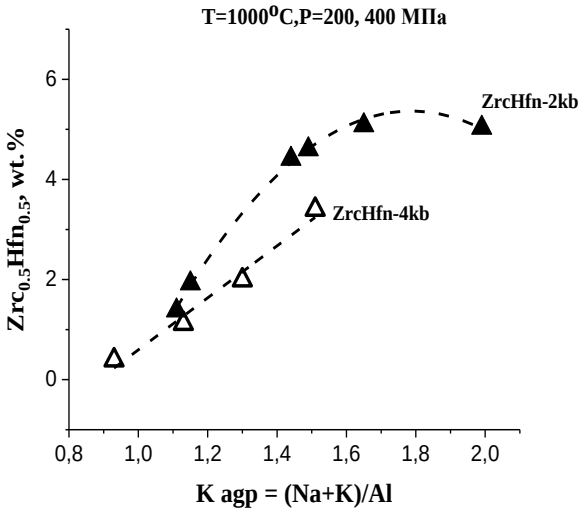


Рис. 3б. Кривые зависимостей растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности (K_{agp}= (Na+K)/Al в присутствии воды для T = 1000ºC при давлениях 200 и 400 МПа.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A**.** Experimental study of zircon and loparite solubility in silicate melt // Experiment in Geosciences, 2019, Volume 25, N 1, P.P.138 - 140. (ISSN: 0869-2904).
2. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Novikov M.P., Van K.V. Experimental investigation of solubility of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in silicate melts. // Experiment in Geosciences, 2023, Volume 29, N 1, P.P.153 - 155. (ISSN: 0869-2904).

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF SOLUBILITY OF $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ SOLID SOLUTION IN SILICATE MELTS (T = 800º, 1000ºC, P – 400 MPa)

Korzhinskaya V.S., Kotelnikov A.R., Suk N.I., Van K.V.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
vkor@iem.ac.ru

Abstract. Research on the solubility of the $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in an aluminosilicate melt at temperatures of 800°C and 1000°C for a pressure of 400 MPa in the presence of water has been continued. The duration of the experiments was 12 days for 800°C and 5 days for 1000°C. The starting material was fused glass of granite composition of different agpaiticity (1.10 – 2.05), as well as a solid solution of the composition $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si0_4$, synthesized by the solution-melt method. The composition of the samples after the experiments was determined by electron probe X-ray spectral analysis. It was found that with increasing pressure from 200 MPa to 400 MPa for both temperatures, solubility of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ decreases at close agpaitic content. It is noted that the agpaiticity of the melt has a stronger effect on the solubility of the $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution than pressure and temperature

Keywords*: silicate melt; solid solution; experiment; solubility*

УДК 123.456

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ NA И CS

Королева О.Н.[1,2], Неволина Л.А.[2]
[1]ГЕОХИ РАН, Москва;[2]Институт минералогии УрО РАН, Миасс.
olgankoroleva@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена изучению структуры стеклокерамических материалов, полученных в боросиликатной системе при различных температурных режимах охлаждения. С этой целью было проведено исследование структуры образцов общего состава $xNa_2O{\cdot}(30\text{-}x)Cs_2O{\cdot}20B_2O_3{\cdot}50SiO_2$, полученных при кристаллизации расплава в кварцевых тиглях в муфельной печи. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано анионное окружение цезия и натрия в стекле и получены данные о структурных перестройках сетки при формировании кристаллических фаз. Рентгенограммы стеклокерамических образцов позволили определить единственную кристаллическую фазу $CsBSi_2O_6$, структура которой не была определена однозначно. В результате исследований было показано, что фазовый состав кристаллов не зависит от исходного соотношения щелочных катионов, тогда соотношение количества упорядоченной и аморфной фаз зависит от кинетики процесса охлаждения расплава.

Ключевые слова: боросиликатные расплавы, стеклокерамика, цезий, иммобилизация

В настоящее время существует ряд разработок по остекловыванию радиоактивных отходов (РАО) в различные по составу боросиликатные матрицы. Полученные материалы должны обладать как химической, так и физической стойкостью под воздействием изменяющихся условий в течение длительного времени. Если жидкость охлаждается ниже температуры ликвидуса, и при этом не происходит кристаллизации, вязкость в конечном итоге становится настолько высокой, что жидкость переходит в стеклообразное состояние, то есть в твердое состояние с неупорядоченным расположением атомов. С другой стороны, в стекле наблюдается тенденция к самопроизвольной кристаллизации.

Вопрос о том, когда и при каких условиях произойдет кристаллизация, может играть ключевую роль при выборе химического состава для остекловывания РАО. Произвольная кристаллизация стекол зачастую является нежелательным процессом, так как может приводить к механическому разрушению стекол за счет формирования напряжений на границе кристалл – стекло. Управляемое формирование определенных упорядоченных фаз, способствующее упрочнению материала (Serbena et al., 2015) и увеличению стойкости матрицы к выветриванию (Jantzen, 2011), необходимо учитывать при прогнозировании свойств матричных материалов в рамках корреляции состав-структура-свойства. Основной целью данной работы был синтез стеклокерамического материала из расплава с двумя различными катионами-стеклообразователями и исследование его структуры.

Синтез исходных стекол составов $xNa_2O{\cdot}(30\text{-}x)Cs_2O{\cdot}20B_2O_3{\cdot}50SiO_2$, где x = 7.5 и 15 (1Na3Cs50 и 2Na2Cs50, соответственно), проводился путем плавления шихты с последующей отливкой на воздухе. Спектры комбинационного рассеяния исходных стекол и стеклокерамических образцов после отжига были зарегистрированы на спектрометре Renishaw inVia Reflex (λ = 532 нм) в спектральном диапазоне 100–1700 $см^{-1}$. Синтез стеклокерамических образцов проводился согласно методике, которая подробно описана в работах (Королева и др., 2024; Nevolina et al., 2024) в двух режимах. Согласно режиму №1, образцы однократно подвергались резкому охлаждению до 500°C, с последующим нагревом до 600°C и выдержкой в течение 24 часов при заданной температуре. Режим отжига № 2, отличается от № 1 меньшей скоростью изменения температуры на первом этапе и отсутствием кратковременного охлаждения до 500 °C.

На рисунках 1 и 2 приведены изображения кристаллов, обнаруженных в стеклокерамических образцах 2Na2Cs50-I и 2Na2Cs50-II, соответственно, полученных согласно схемам №1 и №2. Также на рисунках представлены спектры комбинационного рассеяния кристаллов в сопоставлении со спектрами исходных стекол. Из результатов химического анализа по данным СЭМ были определены составы полученных кристаллов в образцах 1Na3Cs50 и 2Na2Cs50 вне зависимости от используемого режима отжига. Им соответствует химическая формула бороситиката $CsBSi_2O_6$ (Koroleva et al., 2023). Кристаллическая структура полученного в обоих образцах бороситиката цезия не была определена однозначно, поскольку не удалось найти дифракционного соответствия с какими-либо фазами. Судя по рентгенограмме, приведенной на рисунке 3 в сравнении с данными работы (Hubner et al., 2002), данная фаза может быть идентифицированна как орторомбическая модификация полуцита $CsBSi_2O_6$ (Koroleva et al., 2023; Nevolina et al., 2024).

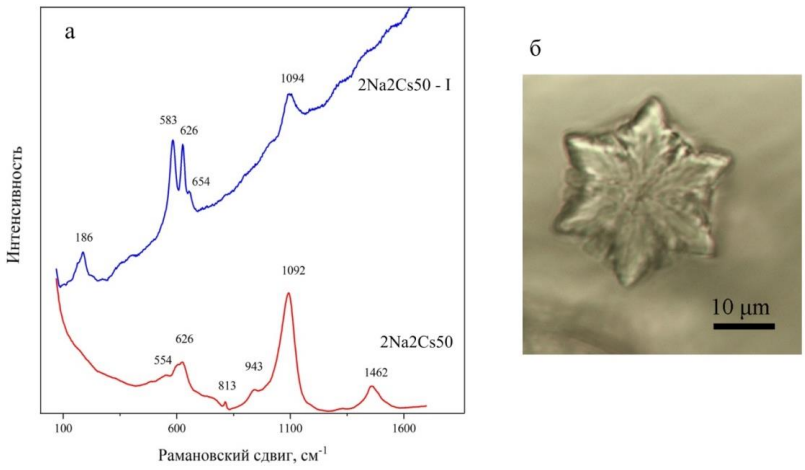


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния стекла состава 2Na2Cs50 и стеклокерамического материала 2Na2Cs50-I, полученного из расплава согласно режиму №1 (а). Оптическое изображение стеклокерамики 2Na2Cs50-I (б).

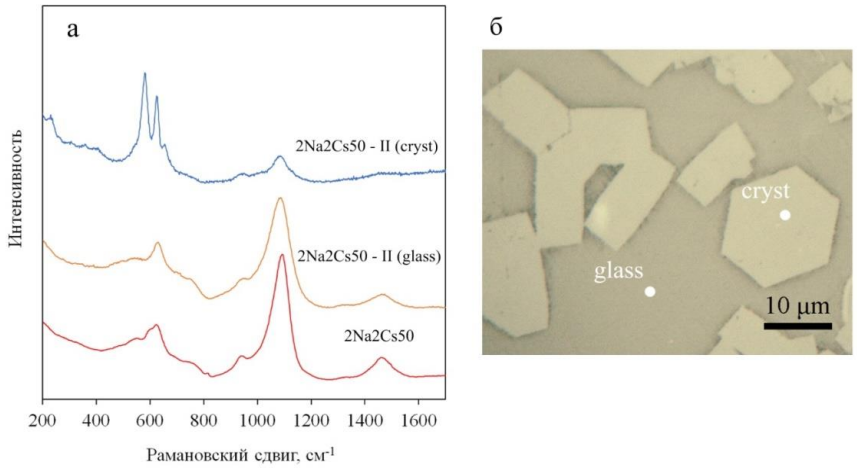


Рис. 2. Спектры КР исходного стекла 2Na2Cs50, аморфной и кристаллической частей стеклокерамики, полученной согласно режиму №2 (а). Оптические изображение стеклокерамики 2Na2Cs50-II (б).

Структура стекол была определена из разложения спектров комбинационного рассеяния на гауссианы. Для этого предварительно была выполнена коррекция базовой линии спектров, а также была проведена нормировка по пиковой интенсивности согласно методике, применяемой ранее для оксидных стекол и расплавов (Koroleva and Shabunina, 2013; Nevolina et al., 2024). Разложение спектров выполнено с помощью программного обеспечения PeakFit v. 4.11. Спектры комбинационного рассеяния исходных боросиликатных стекол, представленные на рисунке 4а, были подробно описаны в работе (Королева и др., 2024)

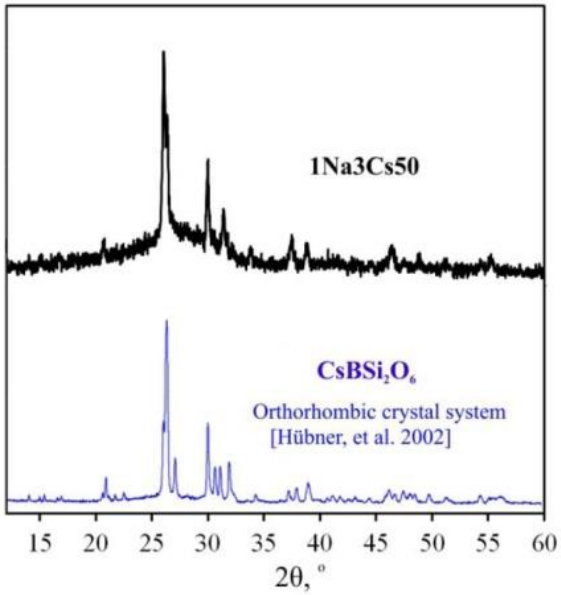


Рис. 3. Дифрактограмма боросиликатной стеклокерамики 1Na3Cs50, полученной при кристаллизации из расплава в сравнении с данными (Hubner et al., 2002) в которой приводятся результаты РФА орторомбической фазы (рисунок из работы (Koroleva et al., 2023).

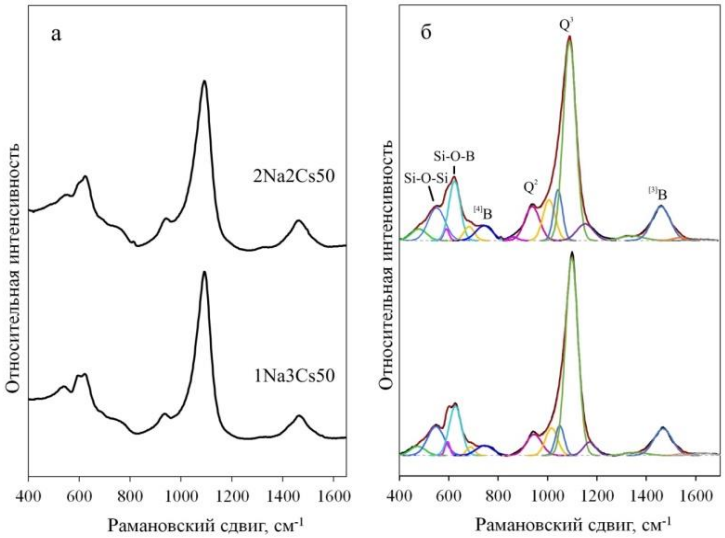


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исходных стекол системы $30(Na_2O+Cs_2O)\cdot 20B_2O_3\cdot 50SiO_2$, содержащих натрий и цезий в различных соотношениях (а). Разложение спектров комбинационного рассеяния на суперпозицию линий (б).

Из результатов проведенного разложения спектров комбинационного рассеяния (Рис. 3б) можно заметить, что замещение натрия на цезий в составе боросиликатного стекла практически не влияет на количество и положение основных полос. Однако, изменение состава стекла приводит к заметным вариациям интенсивностей линий, что говорит об изменениях структуры. Можно отметить три основных отличия спектров стекол 1Na3Cs50 и 2Na2Cs50, обусловленных следующими значимыми изменениями в структуре. Во-первых, при увеличении содержания цезия в составе стекла происходит уменьшение количества Q^2-единиц. Во-вторых, наблюдается уменьшение доли четырехкоординированного бора $^{[4]}$B в составе различных надструктурных боратных группировок (752-754 $см^{-1}$). И в-третьих, при увеличении содержания цезия в составе стекла наблюдается уменьшение интенсивности высокочастотной полосы около 1463 $см^{-1}$, которое связано с уменьшением количества боратных треугольников BO_3 в системе.

При сопоставлении спектров комбинационного рассеяния исходных стекол и аморфных фаз стеклокерамических образцов, полученных при интенсивной кристаллизации боросиликата цезия $CsBSi_2O_6$ из расплавов 1Na3Cs50 и 2Na2Cs50 при отжиге в режиме II, можно отметить изменения в областях некоторых характеристических полос. Вариации интенсивностей отдельных линий вызваны изменениями структуры матрицы, а именно увеличением количества связей между боратными и силикатными тетраэдрами, а также уменьшением доли асимметричных боратных треугольников и перераспределением немостиковых атомов кислорода между кремнекислородными структурными единицами. Очевидно, что подобные изменения структуры происходят при значительном изменении химического состава полученной стеклообразной матрицы по сравнению с исходным расплавом. Прослеживается взаимосвязь между изменением аморфной составляющей матрицы и кристаллизацией значительного количества упорядоченной фазы нестехиометричного с расплавом состава. Следует заметить, что кристаллизация из расплава при выбранных режимах привела к образованию стеклокерамических материалов, характерной чертой которых является образование кристаллов, аккумулирующих некоторые радионуклиды, в то время как другие остаются в стекле. Образованная кристаллическая фаза представляет собой $CsBSi_2O_6$, а стеклообразная матрица обеспечивает дополнительное капсулирование.

Таким образом, исследованы содержащие в различных соотношениях катионы Na и Cs боросиликатные стекла, которые являются подходящими прекурсорами для стеклокерамики. Показано, что стеклокерамика изученного состава может быть использована для иммобилизации цезия путем включения его в кристаллические фазы состава $CsBSi_2O_6$, при этом натрий остается размещенным в стеклообразной матрице. Показано, что фазовый состав полученных кристаллов не зависит от исходного соотношения щелочных катионов, тогда как кинетика процесса кристаллизации во много определяет результат количественного соотношения фаз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, https://rscf.ru/project/22-17-20005/. Часть аналитических работ выполнена при поддержке проектом государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jantzen C.M. Historical development of glass and ceramic waste forms for high level radioactive waste Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies (Eds. Cambridge: Woodhead. – 2011 – P. 159 – 172.
2. Hübner R., Belger A., Meyer D.C., Paufler P., Polyakova I.G. Crystallisation of caesium borosilicate glasses with approximate boroleucite composition. Zeitschrift für Kristallographie // Crystalline Materials. – 2002. – № 217 (6). – P. 223-232.
3. Nevolina L.A., Shtenberg M.V., Gladkochub E.A., Koroleva O.N. Structural Features and Crystallization of Na_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 Glasses for Radioactive Waste Immobilization // Materialia. – 2024. – P.102134
4. Serbena F.C., Mathias I., Foerster C.E., Zanotto E.D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic // Acta Materialia. – 2015.– Vol. 86. – P. 216-228.
5. Koroleva O.N., Nevolina L.A., Korobatova N.M. Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol. **7** (12). – P. 505.
6. Koroleva O.N., Shabunina L.A. Effect of the ratio R = $[Na_2O]/[B_2O_3]$ on the structure of glass in the Na_2O-B_2O_3-SiO_2 system // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – Vol. 83 (2). – P. 238-244.
7. Королева О.Н., Неволина Л.А., Кривенко А.П. Кристаллизация боросиликатных расплавов, содержащих Na и Cs: результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света // Геохимия. – 2024 (в печати).

CRYSTALLIZATION OF BOROSILICATE MELT CONTAINING NA AND CS.

Koroleva O.N [1,2], Неволина Л.А.[2]
[1]GEOKHI RAS, MOSCOW;[2]INSTITUTE OF MINERALOGY URB RAS, MIASS
olgankoroleva@gmail.com

Abstract. The work is devoted to the study of the structure of glass-ceramic materials obtained from a borosilicate system under various temperature cooling conditions. The structure of products of crystallization of melts of the general composition $xNa_2O{\cdot}(30\text{-}x)Cs_2O{\cdot}20B_2O_3{\cdot}50SiO_2$ was investigated. The anionic environment of cesium and sodium in glass was studied by Raman spectroscopy. X-ray images of samples made it possible to determine a single crystalline phase of $CsBSi_2O_6$, the crystal structure of which was not determined unambiguously. As a result of the research, it was shown that the phase composition of crystals does not depend on the initial ratio of alkaline cations, whereas the ratio of the number of ordered and amorphous phases depends on the kinetics of the melt cooling process.

Keywords: borosilicate melts, glassceramics, cesium, immobilization

УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО БАЗАЛЬТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ НА ГРАНИЦЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ С ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Персиков Э.С.[1], Бухтияров П.Г.[1], Аранович Л.Я.[1,2], Шапошникова О.Ю.[1], Некрасов А.Н.[1]

[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка,

[2]ИГЭМ РАН, г. Москва

persikov@iem.ac.ru

Аннотация. В настоящем сообщении приведены первые результаты экспериментального исследования особенностей кристаллизации базальтового расплава при взаимодействии с водородом на границе земной коры с верхней мантии (T = 1200 – 1450°C, P(H_2) = 1.2 – 2.7 ГПа). Опыты проведены с использованием установки высокого давления типа цилиндр-поршень (ИЭМ РАН), снабженной оригинальной внутренней ячейкой, в которой источником водорода был гидрид титана, который разлагался при параметрах опытов. Характерно, что в отличие от опытов по кристаллизации базальтового расплава в той же системе водород-магнезиальный базальт при умеренном давлении водорода (100 МПа), в опытах при высоком давлении водорода происходит практически полное восстановление окислов железа. Вероятно, что их отсутствие в расплавах в настоящих опытах связано прежде всего с высоким давлением H_2, т.к. известно, что активность a(FeO, расплав) обратно пропорциональна f(H_2). Это - интересный результат, т.к., по сути, он ограничивает мощность первичной водородной атмосферы Земли.

Ключевые слова: базальтовый расплав, водород, давление, температура, самородный металл, кристаллизация, восстановительные условия, граница кора-мантия.

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание геологов и геохимиков. В том числе важные проблемы дифференциации магм, формирование самородных металлов и процессы рудообразования в земной коре, все чаще связываются с активным участием водорода (Bird et al., 1981; Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985; Маракушев, 1995; Левашов и Округин, 1984; и др.). По мнению якутских геологов, детально изучивших интрузивы траппов на Сибирской платформе с масштабным проявлением самородного железа, в основе образования самородного железа лежит флюидно-магматическое взаимодействие вещества магмы с восстановительными компонентами флюида, преимущественно водородного состава. Все трапповые интрузивы с проявлениями железа сформированы расплавом, несущим в себе признаки глубинной докамерной эволюции (анортозитовая тенденция магматической дифференциации). В вещественном отношении это явление фиксируется в обязательном появлении в магматитах докамерного парагенезиса породообразующих минералов, которые представлены анортит-битовнитом (An95–76) и форстерит-хризолитом (Fa12–28). Перечисленные минералы фиксируют восстановительные условия и барофильность обстановки в мантийном промежуточном очаге, существовавшем, по их мнению, при P = 12–15 Кбар и T = 1450–1550°C (Tomshin et al., 2023). В настоящем сообщении приведены первые результаты экспериментального исследования особенностей кристаллизации базальтового расплава при взаимодействии с водородом на границе земной коры с верхней мантии (T = 1200 – 1450°C, P(H_2) = 1.2 – 2.7 ГПа). Опыты проведены с использованием установки высокого давления типа цилиндр-поршень (ИЭМ РАН),

снабженной оригинальной внутренней ячейкой (Рис. 1), в которой источником водорода был гидрид титана, который разлагался при параметрах опытов.

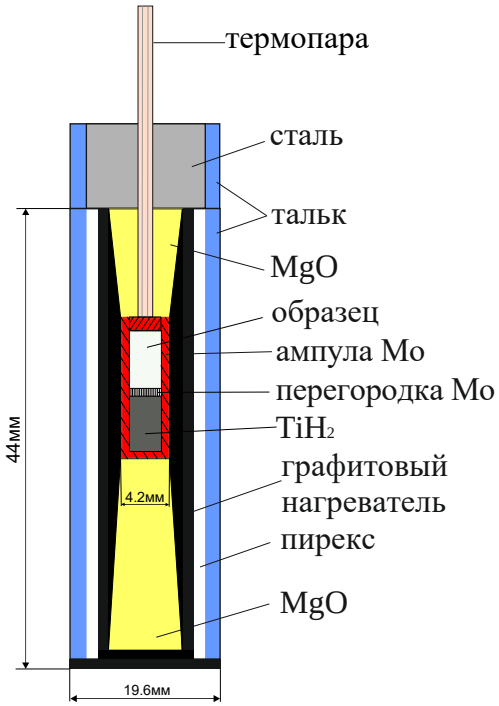


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления для опытов при давлении водорода 1.2 Гпа.

В качестве исходного образца в опытах использованы природные образцы магнезиального базальта северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка). Химический состав полученных в опытах фаз (Табл. 1, 2) определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 pA и времени набора спектров 50 -100 сек.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта, остаточного базальтового стекла (средний состав) и образовавшихся кристаллов после экспериментов под давлением водорода.

Компоненты	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
SiO_2	55.67	52.25	43.0	45.68	49.5
Al_2O_3	18.18	13.75	0.61	10.0	13.18
Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	3.18
FeO	0.0	0.1	0.25	0.11	6.85
MnO	0.04	0.34	0.12	0.14	0.15
MgO	5.27	9.83	54.68	10.7	9.98
CaO	9.5	15.05	0.42	21.42	12.34
Na_2O	3.56	3.1	0.2	2.13	2.18
K_2O	2.95	1.07	0.0	0.0	0.93
TiO_2	4.71	4.49	0.42	9.82	1.01
P_2O_5	0.2	н.о.	н. о.	н. о.	0.25

Компоненты	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
H_2O+	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
H_2O-	0.5	н.о.	н. о.	0.0	0.29
NiO	н. о.	н. о.	н. о.	0.0	н. о.
Co_3O_4	н. о.	н. о.	н. о.	0.0	н. о.
Сумма	100.58	99.98	99.7	100	99.84
100NBO/T	36	73	372	109	83

Примечание: содержание воды определено методом Карл- Фишер титрования.

1 – Остаточное стекло, опыт 12ЦП_К с расплавом магнезиального базальта: $P(H_2)$ = 1.2 ГПа, T = 1400 ºС, выдержка 1.5 часа, затем снижение температуры до 1200 ºС в изобарическом режиме, выдержка 1.5 часа (кристаллизация), а затем изобарическая закалка.

2 – Пироксены, опыт 12ЦП_К

3 - Оливины. опыт 27ЦП_К

4 - Пироксены, опыт 27ЦП_К

5 - Магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик (Persikov et al., 2019).

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

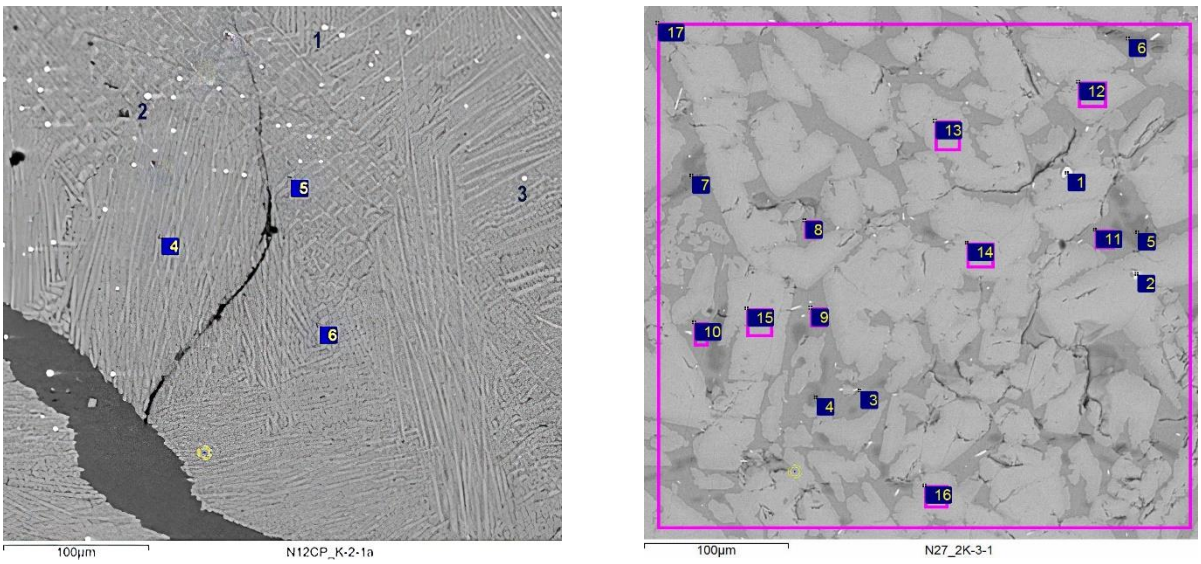
Компоненты	№12 ЦП-К	№ 27 ЦП-К
Fe	98.51	98.72
Mg	0.05	0.05
Ti	0.5	0.3
O	0.91	1.2
Si	0.6	0.16
Ca	0.04	0.03
Al	0.3	0.3
Сумма	100.91	100.76

Примечание.

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

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

Методология опытов приведена в подписи к Рис. 2 и в примечаниях к таблице 1.



(а) **(б)**

Рис. 2. Растровые микрофотографии в рассеянных отраженных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию и кристаллизации базальтового расплава при высоких давлениях водорода.

(а)- опыт 12ЦП_К, эксперимент с расплавами исходного магнезиального базальта, P (H_2) = 1.2 ГПа, T =1400 ºC, время выдержки 1,5 часа, затем снижение температуры до 1200 ºC в изобарическом режиме, выдержка 1.5 час (кристаллизация), а затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, (т. 1,2,3 состав - см. таблицу 2; темно-серый цвет-базальтовое стекло, т. 6, состав-см. таблицу 1; светло-серый цвет-кристаллы пироксенов, т. 4, 5 - состав-см. таблицу 1).

(б) – опыт 27ЦП_К, эксперимент по кристаллизации магнезиального базальта, P(H_2) = 2.7 ГПа, T =1400 ºC, продолжительность опыта 1.5 часа, затем снижение температуры до 1200 ºC в изобарическом режиме, выдержка 2 часа (кристаллизация) и затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, т. 1-3, состав - см. таблицу 2: светло-серый цвет-остаточное стекло т. 8-11, состав-см. таблицу 1; тёмно-серый цвет- кристаллы: оливин т. 4-7, клинопироксен, т. 12-17.

Полученные новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при температуре 1200ºC и давлениях водорода (1.2 – 2.7 ГПа), позволяют понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в базальтовых расплавах на границе земной коры и верхней мантии в восстановительных условиях (f(O2) =10^{-14} - 10^{-15}). Установлено, что при кристаллизации под давлением водорода в базальтовом расплаве образуются следующие фазы: 1) более полимеризованные остаточные расплавы; 2) H_2O, растворенная в расплаве; 3) небольшие выделения расплава металла (Fe) ликвационной структуры (Рис. 2), образовавшиеся при температуре много меньшей температуры плавления Fe; 4) низко железистые оливины, клинопироксены (Рис. 2, Таблицы 1 и 2). Характерно, что в отличие от опытов по кристаллизации базальтового расплава в той же системе водород-магнезиальный базальт при умеренном давлении водорода 100 МПа (Persikov et al., 2019), в опытах при высоком давлении водорода происходит практически полное восстановление окислов железа. Вероятно, что их отсутствие в расплавах в настоящих опытах связано прежде всего с высоким давлением H_2, т.к. известно, что активность a(FeO, расплав) обратно пропорциональна f(H_2). Это - интересный результат, т.к., по сути, он ограничивает мощность первичной водородной атмосферы Земли.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bird J.M., Goodrick C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uiviaq iron, Disko Island, Greenland. //J. Geophys. Res. B 86 (12), 11787-11806.
2. Левашов В.К., Округин Б.В. (1984) Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве// Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 54-62.
3. Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. Под ред. В.В. Ковальского. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
4. Маракушев А.А. (1995) Природа самородного минералообразования. //ДАН 341 (6), 807-812.
4. Самородные металлы в изверженных породах (1985) Всесоюзная конференция. Тезисы докладов, часть 1. Под ред. Б.В. Олейникова. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 188 с.
5. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L. Ya., Nekrasov A.N., Shaposhnikova O. Yu. (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. // Geochemistry International, Vol. 57, No. 10, p. 1035–1044.
6. Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
7. Tomshina M.D., Kopylova A.G. and A.E. Vasilyeva (2023). Native Iron in Siberian Traps. //Petrology, Vol. 31, No. 2, pp. 223–236.

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF MAGNESIAN BASALT MELT DURING INTERACTION WITH HYDROGEN AT THE BOUNDARY OF THE EARTH'S CRUST WITH THE UPPER MANTLE (PREMILINARY RESULTS).

Persikov E.S.[1], Bukhtiyarov P.G.[1], Aranovich L. Ya.[1,2], Shaposhnikova O. Yu.[1], NekrasovA.N.[1]

[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, [2]IGEM RAS, Moscow

persikov@iem.ac.ru

Abstract. This report presents the first results of an experimental study of the features of crystallization of basaltic melt during interaction with hydrogen at the boundary of the earth's crust with the upper mantle (T = 1200 – 1450 ºC, P(H_2) = 1.2 – 2.7 GPa). The experiments were carried out using a high-pressure cylinder-piston type installation (IEM RAS), equipped with an original internal cell in which the source of hydrogen was titanium hydride, which decomposed under the experimental parameters. It is characteristic that, in contrast to experiments on the crystallization of basalt melt in the same hydrogen-magnesian basalt system at moderate hydrogen pressure (100 MPa), in experiments at high hydrogen pressure almost complete reduction of iron oxides occurs. It is likely that their absence in the melts in the present experiments is primarily due to the high H_2 pressure, since it is known that the activity of a(FeO, melt) is inversely proportional to f(H_2). This is an interesting result, because, in essence, it limits the power of the Earth's primary hydrogen atmosphere.

Key words: basaltic melt, hydrogen, pressure, temperature, native metal, crystallization, reducing conditions, crust-mantle boundary.

УДК 552.13

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛИТИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 800°С, 1 И 2 КБАР

Русак А.А.[1], Щекина Т.И.[2], Зиновьева Н.Г.[2], Бычков А.Ю.[2]
[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, [2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, Москва
rusak@geokhi.ru; t-shchekina@mail.ru

Аннотация. Экспериментально изучено распределение редкоземельных элементов (REE), скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами и водным флюидом (Fl) при 800°С, 1 и 2 кбар. Показано, что все REE преимущественно распределяются в пользу алюмофторидного расплава. Самой обедненной фазой по REE, Sc, Y и Li является водный флюид. Концентрация лития в водном флюиде на 1 – 2 порядка ниже, чем в алюмосиликатной и солевой фазах. Коэффициенты разделения лития (KD_{Li}(Fl/L)) между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом составляют 0,0009 – 0,04 при 800°С и 2 кбар. Характеры спектров REE в этих фазах подобны друг другу, но в опытах с содержанием воды в системе 2,44 и 11,11 мас. % при 2 кбар наблюдаются максимумы по празеодиму и неодиму. Также имеются отличия в распределении иттрия, скандия и лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом. Коэффициенты разделения иттрия понижаются по сравнению с REE при увеличении концентрации воды от 2,44 до 4,94 мас. % при 800°С и 2 кбар. Коэффициенты разделения скандия повышаются для всех опытов при содержании воды от 2,44 до 12,89 мас. %, за исключением опыта с 4,94 мас. %. Наблюдается небольшое увеличение коэффициентов разделения между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом от легких REE к тяжелым. Таким образом, можно утверждать, что водная флюидная фаза в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с разным содержанием воды от 2 до 13 мас. %, характеризуется наиболее низкими концентрациями REE, Sc, Y и Li, тогда как солевая фаза, отделившаяся от алюмосиликатного расплава при 800°С, накапливает наибольшее количество REE с коэффициентами значительно больше единицы (KD_{REE}(LF/L) >> 1). Предполагается, что именно солевой расплав, богатый щелочными элементами и фтором и отделяющийся на последних стадиях дифференциации гранитного расплава, является концентратором редкоземельных элементов.

Ключевые слова: алюмосиликатный расплав, алюмофторидный (солевой) расплав, водный флюид, коэффициент разделения, редкоземельные элементы, скандий, иттрий, литий, эксперимент.

Введение. С прошлого века многие исследователи предполагали, что в образовании рудных месторождений большую роль играют солевые расплавы (Сперр, 1933; Smith, 1948; Ферсман, 1960; Ермаков, 1960; Доломанова, 1966). Такие расплавы находят в природе в виде включений в минералах пород и различных жил (Ермаков, Долгов, 1979; Roeder, 1981; Рейф, 1984; Reif, 2004; Перетяжко, Савина, 2010). В ряде из них определены значительные концентрации рудных компонентов. Такие флюидные расплавы, скорее всего, имеют магматогенную природу. На поздних этапах дифференциации алюмосиликатных расплавов может происходить отделение флюидных расплавов от магмы, концентрирующих рудные и редкие компоненты, по механизму жидкостной несмесимости (Григорьев, Доломанова, 1964; Доломанова, 1966; Когарко, 1967; Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983; Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2020; Русак и др. (в печати)). В работах (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013) показано, что одним из возможных концентраторов REE может

считаться солевой расплав, отделившийся от богатого фтором лейкократового алюмосиликатного расплава. Изучение силикатно-солевых систем было начато опытами в сухих условиях при атмосферном давлении. В первых работах по изучению плавления альбита и гранита в присутствии HF и водяного пара (Wyllie, Tuttle, 1961) не было обнаружено силикатно-солевой несмесимости, также, как и в работе (Koster van Gross, Wyllie, 1965) в системе $NaAlSi_3O_8$ – NaF – H_2O. Впервые в работе Л.Н. Когарко была изучена область несмесимости между силикатным и фторидным расплавами в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-NaF. Фторидный расплав приближался по составу к криолиту (Na_3AlF_6) (Когарко, 1967). Ею было высказано предположение, что наличие жидкостной несмесимости говорит о возможности при накоплении фтора на последних стадиях дифференциации гранитных магм отделения фторидных расплавов и возможности образования криолитовых тел ряда месторождений, например, Ивигтут (Южная Гренландия). Области жидкостной несмесимости были обнаружены в системах альбит-фторид лития, альбит – хлорид натрия, альбит – хлорид калия (Делицын, Мелентьев, 1972). Экспериментальные исследования искусственных систем силикат−соль фторидного состава (Когарко, Кригман, 1981) и гранит−фториды щелочей−H_2O (Глюк, Труфанова, 1977; Коваленко, 1977; Коваленко, 1979) показали, что процесс кристаллизации гранитного расплава сопровождается проявлением жидкостной несмесимости между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами. Было изучено влияние фтора и щелочных элементов (Na, K, Li) на фазовые отношения в гранитах и показано, что присутствие в гранитном расплаве лития расширяет область силикатно-солевой несмесимости (Труфанова, Глюк, 1986). Необходимо отметить, что добавление Li в гранитную систему в отсутствии фтора также приводит к появлению несмесимости, но отделяющиеся солевые расплавы имеют не алюмофторидный состав, а мета- или дисиликатный тип $Li_2Si_2O_5$ (Труфанова, Глюк, 1986). В работах (Граменицкий и др., 1989; 1993; 2005; Девятова и др., 2007) была выделена область несмесимости алюмосиликатных и алюмофторидных расплавов в модельной гранитной системе Si-Al-Na-F-O-H при температуре 800°C и давлении 1 кбар и исследовано влияние лития на фазовые отношения. Вышеперечисленные исследования были подтверждены в работах И.В. Векслера с соавторами (2005; 2012) в сухих условиях при 1100 и 1200°C при атмосферном давлении и в присутствии водного флюида при 700 и 800°C и 1 кбар. В работе (Алферьева и др., 2011) была более детально изучена система Si-Al-Na-Li-F-O-H при 800°C и 1 кбар, в которой показано, что вхождение в систему лития увеличивает область существования щелочно-алюмофторидного солевого расплава и уменьшает область кристаллизации криолита, что подтвердило результаты предыдущих исследователей. Была выделена обширная область Li-содержащего щелочно-алюмофторидного расплава, равновесного с алюмосиликатным расплавом. Область несмесимости в присутствии Li включает широкий спектр составов гранитной системы, близких к реальным породам.

Цель и задачи работы. В данной работе была поставлена цель изучить распределение редкоземельных элементов (REE), скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами и водным флюидом (Fl) при 800°C, 1 и 2 кбар. В связи с этим решались следующие задачи: 1) провести эксперименты на установке высокого газового давления (УВГД) в ИЭМ РАН при температуре 800°C и давлении 1 и 2 кбар с содержанием воды от 2 до 13 мас. %; 2) изучить фазовые отношения в модельной гранитной системе; 3) изучить распределения редкоземельных элементов и лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом при заданных TP-параметрах.

Методика. Для экспериментов был выбран опорный состав алюмосиликатного расплава, близкий по составу к гранитной эвтектике кварц-альбит-ортоклаз при 690°C, 1 кбар H_2O, 1 мас. % F (Manning, 1981) и содержащий 1,5 мас. % Li. Соотношение атомных количеств главных элементов составляло Si:Al:(Na+K+Li) = 70:15:15. Соотношение щелочных элементов составляло Na:K:Li = 7,5:2,5:5. К силикатному составу добавляли алюмофторидную составляющую (отвечающую по стехиометрии соединению $(Na,K,Li)_3AlF_6$ в таком количестве, которого было достаточно для насыщения алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы. Содержание воды в системе составляло от 2 до 13 мас. %. В качестве исходных реактивов использовались высушенный гель SiO_2, NaF, LiF, AlF_3, Al_2O_3, K_2SiF_6. Редкоземельные элементы, а также Sc и Y вводились в систему в виде оксидов в количестве 0,5 мас. % элемента. Все исходные вещества перемешивались в яшмовой ступке в атмосфере спирта, сушились в печке, помещались в платиновые ампулы диаметром 3 мм, с толщиной стенки 0,2 мм и высотой 25-30 мм. Добавлялось нужное количество дистиллированной воды в каждую ампулу. Ампулы заваривались с помощью электродуговой сварки угольным стержнем. Опыты проводились на установке УВГД с внутренним нагревом при температуре 800°C и давлении 1 и 2 кбар в ИЭМ РАН (г. Черноголовка). Погрешность измерения температуры составляла ±5°C, давления ±10 бар. Летучесть кислорода соответствовала буферу NNO. Скорость закалки составляла 150-200 градусов в минуту. Длительность опытов 6-7 суток. Опыт считался успешным, если разница массы ампулы до и после опыта не превышала 0,001 г. Для изучения водного флюида ампулы вскрывали, из них выделялся газ и водный флюид, мы помещали всё содержимое в пробирки, куда заливали дистиллированную воду в количестве 40–50 мл. Пробирки выдерживали в ультразвуковой ванне для лучшего отделения кристаллических фаз и продуктов закалки водного флюида от стенок ампул. Затем из этих пробирок отбирали аликвоту в количестве 10 мл, пропускали этот раствор через фильтр, и полученный раствор помещали в пробирку меньшего размера. Отфильтрованный раствор заливали смесью азотной и соляной кислот, и затем полученный раствор анализировали на ICP MS. Платиновые ампулы и образцы промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Затем образцы изучали под бинокуляром. Чаще всего образец состоял из прозрачного силикатного стекла белого цвета и включенных в него округлых белых выделений (глобулей) солевой фазы. Часть образцов помещались в шашку для дальнейшего изучения их на микрозонде, а из оставшегося материала с максимально возможной чистотой отбирали стекло и глобули солевой фазы для прохождения той же процедуры обработки кислотами, как и водной флюидной фазы, для анализа методом ICP MS.

Изучение структуры образцов, морфологии фаз и химического состава проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным Oxford X-Max^N и кристалл-дифракционным INCAWave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Условия съемки: 20кВ, 0,7нА. Точность оценки главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2-5 отн. %, приборная погрешность при измерении фтора ±1% от концентрации элемента. Некоторые образцы изучались с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония). Образцы анализировали в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при 10 кВ и 10 нА для предотвращения разрушения стекол. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 с) дисперсия измерения Si, Al и O составляла 0,8 отн. %, K – 1,5 отн. %, Na – 2 отн. %, а F – 2 отн. %. Определение REE проводили при 20 кВ и 30 нА. Предел их обнаружения не

превышал 0,01%. Определение REE, иттрия, скандия и лития проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ. Пределы обнаружения элементов составляли от 0,01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность измерения составляла 1-3 отн. %. Также образцы анализировали методом лазерной абляции в АСИЦ ИПТМ РАН. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США). Описание рабочих параметров подробно описаны в статье (Щекина и др., 2020). Пределы обнаружения элементов для REE составляют от 1 х 10^{-7} до 1 х 10^{-6} мас. %; относительно высокий предел обнаружения для Sc 2 х 10^{-4} мас. %, который обусловлен полиатомными интерференциями.

Результаты и обсуждения работы. В результате проведенных экспериментов при температуре 800°С и давлении 1 и 2 кбар в равновесии находятся алюмосиликатный расплав (L), алюмофторидный (солевой) расплав (LF) и водный флюид, при содержании воды ~ 10 мас. % (Рис. 1).

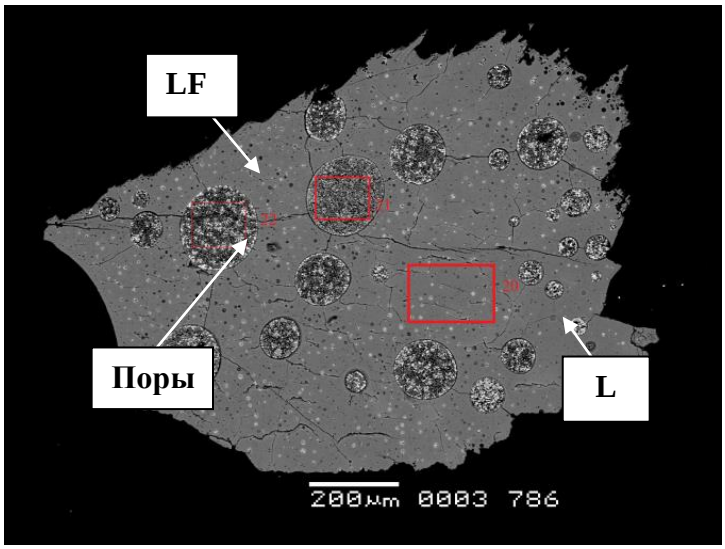


Рис. 1. Округлые солевые глобули (LF) в алюмосиликатном пористом стекле (L). T = 800°C, P = 2 кбар, 4,94 мас. % H_2O. Изображение в BSE.

Продукты закалки представляют алюмосиликатное стекло, в которое погружены мелкие закалочные фазы (<10 мкм) алюмофторидного состава и крупные солевые глобули от 20 до 1000 мкм в диаметре. Количество солевой фазы по объему 20-25%. Между двумя расплавами сохранена четкая граница, но близ контакта фаз алюмосиликатное стекло обеднено закалочными фазами. Солевой глобуль представлен полифазным агрегатом мелких кристаллов фторидов и алюмофторидов лития, натрия и калия размером от 2 до 7 мкм. Фториды REE тоже кристаллизуются внутри солевого глобуля, образуя мелкие белые скопления в BSE вокруг фторидов щелочей, но нередко они образуют тонкие каймы на границе алюмосиликатного стекла и солевых глобулей. Иногда мы встречали захваченное алюмосиликатное стекло солевым глобулем, что свидетельствует о жидком состоянии фаз перед закалкой образца. Алюмосиликатное стекло и солевые глобули содержат поры, характеризующие потерю воды расплавом в процессе закалки. В стеклах опытов с небольшим исходным содержанием воды (2,06 мас. %) количество пор

составляет менее 1%. В стеклах опытов, содержащих 13,27 мас. %, наблюдаются поры размером << 1 мкм, образующие гирлянды вокруг кристаллических выделений фторидов.

Химический состав и распределение главных и редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным и алюмофторидным (солевым) расплавами при 800°C, 1 и 2 кбар и разном содержании воды показаны в работе (Щекина и др., 2020). В данной работе установлено, что все REE преимущественно распределяются в пользу солевого расплава. Самой обедненной фазой по REE, Sc, Y и Li является водный флюид (Рис. 2).

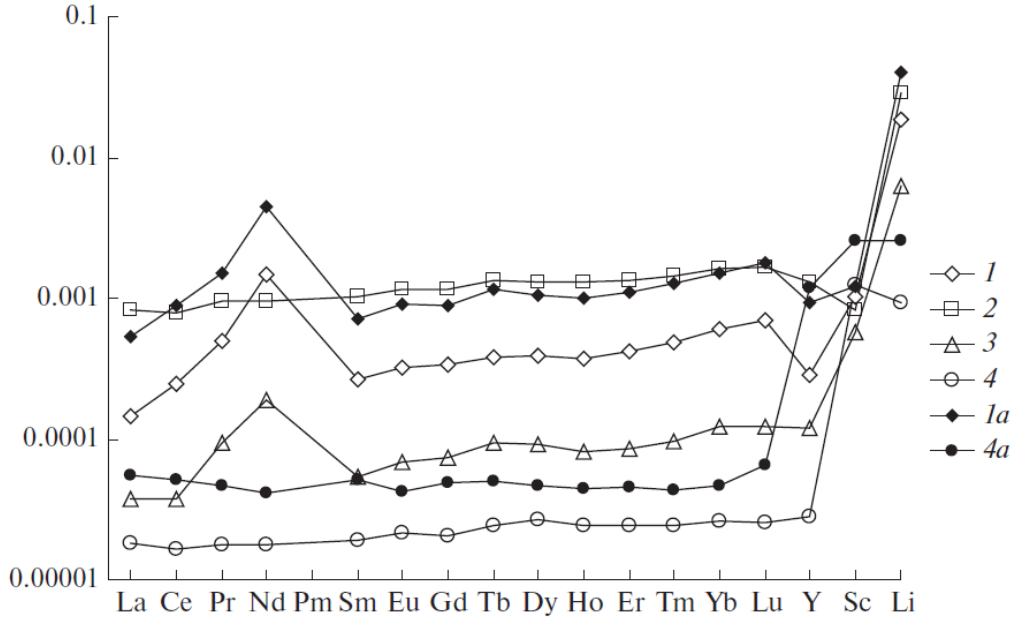


Рис. 2. Распределение ($KD_{эл}$(Fl/L)) редкоземельных элементов и лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом при 800°C и 2 кбар с различным содержанием воды в системе: 1-2,44 мас. %, 2 – 4,94 мас. %, 3 – 11,11 мас. %, 4 – 12,89 мас. %, 1a и 4a – данные по содержанию REE, Y, Sc и Li в L, полученные методом лазерной абляции.

Концентрация лития в водном флюиде на 1 – 2 порядка ниже, чем в алюмосиликатной и алюмофторидной фазах. Коэффициенты разделения лития (KD_{Li}(Fl/L)) между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом составляют 0,0009 – 0,04 при 800°C и 2 кбар. Характеры спектров REE в этих фазах подобны друг другу, но в опытах с содержанием воды в системе 2,44 и 11,11 мас. % при 2 кбар наблюдаются максимумы по празеодиму и неодиму. Также имеются отличия в распределении иттрия, скандия и лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом. Коэффициенты разделения иттрия понижаются по сравнению с REE при увеличении концентрации воды от 2,44 до 4,94 мас. % при 800°C и 2 кбар. Коэффициенты разделения скандия повышаются для всех опытов при содержании воды от 2,44 до 12,89 мас. %, за исключением опыта с 4,94 мас. %. Наблюдается небольшое увеличение коэффициентов разделения между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом от легких REE к тяжелым.

Выводы. Водный флюид является самой обедненной фазой в отношении всех изучаемых редких элементов: лития, REE, иттрия и скандия. Из всех элементов в водном флюиде лучше всего накапливаются неодим, скандий и литий, эти элементы показывают наибольшие значения, относительно всех остальных элементов. Самой обогащенной фазой по REE, иттрию и литию является солевой алюмофторидный расплав.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН и по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геол. ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. № 7. 2011. С. 713-728.
2. Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Плавление в системе гранит—H_2O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см^2//Геохимия. – 1977. – Т. 7. – С. 1003-1011.
3. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. РАН. 1993. Т. 333. № 1. С. 87-90.
4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. -188 с.
5. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Митрейкина О.Б. Ликвидусная алюмосиликатно-щелочноалюмофторидная несмесимость (экспериментальные данные) // Докл. АН СССР. Сер. Петрография. 1989. Т. 306. № 6. С. 1446-1450.
6. Григорьев И.Ф., Доломанова Е.И. Особенности специализированных оловоносных гранитоидов Забайкалья и возможные условия образования месторождений меди. В кн.: Металлогеническая специализация металлоносных комплексов. М.: Недра, 1964. С. 157-186.
7. Девятова В.Н., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800°С и 1 кбар // Петрология. 2007. Т. 15 № 1. С. 21 – 36.
8. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н. Сосуществование жидких фаз при высоких температурах. Система Na_2O-SiO_2-KCl // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 5. С. 1114–1116.
9. Доломанова Е.И. О возможной роли ликвации силикатных расплавов в рудообразовании. В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 127-151.
10. Ермаков Н.П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Казахстана. //Труды Международного геологического конгресса. XXI сессия. М. 1960. С. 62-78.
11. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия: методы исследования и перспективы использования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1979. 271 с.
12. Коваленко В.И. (1977) Петрология и геохимия редкометальных гранитов. Новосибирск: Наука, 206 с.
13. Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометальных литий фтористых гранитов. – Наука, 1979.
14. Когарко Л.Н. (1967) Область расслоения в расплавах системы Si, Al, Na || O, F. //Доклады Академии наук СССР. Том 176, №4, с. 918-920.
15. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. – Наука, 1981.
16. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 262 с.
17. Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений. 1983. №1. С. 3-20.
18. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье). //Геология и геофизика, 2010, т.51, № 10, с. 1423 – 1442.

19. Рейф Ф.Г. Микроэмульсионное состояние флюидонасыщенных флюидонасыщенных гранитных магм: признаки и петрологические следствия // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. №5. С. 1197-1201.
20. Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Луканин О.А. 2024. Криолит как реперный минерал редкометальной минерализации (экспериментальное исследование). //Геохимия (в печати).
21. Сперр Д. Рудные магмы // О рудной магме. Новые идеи в учении о рудных месторождениях. ОНТИ. – 1933.
22. Труфанова Л.Г., Глюк Д.С. Условия образования литиевых минералов. Новосибирск: Наука, 1986. 148 с.
23. Ферсман А.Е. Пегматиты. Т.1. Гранитные пегматиты. Избранные труды. Т. 6. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 742 с.
24. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. //Петрология, 2013, Том 21, № 5, С. 499-516.
25. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В., Хвостиков В.А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. // *Геохимия, 65,* 4 (2020), 343–361.
26. Koster van Gross A.F., Wyllie P.J. Melting relationships in the system $NaAlSi_3O_8$-NaF-H_2O to 4 kb pressure. // J. Geol. 1965, 76, №1, p.51.
27. 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.
28. Reif F.G. Immiscible phases of magmatic fluid and their relations to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia // Chem. Geol. 2004. V. 210. № 1-4. P. 49-71.
29. Roeder E. Natural occurrence and significance of fluids indicating high pressure and high temperature. In: Chemisrty and geochemistry of solutions at high temperature and pressure. №4. N.Y. 1981. P. 9-35.
30. Smith F. Transport and deposition of nonsulphide vien materials. III. Phase relations at the pegmatite stage // Econ. Geol. 1948. V. 43. № 7. P. 535-546.
31. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P. Dingwell D.B. 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. 2005. Vol. 69. № 11. P. 2847-2860.
32. Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. //Geochim. Cosmochim. Acta. 79. 2012. 20–40 P.
33. Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. The effects of NH_3 and HF, in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. //American Journal of Science, Vol. 259, 1961, P. 128-143.

DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS, SCANDIUM, YTTRIUM AND LITHIUM BETWEEN MELT AND AQUEOUS FLUID AT 800°C, 1 AND 2 KBAR

Rusak A.A.[1], Shchekina T.I.[2], Zinovieva N.G.[2], Bychkov A. Yu.[2]
[1]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, [2]Lomonosov Moscow State University (MSU), Faculty of Geology, Moscow
rusak@geokhi.ru; t-shchekina@mail.ru

Abstract. The distribution of rare earth elements (REE), scandium, yttrium and lithium between aluminosilicate (L) and aluminofluoride (LF) melts and aqueous fluid (Fl) at 800°C, 1 and 2 kbar was experimentally studied. It is shown that all rare earth elements are predominantly distributed in favor of the aluminum fluoride melt. The most depleted phase in REE, Sc, Y and Li is aqueous fluid. The lithium concentration in the aqueous fluid is 1–2 orders of magnitude lower than in the aluminosilicate and salt phases. Lithium partition coefficients (KDLi(Fl/L)) between aqueous fluid and aluminosilicate melt are 0,0009 – 0,04 at 800°C and 2 kbar. The characteristics of the REE spectra in these phases are similar to each other, but in experiments with water content in the system of 2,44 and 11,11 wt. % at 2 kbar, maxima are observed for praseodymium and neodymium. There are also differences in the distribution of yttrium, scandium and lithium between the aqueous fluid and the aluminosilicate melt. Yttrium separation coefficients decrease compared to rare earth elements with increasing water concentration from 2,44 to 4,94 wt. % at 800°C and 2 kbar. The scandium separation coefficients increase for all experiments at water contents from 2,44 to 12,89 wt. %, with the exception of the experiment with 4,94 wt. %. There is a slight increase in the separation coefficients between the aqueous fluid and the aluminosilicate melt from light REE to heavy REE. Thus, it can be argued that the aqueous fluid phase in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H with different water contents from 2 to 13 wt. %, is characterized by the lowest concentrations of REE, Sc, Y and Li, while the salt phase separated from the aluminosilicate melt at 800°C accumulates the largest amount of REE with coefficients significantly greater than one (KDREE(LF/L) >> 1). It is assumed that it is the salt melt, rich in alkali elements and fluorine and separated at the last stages of differentiation of the granite melt, that is a concentrator of rare earth elements.

Keywords: aluminosilicate melt, aluminofluoride (salt) melt, aqueous fluid, separation coefficient, rare earth elements, scandium, yttrium, lithium, experiment

УДК 550.89:549.08

РАСТВОРИМОСТЬ ФЕНАКИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Сук Н.И.[1], Дамдинов Б.Б.[2], Котельников А.Р.[1], Дамдинова Л.Б.[3], Хубанов В.Б.[3]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка Московской обл.,
[2]Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ), г. Москва,
[3]Геологический институт СО РАН (ГИН СО РАН), г. Улан-Удэ
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах экспериментально изучена при T=1000 и 1100ºC и P=1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), а также природный фенакит. Установлено, что растворимость фенакита зависит от состава алюмосиликатного расплава, возрастая с увеличением его агпаитности

((Na+K)/Al), причем в водосодержащих расплавах растворимость BeO выше, чем в сухих. Наблюдается также увеличение растворимости с ростом давления.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу модели концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах.

Ключевые слова: фенакит, алюмосиликатный расплав, эксперимент

Для изучения зависимости растворимости фенакита (Be_2SiO_4) от ТР-параметров проведена серия экспериментов при T=1000 и 1100°C и P=1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 5 суток. Исходным материалом служили стекла гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), предварительно наплавленные в платиновых тиглях при T=1250°C в печи КО-14 в течение 12 часов, а также природный фенакит. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, содержание бериллия – методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией.

В результате экспериментов получено стекло с кристаллами фенакита (Рис. 1). Состав стекла определялся вблизи кристаллов. Было обнаружено, что растворимость фенакита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности (K_{agp}=(Na+K)/Al) (Рис. 2). Наблюдается также увеличение растворимости с ростом давления. Отмечено, что в водосодержащих расплавах содержания BeO выше, чем в сухих (Рис. 2). При постоянном давлении рост температуры заметно не влияет на растворимость фенакита в сухих расплавах с K_{agp}, меньшем 1.5 для P=1 кбар, и меньшем 2 для P=4 кбар. В более щелочных расплавах при K_{agp} большем 1.5-2 наблюдается увеличение содержаний BeO в расплаве (Рис. 3) с ростом температуры, особенно хорошо это проявляется в водосодержащих системах.

В щелочных расплавах с коэффициентом агпаитности большем 1.5 наблюдались каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики предположительно оксида или гидроксида бериллия, образованные вокруг кристаллов фенакита (Рис. 4). Рис. 4а демонстрирует полное разложение кристалла фенакита. Это может свидетельствовать об интенсивном выносе кремнезема из фенакита.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. При этом содержания бериллия в этих остаточных расплавах могут быть достаточно высокими, позволяющими сформировать крупные месторождения бериллия за счет его экстракции флюидами из сравнительно небольших по объему магматических тел. Эти расплавы образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

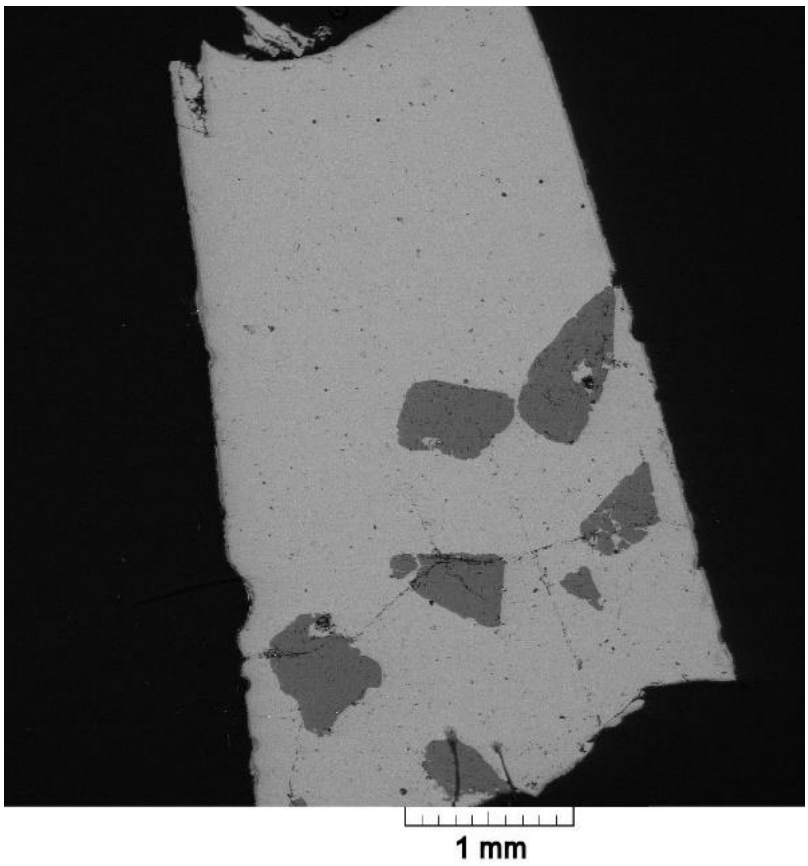


Рис. 1. Алюмосиликатное стекло с кристаллами фенакита (темное) после опыта при T=1100°C, P=1 kbar (обр. Be-4).

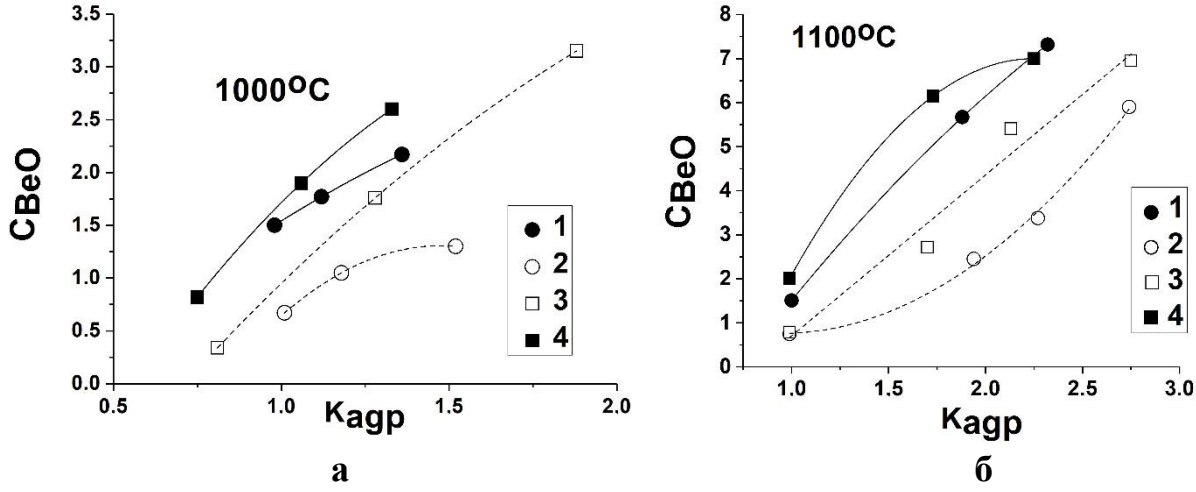


Рис. 2. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас.%): а – при T=1000°C; б – при T=1100°C. (1 – в водосодержащей системе, 2 – в сухой системе при P=1 кбар; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при P=4 кбар).

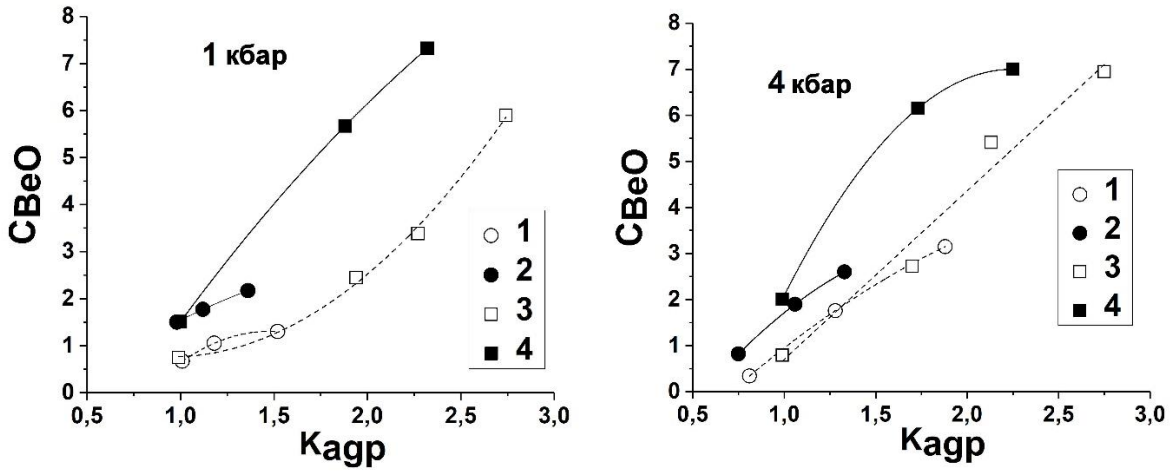


Рис. 3. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас.%): а – при P=1 кбар; б – при P=4 кбар. (1 – в сухой системе, 2 – в водосодержащей системе при T=1000°C; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при T=1100°C).

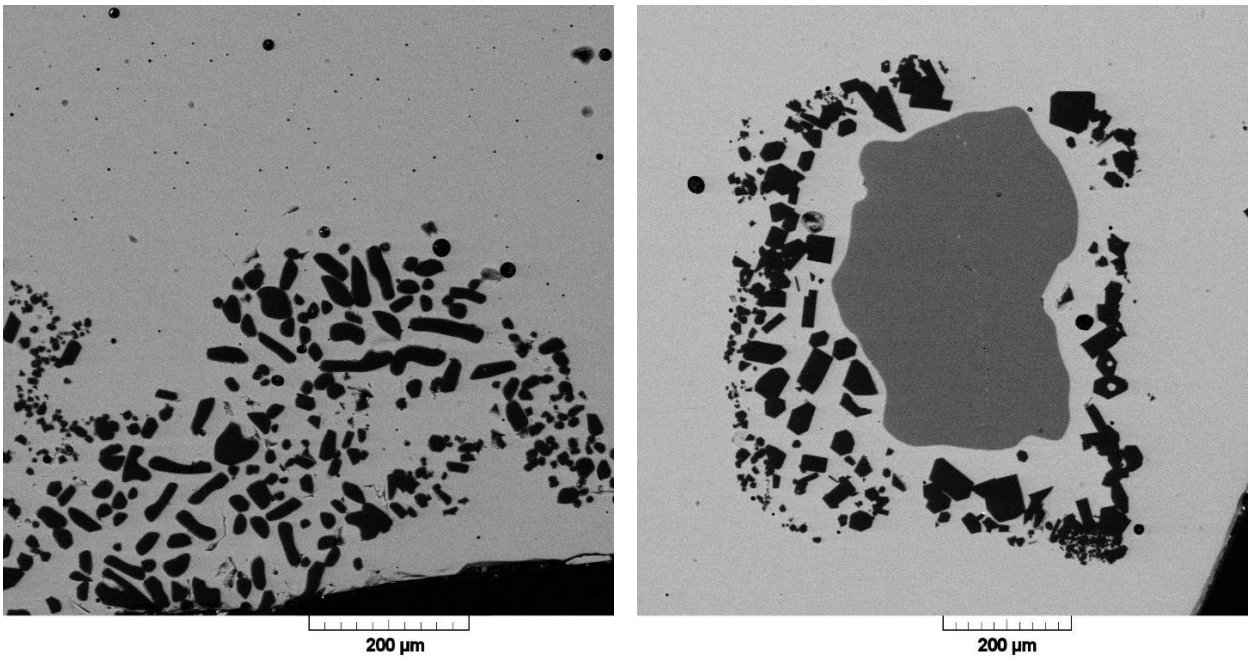


Рис. 4. Каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики предположительно оксида или гидроксида бериллия, образованные вокруг кристаллов фенакита в щелочных водосодержащих алюмосиликатных расплавах.
а – обр. Be-11 (T=1100°C, P=4 кбар), б – обр. Be-18 (T=1000°C, P=4 кбар).

SOLUBILITY OF PHENAKITE IN ALUMINOSILICATE MELTS

Suk N.I.[1], Damdinov B.B.[2], Kotelnikov A.R.[1], Damdinova L.B.[3], Khubanov V.B.[3]
[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS,
Chernogolovka, Moscow region,
[2]Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals (TsNIGRI), Moscow,
[3]Geological Institute SB RAS (IG SB RAS), Ulan-Ude
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. The solubility of phenakite (Be_2SiO_4) in aluminosilicate melts was experimentally studied at T = 1000 and 1100°C and P = 1 and 4 kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt. % H_2O. The starting material was fused glass of granitic composition of different agpaiticity (1–2.5), as well as natural phenakite. It has been established that the solubility of phenakite depends on the composition of the aluminosilicate melt, increasing with its agpaitic content ((Na+K)/Al), and in water-containing melts the solubility of BeO is higher than in dry ones. An increase in solubility with increasing pressure is also observed. The experimental data obtained support the model of beryllium concentration in residual alkaline water-containing melts.

Key words: phenakite, aluminosilicate melt, experiment

УДК 550.89:549.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАССИТЕРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Сук Н.И., Котельников А.Р.
Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
г. Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Экспериментально изучалась растворимость касситерита (SnO_2) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T = 900°C и P = 2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), а также природный касситерит. Было обнаружено, что растворимость касситерита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности ((Na+K)/Al). При этом содержания SnO_2 в водосодержащем расплаве выше, чем в сухом. При исходной агпаитности стекла от ~1.5 до ~2 в сухих системах вокруг кристаллов касситерита образуется ореол мощностью от 20 до 500 мкм с повышенной щелочностью и содержанием от 6.8 до 22 мас.% SnO_2. При исходной агпаитности стекла ~2.5 наблюдается образование кристаллов, состав которых отвечает теоретической формуле $(K,Na)_2(Sn,Si)_4O_9$.

Ключевые слова: касситерит, алюмосиликатный расплав, эксперимент.

Экспериментально изучалась растворимость касситерита (SnO_2) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T = 900°C и P = 2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 10 суток. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), а также

природный касситерит. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа.

В результате эксперимента получен столбик стекла с кристаллами касситерита (Рис.1).

Для оценки растворимости касситерита в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания SnO_2 в закалочном стекле от границы кристалла. На рис. 2 представлен пример измеренного диффузионного профиля распределения SnO_2 при растворении касситерита в гранитном расплаве. Установлено, что на расстоянии ~ 200-250 мкм от кристалла содержания SnO_2 в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость SnO_2 в расплаве.

Было обнаружено, что растворимость касситерита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности ((Na+K)/Al). При этом содержания SnO_2 в водосодержащем расплаве выше, чем в сухом (Рис. 3). Зависимости растворимости касситерита от давления не обнаружено.

При исходной агпаитности стекла от ~1.5 до ~2 в сухих системах вокруг кристаллов касситерита образуется ореол мощностью от 20 до 500 мкм с повышенной щелочностью и содержанием от 6.8 до 22 мас.% SnO_2 (Рис. 4). В пределах каймы в обр. Sn-4 наблюдается образование кристалликов полевого шпата (Рис. 4а). При исходной агпаитности стекла ~2.5 вокруг кристаллов касситерита наблюдается образование кристаллов (Рис. 5), состав которых отвечает теоретической формуле $(K,Na)_2(Sn,Si)_4O_9$.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

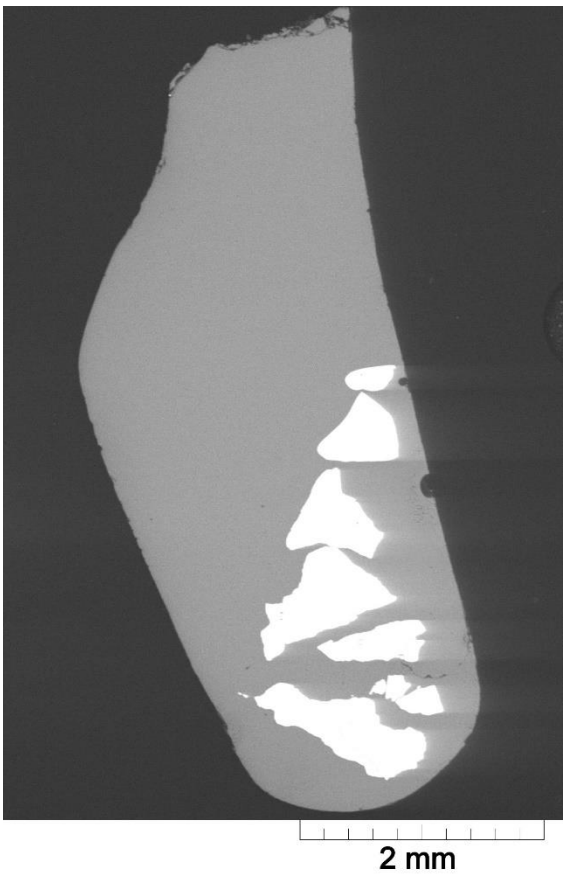


Рис. 1. Экспериментальный образец, полученный в водосодержащем опыте при T=900°C, P=4 кбар (обр. Sn-13).

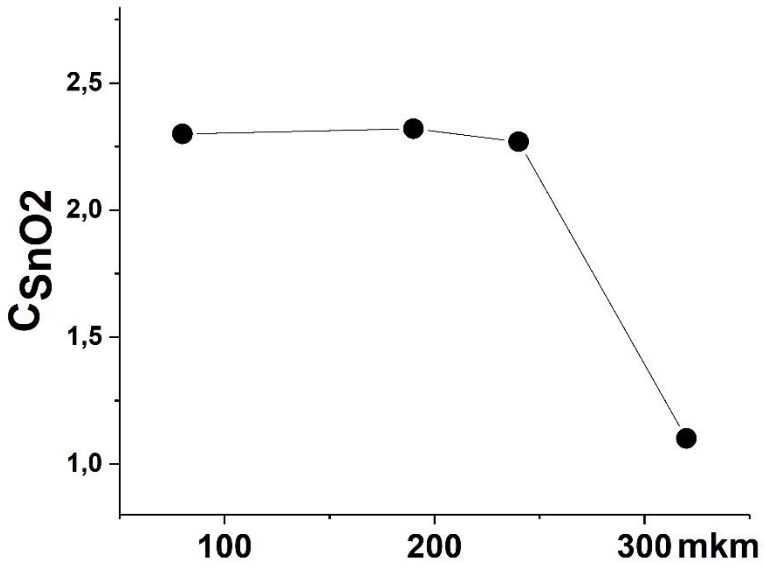


Рис. 2. Диффузионный профиль распределения SnO_2 (мас.%) при растворении касситерита в гранитном расплаве.

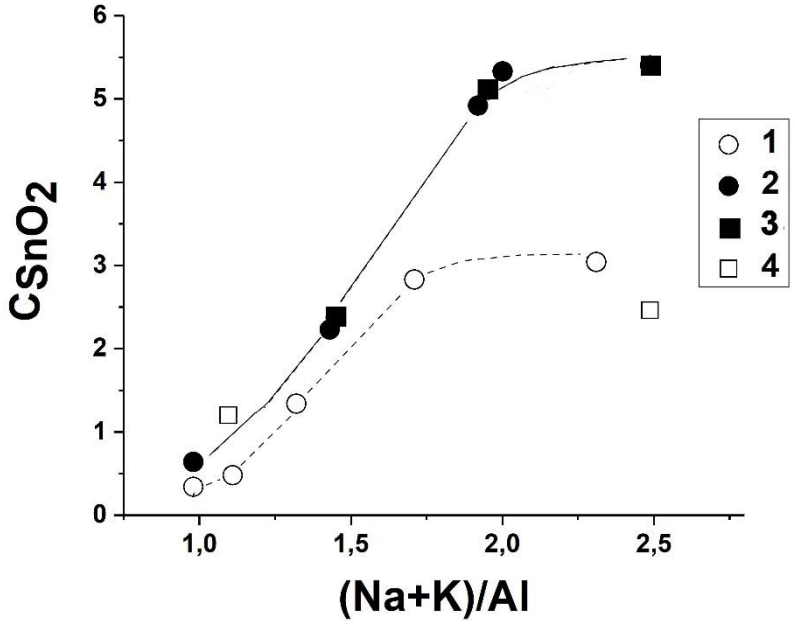
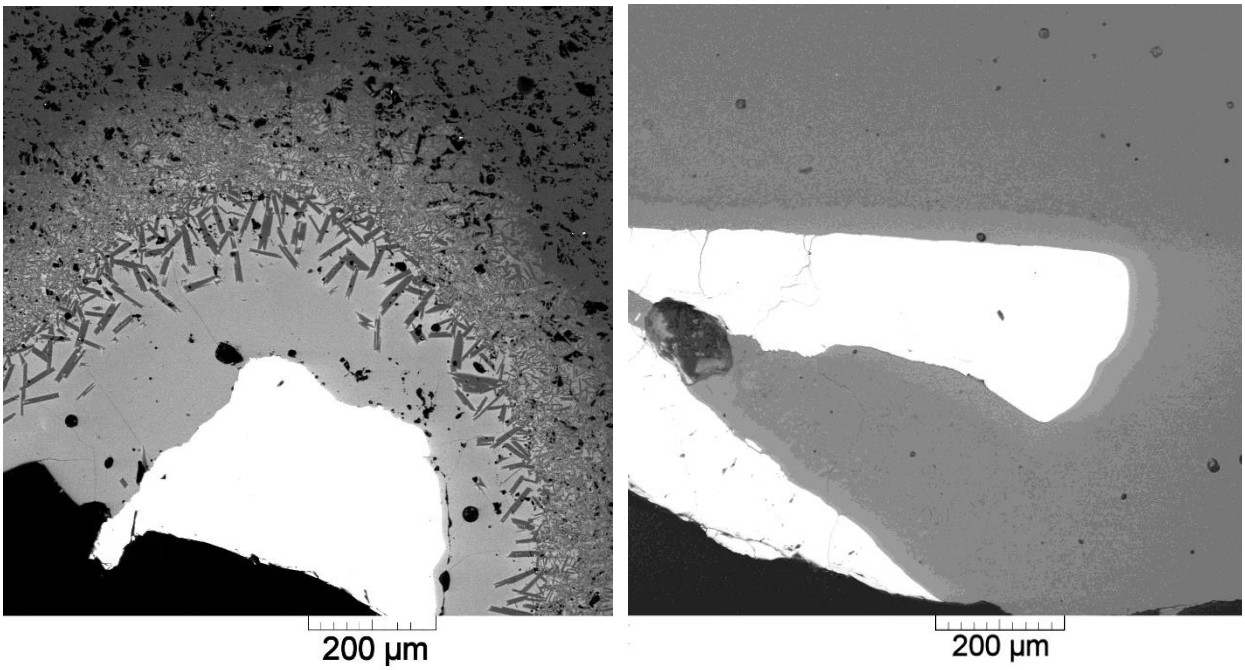
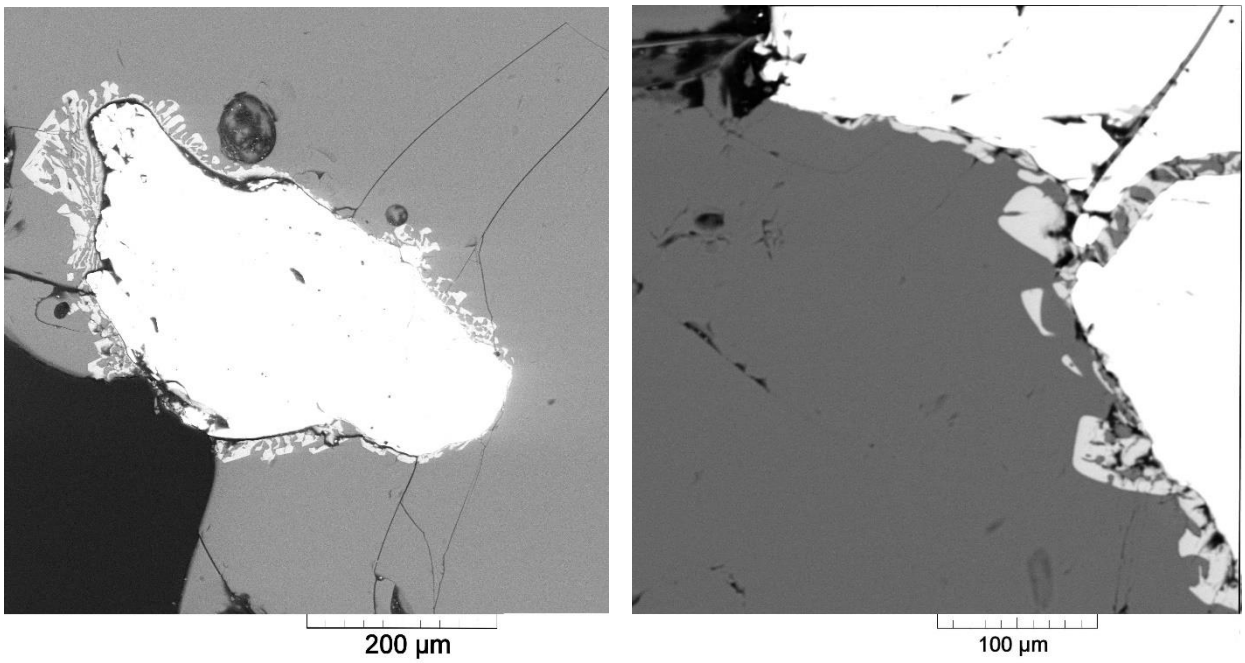


Рис. 3. Зависимость растворимости касситерита от состава алюмосиликатного расплава (мас.%).
1 – в сухой системе, 2 – в водосодержащей системе при T= 900°C и P = 2 кбар;
3 – в водосодержащей системе, 4 – в сухой системе при T= 900°C, P = 4 кбар.



а **б**

Рис. 4. Ореол стекла с повышенной щелочностью, обогащенный SnO_2, вокруг кристаллов касситерита в сухих системах при T= 900°C, P = 2 кбар. а – обр. Sn-4. В его пределах наблюдается образование кристалликов полевого шпата. б – обр. Sn-3.



а **б**

Рис. 5. Кристаллы, образованные вокруг кристаллов касситерита в сухих системах. а – обр. Sn-15, T=900°C, P=4 кбар; б – обр. Sn-9, T=900°C, P=2 кбар.

EXPERIMENTAL STUDY OF CASSITERITE SOLUBILITY IN ALUMINOSILICATE MELTS

Suk N.I., Kotelnikov A.R.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow region
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. The solubility of cassiterite (SnO_2) in aluminosilicate melts of various alkalinities was experimentally studied at T = 900°C and P = 2 kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt. % H_2O. The starting material was fused glass of granitic composition of different agpaiticity (1–2.5), as well as natural cassiterite. It was found that the solubility of cassiterite depends on the composition of the aluminosilicate melt, increasing with increasing its agpaitic content ((Na+K)/Al). At the same time, the SnO_2 content in the water-containing melt is higher than in the dry one. With the initial agpaiticity of glass from ~1.5 to ~2, in dry systems an aureole with a thickness of 20 to 500 μm with increased alkalinity and a content of 6.8 to 22 wt.% SnO_2 is formed around cassiterite crystals. When the initial agpaiticity of the glass is ~2.5, the formation of crystals is observed, the composition of which corresponds to the theoretical formula $(K,Na)_2(Sn,Si)_4O_9$.

Key words: *cassiterite, aluminosilicate melt, experiment*

УДК 552.113

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА С ДОЛОМИТОМ ПРИ 700ºС, P_{H2O} = 1 КБАР И 800ºС, P_{H2O} = 4,5 КБАР В ПРИСУТСТИИ ФТОРА

Щекина Т.И.[1], Котельников А.Р.[2], Алферьева Я.О.[1], Зиновьева Н.Г.[1]
[1]Геол.ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, [2]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка
t-shchekina@mail.ru

Аннотация. Экспериментально изучено контактное взаимодействия между F-содержащим гранитным расплавом и Mg-Ca карбонатом в присутствии водного флюида при температуре 700ºС и 1 кбар и 800ºС и 4,5 кбар и содержании воды 10 мас.%. В результате эксперимента в обоих случаях была обнаружена четкая скарновая зональность, характер которой зависел от условий проведения опыта – температуры и давления. В зоне эндоконтакта при температуре 700ºС давлении 1 кбар образовывался щелочной полевой шпат, затем следовала зона, сложенная муллитом, следующая – плагиоклазом, затем амфиболом. Зоны экзоконтакта состояли из волластонита, кальцита, F-флогопита, флюорита и гумита. По мере удаления от контакта с гранитным расплавом в последующих зонах экзоконтакта увеличивалась доля магния в карбонате, уменьшалось количество силикатов. При 800ºС и 4,5 кбар тип зональности изменился: в первой зоне эндоконтакта кристаллизовался клинопироксен, во второй фторфлогопит и гумит, затем – фторфлогопит и клинопироксен. В зонах экзоконтакта преобладали карбонаты, но присутствовали и силикаты – гумит, фторфлогопит. В процессе взаимодействия происходила активная диффузия фтора, натрия и калия и менее активный перенос Al и Si из силикатного расплава в карбонатную породу и движение Mg и Ca из нее в сторону силикатного расплава. В результате эксперимента были получены новые типы колонок взаимодействия между алюмосиликатным расплавом и доломитом в присутствии фтора при различных температурах и давлениях, создаваемых водой и углекислотой, моделирующие образование магнезиальных скарнов магматического этапа.

Ключевые слова: взаимодействие, скарновая зональность, диффузия, фторсодержащий алюмосиликатный расплав, доломит.

Особенностью магнезиальных скарнов является возможность их образование в природе на магматической стадии (Хитаров и др., 1962; Шабынин, 1973; Зарайский, 1989; Перцев, 1998), в отличии от известковых, для которых скарны магматической стадии редки (Богомолов, 1970; Алферьева и др., 2020, 2024). Целью экспериментов было выявление характера взаимодействия двух контрастных сред (алюмосиликатного расплава и доломита) в присутствии фтора. Опыты были проведены при температуре 700ºС, 1 кбар и 800ºС, 4,5 кбар и содержании воды 10 мас.% на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН. Для диагностики фаз и определения их состава в отношении породообразующих элементов, фтора и кислорода использовался сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания), приобретенный за счет средств Программы развития Московского Университета, и на зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ.

В результате эксперимента, проведенного при 1 кбар, были обнаружены 7 зон (Рис.1а), отличающихся минеральным составом и структурой. В зоне эндоконтакта непосредственно на границе с карбонатами образовывалась кайма щелочного полевого шпата шириной 25-50 мкм (Рис.1а), затем (внутри трещины, возникшей, видимо, при закалке образца), следовала зона эндоконтакта сложенная игольчатыми агрегатами кристаллов муллита шириной 20-50 мкм. Следующие две зоны эндоконтата состояли из зоны калийсодержащего высококальциевого плагиоклаза An_{75} шириной до 30 мкм и затем зоны магнезиального (K,Na) щелочного и содержащего фтор амфибола мощностью 20-40 мкм. Контакты между этими зонами очень четкие. Затем следуют зоны экзоскарна. Первая из них сложена кальцитом с низким содержанием MgO (0,22 мас.%), по краям зерен которого развивается волластонит (Рис. 1а). Затем в колонке взаимодействия наблюдается зона MgCa-пироксена с примерно равным соотношением Ca и Mg (ат.%), внутри которых наблюдаются выделения гумита. В этой зоне наблюдаются обособленные участки волластонит-карбонатного состава. Волластонит образует удлиненные призматические кристаллы до 100 мкм в длину и 40 мкм в ширину. Карбонат также выделяется в виде удлинненых кристаллов и содержит Ca>>Mg. Мощность этой зоны составляет около 800 мкм. Последняя зона экзоскарновой части колонки состоит в основном из CaMg-карбоната в виде призматических кристаллов, но чаще округленных выделений, внутри и между которыми наблюдаются выделения гумита, содержащие до 6% фтора. Именно гумит является силикатом, концентрирующим Mg исходного доломита и F и Si - расплава гранита. Ниже представлен фазовый состав зон колонки взаимодействия между гранитным расплавом и карбонатом, получившейся при 700ºС и 1 кб.

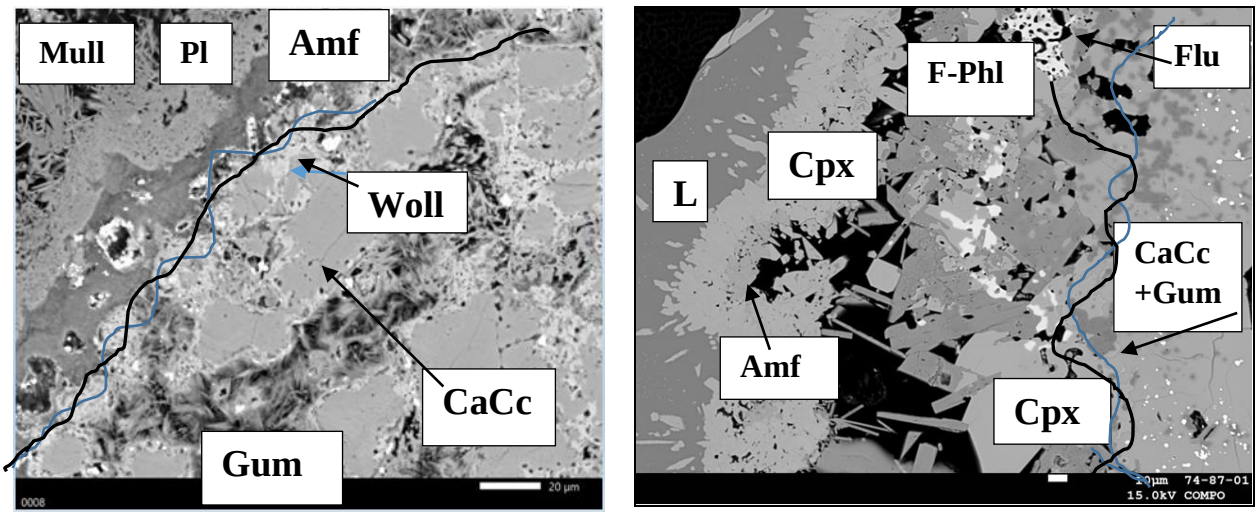
Минеральный состав эндоскарна:

L ‖ L + Fsp ‖ Mull ‖ Pl ‖ Amf ‖ F-Phl + Cpx +Gum + Flu |||

Минеральный состав экзоскарна по зонам:

||| Woll + CaCc + Gum ‖ Cpx + Woll +MgCaCc ‖ CaMgCc+Gum

Распределение элементов в зоне непосредственного контакта гранита и доломита наблюдалось в рентгеновском излучении по линиям Kα Si, F, Ca, Na. Mg, Al, K (при 15 kV, 20 nA).



а **б**

Рис. 1. Границы зон энзо- и эндоконтакта между закаленным F-содержащим гранитным расплавом и доломитом: а – опыт 87, 700°С, 1 кбар, 10% H_2O; б - опыт 7487, 800°С, 4,5 кбар, 10% H_2O.

Условные обозначения: L – закаленный в виде стекла гранитный расплав; Amf – щелочной амфибол; Gum – гумит; Cpx – клинопироксен (диопсид); F-Phl -фторфлогопит; Flu – флюорит; CaCc и CaMgCc– существенно кальциевый и кальциево-магниевый карбонат, соответственно; Woll – волластонит; черная линия – условная граница зон эндо- (слева от границы) и экзоконтакта (справа от границы).

Зональность, возникшая в условиях эксперимента при 800°С и 4,5 кб (Рис. 1б), существенно отличается от образовавшейся в предыдущем опыте, проведенном при 1 кб. В зоне эндоконтакта в краевой части гранитного стекла, непосредственно контактировавшего с карбонатной породой, наблюдается зона клинопироксена состава диопсида, который в виде отдельных удлиненных зерен проникает также и в глубь расплава гранита (Рис. 1б). В этой зоне пироксена наблюдаются также небольшие участки выделений щелочного F-содержащего амфибола. В следующей зоне эндоконтакта, отделенной от предыдущей небольшой трещиной, кристаллизуется преимущественно фторфлогопит с небольшими выделениями гумита. Ближе к карбонатной части образца наблюдается подзона клинопироксена. Ширина зон эндоконтакта составляет 30-60 мкм. Первая зона экзоконтакта сложена Ca-карбонатом и небольшими выделениями гумита и фторфлогопита. В ней встречены мелкие зерна флюорита. Последующие зоны колонки сложены, главным образом, карбонатом с подчиненным количеством гумита. Сначала материал колонки имеет пористую структуру и в нем встречается F-флогопит. К окончанию колонки материал становится более плотным, состоящим только из более богатого магнием карбоната и подчиненным количеством гумита. Мощность эндоскарновой зоны составляет около 6 мм.

Минеральный состав эндоскарна по зонам:

L ‖ L+Cpx ‖ L+Cpx+Amf ‖ F-Phl+Cpx+Gum+Flu |||

Минеральный состав экзоскарна по зонам:

||| CaCc+ Gum+F-Phl (пористая зона) ‖ CaMgCc+Gum (плотная зона)

Особенностью минерального состава образцов во всех экспериментах было появление в зоне эндоконтакта плагиоклаза, клинопироксена, щелочного амфибола, флогопита, а в зоне экзоконтакта – волластонита Ca- или Ca-Mg карбонатов, гумита, флюорита. Это

свидетельствует об активной взаимной диффузии элементов: F, Si, Al, Na, K из алюмосиликатного расплава в карбонатную породу, а Ca и Mg в противоположном направлении. Содержание фтора в силикатном расплаве существенно уменьшается после опыта по сравнению с исходным от 1,5 до 0,3 мас.%. В карбонатной породе фтор фиксируется по появлению фторсодержащих минералов группы гумита, образующегося вместо форстерита (в системах без фтора) и фторфлогопита в зонах взаимодействия гранитного расплава с доломитом. Содержание фтора в гумите составляло 7-8 мас.%.

Заключение. В результате эксперимента были получены новые типы колонок взаимодействия между алюмосиликатным расплавом и доломитом, возникающие в присутствии фтора. Минеральный состав в зонах метасоматических колонок зависит от температуры и давления: при 700°С, 1 кбар первые зоны сложены полевыми шпатами, при 800°С, 4,5 кбар – клинопироксеном. Этот факт свидетельствует о более интенсивной взаимной диффузии компонентов при более высоких параметрах эксперимента, осуществляющейся посредством проникновения и переноса компонентов в составе водно-углекислого флюида. Особенно высокую подвижность при взаимодействии гранитного расплава с доломитом проявляют F, Ca, Mg, Si и, в меньшей мере, Na, K и Al.

Работа выполнена и по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геол. ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова и при поддержке государственного задания ИЭМ РАН

Авторы благодарны Н.Н. Коротаевой за помощь в выполнении аналитической работы с экспериментальными образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов М.А. Об известковых скарнах магматической стадии // Очерки физико-химической петрологии. 1970. Т. 2. С. 841-852.
2. Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука.1989. 341 с.
3. Перцев Н.Н. Кислотно-основное взаимодействие силикатных магм с карбонатными породами. //ДАН. 1998. Т.362. №1. С.102-105.
4. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Лебедева Р.В. Экспериментальные данные по характеристике образования скарнов, содержащих волластонит. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд. АН СССР,1962, С. 43-54.
5. Шабынин Л.И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука. 1973. 214 с.
6. Alferyeva Ya.O., Novikova A.S, Gramenitskiy E.N. Interaction in the system of fluid-melt-cristal. //Experiment in Geosciences. 2020. V.26. №1. P.140-141.
7. Alferyeva Ya.O. Gramenitskiy E.N., Novikova A.S. Experimental Modeling of Interaction between Fluorine-Containing Granite Melt and Calcite Marble. //Petrology, 2024, Vol. 32, No. 2, pp. 236–248

MODELING OF THE INTERACTION BETWEEN GRANITE MELT AND DOLOMITE AT 700ºC, P_{H2O} = 1 KBAR AND 800ºC, PH_2O = 4.5 KBAR IN THE PRESENCE OF FLUORINE

Shchekina T.I.[1], Kotelnikov A.R.[2], Alferyeva Ya.O.[1], Zinovieva N.G.[1]
Lomonosov Moscow State University, Department of geology, Moscow,
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
t-shchekina@mail.ru; kotelnic@iem.ac.ru

Abstract. The contact interaction between F-containing granite melt and Mg-Ca carbonate in the presence of aqueous fluid at temperatures of 700ºC and 1 kbar and 800ºC and 4.5 kbar and a water content of 10 wt.% was experimentally studied. As a result of the experiment, a clear skarn zoning was discovered in both cases, the nature of which depended on temperature and pressure. In the endocontact zone at a pressure of 1 kbar, alkali feldspar was formed, the next zone was composed of mullite, the next by plagioclase, then amphibole. The exocontact zones consisted of wollastonite, calcite, F-phlogopite, fluorite and humite. As we moved away from the contact with the granite melt in subsequent zones of exocontact, the proportion of magnesium in the carbonate increased and the amount of silicates decreased. At 800ºC and 4.5 kb, the type of zoning changed: clinopyroxene crystallized in the first endocontact zone, fluorphlogopite and humite crystallized in the second one, then fluorphlogopite and clinopyroxene. In the exocontact zones, carbonates predominated, but silicates humite, fluorphlogopite were also present. During the interaction, there was active diffusion of fluorine, sodium and potassium and a less active transfer of Al and Si from the silicate melt to the carbonate rock and the movement of Mg and Ca from it towards the silicate melt. As a result of the experiment, new types of columns of interaction between aluminosilicate melt and dolomite in the presence of fluorine at different pressures created by water and carbon dioxide were obtained, simulating the formation of magnesian skarns of the magmatic stage.

Key words: interaction, skarn zoning, diffusion, fluorine-containing aluminosilicate melt, dolomite

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

УДК 550.4.02

ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ БАЗАЛЬТА

Алексеев В.А.[1], Белохин В.С.[2], Мохов А.В.[1], Громяк И.Н.[1]
[1]ГЕОХИ РАН (Москва), [2]МГУ (Москва)
alekseyev-v@geokhi.ru

Аннотация. После опыта при 300°C с бруском массивного базальта, полностью погруженным в воду в течение четырех месяцев, концентрация растворенного кремнезема (*m*) была выше растворимости кварца, однако осаждение кремнезема не наблюдалось. В опыте с бруском массивного базальта, погруженным в воду наполовину, величина *m* была ниже растворимости кварца, однако кремнезем осаждался на бруске выше уровня воды в виде некристаллического опала, кристобалитового опала и кварца. В опыте с цилиндром пористого базальта, погруженным в воду наполовину, новообразованный кремнезем обнаружен не только на поверхности, но и внутри верхней половины цилиндра (рентгеновская компьютерная микротомография). Необычные результаты опытов объясняются дистилляцией, которая инициируется преимущественным испарением тонкого, более теплопроводного слоя воды на границе вода–стенка–пар и усиливается при смачивании водой шероховатой или пористой стенки. На основании результатов экспериментов показано, как действие этого механизма в природных условиях может приводить к образованию агатов.

Ключевые слова: эксперимент, растворение базальта, кремнезем, перенос, осаждение, агат

Базальты вмещают в себя наиболее крупные, качественные и многочисленные месторождения агатов, которые представляют собой полосчатые конкреции волокнистого кварца (халцедона) (Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova, 2020). Образование агатов обычно связывают с извлечением кремнезема (SiO_2) из базальтов гидротермальными растворами, переносом и осаждением SiO_2 в газовых пузырях, которые образовались ранее при извержении лав (Walger et al., 2009). Эксперименты, приведенные в данной работе, демонстрируют один из возможных механизмов образования агатов.

Образцы массивного или пористого базальта, погруженные в дистиллированную воду целиком или наполовину, прогревались 129 сут при 300°C в автоклавах. После закалки автоклавов растворы фильтровались (размер пор 0.05 мкм) и анализировались атомно-эмиссионной спектро-метрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), а твердые фазы изучались с помощью эндоскопа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионного анализа (ЭДА), рентгенографии, рентгеновской компьютерной микро томографии (КТ).

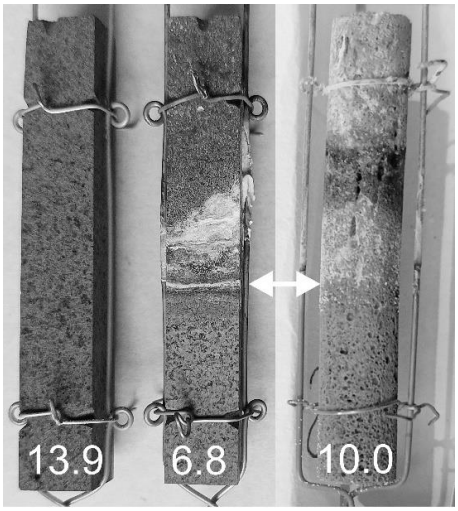


Рис. 1. Фото образцов базальта после опытов: массивные бруски (1×1×6 см), погруженные в воду целиком (а) или наполовину (б) и пористый цилиндр (в) погруженный в воду наполовину. Белые стрелки показывают уровень воды в опыте. Числа показывают концентрацию растворенного кремнезема (ммоль/кг) после опыта (АЭС-ИСП).

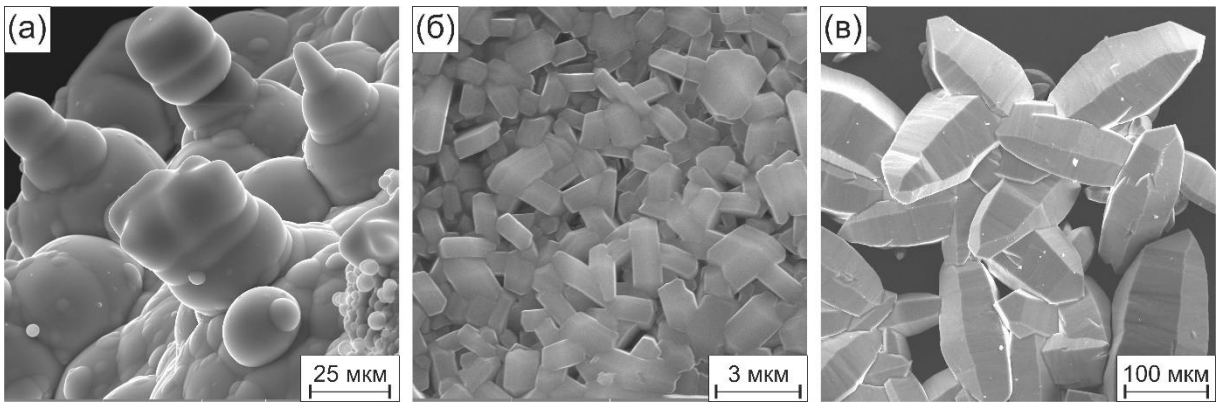


Рис. 2. СЭМ-изображения фаз кремнезема, образовавшихся в верхней части бруска массивного базальта, погруженного в воду наполовину (см. Рис. 1б): некристаллический опал-А (а), микрокристаллический кристобалитовый опал-С (б) и макрокристаллический кварц (в). Диагностика фаз: ЭДА, рентгенография, литературные данные (Graetsch et al., 1994).

Растворение массивного базальта, погруженного в воду целиком, не привело к образованию заметных количеств новых твердых фаз ни на стенках автоклава, ни на самом базальте, хотя концентрация растворенного кремнезема (*m*) была 13.9 ммоль/кг (Рис. 1а), что значительно выше растворимости стабильного кварца (10.5 ммоль/кг по данным Plyasunov, 2012). Отсутствие заметного количества вторичного кремнезема в этом опыте может быть связано с образованием на базальте тонкого выщелоченного слоя аморфного кремнезема, который сдерживал дальнейшее растворение базальта (Techer et al., 2001). Существование самого слоя могло поддерживаться высокой концентрацией кремнезема в растворе.

Растворение массивного базальта, погруженного в воду наполовину, привело к образованию белых корочек кремнезема (~100 мг) на стенках автоклава выше уровня воды и на верхней половине самого базальта (Рис. 1б). Новообразованный кремнезем представлен стабильным кварцем и метастабильными модификациями кремнезема (Рис. 2), которые имеют более высокую растворимость, чем кварц. Все эти фазы не могли образоваться непосредственно из объема раствора, сильно недосыщенного относительно кварца (Рис. 1б). Поскольку кремнезем может осаждаться только из пересыщенного раствора, то в данном случае должен быть промежуточный процесс локального увеличения *m*.

В основе этого процесса лежит известное явление преимущественного испарения тонкого (<100 нм) слоя жидкости на краю мениска вследствие высокой теплопроводности этого слоя в условиях ослабленного расклинивающего давления (Plawsky et al., 2008). Площадь испарения увеличивается при смачивании раствором шероховатой или пористой поверхности, что усиливает испарение. В результате концентрация в пленке раствора превышает растворимость твердой фазы, которая выпадает в осадок. В закрытой системе испарение компенсируется конденсацией на других участках жидкой поверхности, т.е. в объеме раствора происходит дистилляция (Alekseyev, 2023).

Согласно этой гипотезе, базальт, частично погруженный в воду, представляет собой длительно функционирующую неравновесную систему, в которой кремнезем переходит в объем раствора в результате растворения нижней части базальта, переносится в пленке раствора в верхнюю часть в результате смачивания и осаждается там в результате испарения пленки. Длительность поставки кремнезема обеспечивается необратимостью реакций растворения первичных минералов базальта (плагиоклазов, пироксенов, оливинов, амфиболов). В этих реакциях нет ограничения, связанного с достижением равновесия минералов с раствором, т.к. минералы, образовавшиеся в магматическом

процессе, становятся нестабильными при меньших температурах гидротермального процесса и должны полностью раствориться или превратиться во вторичные минералы. Поскольку основным компонентом базальта является кремнезем, он же становится основным вторичным минералом при растворении базальта.

В опыте с пористым базальтом, погруженным в воду наполовину, корочек кремнезема на верхней половине базальта было мало, а на стенках автоклава их вообще не было видно в эндоскопе. Перенос и осаждение SiO_2 происходили по тому же механизму, но в основном внутри пор. В результате пористость базальта после опыта уменьшилась, а минимумы пористости проявились на уровне воды и выше, т.е. в местах наибольшего осаждения кремнезема (Рис. 3а). Основной объем пор в базальтовом цилиндре приходился на поры размером 0.5-0.8 мм (Рис. 3б). Именно эти поры уменьшили свой объем в опыте за счет осаждения в них кремнезема.

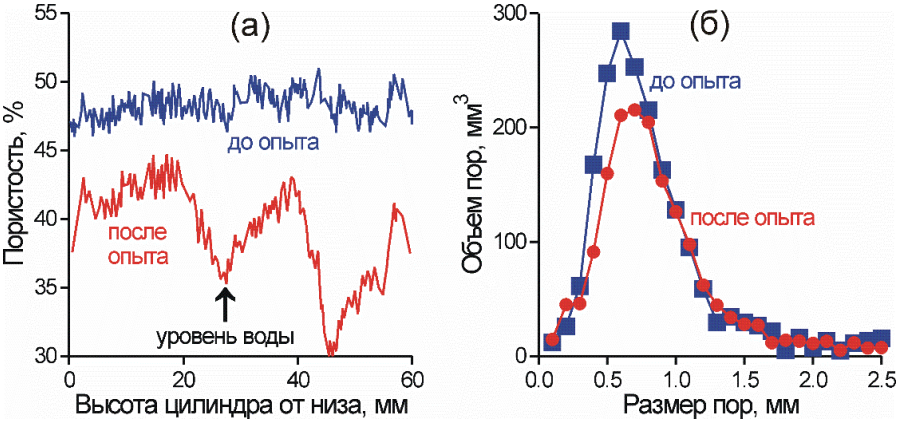


Рис. 3. Профиль пористости базальтового цилиндра по высоте (а) и распределение пор в этом цилиндре по размеру (б) до и после опыта по данным КТ.

Вычитание совмещенных КТ-моделей до и после опыта в области наибольшего осаждения кремнезема позволило выявить участки появления кремнезема и исчезновения базальта (Рис. 4б). Сравнение с томографическим сечением этого участка до опыта (Рис. 4а) показало, что кремнезем образовался на внешней стороне образца и на стенках пор, а на противоположных стенках пор происходило незначительное растворение базальта.

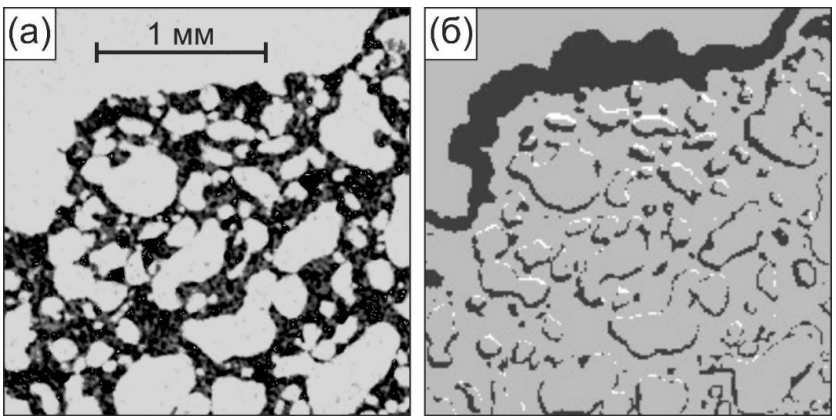


Рис. 4. Край томографического сечения пористого базальта выше уровня воды до опыта (а) и результат вычитания КТ- моделей до и после опыта в этом же сечении (б). На рис. (а) твердые фазы темные, поры светлые. На рис. (б) участки появления кремнезема черные, участки исчезновения базальта белые, неизмененные участки серые).

Поры в базальте заполнялись некристаллическим опалом слоями, образуя агатоподобные текстуры (Рис. 5а). Опал местами успел перекристаллизоваться в волокнистый кварц (халцедон), т.е. в основной минерал агатов (Рис. 5б, 5в). Согласно ЭДА, халцедон, в отличие от опала, содержит примеси Al и Na. Замещая Si, эти примеси могут быть причиной возникновения характерных особенностей халцедона: удлинения и скручивания кристаллов, их сферолитового роста (Heaney, Davis, 1995).

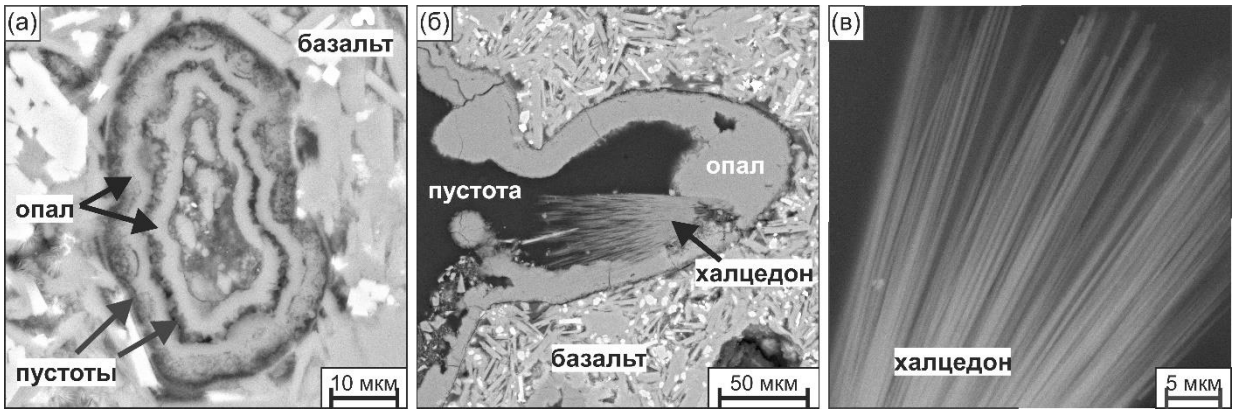


Рис. 5. СЭМ-изображения новообразований в аншлифе верхней части пористого базальта после опыта: (а) – агатоподобная текстура опала в поре, (б) – замещение опала халцедоном, (в) – волокна халцедона

Описанный механизм может проявляться на поздней стадии гидротермального процесса после гетерогенезации (вскипания) флюида при уменьшении T и P, когда образуется граница вода – пар и возникают капиллярные силы. Наши эксперименты показали, что испарение, дистилляция и смачивание ускоряют растворение базальта, направляют растворенный кремнезем в полости с газовой фазой и осаждают его там в виде агатоподобных текстур, которые со временем способны перекристаллизоваться в типичные халцедоновые агаты. Время, необходимое для образования агатов при 300°C, может исчисляться многими годами, а при температурах <230°C, более характерных для образования агатов (Götze et al., 2020), потребуется значительно более длительное время.

Полосчатость агатов проявляется в основном чередованием слоев, содержащих кристаллики кварца разного размера и формы (Götze et al., 2020; Moxon, Palyanova, 2020), что отражает колебания пересыщения пленочного раствора, в котором эти кристаллики зарождались и росли. На пересыщение пленочного раствора может влиять: 1) отношение скоростей смачивания и испарения, которое зависит от гидрофильности, шероховатости и/или пористости стенок полости, 2) отношение площадей поверхности первичных и вторичных фаз кремнезема, которое меняется в процессе реакций превращения метастабильных модификаций кремнезема в более стабильные, 3) диффузионный поток SiO_2 из порового раствора вмещающих пород, который может менять свою интенсивность и конфигурацию вследствие процессов растворения и осаждения первичных и вторичных минералов, а также в результате эволюции самой гидротермальной системы (изменение T, P, состава раствора).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekseyev V.A. (2023) Spontaneous solution distillation in a closed silica-water system at the water-vapor interface: Review of experimental studies. In: Advances in Geochemistry,

Analytical Chemistry, and Planetary Sciences. (eds. V.P. Kolotov and N.S. Bezaeva). Springer, 175-186.
2. Götze J., Möckel R., Pan Y. (2020) Mineralogy, geochemistry and genesis of agate – a review. //Minerals **10** (11), art. 1037.
3. Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994) NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. //Phys. Chem. Minerals **21**, 166-175.
4. Heaney P.J., Davis A.M. (1995) Observation and origin of self-organized textures in agates. //Science **269** (5230), 1562-1565.
5. Moxon T., Palyanova G. (2020) Agate genesis: A continuing enigma. *Minerals* **10** (11), art. No 953.
6. 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 (2008).
7. Plyasunov A.V. (2012) Thermodynamics of $Si(OH)_4$ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. //Geochim. Cosmochim. Acta **77**, 215-231.
8. Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.-M. (2001) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. //Chem. Geol. **176** (1-4), 235-263.
9. Walger E., Mattheß G., Von Seckendorff V., Liebau F. (2009) The formation of agate structures: Models for silica transport, agate layer accretion, and for flow patterns and flow regimes in infiltration channels. //Neues Jahrb. Mineral. Abh. **186** (2), 113-152.

TRANSFER AND PRECIPITATION OF SILICA DURING DISSOLUTION OF BASALT

Alekseyev V.A.[1], Belokhin V.S.[2], Mokhov A.V.[1], Gromyak I.N.[1]
[1]GEOKHI RAS (Moscow), [2]Moscow State University (Moscow)
alekseyev-v@geokhi.ru

Abstract. After an experiment at 300°C with a block of massive basalt completely immersed in water for four months, the concentration of dissolved silica (*m*) was higher than the solubility of quartz, however, silica precipitation was not observed. In the experiment with a block of massive basalt immersed in water by half, the *m* value was lower than the solubility of quartz, but silica was deposited on the block above the water level in the form of non-crystalline opal, cristobalite opal and quartz. In an experiment with a cylinder of porous basalt half submerged in water, newly formed silica was found not only on the surface, but also inside the upper half of the cylinder (X-ray computed microtomography). The unusual results of the experiments are explained by distillation, which is initiated by the predominant evaporation of a thin, more thermally conductive layer of water at the water–wall–vapor interface and is enhanced by wetting a rough or porous wall with water. Based on the experimental results, it is shown how the action of this mechanism in natural conditions can lead to the formation of agates.

Keywords: experiment, basalt dissolution, silica, transfer, precipitation, agate

УДК 621.039.7

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД - ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛЛОИДНОЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

Жариков А.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В.
ИГЕМ РАН, Москва
vil@igem.ru

Аннотация. Разработан новый метод, который позволяет одновременно в ходе единственного опыта определить значения проницаемости образцов и параметра Клинкенберга, характеризующего свойства порового пространства пород, а затем с их использованием параметров распределения эффективных диаметров проходного сечения поровых каналов (математического ожидания и среднеквадратического отклонения).

Измерения проведены на образцах Нижнеканского массива, рассматриваемого в настоящее время как перспективная территория для создания федерального подземного хранилища ВАО. Показано, что доля актинид-содержащих коллоидных частиц, механически задерживаемых породами, приближается к 100 %. Поскольку значительная часть актинидов из Al-P стекломатрицы поступает в подземные воды в виде коллоидов, этот результат имеет большое практическое значение для оценки безопасности хранилища ВАО.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, радионуклиды, коллоиды, миграция, гнейс, гранитогнейс, проницаемость, механическая задержка

Согласно законодательству Российской Федерации, твердые высокорадиоактивные отходы (ВАО) необходимо размещать в подземных пунктах глубинного захоронения (ПЗГРО). Подземная исследовательская лаборатория (ПИЛ), которая в случае результатов, подтверждающих обеспечение безопасной изоляции ВАО, будет расширена и преобразована в ПЗГРО, строится в настоящее время на участке Енисейский в обрамлении Нижнеканского массива (Рис.1, 2).

Строительство ПИЛ ведется на площадке, расположенной на расстоянии около 4 км от Красноярского ГХК и 4,5 км от реки Енисей. Этот участок выбран на основании результатов многолетних комплексных геолого-геофизических исследований Нижнеканского массива, в ходе которых рассматривались также многочисленные альтернативы, например, участки Итатский и Каменный (Рис. 2), а также анализа всей совокупности геологических и экономико-географических условий.

Главное требование, предъявляемое к участку, выбранному для подземного захоронения ВАО, заключается в минимизации риска, связанного с выносом радионуклидов потоком подземных вод в биосферу. В этой связи очевидна актуальность проведения 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.

Твердые ВАО, накопленные к настоящему времени в России, включены в консервирующую матрицу на основе алюмофосфатного стекла. При разогреве, вызванном радиоактивным распадом, стёкла кристаллизуются, в результате чего снижается их устойчивость в подземных водах, за счет взаимодействия с которыми в раствор переходят первичные коллоиды, способные переносить радионуклиды на большие расстояния (Мальковский и др., 2022).

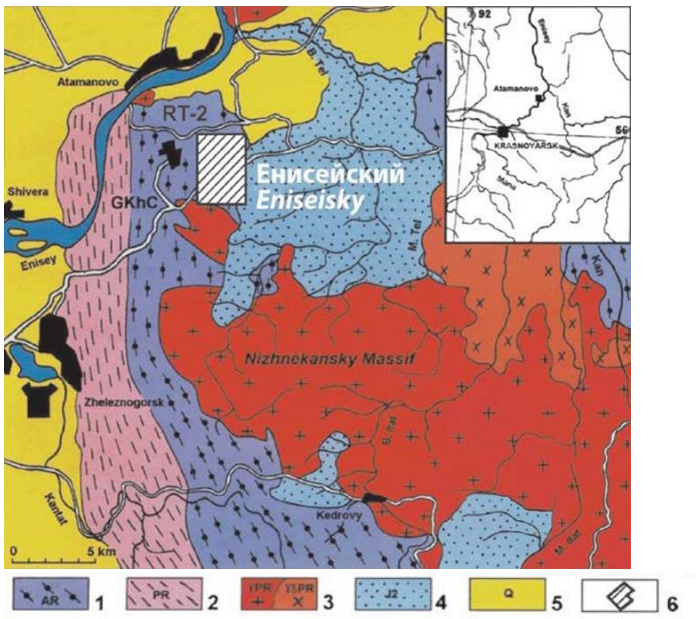


Рис. 1. Геологическая карта Нижнеканского массива и положение участка Енисейский
1 – гнейсовый комплекс; *2* – гнейсо-сланцевый комплекс с амфиболитами, мраморами и кварцитами; *3* – гранитоиды Нижнеканского комплекса); *4* – комплекс осадочных пород; *5* – четвертичные осадочные отложения; *6* – участок Енисейский (Кочкин и др., 2017).

Рис. 2. Карта района Красноярского ГХК, положение участков Енисейский и альтернативных: Итатский и Каменный (Кочкин и др., 2017).

В ходе экспериментального исследования кристаллизации стекла проводили нагревание в присутствии паров воды с влажностью около 70 отн. % в течение 1–2 суток при 200, 250 и 300°С. Опыты проводили с имитаторами радионуклидов (Ce и Nd) – вместо трансурановых актинидов (Pu, Am и Cm), U – введен вместо Np и Pu). Твердые фазы изучали в сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах, растворы – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS). Первые слабые изменения стекла наблюдаются при 200°С, при 250 °С скорость кристаллизации выросла до 0.05 мм в час, а при 300 °С - увеличилась более, чем на порядок. В результате стекло образца в форме куба с размером ребра 10 мм полностью заместилось ассоциацией двух Na-Al-Fe фосфатов, Sr-Ln-U фосфата со структурой монацита и водного Cs-U фосфата, вероятно, со структурой отенита (только на поверхности образца).

Выщелачивание предварительно раскристаллизованных стекломатриц в воде выполняли в квазидинамическом режиме при 90°С. Образец помещали в Ti автоклав, заполняли дистиллированной водой и помещали в термостат. Через 1, 3, 10 и 30 суток раствор сливали, в автоклав заливали дистиллированную воду и вновь помещали в термостат. Методом ICP-MS определяли составы исходного раствора – и после его фильтрации (Рис. 3) через мембраны с уменьшающимся диаметром пор (450, 200, 100 и 25 нм). Для растворенной формы содержание элементов не должно меняться. После фильтрования содержание имитаторов актинидов (Ln, U) снижается, поэтому можно заключить, что значительная их часть находится в виде коллоидов (Рис. 4).

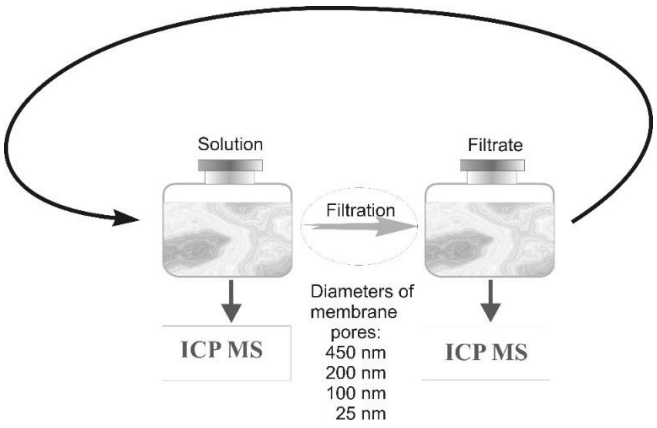


Рис. 3. Схема опытов с последовательной фильтрацией растворов, полученных путем выщелачивания образца Al-P стекла дистиллированной водой.

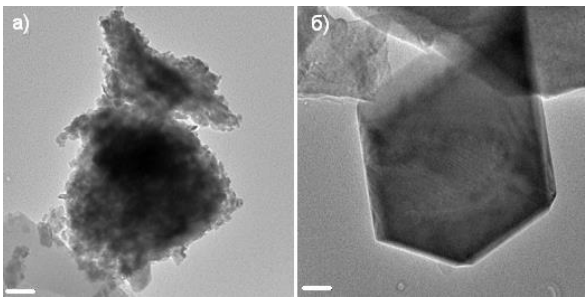


Рис. 4. Изображение частиц коллоида из раствора в опыте с раскристаллизованным образцом Na-Al-P стекломатрицы в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе:
а) фосфат Sr-РЗЭ-U, б) фосфат Na-Al-Fe. Масштабные метки равны 100 нм.

Для оценки безопасности подземного хранилища остеклованных ВАО необходимо изучить возможность задержки радиоколлоидов породами, вмещающими ПГЗРО. Подвижность коллоидных частиц в подземной среде зависит от скорости течения вод, а возможность его механической задержки определяет поперечное сечение каналов фильтрации. Динамика движения природных и техногенных флюидов в геологической среде определяется проницаемостью горных пород. Для оценки возможности механической задержки первичных коллоидов с использованием разработанной авторами оригинальной методики (Мальковский и др., 2009) определены значения проницаемости по воде (k_w) и параметра Клинкенберга (b) на образцах керна скважин, пробуренных на участках Итатский и Каменный Нижнеканского массива с глубины 450–500 м, соответствующей вероятным глубинам размещения ВАО (Жариков и др., 2013). Установлено, что породы Нижнеканского массива, в основном представленные гнейсами и гранитогнейсами, характеризуются очень низкими значениями проницаемости (10^{-18} – 10^{-20} м^2) и пористости (0.14 – 0.95 %) (Рис. 5, табл. 1).

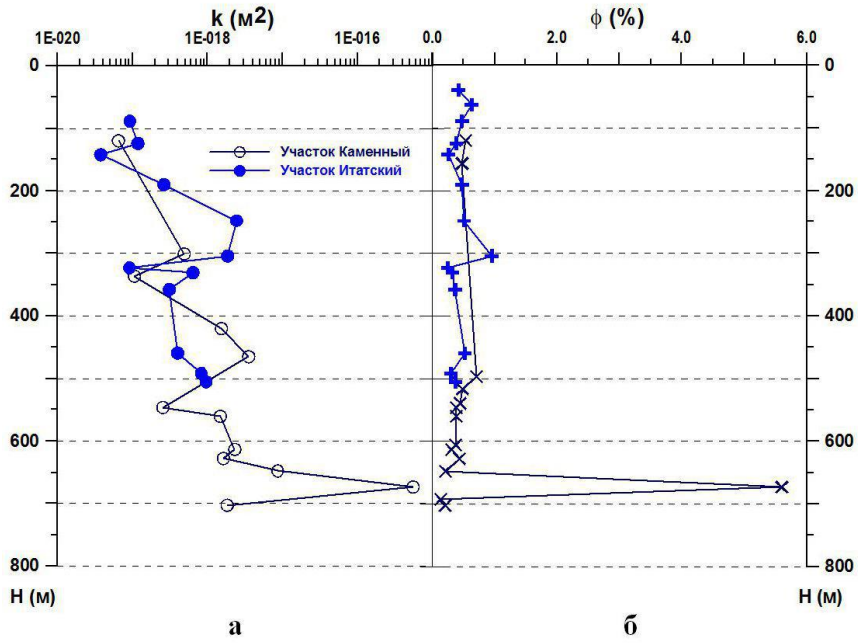


Рис. 5. Проницаемость (а) и пористость (б) образцов, отобранных в скважинах, пробуренных на участках Итатский и Каменный, Нижнеканский массив.

Таблица 1. Проницаемость и параметр Клинкенберга основных типов пород.

Образец	Порода	k_w, м^2	b, МПа
К 560,8	гранодиорит	$1.488.10^{-18}$	0.334
К 613.1	адамеллит	$3.307.10^{-18}$	0.238
И 142.6	гранитогнейс	$3.712.10^{-20}$	0.652
И 491.7	гнейс	$8.201.10^{-19}$	0.275
И 357.2	кварцевый диорит	$3.092.10^{-19}$	0.656
И 504.6	кварцевый диорит	$9.595.10^{-19}$	0.243

Чтобы определить значения диаметров каналов фильтрации нами был разработан новый метод теоретического анализа движения флюида с использованием модели Козени-Кармана. Функция плотности вероятности для диаметров поперечного сечения каналов d_c аппроксимировалась логнормальным соотношением

$$f(d_c) = \frac{1}{d_c \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\ln d_c - L_c\right)^2}{2\sigma^2} \right]$$

где σ и L_c – параметры логнормального распределения.

Эти параметры связаны с величинами k_w и b следующими соотношениями

$$\begin{cases} 2L_c + 6\sigma^2 = \ln\left(8k_w / \varphi\right), \\ L_c + \dfrac{7}{2}\sigma^2 = \ln\left(\dfrac{16}{3\pi\sqrt{2}} \dfrac{k_B T}{b d^2} \right). \end{cases} \qquad (1)$$

Здесь φ - эффективная пористость пород (0.003), k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, d – кинетический диаметр молекулы аргона, равный 0.36 нм.

С учетом данных о распределении коллоидов по размерам (Рис. 4), массовая доля коллоидных частиц γ, задерживаемых породами, определяется соотношением

$$\gamma \geq \frac{1}{2}\left\{ \frac{C_0 - C_1}{C_0}\left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln D_1 - L_c}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] + \sum_{n=1}^{3} \frac{C_n - C_{n+1}}{C_0}\left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln D_{n+1} - L_c}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \right\} \qquad (2)$$

C_n – концентрация *Ce* или *Nd* в растворе после мембраны с диаметром пор D_n (n = 1, …, 4).

Система уравнений (1) линейна относительно L_c и σ^2. Из ее решения рассчитана величина γ по формуле (2). Расчеты показали, что в изученных образцах будет механически задерживаться более 99% коллоидной фракции актинидов, появляющейся в растворе после контакта с закристаллизованным Na-Al-P стеклом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов. //Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2013. №2. С. 153-171.
2. 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.

3. 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.
4. Мальковский В.И., Юдинцев С.В., Жариков А.В. О задержке радиоколлоидов в породах Нижнеканского массива //Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Том 503. № 2. С. 102–108. DOI: 10.31857/S2686739722040107.

A NEW METHOD FOR STUDYING THE TRANSPORT PROPERTIES OF ROCK SAMPLES - APPLICATION FOR THE ASSESSMENT OF RADIONUCLIDES COLLOIDAL MIGRATION

Zharikov A.V., Malkovsky V.I., Yudintsev S.V.
IGEM RAS, Moscow
vil@igem.ru

Abstract. We developed a new method that allows simultaneously, in the course of a single experiment, to determine the values of rock samples permeability and the Klinkenberg parameter characterizing the rock pore space properties, and then based on them to estimate distribution parameters of the effective diameters of the pore channels (mathematical expectation and standard deviation). The measurements were carried out on the samples of the Nizhnekansk massif, which is currently considered as a perspective place for building a federal underground HLW depository.

It is shown that the part of the actinide-containing colloidal particles mechanically retarded by rocks reaches almost 100 %. Taking into account the fact that a significant amount of the actinides from the Al-P glass matrix enters in groundwater in the form of colloids, this result is of great practical importance for assessing the safety of of the HLW disposal.

Key words: high level waste, glass matrix, groundwater, radionuclides, colloids, migration, gneiss, granitogneiss, permeability, mechanical retardation

УДК 553.062: 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА РУДНОГО ВЕЩЕСТВА И ОБРАЗОВАНИЯ РУДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Котельников А.Р.[1], Сук Н.И.[1], Дамдинов Б.Б.[2], Дамдинова Л.Б.[3]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.,
[2]Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ), г. Москва
[3]Геологический институт СО РАН (ГИН СО РАН), г. Улан-Удэ
kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Проведены поисковые эксперименты по моделированию рудных парагенезисов Озерного месторождения. Опыты проводили в золотых ампулах, в которые загружали смеси исходных алюмосиликатных материалов с реактивами сульфидов цинка и железа, имитирующих хемогенные осадки (нижняя часть ампулы). В верхнюю часть ампулы загружали кальцит. Исходные растворы (концентрация солей до 45 мас%) задавали хлоридами (NaCl, KCl, NH_4Cl) и карбонатами (Na_2CO_3 и K_2CO_3). Кроме того, добавляли небольшое количество 1М растворов щелочей (NaOH, KOH). Использовали растворы натриевой и калиевой специфики. Опыты

проводили в термоградиентных условиях: низ – 510°С, верх – 470°С и давлении 3.5 кбар на установке УВГД 10000 конструкции ИЭМ РАН. Продукты опытов изучали микрозондовым методом. Методом встречной температурной диффузии компонентов получены парагенезисы, сходные с природными на Озерном месторождении.

Ключевые слова: рудные парагенезисы, сульфиды цинка и железа, эксперимент

Полиметаллические (Pb-Zn ± Ag, Cu) сульфидные месторождения в вулканогенных, терригенных и карбонатных толщах обеспечивают заметную долю потребностей человечества в металлах: из них добывают преобладающие количества, иногда до 95% Zn, Pb, Ag, Cd, In, Tl, а также значительные доли Cu, Au, Co, Ni, Se, Te, Ge и Ga (Бортников и др., 2016).

Полиметаллические месторождения Озернинского рудного узла характеризуются комплексным составом руд: сульфидное оруденение (Pb, Zn), карбонатные (сидерит), оксидные (магнетит) руды. Основная часть рудного узла сложена стратифицированными палеозойскими образованиями, слагающими останец (провес кровли) площадью около 250 км^2 в поле развития позднепалеозойских гранитоидов Ангаро-Витимского батолита (Рис. 1). Процессы образования месторождения и источники рудного вещества до сих пор являются дискуссионными. Однако большинство авторов склоняется к метасоматическому генезису. На рис. 2 показан геологический разрез Озерного месторождения.

Проведены поисковые эксперименты по моделированию рудных парагенезисов Озерного месторождения. Опыты проводили в золотых ампулах, в которые загружали смеси исходных алюмосиликатных материалов с реактивами сульфидов цинка и железа, имитирующими хемогенные осадки (нижняя часть ампулы). В верхнюю часть ампулы загружали кальцит. Исходные растворы (концентрация солей до 45 мас%) задавали хлоридами (NaCl, KCl, NH_4Cl) и карбонатами (Na_2CO_3 и K_2CO_3). Кроме того, добавляли небольшое количество 1М растворов щелочей (NaOH, KOH). В опытах использовали растворы натриевой и калиевой специфики. Опыты проводили в термоградиентных условиях: низ – 510°С, верх – 470°С и давлении 3.5 кбар. Опыты проводили на установке УВГД 10000 конструкции ИЭМ РАН. Продолжительность опытов 12 суток. Продукты опытов изучали микрозондовым методом. Методом встречной температурной диффузии компонентов получены парагенезисы, сходные с природными на Озерном месторождении. Особенно следует отметить синтез сидерита (Рис. 3), проведенный по реакции:

$$FeS + K_2CO_3(aq) + H_2O + 1.5O_2 \rightarrow FeCO_3 + K_2SO_4(aq).$$

Таким образом можно объяснить генезис сидерита, образовавшегося под воздействием щелочного карбонатного флюида при повышенном потенциале кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Проведено моделирование образования парагенезисов Озерного месторождения в гидротермальных условиях, методом встречной диффузии при температуре 510 - 470°С при давлении 3.5 кбар.
2. Показана возможность перекристаллизации «хемогенных осадков», обогащенных рудными компонентами, в рудные парагенезисы путем метасоматических реакций.
3. Смоделирован процесс образования сидеритов из карбонатно-силикатно-сульфидного вещества под воздействием гидротермальных растворов карбонатов калия.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Аристов В.В., Лаломов А.В., Мурашов К.Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития. //Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97-119.
2. Гордиенко И.В., Нефедьев М.А. Курбино-Еравнинский рудный район Западного Забайкалья: геолого-геофизическое строение, типы рудных месторождений, прогнозная оценка и перспективы освоения. //Геология рудных месторождений. 2015. Т 57. № 2. С. 114-124.

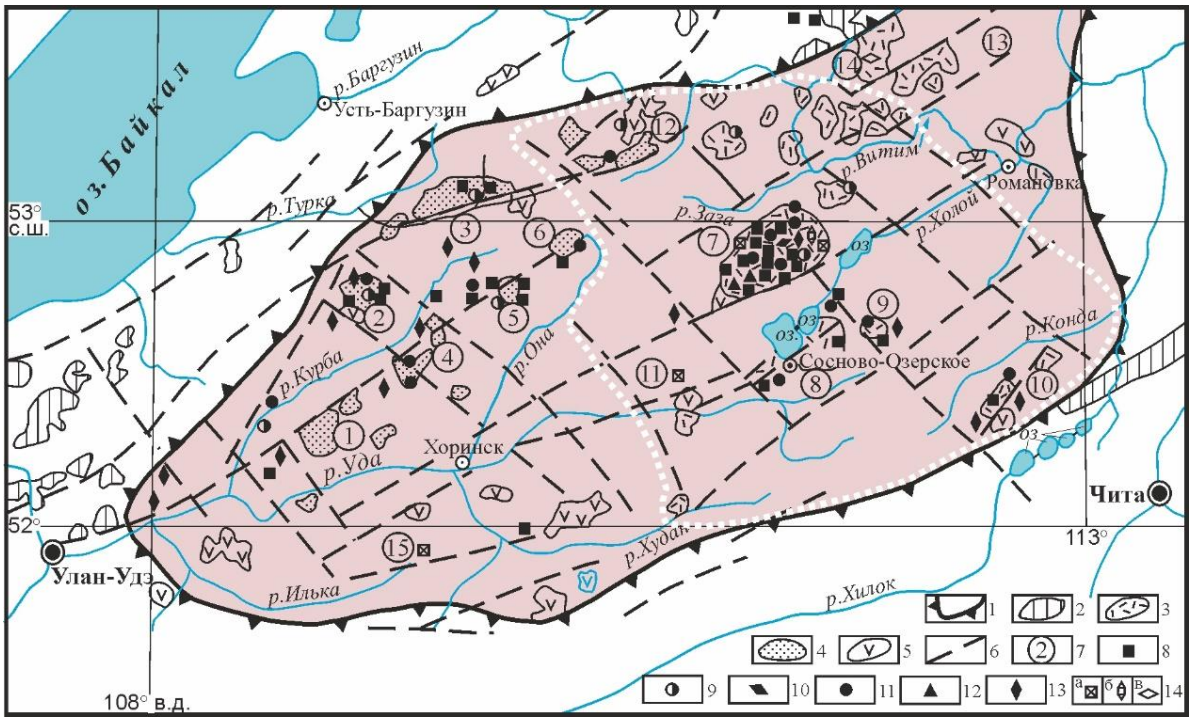


Рис.1. Схема размещения рудных узлов и полезных ископаемых Курбино-Еравнинской минерагенической зоны и позиция Еравнинского рудного района, по (Гордиенко, Нефедьев, 2015) с неб. изм.

1 – границы минерагенической зоны; 2–4 – останцы вмещающих пород среди гранитоидов Ангаро-Витимского батолита: 2 – неопротерозойских осадочно-метаморфических, 3 – нижнекембрийских преимущественно карбонатно-вулканогенных, 4 – нижнекембрийских и девон-каменноугольных терригенных и существенно карбонатных; 5 – позднепалеозойские габброидные интрузии и ксенолиты пород основного состава среди гранитоидов батолита; 6 – разломы; 7 – рудные узлы; 8–14 – месторождения: 8 – железо, 9 – золото, 10 – марганец, 11 – полиметаллы (Pb, Zn), 12 – медь, 13 – молибден, 14 – флюорит (а), бор (б) и алюминий (в). Белым точечным пунктиром показаны границы Еравнинского рудного района.

Цифры в кружках – рудные узлы: 1 – Атхинский, 2 – Абагинский, 3 – Туркинский (Ямбуйский), 4 – Курбинский, 5 – Мылдылгенский, 6 – Верхне-Онинский, 7 – Озёрнинский, 8 – Сосново-Озёрский, 9 – Харасанский, 10 – Кондинский, 11 – Эгитинский, 12 – Кыджимитский, 13 – Хиагдинский, 14 – Нижнебурульзайский.

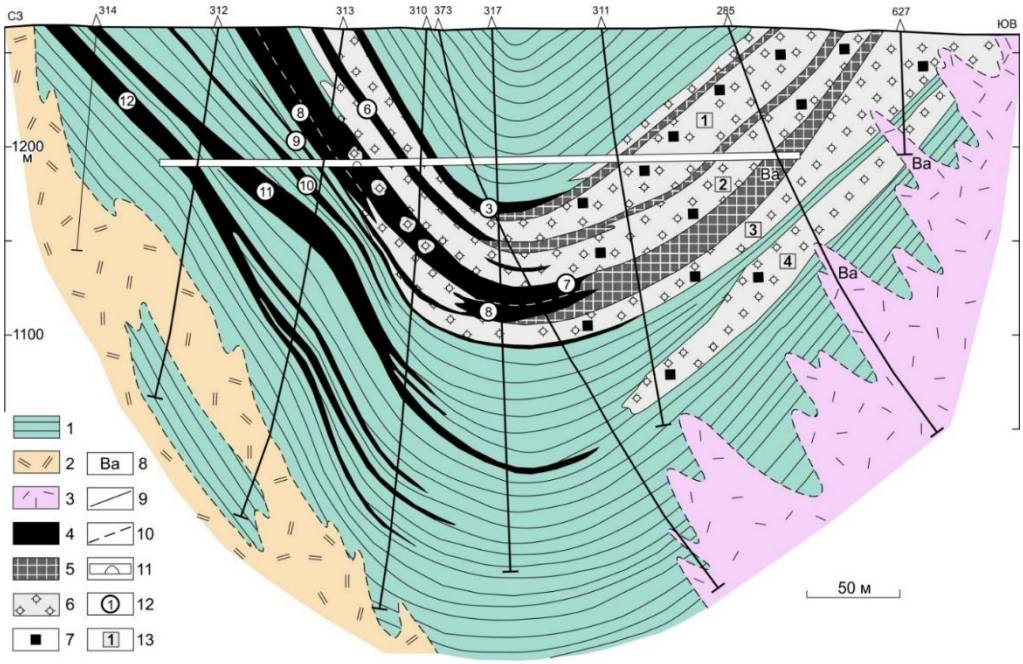


Рис. 2. Схематизированный геологический разрез Озерного месторождения.

1 – вмещающие карбонатно-вулкано-терригенные породы; 2,3 – автомагматические брекчии дацитов и андезитодацитов (2), риолитов и риодацитов (3); 4 – пластовые тела сульфидных полиметаллических руд; 5 – перекристаллизованные сульфидные полиметаллические руды; 6 – сидериты; 7 – прожилково-вкрапленная сульфидная минерализация; 8 – баритовая минерализация; 9,10 – геологические границы установленные (9) и предполагаемые (10); 11 – штольня и квершлаг; 12,13 – номера пластовых залежей полиметаллических руд (12) и сидеритов (13).

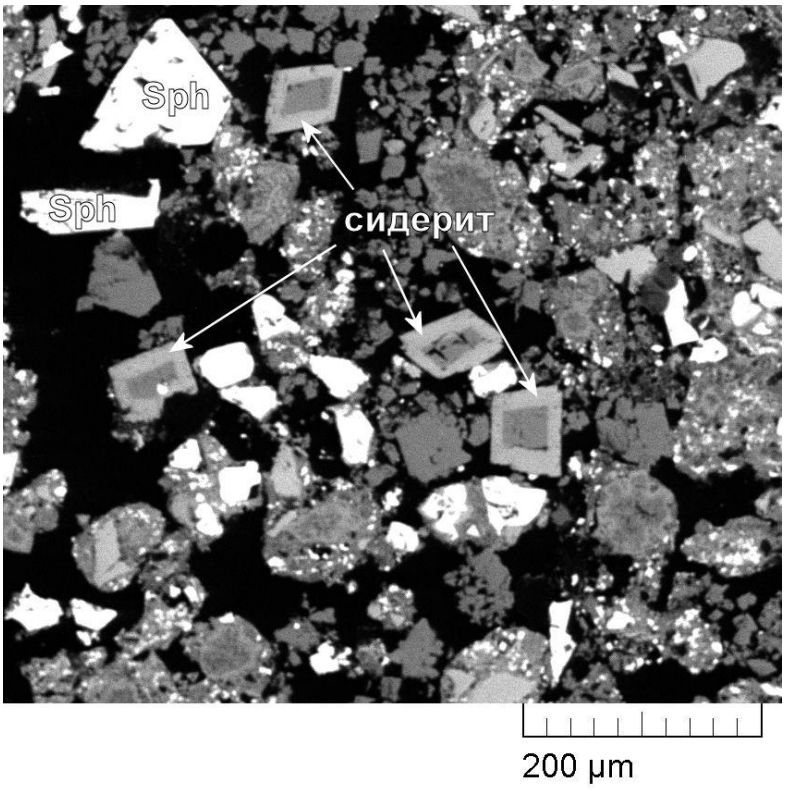


Рис. 3. Сидерит, (каймы по кальциту) синтезированный в опытах по транспорту рудного вещества. Sph – сфалерит.

EXPERIMENTAL MODELING OF ORE MATTER TRANSPORT AND FORMATION OF ORE PARAGENESIS

Kotelnikov A.R.[1], Suk N.I.[1], Damdinov B.B.[2], Damdinova L.B.[3]
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow region,
[2]Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals (TsNIGRI), Moscow,
[3]Geological Institute SB RAS (IG SB RAS), Ulan-Ude
kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. Exploratory experiments were carried out to model ore parageneses of the Ozernoye deposit. The experiments were carried out in gold ampoules, into which mixtures of initial aluminosilicate materials with zinc and iron sulfide reagents were loaded, simulating chemogenic precipitation (the lower part of the ampoule). Calcite was loaded into the upper part of the ampoule. The initial solutions (salt concentration up to 45 wt%) were set with chlorides (NaCl, KCl, NH_4Cl) and carbonates (Na_2CO_3 and K_2CO_3). In addition, a small amount of 1M alkali solutions (NaOH, KOH) was added. Solutions of sodium and potassium specificity were used. The experiments were carried out under thermogradient conditions: bottom – 510°C, top – 470°C and a pressure of 3.5 kbar on an HGPV 10000 installation designed by the IEM RAS. The experimental products were studied using the microprobe method. Using the method of counter-temperature diffusion of components, parageneses similar to natural ones at the Ozernoye deposit were obtained.

Key words: ore parageneses, zinc and iron sulfides, experiment

УДК 553.21/24: 550.89

ФЛЮИДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ИХ РОЛЬ В ТРАНСПОРТЕ ВЕЩЕСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ)

Котельников А.Р.[1], Сук Н.И.[1], Дамдинов Б.Б.[2], Котельникова З.А.[3], Дамдинова Л.Б.[4]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.,
[2]Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ), г. Москва,
[3]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва,
[4]Геологический институт СО РАН (ГИН СО РАН), г. Улан-Удэ
kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. В докладе рассмотрены вопросы происхождения флюидов в земной коре, их роль в процессах минерало- и петрогенеза. Приводится обзор экспериментальных работ по физико-химическому исследованию различных флюидных систем при высоких PT-параметрах. Показана роль флюидов в процессах дифференциации вещества в условиях коровых процессов петрогенеза.

Специально рассматриваются вопросы возникновения гетерофазного состояния. Особое внимание уделяется рассмотрению следующих вопросов: 1) кислотно-основное взаимодействие и распределение кислотных и щелочных компонентов в негомогенных системах; 2) взаимодействие флюидов с силикатными и рудными фазами и различное влияние кислотного и щелочного флюидов на расплавы и минеральные фазы; 3) растворимость флюидных компонентов в расплавах и поведение флюидно-силикатных систем при декомпрессии и уменьшении температуры.

Подчеркивается сложный состав рудогенного флюида. На оригинальном экспериментальном материале демонстрируется возможность моделирования процессов образования реальных рудных парагенезисов и разработки новых критериев для поиска месторождений полезных ископаемых.

Ключевые слова: флюид, минералогенез, петрогенез, рудные фазы, дифференциация, эксперимент

Традиционное определение флюида: это надкритический водный раствор, в котором отсутствует ближний порядок в расположении молекул (как в газе), в то же время, плотность его высокая; флюид практически несжимаем (как жидкость). Флюид – это особое надкритическое состояние вещества. Флюиды играют важную роль в процессах эндогенного петро- и минералогенеза. Благодаря флюидам осуществляется тепло- и массоперенос, протекают различные реакции во флюидно-магматических системах, осуществляется кислотно-основное взаимодействие в гетерофазных системах. Флюиды активно участвуют в транспорте вещества, дифференциации и концентрировании рудных элементов. Считается, что существует два основных источника эндогенных флюидов в земной коре: (1) водонесущие мантийные плюмы в режиме декомпрессии теряют воду (как за счет потери летучих расплавами при снижении давления, так и за счет дегидратации минералов рингвудита и вадслеита); (2) затягивание связанной воды в верхнюю мантию в зонах субдукции за счет механизма тектоники плит. Состав глубинных флюидов определяется системой C-O-H-N с небольшим количеством (до 2 мас%) таких элементов, как сера и хлор. В целом состав флюидов данной системы определяется ТР-параметрами и потенциалом кислорода, так на значительных глубинах при кислородном буфере IW во флюиде будет присутствовать значительное количество углеводородов, зачастую содержащих кислород, хлор и серу. Азот присутствует в виде аммиака и углеводород-азотных соединений (Сокол и др., 2020). С повышением потенциала кислорода флюид окисляется до доминирующего содержания воды, углекислоты и азота.

Принято считать, что составы коровых флюидов в основном моделируются системой H_2O-CO_2 с примесями солевых компонентов (в основном NaCl). Характеристики как чистых компонентов данной системы (H_2O и CO_2), так и бинарных H_2O-CO_2, H_2O-NaCl и тройной системы H_2O-CO_2-NaCl подробно рассмотрены в экспериментальных работах (Kennedy, 1954; Burnham&Holloway, 1969; Sourirajan & Kennedy, 1962; Takenouchi & Kennedy, 1964; Котельникова, 2001). По соотношению критических кривых и кривых трехфазового равновесия водно-солевые системы подразделяются на 2 типа. 1 тип – это бинарные системы, в которых критическая кривая не пересекает кривую трехфазного равновесия (пример системы: H_2O-NaCl); 2 тип систем характеризуется пересечением критической кривой и кривой трехфазного равновесия (пример системы: H_2O-Na_2SO_4). Фазовые диаграммы систем 1-го и 2-го типа подробно рассмотрены в работах Равича (1974) и Валяшко (1990).

Мантийные флюиды поступают в зону нижней коры при давлении порядка 10 кбар и температуре ~1000°C. При этом происходит частичное плавление нижней коры и образуются флюидно-магматические системы. Свойства систем силикат – летучий подробно изложены в работах В.А. Жарикова (1976, 2012). Следует отметить, что системы силикат – летучий относятся к системам 2-го типа и характеризуются явлениями жидкостной несмесимости. Примером таких систем является фазовая диаграмма H_2O-SiO_2, изученная в работе (Kennedy, e.a., 1962). Особенностью таких систем является область жидкостной несмесимости при высоких параметрах (T~1000°C, P~10 кбар). При усложнении компонентного состава системы явления жидкостной несмесимости могут наблюдаться при других параметрах. Нами была смоделирована жидкостная

несмесимости в трахириолитовых расплавах в присутствии избытка воды при режиме декомпрессии (Котельников и др., 2019). Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов между этими фазами. Показано, что таким путем может происходить предварительное накопление рудных элементов. Вообще, магматические процессы с участием летучих характеризуются развитием процессов жидкостной несмесимости типа силикатный расплав – сульфидный расплав, силикатный расплав – солевой расплав, силикатный расплав 1 – силикатный расплав 2 (отличающиеся по составу), силикатный расплав – металлический расплав. Явления жидкостной несмесимости при процессах магматизма в связи с рудогенезом подробно рассмотрены в работах (Сук, 2017; Шаповалов и др., 2019).

При подъеме флюидонасыщенного магматического расплава происходит его дегазация, связанная со снижением давления. Отделение содержащего соли флюида сопровождается гидролизом солей и разделением кислых и щелочных компонентов между сосуществующими фазами: $NaCl + H_2O = HCl \uparrow + NaOH\downarrow$. При этом кислотные компоненты обогащают менее плотные фазы, а щелочные обогащают более плотные. Осуществляются процессы кислотно-основного взаимодействия (Маракушев, Ракчеев, 1982). Вследствие этого жидкая, (расплавная) фаза будет подщелачиваться, а менее плотная, флюидная – подкисляться. При частичной кристаллизации системы остаточный расплав будет становиться все более щелочным. Одновременно с декомпрессией и отделением летучих происходит кристаллизация расплава. При высоком содержании флюида и давлении 5-3 кбар могут образовываться остаточные водонасыщенные расплавы, обогащенные щелочами. Такие расплавы концентрируют несовместимые элементы, в том числе и редкие рудные элементы. Остаточные расплавы при определенном характере снижения PT-параметров могут постепенно переходить в высококонцентрированный раствор, обогащенный солевыми, щелочными и рудными элементами. Существование таких низкотемпературных растворов-расплавов было смоделировано нами при изучении системы вода – фторид калия – пирохлор – кварц при 650-850°С и P=1 кбар (Шаповалов и др., 2019). Показано, что образующиеся низкотемпературные силикатные раствор-расплавы, обогащенные солями (NaF, KF), могут концентрировать высокие содержания ниобия (6-16 мас.% Nb_2O_5).

Бинарные водно-солевые системы, в которых присутствуют кремнезем или силикаты относятся к 2-му (P-Q) типу, осложненному метастабильной областью расслаивания насыщенных растворов (Равич, 1974; Валяшко, 1990). Такие системы характеризуются аномальной растворимостью при повышенных P-T параметрах, тогда как при низких параметрах с увеличением температуры растворимость металлов снижается до определенного момента. Исследования водно-солевых систем 2-го типа показали, что в верхней области гетерогенизации происходит разделение на концентрированный рассол и слабоконцентрированный водный флюид. Существование таких несмесимых флюидных фаз доказано исследованиями расплавных и флюидных включений в рудогенерирующих гранитоидах Оротского и Ермаковского бериллиевых месторождений (Дамдинов и др., 2023). Транспорт вещества на постмагматической стадии осуществляется сложными по составу флюидами, характеризующимися щелочной спецификой. Их состав задается следующими солями: $NaCl + KCl + Na_2CO_3 + K_2CO_3 + NH_4Cl \pm NaF \pm KF \pm (Na,K)_2SO_4$. Общая концентрация солей достигает 30-40 мас%. В условиях тектоно-магматической активации такие флюиды при температуре 450-650°С и давлении 2-4 кбар могут транспортировать одновременно рудное и силикатное вещество, образуя рудные месторождения различных типов.

Выводы

1. Определена основополагающая роль флюидов в процессах дифференциации вещества земной коры.

2. Представлены 4 процесса, определяющих концентрирование рудных компонентов: (1) плавление нижнекорового субстрата под воздействием мантийных флюидов; (2) гетерогенизации флюидно-магматических систем при декомпрессии (подъеме магм) с разделением элементов между фазами и их накоплении; (3) стадия кристаллизации магматического расплава в присутствии флюидной фаз и активного кислотно-основного взаимодействия в системе, с образованием обогащенных рудными элементами остаточных расплавов; (4) экстракция и переотложение рудных элементов гидротермальными растворами. Комбинациями этих процессов при различных PTX – параметрах задается многообразие рудных месторождений.

3. Показана возможность экспериментального моделирования указанных выше процессов. Для моделирование необходимо точное знание граничных условий (параметров процессов в земной коре).

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Ахмеджанова Г.М. Экспериментальное моделирование транспорта рудных компонентов водно-солевыми флюидами при повышенных *PT*-параметрах. //Геология и геофизика, 2023. Т. 64. № 8. С. 1187-1204.
2. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М. Наука. 1990. 270 с.
1. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М. Изд. МГУ. 1976. 420 с.
2. Жариков В.А. Избранные труды. М., Наука. 2012. Т. 2. 351 с.
3. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.В. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование). //Петрология. 2019. Т. 27. №2. С. 200-218.
4. Котельникова З.А. Синтетические и природные флюидные включения как основа моделирования режима летучих при петрогенезе: Дис. д-ра геол.-мин. наук. М., 2001. 273с.
5. Маракушев А.А., Ракчеев А.Д. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М., Наука. 1982. 209 с.
6. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука. 1974. 151 с.
7. Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Сокол И.А., Заикин П.А., Соболев Н.В. Состав флюида восстановленной мантии по экспериментальным данным и результатам изучения флюидных включений в алмазах. //Геология и геофизика, 2020. Т. 61. № 5-6. С. 810-825.
8. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М., Университетская книга. 2017. 238 с.
9. Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным). //Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 577-597.

10. Burnham C.W., Holloway J.R. The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20 to 900°C. //Am. J. Sci. 1969. Schairer. V. 267-A. P. 70-84.
11. Kennedy G.C. Pressure-volume-temperature relations in CO_2 at elevated temperatures and pressures. //Am.J.Sci. 1954. V. 252. P. 225-241.
12. Kennedy G.C., Heard H.C., Wasserburg G.J., Newton R.C. Upper 3-phase region in system SiO_2-H_2O. //Am.J.Sci. 1962. V. 260. P. 501-521.
13. Sourirajan S., Kennedy G.C. The system H_2O-NaCl at elevated temperatures and pressures. //Am.J.Sci. 1962. V.260. P.115-141.
14. Takenouchi S, Kennedy G.S. The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures //Am.J.Sci. 1964. V. 262. P. 1055-1074.

FLUIDS IN THE EARTH'S CRUST AND THEIR ROLE IN THE TRANSPORT OF MATTER (EXPERIMENTAL STUDY)

Kotelnikov A.R.[1], Suk N.I.[1], Damdinov B.B.[2], Kotelnikova Z.A.[3], Damdinova L.B.[4]

[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow region

[2]Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals (TsNIGRI), Moscow

[3]Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS (IGEM RAS), Moscow

[4]Geological Institute SB RAS ([2]IG SB RAS), Ulan-Ude

kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. The report examines the issues of the origin of fluids in the earth's crust, their role in the processes of mineralization and petrogenesis. A review of experimental work on the physicochemical study of various fluid systems at high PT-parameters is provided. The role of fluids in the processes of differentiation of matter under conditions of crustal processes of petrogenesis is shown. The issues of the emergence of a heterophase state are specially considered. Particular attention is paid to the consideration of the following issues: 1) acid-base interaction and distribution of acid and alkaline components in inhomogeneous systems; 2) interaction of fluids with silicate and ore phases and the different effects of acidic and alkaline fluids on melts and mineral phases; 3) solubility of fluid components in melts and behavior of fluid-silicate systems during decompression and decreasing temperature. The complex composition of the ore fluid is emphasized. Using original experimental material, the possibility of modeling the processes of formation of real ore parageneses and developing new criteria for searching for mineral deposits is demonstrated.

Key words: fluid, mineralogenesis, petrogenesis, ore phases, differentiation, experiment

УДК 550.814

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ Nb_2O_5 В РАСТВОРАХ LIF ПРИ 550°С, 50 – 500 МПА

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

Аннотация: Получены экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия в растворах LiF с концентрацией 0,03 и 0,1m при T = 550ºC и P = 50, 100, 200 и 500 МПа. Установлено, что. при повышении давления от 50 до 200 МПа содержание Nb в растворах 0,03m LiF практически не изменяется, оставаясь на уровне $10^{-3.2}$ моль/кг H_2O. При дальнейшем повышении давления до 500 МПа содержание ниобия уменьшается и составляет10^{-4} моль/кг H_2O. В растворах 0,1 m LiF при изменении давления от 50 до 500 МПа содержание Nb уменьшается с $10^{-2.6}$ моль/кг H_2O до $10^{-3.2}$ моль/кг H_2O. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах LiF показало, что при T = 550ºC тренды зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации F^- иона и давления флюида идентичны.

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

Своеобразие рудоносных гранитов и связанных с ними грейзеновых и альбититовых месторождений редких металлов состоит в том, что в их формировании наравне с магматическими, необходимо учитывать роль гидротермально-метасоматических факторов. Однако имеющиеся в литературе данные по поведению минералов тантала и ниобия в гидротермальных растворах различного состава в широком диапазоне изменения концентрации, температуры, давления и фугитивности кислорода недостаточны для понимания роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе редкометальных месторождений в гранитах и оценки степени достоверности той или иной генетической гипотезы. Поэтому нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Ta и Nb (Zaraisky et. al., 2010; Korzhinskaya et. al., 2017, Котова, 2012; Kotova, 2014). Выбор простых оксидов Ta и Nb связан с тем, что их растворимость ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах, поскольку природные минералы, являющиеся носителями Ta и Nb, имеют меньшую растворимость, чем окислы.

Получены новые данные по изучению растворимости оксида ниобия (β-Nb_2O_5) - аналога редко встречающегося в природе минерала ниобоксида, в растворах LiF с концентрацией 0,03 и 0,1m при T = 550ºC, P = 50, 100, 200 и 500 МПа и фугитивности кислорода, соответствующей буферу Co-CoO. Длительность опытов составляла 10 - 21 сутки. Опыты при 550°С и 50, 100 МПа проводились на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках с применением двойной ампульной методики, позволяющей использовать твердо-фазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. Эксперименты при 550°С и 200, 500 МПа были проведены на установке высокого газового давления УВГД-10000 с внутренним нагревом (газовая бомба). Она позволяет достигать давления до 6 МПа и температуры до 1400ºC. Точность регулировки температуры составляет ±5°С, давления ±5МПа.

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

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

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. Анализ полученных данных показал, при повышении давления от 50 до 200 МПа равновесное содержание Nb в растворах 0,03m LiF практически не изменяется, оставаясь на уровне $n*10^{-3.2}$ моль/кг H_2O. При дальнейшем повышении давления до 500 МПа равновесное содержание ниобия уменьшается примерно на 0.8 порядка величины и составляет $n*10^{-4}$ моль/кг H_2O. С увеличением концентрации фтора-иона (0, 1 m LiF растворы) равновесное содержание Nb возрастает и при T=550°C и и P = 50 МПа достигает значительной величины $n*10^{-.2.6}$ моль/кг H_2O. Однако, повышение давления флюида с 50 до 500 МПа в растворах 0,1 m LiF приводит к уменьшению равновесного содержания Nb на 0.6 порядка величины: с $n*10^{-.2.6}$ моль/кг H_2O до $n*10^{-3.2}$ моль/кг H_2O (Рис. 1).

Сравнение результатов экспериментов по изучению концентрационных зависимостей растворимости оксида ниобия в растворах LiF при T = 550° C и давлении 50 и 100МПа показало, что при всех изученных условиях в растворах LiF оксид ниобия имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации фторидов (Рис. 2).

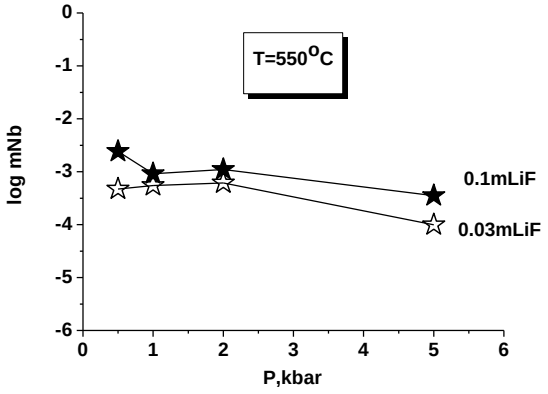


Рис.1. Влияние концентрации LiF и давления флюида на растворимость Nb_2O_5 при T=550°C, буфер Co - CoO (звездочки – 0.03 m LiF, заштрихованные звездочки – 0.1 m LiF).

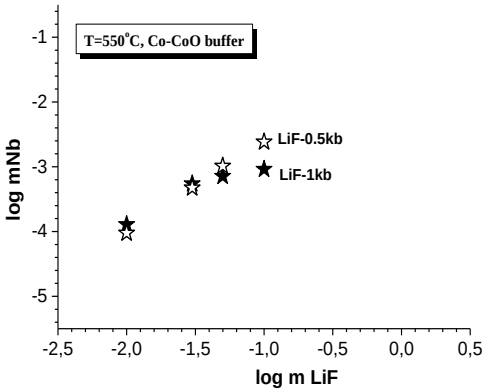


Рис.2. Влияние концентрации LiF и давления флюида на растворимость Nb_2O_5 при T=550°C, буфер Co- CoO (звездочки – при P = 50МПа заштрихованные звездочки – P = 100МПа)

Данные, приведенные на рис. 2 показывают в общем близкую и однотипную зависимость растворимости Nb_2O_5 от концентрации LiF. Обе кривые могут быть неплохо аппроксимированы прямыми линиями, имеющими близкий наклон, расхождение в значениях растворимости Nb_2O_5 в растворах LiF разной концентрации не превышает одного порядка величины, что в целом позволяет сделать довольно уверенный вывод о решающем значении F-иона в растворимости Nb_2O_5 и, следовательно, о ведущей роли комплексообразования ниобия с фтором.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что при T = 550°C и P = 100 МПа в растворах фторида лития низкой концентрации (0, 01 и

0,03m LiF) оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава, а в концентрированных растворах фторида лития (0,05 и 0,1m LiF) оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. При этом, оксид ниобия частично замещается на литий-ниобат $LiNb_3O_8$. При T = 550ºC и P = 50 МПа в растворах фторида лития как низкой, так и высокой концентрации оксид ниобия растворяется инконгруэнтно с образованием кристаллов литий-ниобата $LiNb_3O_8$.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают ранее сделанный вывод том, что растворимость простых оксидов (Ta_2O_5 и Nb_2O_5) в большей степени зависит от концентрации фторидных флюидов. P - T условия мало влияют на растворимость ниобия и тантала.

Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20–05–00307а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental Studies of Ta_2O_5 and Columbite-Tantalite Solubility in Fluoride Solutions from 300 to 550 °C and 50 to 100 MPa. // J. Mineral and Petrol. 2010. V. 99. N. 3/4. P. 287–300. doi:10.1007/s00710-010-0112-z
2. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. and Shapovalov Yu.B. Experimental Study of Natural Pyrochlore and Niobium Oxide Solubility in Alkaline Hydrothermal Solutions // Doklady Earth Sciences, 2017**,** V.475 (1), p.p. 793-796. doi: 10.1134/S1028334X17070157
3. Kotova N.P. Experimental study of concentration dependence of niobium oxide in fluoride solutions at T=550 ºC, P = 1000 bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer) // Experiments in Geosciences. 2012. V.18, N1, P. 123-125
4. Kotova N.P Experimental study of Nb_2O_5 solubility in fluoride solutions at 550ºC and 500 bar // Experiments in Geosciences. 2014. V.20. N1. P. 38-39

EXPERIMENTAL STUDIES OF SOLUBILITY OF Nb_2O_5 IN LiF SOLUTIONS AT 550ºC AND 50 TO 500 MPa

Kotova N.P.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS
Chernogolovka, Moscow district
kotova@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data on the niobium oxide solubility in LiF solutions with concentrations of 0.03 and 0.1m at T = 550°C and P = 50, 100, 200 and 500 MPa were obtained. It was found that with an increase in pressure from 50 to 200 MPa, the Nb content in 0.03m LiF solutions practically does not change, remaining at the level of $10^{-3.2}$ mol/kg H_2O. With increase in pressure to 500 MPa, the niobium content decreases to 10^{-4} mol/kg H_2O. In solutions of 0.1 m LiF, when the pressure changes from 50 to 500 MPa, the Nb content decreases from $10^{-2.6}$ mol/kg H_2O to $10^{-3.2}$ mol/kg H_2O. A comparison of the experimental results on the solubility of niobium oxide in LiF solutions showed that at T = 550°C the trends in the dependence of the niobium oxide solubility on the F-ion concentration and fluid pressure are identical.

Keywords: experiment, niobium oxide, hydrothermal solubility, pressure, fluoride solutions

УДК 550.814

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ ВО ФТОРИДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Котова Н.П., Коржинская В.С.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область
kotova@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru

Аннотация. Представлены экспериментальные данные по растворимости пирохлора и оксида ниобия в растворах HF, KF в диапазоне концентраций 0.01 - 2 m, в растворах NaF с концентрациями 0.01 - 1 m и в растворах LiF с концентрациями 0.03 – 0.1 m при T = 300 – 550° C, P = 50 - 100 МПа и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). Установлено влияние температуры и давления на растворимость оксида Nb и пирохлора. Проведен сравнительный анализ равновесных содержаний Nb во фторидных гидротермальных флюидах при растворении в них оксида ниобия и природного минерала пирохлора.

Ключевые слова: эксперимент, растворимость, пирохлор, оксид ниобия, флюид, фторидные растворы, физико-химические условия

Для моделирования условий образования редкометальных месторождений (Ta, Nb, Be и др.), кроме магматического фактора, необходимо учитывать еще и роль гидротермально-метасоматических процессов. Поэтому нами проводятся экспериментальные исследования поведения редких металлов в водных флюидах при температурах и давлениях, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов, направленные на получение количественных оценок физико-химических условий образования грейзеновых и альбититовых месторождений W, Mo, Sn, Ta, Nb и Li, связанных со стандартными известково-щелочными, в том числе и литий-фтористыми гранитами (Коржинская, Котова, 2012; Kotova, 2014).

Представлены экспериментальные данные по растворимости пирохлора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ и оксида ниобия (β-Nb_2O_5) во фторидных растворах HF, KF, NaF и LiF, так как именно эти компоненты установлены в качестве основных составляющих флюидных включений в минералах редкометальных месторождений (Webster et al., 2004).

Были изучены растворимости природного минерала пирохлора и оксида ниобия в растворах HF, KF с концентрацией (0,01-2,0 m), NaF с концентрацией (0,01-1,0 m) и LiF с концентрацией (0,01-0,3 m) в широком диапазоне температур 300 – 550° C, P = 50 и 100 МПа и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). В опытах использовали фрагменты монокристаллов пирохлора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка 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 оксид ниобия в виде реактива (марки осч), предварительно очищенного методом перекристаллизации в 0.1m HF при 550°C и P = 100 МПа. Фторидные растворы готовились из соответствующих реактивов (марки осч) на основе бидистиллированной воды. Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Длительность опытов составляла 15 – 30 суток (Korzhinskaya et al, 2017; Kotova et al, 2022).

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз твердые продукты опытов изучались с

помощью рентгенофазового и микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

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

Результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия в растворах HF, KF, NaF и LiF при T = 550 ºC, P = 100 МПа (буфер Co-CoO) представлены на рис. 1 (а, б).

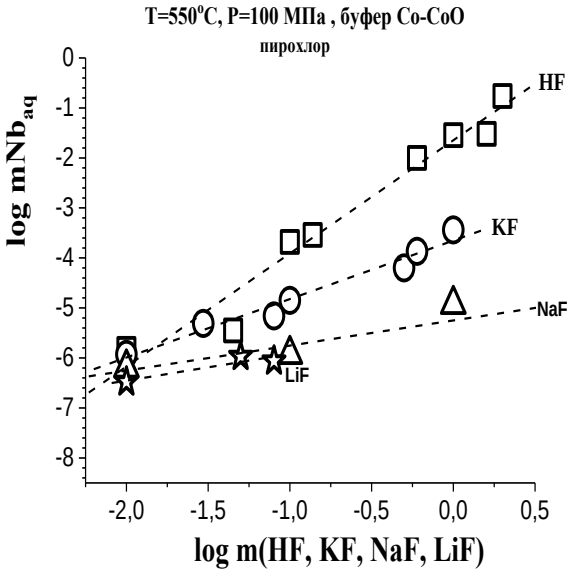


Рис. 1 (а). Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении природного пирохлора во фторидных растворах (HF, KF, NaF, LiF) при T = 550ºC, P = 100 МПа, буфер Co-CoO.

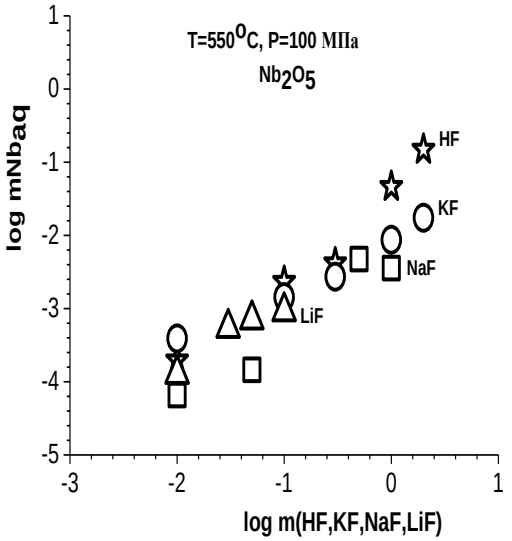


Рис. 1 (б). Концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия во фторидных растворах (HF, KF, NaF, LiF) при T=550ºC и P=100 МПа, буфер Co-CoO.

Исследования показали, что при растворении пирохлора в растворах HF и KF равновесное содержание Nb увеличивается от $n*10^{-6}$ m в 0,01m HF до $n*10^{-1}$ m в 2m HF, и от $n*10^{-6}$ m в 0,01m KF до $n*10^{-4}$ m в 1m KF. В растворах NaF равновесное содержание Nb гораздо ниже, чем в HF и KF растворах, и в 1 m NaF растворе составляет $n*10^{-.5}$ m. Экспериментально установлено, что содержание ниобия в LiF растворах очень мало и в 0,1m LiF растворе составляет $n*10^{-6}$ m. Причем, с ростом концентрации LiF оно практически не меняется.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что во фторидных растворах пирохлор растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз: оксифторида $Na_2Nb_4O_{11}$ и кристаллов Nb_2O_5, содержащих титан (до 0.56% вес.) и фтор (до 3.88% вес.).

Согласно полученным экспериментальным данным по растворимости оксида ниобия в растворах HF, NaF, KF и LiF при T = 550ºC, P = 100 МПа (буфер Co-CoO) установлено, что зависимость растворимости ниобия от концентрации фторидов носит положительный характер. При растворении оксида ниобия во фторидных растворах равновесное содержание Nb увеличивается: от $n*10^{-4}$m в 0,01m HF до $n*10^{-0.5}$m в 2m HF, от $n*10^{-3.5}$m в 0,01m KF до $n*10^{-2}$m в 2m KF. В растворах NaF и LiF с концентрацией менее 10^{-2} m

содержание ниобия в растворе составляет 10^{-4} m. С повышением концентрации фтора-иона растворимость Nb_2O_5 возрастает и при концентрации NaF 1.0 m, а LiF 0.1 m, достигает величин $n*10^{-2.5}$ - $n*10^{-3}$ m, соответственно.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в растворе 0.1 m HF и в растворах LiF растворимость Nb_2O_5 носит конгруэнтный характер. В 1m растворе HF и в растворах KF, NaF оксид ниобия растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз.

Экспериментальные данные по изучению температурных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия в 1 m растворах HF, KF при P = 100 МПа (буфер Co-CoO) представлены на рис. 2 (а, б).

Обнаружено, что при растворении пирохлора в 1m растворах HF и KF в области температур 300-550ºC и P = 100 МПа наблюдается слабо выраженная температурная зависимость. В 1m растворах HF равновесное содержание ниобия практически не изменятся с ростом температуры, оставаясь на уровне $n\cdot10^{-1.2}$m. В 1m KF растворах с ростом температуры равновесное содержание ниобия увеличивается всего на 1.5 log ед.: с $n\cdot10^{-5}$m при 300ºC до $n\cdot10^{-3.5}$m при 550ºC.

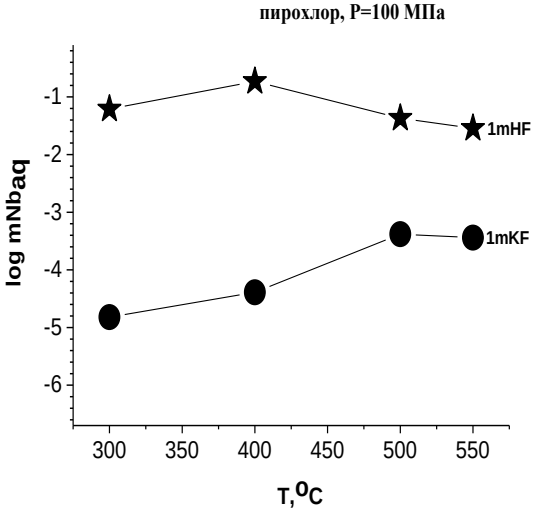


Рис.2(а). Температурная зависимость содержания ниобия при растворении пирохлора в 1 m растворах HF, KF.

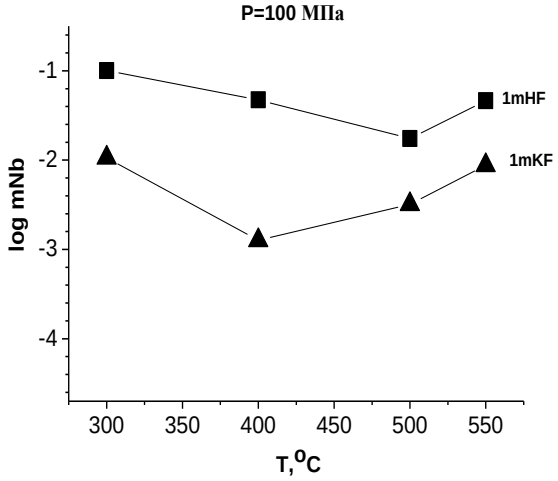


Рис.2(б). Температурная зависимость содержания ниобия при растворении оксида ниобия в 1m растворах HF, KF.

Изучение кристаллов пирохлора после опытов микрозондовым и рентгенофазовым методами анализа показало, что в 1m растворе HF пирохлор растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз двух видов: белых игольчатых кристаллов с формулой $Na_2Nb_4O_{11}$ и кристаллов $(Nb_{1,98}Ti_{0,02})\ O_{4,81}F_{0,19}$. При растворении пирохлора в 1m растворе KF наличие примесей кремния и железа в природном пирохлоре благоприятствует образованию черных кристаллов, имеющих формулу $K_3(Nb_3O_6)(Si_2O_7)$, где кислород частично замещается на фтор, содержание которого достигает более 4 вес. %.

Экспериментально установлено, что при растворении оксида ниобия в 1m HF растворах наблюдается слабо выраженная отрицательная температурная зависимость растворимости Nb_2O_5. Наиболее высокое значение имеет концентрация ниобия при T=300ºC ($n\cdot10^{-1}$m), что всего лишь на 0.5 порядка превышает концентрации ниобия, полученные для остальных температур. При растворении оксида ниобия в 1m KF растворах равновесное содержание ниобия составляет примерно $n\cdot10^{-2}$m, что на 1 порядок

ниже, чем в растворах 1m HF. Исключение составляют данные, полученные при 400ºС, где концентрация ниобия в растворе 1m KF составляет $n \cdot 10^{-3}$m, что на 1 порядок ниже концентраций ниобия, полученных для остальных температур.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в растворе 1m HF во всем исследуемом температурном интервале 300 – 550ºС оксид ниобия растворяется инконгруэнтно с образованием кристаллов оксифторида ниобия Nb_3O_7F ромбической сингонии. В 1 m растворе KF при всех изученных температурах образуются кристаллы калий-ниобата $K_2Nb_4O_{11}$ тетрагональной сингонии.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что во фторидных растворах различного катионного состава (HF и KF) температурная зависимость растворимости пирохлора и β-Nb_2O_5 в интервале температур 300-550ºС, P=100 МПа, буфер Co-CoO слабо выражена, в то время как зависимость растворимости от концентрации фторидов – сильная, положительная.

Для определения влияния давления на растворимость пирохлора и оксида ниобия в водно-фторидных флюидах HF и KF проведены эксперименты при давлении 50 – 100 МПа (Рис. 3 а, б).

На диаграмме (рис. 3а) приведены результаты экспериментов по изучению влияния давления на растворимость пирохлора в растворах HF и KF различной концентрации при T = 400ºС и P=50 и 100 Мпа (буфер Co-CoO). Установлено, что в растворах HF и KF влияние давления на растворимость пирохлора незначительно, особенно в области низких концентраций фторидов. С ростом концентрации кислоты содержание ниобия увеличивается на 0.2-0.3 log ед. Сравнительный анализ данных по растворимости пирохлора в растворах HF и KF при 400ºС показал, что тренды зависимости равновесного содержания ниобия от давления флюида идентичны.

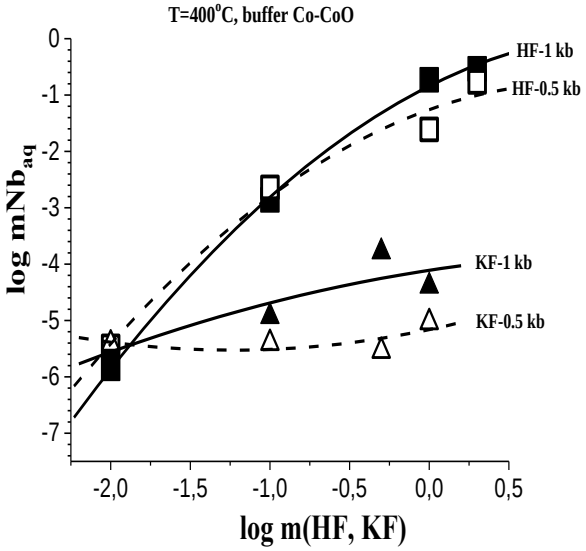


Рис. 3(а). Влияние давления флюида на растворимость пирохлора в HF и KF при T = 400ºС (буфер Co-CoO)

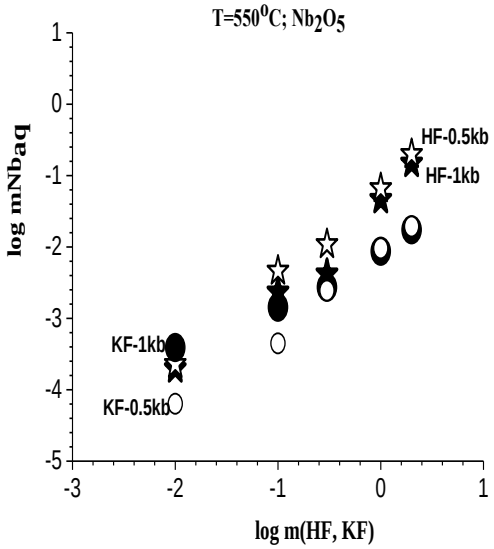


Рис. 3(б). Влияние давления флюида на растворимость оксида ниобия в HF и KF при T = 550ºС (буфер Co-CoO)

На рис. 3(б) представлены концентрационные зависимости растворимости оксида ниобия в HF и KF флюидах при T = 550ºС и давлениях 50 и 100 МПа. Обнаружено, что при всех изученных условиях в растворах HF и KF оксид ниобия имеет четко выраженную

положительную концентрационную зависимость растворимости, в логарифмических единицах близкую к линейной. Экспериментально установлено, что понижение давления с 100 до 50 МПа во фторидных растворах практически не влияет на растворимость Nb_2O_5. При низких концентрациях HF (менее 10^{-2} m) содержание ниобия в растворе находится на уровне $10^{-3.5}$ m как при P = 100 МПа, так и при P = 50 МПа. С повышением концентрации фтора-иона растворимость Nb_2O_5 сильно возрастает и при концентрации HF- 1.0 m и выше достигает значительных величин (10^{-2}-$10^{-1.5}$ m). В растворах KF низкой концентрации понижение давления приводит к незначительному уменьшению растворимости Nb_2O_5 примерно на 0.5 порядка величины, а при дальнейшем повышении концентрации KF понижение давления флюида практически не оказывает существенного влияния на растворимость Nb_2O_5.

Комплексные экспериментальные исследования по влиянию валовой концентрации фторидных растворов HF, KF, NaF и LiF, температуры и давления флюида на растворимость пирохлора и оксида ниобия могут служить объективной основой для оценки возможности массопереноса ниобия гидротермальными растворами в природных условиях, так как на основании вида полученных концентрационных кривых при различных *T-P-f*O_2 условиях можно судить о максимально возможной предельной концентрации ниобия в водном флюиде на ранней постмагматической стадии после его отделения от кристаллизующего расплава. Полученные данные однозначно указывают, что растворимости и переносу Nb водными флюидами благоприятствует участие кислых концентрированных фторидных растворов. Принципиально важным является тот факт, что изменение температуры и давления при выбранных *T-P-f*O_2 условиях мало влияет на растворимость минералов. Отложение минералов Nb из растворов с образованием их месторождений может происходить в результате: нейтрализации кислых фторидных растворов; уменьшения концентрации фтора.

Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами // Вестник ОНЗ РАН. 2012. 4, NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG,2012
2. Kotova N.P. Experimental study of Nb_2O_5 solubility in fluoride solutions at 550°C and 500 bar. // Experiments in Geosciences. 2014, V.20, N1, pp. 38-39
3. Webster et al., Mineralium Deposita, 2004, V.39, pp. 452-472. doi:10.1007/s00126-004-0423-2
4. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. and Shapovalov Yu.B. Experimental Study of Natural Pyrochlore and Niobium Oxide Solubility in Alkaline Hydrothermal Solutions // Doklady Earth Sciences, 2017, V. 475(1), pp. 793-796. doi: 10.1134/S1028334X17070157
5. Kotova N.P., Korzhinskaya V.S. and Corresponding Member of the RAS Shapovalov Y.B. Experimental Study of the Solubility of Natural Tantalite and Pyrochlore and Tantalum and Niobium Oxides in Hydrothermal Fluoride–Chloride Solutions // Doklady Earts Sciences, 2022, V. 505(1), pp. 431-438. doi:10.1134/S1028334X22070108

COMPARATIVE ANALYSIS OF DATA ON PYROCHLORE AND NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN AQUEOUS FLUORIDE SOLUTIONS

Kotova N.P., Korzhinskaya V.S.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS,
Chernogolovka, Moscow district
kotova@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data are presented on pyrochlore and niobium oxide solubility in HF, KF solutions in the concentration range of 0.01 - 2 m, in NaF solutions with concentrations of 0.01 - 1 m and in LiF solutions with concentrations of 0.03 - 0.1 m from 300 to 550 °C and 50 to 100 MPa at low oxygen fugacity (Co-CoO buffer). The influence of temperature and pressure on the solubility of Nb oxide and pyrochlore has been established. A comparative analysis was carried out of the niobium equilibrium contents during the dissolution of niobium oxide and natural pyrochlore in fluoride hydrothermal fluids.

Keywords: experiment, pyrochlore, niobium oxide, fluid, fluoride solutions, physico-chemical conditions

УДК 553.21.24

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ФЛЮИДАХ С УГЛЕКИСЛОТОЙ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Лаптев Ю.В.
ИГМ СО РАН, Новосибирск
laptev@igm.nsc.ru

Аннотация. Полученные нами раннее экспериментальные данные и результаты расчетно-термодинамического моделирования с использованием базы данных Uniterm (Шваров, 2008) свидетельствовали об аномально высокой растворимости золота в сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидах в равновесии с пиритом и магнетитом при температурах 300-400°С. Принципиальным моментом настоящего этапа исследований послужила задача выявления механизма влияния углекислоты на растворимость золота в концентрированных сульфатно-хлоридных флюидах. По данным расчетов установлено, что температуры гомогенизации флюидов при значениях X_{CO2} 0.07, 0.12, 0.17 достигаются в интервале 305, 332, 345°С и давлениях 280, 460, 600 бар, соответственно. Физико-химическое состояние флюидов в широком диапазоне P-T условий с одновременным изменением концентраций солевых компонентов определяет миграционную способность золота.

Ключевые слова: формы золота, гидротермальные процессы, сульфатно-хлоридно-углекислотные флюиды, расчетное моделирование

Полученные раннее экспериментальные данные и результаты расчетно-термодинамического моделирования (Лаптев, 2019; Laptev et al., 2023.) свидетельствовали об аномально высокой растворимости золота в сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидах в равновесии с пиритом (следы магнетита и марказита) при температурах 300-400°С. Принципиальным моментом настоящего этапа исследований послужила задача

выяснения механизма влияния углекислоты на растворимость золота в сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидах. Использовалась программа минимизации свободной энергии HCh (версия 4.4) сопряженной с базой данных Uniterm (Шваров, 2008). Реализован впервые для многокомпонентного водно-солевого флюида вариант расчета P-V-T – свойств в изохорических условиях, как прямой аналогии условий проведения автоклавных опытов. Путем итераций подбирались P и T параметры, при которых величина системного объема (V, J/cal) была постоянной при изменении температуры и давления. Для газовой фазы была принято ее реальное состояние по модели Peng-Robinson. Регулирование окислительно-восстановительных условий производилось путем подбора исходного соотношения Fe(met)/S(el) для равновесного сосуществования пирита, золота Au(met) и флюида при температурах 300 – 360°C и давлениях до 800 бар.

Методика расчетов включала следующие особенности. Матрица исходных составов опиралась на заданные массовые количества сульфата натрия Na_2SO_4 и хлорида натрия NaCl. При известном количестве воды в базовой системе без CO_2 создавалась их концентрация 22 мас. % Na_2SO_4 + 2,2 мас. % NaCl. Эти содержания отвечали предельной растворимости солей при заданных значениях температур и давлений. Величины мольной доли CO_2 рассчитывались относительно его доли в системе CO_2 – H_2O. Постоянное значение системного объема флюида при варьировании T, P параметров определяло переменные соотношения CO_2, H_2O, Na_2SO_4 и NaCl. В свою очередь это приводило к изменению плотности флюида. С ростом содержаний углекислоты как более летучего компонента относительно воды плотность флюида на изохорах уменьшалась от 0,90 для чисто водно-солевого флюида до 0,78 г/см^3 при X_{CO2} = 0,17. Построение изохор позволило выявить особенности физико-химического состояния смешанных флюидов с параметрами их точек гомогенизации (Рис.1а). Очевидно, что без CO_2 флюид находится в гомогенизированном состоянии при всех температурах и давлениях. Точка гомогенизации газосодержащих флюидов для величины X_{CO2} = 0,07 соответствует температуре 305°C и давлению 280 бар. Увеличение содержания CO_2 до X_{CO2} = 0,12 приводит к росту температуры и давления для условий гомогенизации до значений t=332°C и P=460 бар. Далее при X_{CO2} = 0,17 эти параметры отвечают величинам t=345°C и P=600 бар.

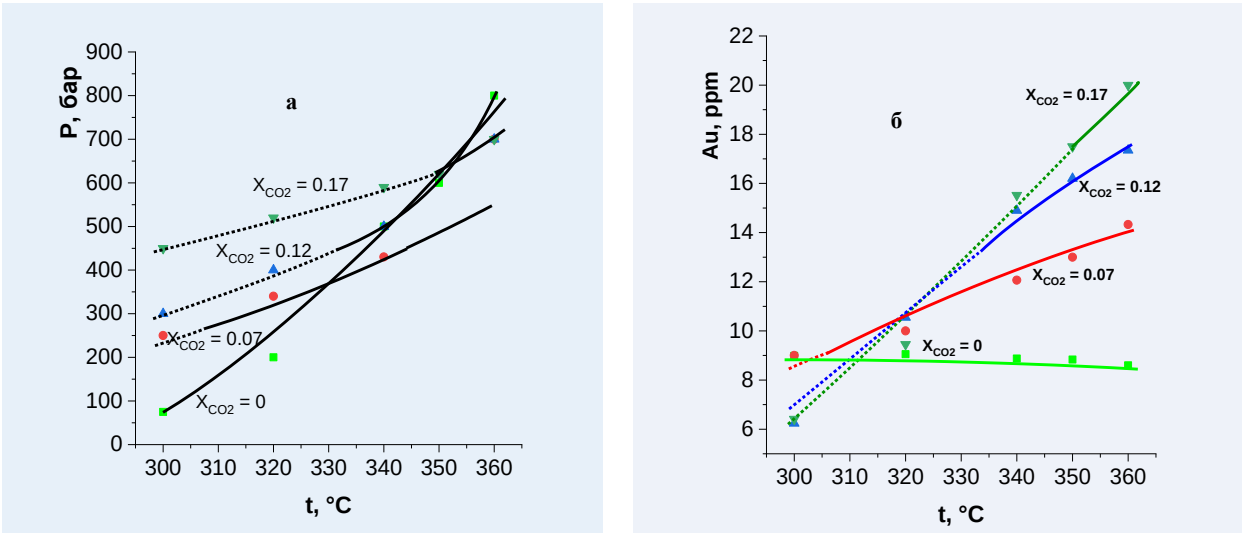


Рис.1. Расчетные P - T зависимости для водно-углекислого флюида исходного состава 22 мас. % Na_2SO_4 + 2,2 мас. % NaCl и растворимость в нем золота при разных значениях мольной доли CO_2 (**а** и **б**, соответственно). Пунктирная часть кривых – до температуры гомогенизации, сплошная часть – условия гомогенного флюида.

Результаты расчетов по растворимости золота при принятых условиях по варьированию составов флюидов, температуры и давлений представлены на рис. 2б. Очевидно, что в отсутствии углекислоты растворимость золота практически не меняется с температурой и составляет величину около 9 ppm. Наиболее явное и значительное влияние углекислоты на рост растворимости золота в интервале 9 – 20 ppm наблюдается при температурах 340 – 360°С при возрастании мольной доли CO_2 до величины 0,17. В соответствии с данными на рис. 1а ретроградное снижение температуры вдоль показанных изохор одновременно должно приводить как к гетерогенизации гомогенных флюидов, так и уменьшению в них концентраций золота (рис. 2б), т.е. к его закономерному осаждению.

Таким образом получает физико-химическое обоснование главное геохимическое следствие корреляционных взаимоотношений по степени обогащения флюидов углекислотой и концентрирования в них золота. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос каким же образом CO_2 и его анионные формы HCO_3^- и CO_3^{2-} без образования комплексных соединений с золотом могут способствовать повышению его растворимости? Был предпринят специальный сравнительный анализ по ионному составу чисто водно-солевого флюида и при добавках CO_2 до величины X_{CO2} = 0,17 в равных температурных условиях. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные сравнительных расчетов по ионному составу сульфатно-хлоридных водных флюидов (шкала моляльности) при температуре 360°С без CO_2 (первая строка) и в его присутствии при X_{CO2} = 0,17 (вторая строка).

CO_2,aq	H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$NaCO_3^-$	$NaHCO_3$	H_2,aq	H_2S,aq	HS^-	SO_4^{2-}	HSO_4^-
m	m	$m•10^{-2}$	$m•10^{-5}$	$m•10^{-4}$	$m•10^{-2}$	$m•10^{-5}$	$m•10^{-2}$	$m•10^{-3}$	m	m
-	-	-	-	-	-	4,62	1,79	7,57	0,89	0,026
5,77	6,93	4,15	1,20	2,41	7,34	3,00	4,40	6,22	1,73	0,155

Продолжение **табл.1**

Cl^-	Na^+	NaOH	$NaSO_4^-$	NaCl	AuHS	$Au(HS)_2^-$	H^+	pH
$m•10^{-1}$	m	$m•10^{-4}$	m	$m•10^{-1}$	$m•10^{-6}$	$m•10^{-5}$	$m•10^{-6}$	$m•10^{-3}$
2,92	3,21	12,4	1,12	2,59	3,69	4,84	2,53	6,338
5,63	5,83	3,19	1,61	4,02	12,4	10,2	16,6	5,767

Преобладающими формами во флюиде являются растворенные компоненты сульфата натрия: Na+, SO_4^{2-} и HSO_4^-. В смеси с CO_2 за счет уменьшения доли H_2O концентрация сульфатов при их одинаковом исходном количестве повышается почти в 2 раза. Одновременно в пределах такого же порядка величин повышается содержание сульфидных форм серы (H_2S и HS^-). В итоге независимо от присутствия CO_2 актуальное для реакции растворения Au(met) сульфидно/сульфатное отношение имеет близкие значения: 0,013 (без CO2) и 0,014 (X_{CO2} = 0,17**).** Преобладающую реакцию растворения золота можно представить в форме $Au(met) + 2H_2S(aq) = Au(HS)_2^- + 0{,}5H_2(aq) + H^+$ (1). При близких значениях отношений H_2S/SO_4 более высокие концентрации сульфата в смеси с CO_2 делают обоснованным повышение концентрации H_2S в условиях растворения пирита. Этим самым в соответствии с уравнением (1) растворимость Au(met) возрастает при активной роли главного комплексообразователя для ведущей формы $Au(HS)_2^-$.

Таким образом выявлен специфический характер влияния углекислоты на растворимость золота в ее смеси с водными сульфатсодержащими флюидами. Этот механизм реализуется как следствие совместного фазового взаимодействия компонентов смешанной системы CO_2 - сульфатсодержащий водный флюид. При этом его протекание возможно в самых разных условиях изменения анионного состава флюидов при их разбавлении или концентрирования на гидротермальных стадиях рудообразующих процессов.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаптев Ю.В. Экспериментальное исследование распределения золота между пиритом и сульфатно-хлоридно-углекислотным флюидом. В сборнике: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы докладов. Ответственный редактор О.А. Луканин. 2019. С. 162-164.
2. Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows. //Геохимия, № 8, с. 898-903.
3. Laptev, Y.; Doroshkevich, A.; Prokopyev, I. Comparative experiments on the role of CO_2 in gold distribution between pyrite and a high-salinity fluid. //Minerals 2023, 13, 464. https://doi.org/10.3390/min13040464

FEATURES OF PHYSICAL AND CHEMICAL BEHAVIOR OF GOLD IN SULPHATE-CHLORIDE FLUIDS WITH CARBON ACID (COMPUTATIONAL MODELING)

Laptev Yu.V.
V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibrsk
laptev@igm.nsc.ru

Abstract. Our earlier experimental data and the results of computational thermodynamic modeling using the Uniterm database (Shvarov, 2008) indicated an anomalously high solubility of gold in sulfate-chloride-carbon dioxide fluids in equilibrium with pyrite at temperatures of 300-400°C. The fundamental point of this stage of research was the task of identifying the mechanism of the influence of carbon dioxide on the solubility of gold in concentrated sulfate-chloride fluids. According to calculations, it was established that fluid homogenization temperatures at X_{CO2} values of 0.07, 0.12, 0.17 are achieved in the range of 305, 332, 345°C and pressures of 280, 460, 600 bar, respectively. The physicochemical state of fluids in a wide range of P-T conditions with a simultaneous change in the concentrations of salt components determines the migration ability of gold.

*Key words**:** forms of gold, hydrothermal processes, sulfate-chloride-carbon dioxide fluids, computational modeling*

УДК 550.41

GEOCHEQ – КОМПЛЕКС ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ: СТРУКТУРА И СОДЕРЖИМОЕ БАЗЫ ДАННЫХ, РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Мироненко М.В.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва.
mironenko@geokhi.ru

Аннотация. Приведено краткое описание структуры комплекса *GEOCHEQ*, в основном разработанного еще в 1998 г. Мироненко, Акинфиевым и Мелиховой. Комплекс содержит базу термодинамических данных для расчета свободных энергий однокомпонентных минералов и миналов твердых растворов, компонентов водного и газового растворов в интервале температур 0-1000°C и давлений 1-5000 бар, параметры для расчета неидеальной смесимости компонентов твердых и газового растворов, а также программу расчета равновесий в многокомпонентных системах. Основу базы данных составляет известная база SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с дополнениями и уточнениями. Целью сообщения, в свете планируемого размещения комплекса *GEOCHEQ* на сайте ГЕОХИ, является представление комплекса потенциальным пользователям: показ структуры, демонстрация задания РТХ параметров химической системы, расчет химического равновесия.

Ключевые слова: база термодинамических данных, расчет равновесий, геохимическое моделирование

В основе комплекс *GEOCHEQ* был разработан еще в 1998 году М.В. Мироненко, Н.Н. Акинфиевым и Т.Ю. Мелиховой. Эта первая версия была кратко описана в (Мироненко и др., 1998). Комплекс и его модификации достаточно широко использовались для моделирования самых разнообразных геохимических процессов. За это время *GEOCHEQ* претерпел ряд расширений и модификаций как в плане изменения структуры и пополнения базы термодинамических данных, так и в плане возможностей геохимического моделирования. В частности, на его основе разработан комплекс *GEOCHEQ_M* для равновесно-кинетического моделирования необратимых взаимодействий «водный раствор-порода». Его база данных, помимо термодинамической информации, содержит кинетические данные для расчета скоростей конгруэнтного растворения минералов в зависимости от температуры и кислотности раствора, разработан вычислительный модуль для расчета необратимой эволюции системы раствор-порода во времени (Мироненко и др., 2008; Zolotov, Mironenko, 2007). В последние годы был разработан и реализован подход к одновременному расчету химических и изотопных равновесий на базе формализма β-фактора. В базу данных *GEOCHEQ_Isotope*, внесены температурные зависимости ^{13}C, ^{18}O, ^{54}Fe β-факторов ряда геохимически важных соединений, полученные В.Б. Поляковым в результате критического анализа имеющихся экспериментальных и расчетных данных по изотопным равновесиям (Поляков и др., 2021; Поляков и др., в печати). В связи с текущей работой по размещению комплекса *GEOCHEQ* на сайте ГЕОХИ, ниже приводится краткое описание структуры базы данных, последовательности действий пользователя по заданию РТХ параметров химической системы и расчету химического равновесия.

Программный комплекс *GEOCHEQ* состоит из четырех крупных блоков: 1) блок «individual components» содержит список химических соединений, содержащихся в базе

данных и включает однокомпонентные минералы с различным количеством фазовых переходов, компоненты водного раствора, компоненты газового раствора (Рис.1); 2)блок «solutions» содержит информацию о твердых и газовом растворах, которые могут быть образованы из индивидуальных компонентов, имеющихся в базе: название раствора, количество компонентов, конечные миналы из блока 1, для твердых растворов - параметры Маргулиса субрегулярной модели смешения (Рис.3), для газового раствора – температурно-зависимые параметры взаимодействия компонентов в уравнении Пенга-Робинсона (Peng, Robinson, 1976); блок «tasks» - задание PTX-параметров системы и расчёт химического равновесия в ней; 4) блок «references» - литературные ссылки на источники термодинамической информации.

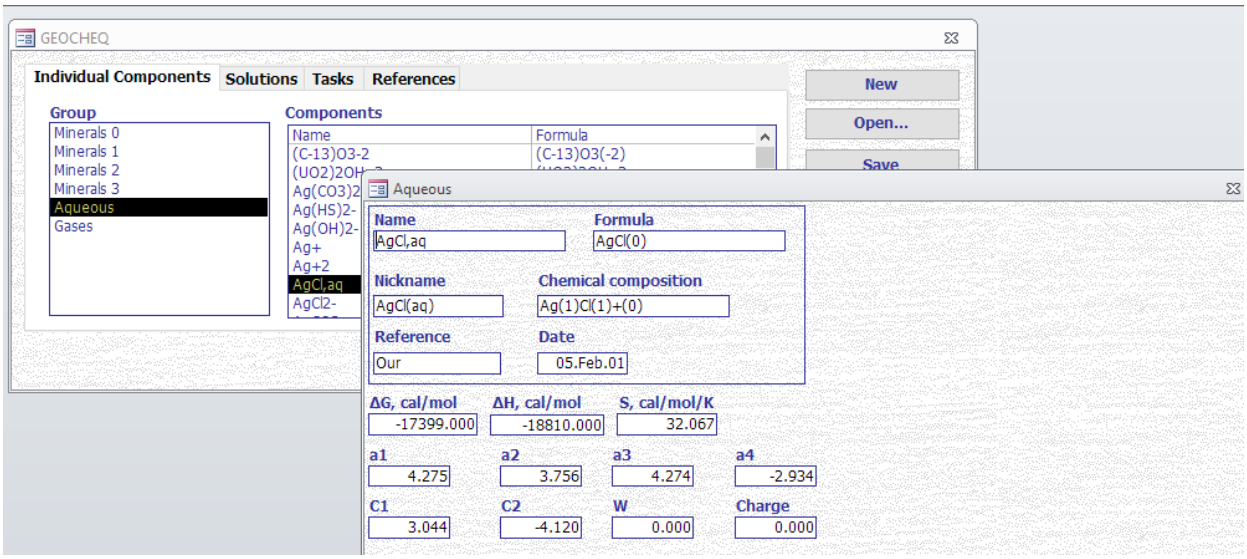


Рис.1 Параметры модели HKF частицыAgCl(aq). Раздел «individual components»-«aqueous»

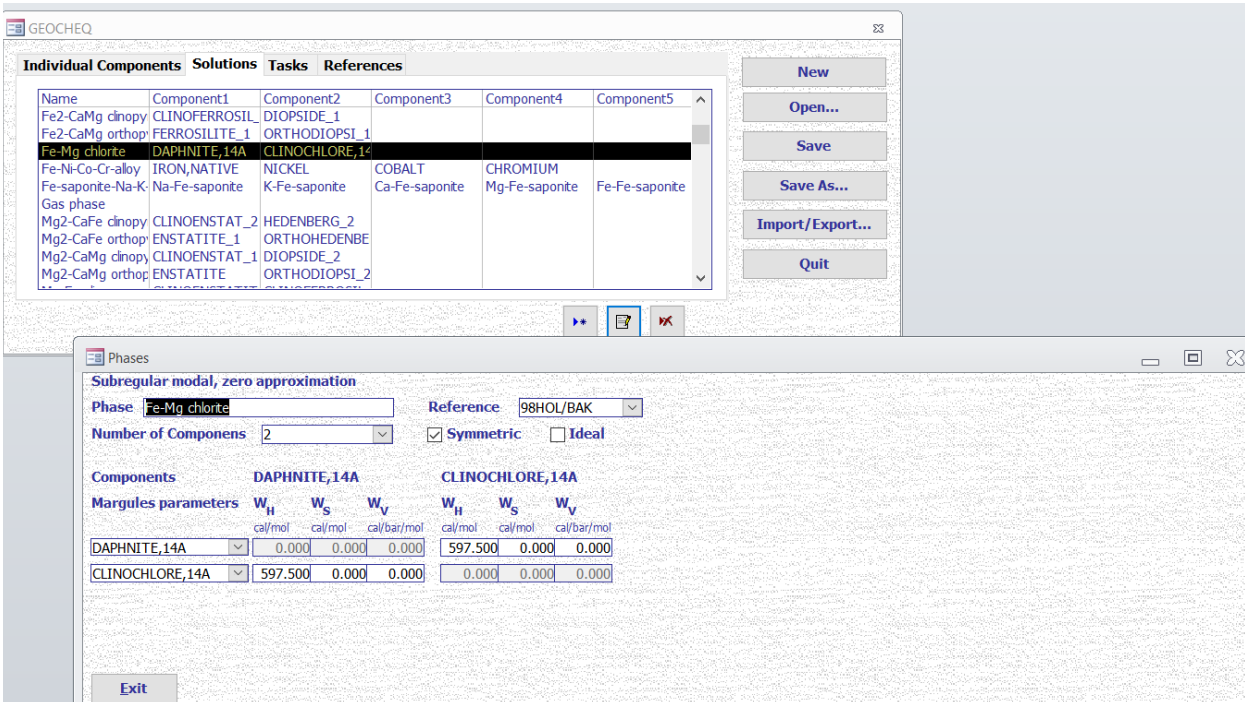


Рис.2. Информация для расчета параметров Маргулиса твердого раствора «Fe-Mg хлорит».

База термодинамических данных построена на основе широко известного пакета SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) и допускает изменения и дополнения, вносимые пользователем. В настоящее время в базе содержится информация о более чем 200 минералах, 18 газах и 954 водных компонентах. Утилиты работы с базой термодинамических данных включают в себя: сервис выбора независимых компонентов (химических элементов) задачи; автоматизированный выбор из базы данных компонентов, совместимых с заданными независимыми компонентами (Рис.3); дальнейший отбор пользователем компонентов для исключения из задачи; задание параметров состояния (температура и давление). Данные утилиты реализованы инструментальными средствами MICROSOFT ACCESS.

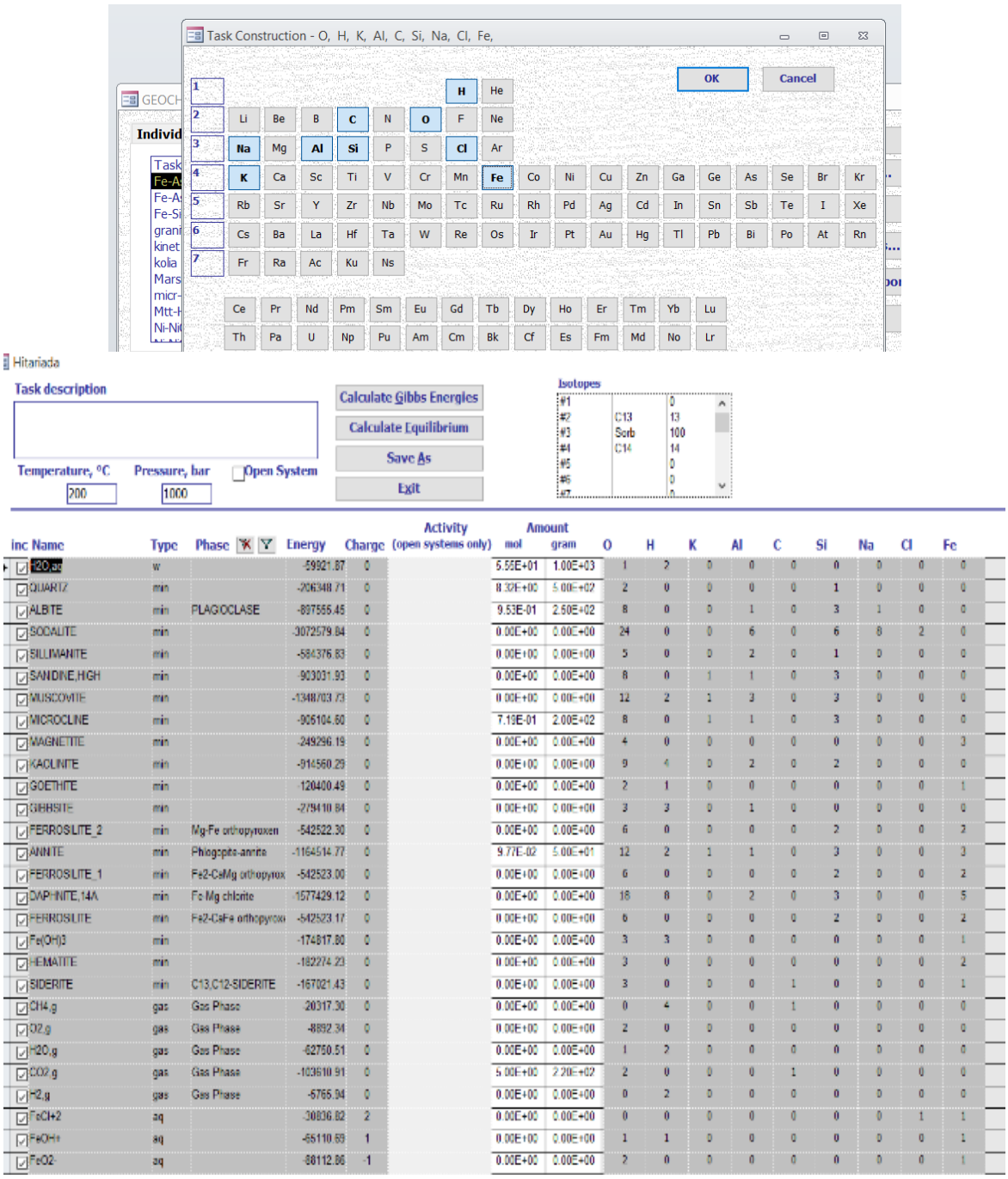


Рис.3. Выбор независимых компонентов системы, задание T и P, баланса, автоматический выбор возможных компонентов системы, расчет их стандартных свободных энергий

Расчёт термодинамических свойств компонентов для заданных температуры и давления проводится: **для воды** - по фундаментальному многопараметрическому уравнению Хилла (Hill,1990), расчёт электростатических свойств H_2O проводится по алгоритму Арчера–Ванга (Archer, Wang, 1990); **для минералов и чистых газов** - по трёхчленному уравнению Майера–Келли, учитываются фазовые превращения минералов при повышенных температурах и давлениях (для этого в базе данных введены соответствующие поля для минералов, испытывающих 1, 2, 3 фазовых перехода и написаны соответствующие расчётные утилиты); **для компонентов водной фазы (ионов и нейтральных молекул)** - по уравнению состояния Хелгесона-Киркхэма-Флауэрса (HKF) (Tanger and Helgeson, 1988). Использование этого уравнения позволяет рассчитывать предельные термодинамические свойства водных частиц в широком диапазоне температур (0 – 1000°C) и давлений (1 – 5000 бар).

Учет неидеальности фаз производится: для водного раствора по модели Дебая-Хюккеля; для газового раствора по уравнению Пенга-Робинсона; для твердых растворов по субрегулярной модели (при наличии в базе данных параметров Маргулиса, иначе раствор полагается идеальным).

Расчёт равновесного состава системы. Оригинальная программа SOLEQ позволяет рассчитывать химические равновесия в закрытых и частично открытых изобарно-изотермических системах «однокомпонентные минералы-неидеальные твердые минеральные растворы-водный раствор-неидеальный газовый раствор» методом минимизации свободной энергии системы, по алгоритму выпуклого симплекса (de Capitani, Brown, 1987).

Работа выполнена по госбюджетной теме FMMZ-2024-0029 ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. GEOCHEQ – комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов // Вестник ОГГГГН РАН. 2000. 5(15). URL: http: //www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5_000/term10.
2. Мироненко М.В., Мелихова Т.Ю., Золотов М.Ю., Акинфиев Н.Н. GEOCHEQ_M – комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов в системе вода-порода-газ. Версия 2008 // Вестник ОНЗ РАН. 2008. URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1008/informbul_1_2008/mineral_22.pdf
3. Мироненко М.В., Золотов М.Ю. Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода-порода. // Геохимия. 2012. №1, 3–9.
4. Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе GEOCHEQ_Isotope: изотопы кислорода. //Геохимия. 2021. №11. 1050-1066.
5. Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе GEOCHEQ_Isotope: изотопы железа. //Геохимия. 2024. В печати.
6. Archer D.G., Wang. The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes.//J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990. V. 19. P. 371-411.
7. de Capitani C. and T.H. Brown The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions.// Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. V. 51. P. 2639-2152.
8. Hill P.G. A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H_2O. //J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990. V. 19. P. 1233-1274].
9. Peng D.Y. and Robinson D.B. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976. V.15 P.90.

10. Tanger IV J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes. //Amer. J. Sci., 1988. V.288. P. 19-98.
11. Zolotov M.Yu., Mironenko M.V. Timing of acid weathering on Mars: a kinetic-thermodynamic assessment. //J. Geophys. Research- Planets. 2007. 112 E07006, doi:10.1029/2006JE002882

THE COMPLEX “GEOCHEQ” FOR THERMODYNAMIC MODELING GEOCHEMICAL SYSTEMS: STRUCTURE AND CONTENT OF THE DATABASE, CALCULATING CHEMICAL EQUILIBRIA

Mironenko M.V.
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEKHI RAS). Moscow.
mironenko@geokhi.ru

Abstract. A brief description of the structure of the GEOCHEQ complex, mainly developed in 1998 by Mironenko, Akinfiev and Melikhova, is given. The complex contains a thermodynamic data base for calculating the free energies of single-component minerals, components of aqueous and gas solutions in the temperature range 0-1000°C and pressures 1-5000 bar, parameters for calculating non-ideal miscibility of components of solid and gas solutions, as well as a program for calculation of equilibria in multicomponent systems. The database is based on the well-known SUPCRT92 database (Johnson et al., 1992) with additions and clarifications. The purpose of the message, in light of the planned placement of the GEOCHEQ complex on the GEOKHI website, is to present the complex to potential users: showing the structure, demonstrating how to specify the PTX parameters of a chemical system, calculating chemical equilibrium.

Keywords: thermodynamic database, equilibrium calculations, geochemical modeling

УДК 550.4

ВЛИЯНИЕ P-T ПАРАМЕТРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ РАБДОФАНИТА (РАБДОФАНА)

Новиков М.П., Горбачев П.Н.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Московская область, г. Черноголовка
novikovi@chgnet.ru

Аннотация. Вопрос устойчивости рабдофанита - водного фосфата редких земель Ce-подгруппы имеет принципиальное значение при интерпретации условий образования редкоземельных месторождений, локализованных в метаморфизованных терригенных толщах. Данные о температурном пределе устойчивости минерала очень противоречивы [1-3]. Поэтому, на первый план была выдвинута задача определения температуры полиморфного перехода рабдофанита, кристаллизующегося в гексагональной модификации в монацит, имеющего моноклинную структуру в кинетическом плане.

Ключевые слова: рабдофанит, растворимость, редкие земли

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика перехода гексагональной фазы в моноклинную была исследована в температурном интервале 500-150°С автоклавным методом. Контроль за структурными превращениями осуществлялся с помощью рентгенофазового анализа. В качестве исходного материала служил водный фосфат лантана как аналог природного рабдофанита, синтезированный в кристаллическом состоянии при Т=25°С методом осаждения из хлоридного раствора лантана разбавленной H_3PO_4. Эксперименты в сухой системе проводились в герметически запаянных Ni ампулах, которые в свою очередь помещались в автоклавы и, следовательно, давление, создаваемое в автоклавах водой, передавалось непосредственно через стенки ампулы на твердую фазу водного фосфата лантана, т.е. вода с исследуемым веществом не взаимодействовала. Объем автоклава составлял 20 $см^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение скорости превращения гексагональной фазы в моноклинную в зависимости от температуры при атмосферном давлении и давлении непосредственно на твердую фазу при Р=101,3 МПа на примере $LaP0_4 \times 0.5H_2O$ – $LaP0_4$ представлены на рис.1,2,3. Влияние температуры на длительность фазового перехода $LaP0_4 \times 0.5H_2O$– $LaP0_4$. Цифрами на рисунках обозначено: 1 – гексагональная фаза; гекс.+мон. фазы; 3 – моноклинная фаза.

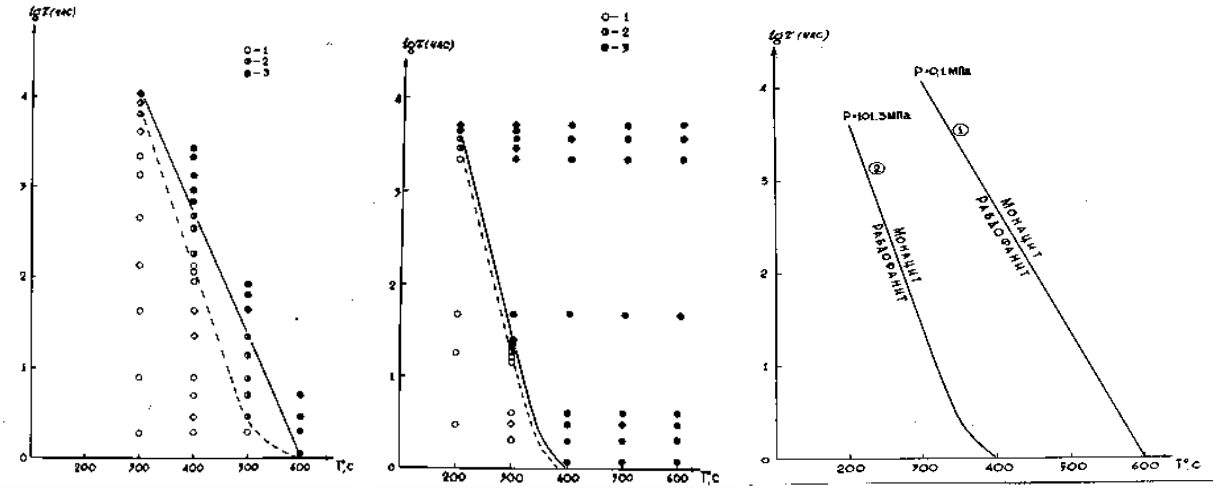


Рис.1 **Рис.2** **Рис. 3.**

Рис. 1. – Влияние температуры на длительность фазового перехода $LaP0_4 \times 0.5H_2O$– $LaP0_4$ при атмосферном давлении; рис.2 – при давлении 101,3 Мпа (в сухой системе), рис.3—сведенные данные рис. 1. и рис.2.

Как видно из приведенных данных, процесс превращения гексагональной фазы в моноклинную значительно ускоряется при наложении внешнего давления (Рис. 2, 3) («сухая» система).

В связи с тем, что при изучении водных минералов прежде всего необходимо учитывать такие факторы, как давление воды или водяного пара, были выполнены эксперименты по исследованию влияния давления H_2O непосредственно на твердую фазу (рис. 4). Здесь процесс превращения идет еще быстрее, чем при аналогичном давлении в «сухой» системе. Если учесть, что рабдофанит - минерал гипергенный, и вода должна играть не последнюю роль в его образовании, то на основании полученного материала становится очевидным факт, что цеолитный тип воды в минерале не является стабилизирующим фактором его структуры, поскольку удаление ее по данным

термографического анализа осуществляется при T=300ºC, а полиморфный переход происходит уже при T=150ºC.

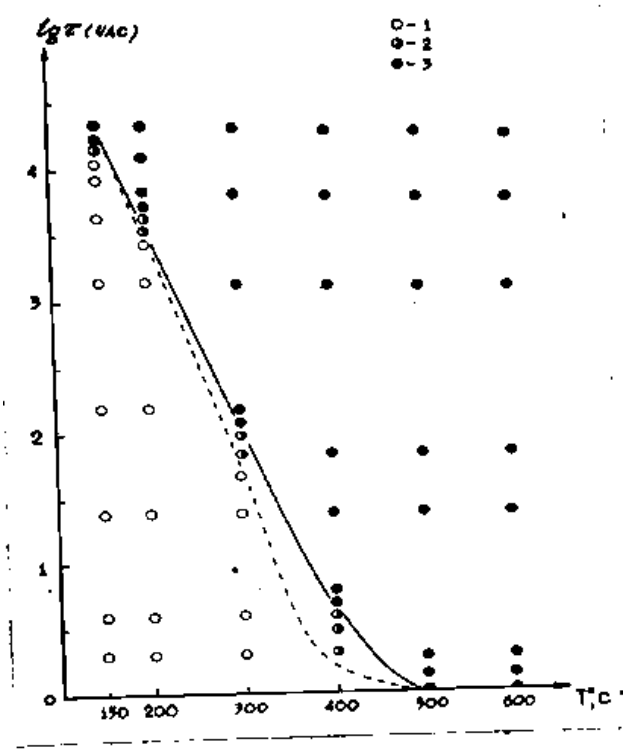


Рис. 4. Влияние температуры на длительность фазового перехода $LaP0_4 \times 0.5H_2O$-$LaPO_4$ в гидротермальных условиях (P_{H2O} =101.3МПа).

Следует отметить, что при всех изученных параметрах, превращение водного фосфата лантана в безводный идет только в одном направлении, т.е. является монотропным. Последний фактор имеет принципиальное значение как для физико-химического анализа соединений, так и условий образования фосфатной редкоземельной минерализации.

ВЫВОДЫ

Из полученного экспериментального материала можно заключить, что рабдофанит является метастабильным минералом и в природе скорее всего имеет хемогенно-осадочное происхождение. Процесс перехода водного фосфата в безводный идет только в одном направлении, т.е. является монотропным.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Месбах А., Клавье Н. и др. (2017). В поисках кристаллической структуры рабдофана от гидратированного моноклинного $LnPO_4 \times 0.667\ H_2O$ до гексогонального $LnPO_4$(Ln=Nd, Sm, Gd, Eu, Dy). //Ж. Химия твердого тела. 249, 221-227. Doi: 10.1016/j.jssc.2017,03,004.
2. John Bowles. The Composition of rhabdophane. March 1984. //Mineralogical magazine. 48(1): 146-148.
3. Shelyug A., Mesbah A. at all. (2018). Thermodynamics and stability of Rhabdophanes, Hydrated rare earth phosphates $REPO4 \times nH_2O$/ Front. Chem. 6: 604.

THE INFLUENCE OF P-T PARAMETERS ON THE STABILITY OF THE RHABDOPHANIT (RABDOPHAN)

Novikov M.P., Gorbachev P.N.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS
Chernogolovka, Moscow district, Russia
novikovi@chgnet.ru

Abstract. The issue of the stability of rhabdophanite-hydrous phosphate of rare earths of the Ce subgroup is of fundamental importance when interpreting the conditions for the formation of rare earth deposits localized in metamorphosed terrigenous strata. Data on the temperature limit of stability of the mineral are very contradictory [1-3]. Therefore, the task of determining the temperature of the polymorphic transition of rhabdophanite, crystallizing in the hexagonal modification into monazite, which has a monoclinic structure in kinetic terms, was brought to the fore.

Keywords: rhabdophanite, solubility, rare earths elements

УДК 550.89+550.42

ГЕНЕЗИС AU-AG МИНЕРАЛИЗАЦИИ В СФАЛЕРИТОВЫХ РУДАХ ПО ДАННЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ZNS-AG-AU И ZNS-AG-AU-SN

Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю.
ИГХ СО РАН, Иркутск
vltauson@igc.irk.ru

Аннотация. Изучено образование сфалерита с примесями Au и Ag в процессе гидротермальной кристаллизации ZnS при 450 °С и давлении 100 МПа. Примесь Sn использовалась в качестве источника дефектов в кристаллах, моделирующих взаимодействие Au и Ag с вакансиями. Растворимость Ag в "чистом" маложелезистом сфалерите оценена как 3.8±0.7 мкг/г, Au − ≤ 0.6 мкг/г. Основными формами нахождения Au и Ag являются включения фаз $(Ag, Au)_xS$, в которых x варьирует от 1.8 до 2.1, а содержание Au − от 0.01 до 0.75 ф.е. В присутствии Sn растворимости Au и Ag в сфалерите возрастают. Поведение Au соответствует реакции замещения $Sn^{4+} + Au^{+} + v^{-} \leftrightarrow 2\ Zn^{2+}$. Вхождение Ag, по-видимому, больше зависит от условий по fS_2 и не коррелирует с Sn. Для обоих благородных металлов (БМ) наблюдается рост коэффициентов распределения и сокристаллизации, при этом Au переходит из несовместимых в категорию высоко когерентных элементов в сфалерите. В реальных геохимических обстановках эволюция первоначально "невидимых" форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества может приводить к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы.

Ключевые слова**:** гидротермальные системы, сфалерит, серебро, золото, олово

Введение. Причины и механизмы концентрирования рудного вещества в объектах, где оно представлено несовместимыми элементами (благородные металлы, редкие земли и др.), относятся к наиболее сложным и недостаточно изученным проблемам рудной геохимии. Все более распространяющиеся исследования на наноуровне (доходящем до атомного) показали, что стандартные представления о состоянии элементов в минералах не всегда соответствуют действительности и что инициируемые флюидом реакции могут вызывать движение от нано- к микронному масштабу ремобилизации микроэлементов (Cook et al.,

2022). Сфалерит обычно не рассматривают в качестве концентратора золота, хотя, например, он нередко содержит частицы золота, серебра и электрума на месторождениях, претерпевших ремобилизацию рудного вещества сульфидных отложений, сформировавшихся в условиях дна океана. Наблюдения видимых форм Au и Ag в рудных сульфидных постройках вдоль срединно-океанических хребтов (СОХ) крайне редки, тогда как существование “невидимых” форм этих БМ в субмаринных гидротермальных системах подтверждено многочисленными исследователями, например, (Wu et al., 2016). Микро- и субмикроскопические (включая наночастицы) формы БМ в богатых Zn сульфидных осадках на выходах активных гидротермальных систем могли быть результатом “сброса” этих компонентов, первоначально представленных примесями, захваченными на дефекты (включая поверхность) или регулярные структурные позиции кристаллизующихся минералов. Этому способствовали условия быстрого осаждения сульфидного вещества (высокая дефектность, развитая межфазная поверхность) и повышенные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации БМ вследствие действия факторов двойственности этих коэффициентов (Tauson et al., 2018). В настоящей работе проведено экспериментальное моделирование образования сфалерита с примесями Ag и Au в процессе кристаллизации ZnS из относительно высокотемпературных гидротерм, характерных для районов гидротермальной активности в СОХ и некоторых задуговых спрединговых центрах. Одна из модельных систем включает примесь Sn, как возможного источника дефектов в сфалерите, моделирующих взаимодействие примесей БМ с вакансиями.

Методы эксперимента и анализа. Эксперименты выполнены по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза с внутренним отбором флюида в ловушку. Схема опыта и технические детали приведены в предыдущих работах (например, Tauson et al., 2018). Основные параметры эксперимента: температура в зоне роста 450 ±3 ºС, перепад температуры ΔТ – 15 ºС по стенке автоклава или примерно 2 ºС в ростовой ячейке (вкладыше из титанового сплава ВТ-8), давление по PTFC-диаграмме – 1 кбар, продолжительность 24 сут., из которых первые 4 сут. – в изотермических условиях, закалка автоклавов в холодной проточной воде со скоростью ~ 5 град/с. Минерализующий раствор готовили на основе хлорида аммония (концентрация – 2 m). В опытах с оловом к 2 m NH_4Cl добавляли $SnCl_2$ и $KClO_3$, последний – с целью образования SnIV в растворе.

Анализ захваченных ловушкой флюидов выполнен на атомно-абсорбционных спектрометрах Perkin-Elmer Model 403, 503 и Analyst 800 (США) в ИГХ СО РАН. Микроэлементы, представляющие интерес для настоящего исследования, определялись с точностью ± 12% и пределом обнаружения 0.5 нг/мл.

При анализе твердых продуктов опытов применяли методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) и порошкового рентгенодифракционного анализа (РДА). РСМА выполнен в ИГХ СО РАН на микроанализаторе Superprobe JXA–8200 (JEOL Ltd, Япония), оснащенном энерго-дисперсионным и волновыми спектрометрами. Проанализировано по 4–6 зерен из каждого опыта, всего по 80-100 точек на каждую пробу, диаметр зонда при количественном анализе с ВС - 1 мкм. Анализ методом ЛА-ИСП-МС выполнен в ЛИН СО РАН на приборе Agilent 7500ce с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 (США). Анализировали следующие изотопы микроэлементов: ^{107}Ag, ^{197}Au и ^{118}Sn. Анализ проведен в 20 точках каждого образца, в 3-4 зернах, диаметр лазерного пятна 55 мкм. Рассчитанные пределы обнаружения составили 0.6 мкг/г для каждого из указанных выше трех микроэлементов. При обработке результатов методов РСМА и ЛА-ИСП-МС

применяли подход, предложенный ранее для анализа форм Au, который предполагает формирование критериально-обоснованных статистических выборок (КОСВ) аналитических данных, соответствующих определенной форме нахождения элемента (Таусон, Лустенберг, 2008). РДА выполнен в ИГХ СО РАН на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия).

Результаты и обсуждение. В опытах 1-4, где отсутствовала добавка Sn, получены ассоциации сфалерита и Au-содержащего акантита с окисленной поверхностью. Кристаллы сфалерита размером до 2 мм имели обычные для него габитусные формы с развитием граней двух противолежащих тетраэдров и подчиненным значением {100}, редко {110}. Во всех этих опытах в разных соотношениях присутствовали два типа кристаллов сфалерита – светлоокрашенные, далее образцы L (light-colored) и темноокрашенные – D (dark-colored). В опытах с оловом (оп. 5 и 6) образовались сферолитоподобные агрегаты сфалерита размером до 1 мм; РДА показал присутствие вюртцита и небольших количеств пирита (оп. 5) и герценбергита, SnS (оп. 6). Количество вюртцита не превышало 15%. Согласно данным РСМА, темноокрашенные кристаллы сфалерита (D) обнаруживают, в целом, большую насыщенность микровключениями с более высокими атомными номерами компонентов по сравнению с образцами типа L. Анализ и расчет элементного состава включений в сфалерите из оп. 1-4 показал, что основной формой нахождения Ag и Au в сфалерите в данной системе являются включения фаз $(Ag, Au)_x S$, в которых x варьирует, в основном, от 1.8 до 2.1, и реже близок к 1, а содержание Au изменяется в широких пределах – от 0.01 до 0.75 формульной единицы. Наличие таких включений обеспечивает четкую корреляционную связь Ag и Au в сфалерите при ЛА-ИСП-МС исследовании (рис.1). Золото не обнаруживается в большинстве точек анализа (≤0.6 мкг/г), за исключением Sn-содержащих образцов, поэтому применить процедуру КОСВ для Au удалось только в этих последних случаях. Ситуация для Ag более благоприятна: элемент обнаруживается во всех точках анализа (>ПО), хотя размах содержаний оказывается весьма значительным.

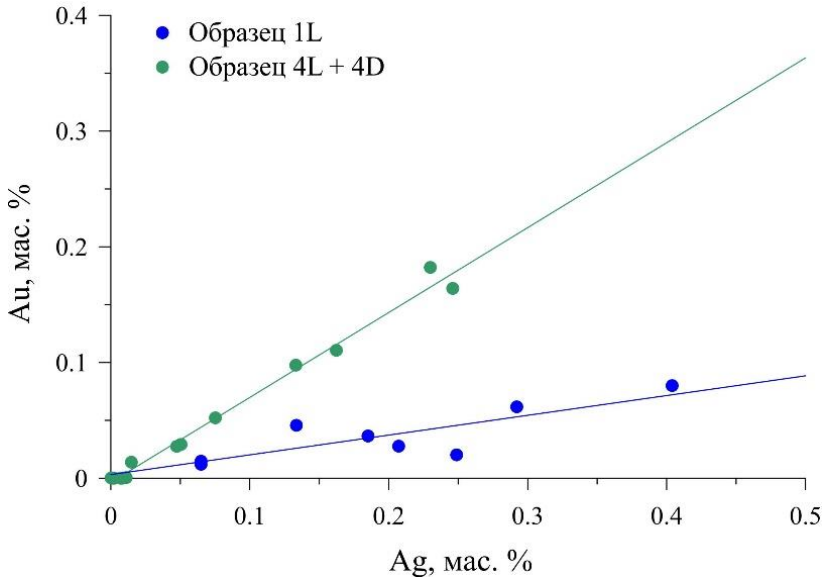


Рис. 1. Корреляции между содержаниями Ag и Au в сфалерите в системах без Sn по данным ЛА-ИСП-МС. Образцы из оп. 1 и 4.

Это не помешало применить процедуру КОСВ и получить оценки содержаний структурной формы Ag в сфалерите: растворимость Ag в сфалерите при 450 ºС и 1 кбар оценена величиной 3.8±0.7 мкг/г по результатам анализа трех образцов из экспериментов 2-4, для которых относительные погрешности составили ±13-21%. Согласно имеющимся представлениям, в отсутствие In доминирующими формами Au и Ag в сфалерите считаются Au_2S, самородное Ag и Ag_2S (Vikentyev et al., 2021). Однако по нашим данным, первичными формами могли быть включения $(Ag, Au)_{1.8\text{-}2.1}S$, а при высокой fS_2 – включения (Ag, Au)S, близкие к эквимолярному составу. В сфалерит-вюртцитовых агрегатах оп. 5 и 6 Au, Ag и Sn распределены достаточно однородно, отмечается положительная корреляция между концентрациями Au и Sn в точках анализа (коэффициенты детерминации 0.6 и 0.7 соответственно, рис. 2) и отсутствие корреляции между Ag и Sn, Ag и Au. В сфалерите фиксируется заметное понижение параметра элементарной ячейки (5.3985 Å).

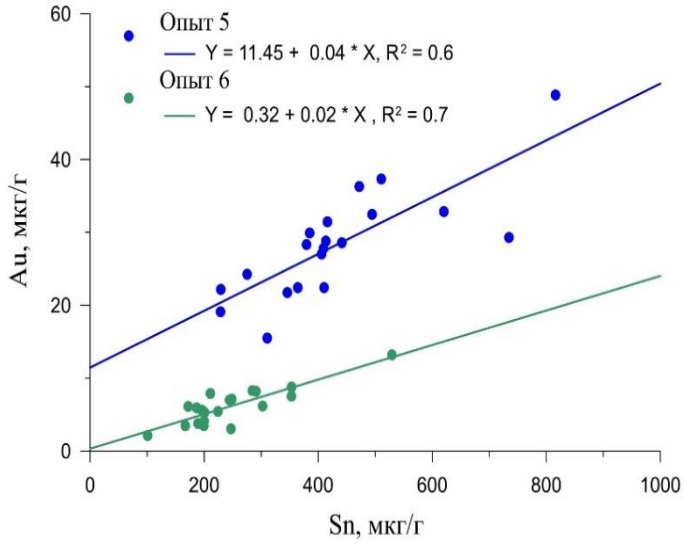


Рис. 2. Корреляции Au–Sn в оловосодержащих сфалеритах из опытов 5 и 6 по данным ЛА-ИСП-МС.

Как показывает анализ стехиометрии зерен методом РСМА, поведение Au в этой системе, в принципе, не противоречит гипотезе о двух типах вакансионных дефектов, а именно, дефектов нестехиометрии, зависящих от условий кристаллизации, и вакансий, сопровождающих вхождение в структуру Sn^{4+}. Как показывает рис. 2, в сфалерите из оп. 6 золото связано преимущественно с вакансиями, вызванными вхождением Sn^{4+}, поскольку при [Sn] = 0 мы получаем величину содержания Au 0.3 мкг/г, на уровне растворимости Au в низкожелезистом сфалерите при 450 ºС и 1 кбар – 0.7±0.3 мкг/г (Таусон, Липко, 2020). В сфалерите из оп. 5 часть Au связана с “собственными” вакансиями, обеспечивающими повышение растворимости Au в чистом сфалерите, содержащем такие дефекты, до 11.4 мкг/г (рис. 2). Подобная дифференциация подтверждается данными РСМА, согласно которым наибольший дефицит металла характеризует зерна сфалерита из оп. 5. Таким образом, поведение Au не противоречит схеме $Sn^{4+} + Au^{+} + v^{-} \leftrightarrow 2\ Zn^{2+}$, но серебро не обнаруживает корреляции с Sn и, следовательно, не согласуется с таким механизмом вхождения в ZnS. Вхождение Ag, по-видимому, более чувствительно к fS_2 и не исключено, что наличие обусловленного вакансиями свободного кристаллического пространства способствует формированию в структуре нанокластеров AgS или Ag_2S.

По данным распределения золота в гидротермальных экспериментах в мультифазных сульфидных системах при 450 ºС и 1 кбар (Lipko et al., 2020), для сфалерита с

содержанием Fe ~ 3 мас.% коэффициент распределения Au $D_{Au}^{sph/aq}$ составляет 0.17±0.04 и коэффициент сокристаллизации Au/Zn $D_{Au/Zn}^{sph/aq}$= 3.6·10^{-3}, где *aq* – 5 и 10% раствор NH_4Cl. Сопоставление этих данных с полученными в настоящей работе свидетельствует о росте обоих коэффициентов в системе с Sn более чем на 3 порядка величины. При этом Au переходит из разряда сильно некогерентных в категорию высоко когерентных элементов в сфалерите. Серебро также демонстрирует несовместимость в сфалерите в системах без Sn (в среднем, $D_{Ag}^{sph/aq}$= 0.1) и заметное возрастание обоих коэффициентов в экспериментах с оловом.

Заключение. Условия образования высоко дефектных кристаллов минералов, способных поглощать БМ и другие несовместимые в “идеальном” кристалле элементы за счет их взаимодействия с вакансиями и другими типами дефектов, могут реализоваться при массовом осаждении сульфидного вещества в местах выхода гидротермальных источников на дно океанов в районах СОХ, гидротермальных полей островных дуг и задуговых бассейнов, и смешения их с морской водой при больших перепадах интенсивных параметров. Подобная ситуация возникает и на месторождениях типа Irish и MVT при высокой степени переохлаждения, пересыщения и быстрой реакции между биогенной серой и богатым металлами флюидом. Вхождению Au и Ag в сфалерит способствуют пересыщенные магматические флюиды и соосаждающиеся с БМ другие химические элементы, такие как In, Ga, Ge и Sn. Эволюция этих первоначально “невидимых” форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества впоследствии приводит к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы. Рассмотренный механизм поглощения БМ может иметь важное значение для понимания происхождения и оценки редкоэлементного потенциала рудных объектов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания по Проекту ФНИ № 0284-2021-0002. *В работе использовалось оборудование ЦКП Изотопно-геохимические исследования ИГХ СО РАН и Ультрамикроанализ ЛИН СО РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таусон В.Л., Липко С.В. Растворимость золота в основных минералах-концентраторах благородного металла // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12, С. 1619-1636
2. Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия. 2008. № 4. С. 459-464.
3. Cook N.J., Ciobanu C.L., Verdugo-Ihl M.R., Courtney-Davies L., Ehrig K., Li W., Liu W., Xu J. Trace elements in minerals: where do we stand on the road between the Holy Grail and a can of worms? // In: Christie A.B. (ed.) Proceedings of the 16th SGA Biennial Meeting, 28-31 March 2022. V. 1. P. 65-68.
4. Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: Distribution coefficients, speciation and segregation // Minerals. 2020. V. 10. Art. 890.
5. 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. Art.282.

6. Vikentyev I., Vikent'eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble metal speciation in hydrothermal sulphides // Minerals. 2021. V. 11. Art. 488.
7. Wu Z., Sun X., Xu H., Konishi H., Wang Y., Wang C., Dai Y., Deng X., Yu M. Occurrences and distribution of "invisible" precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge // Ore Geol. Rev. 2016. V. 79. P. 105-132.

ORIGIN OF Au-Ag MINERALIZATION IN SPHALERITE ORES: EVIDENCE FROM HYDROTHERMAL STUDY OF ZnS-Ag-Au AND ZnS-Ag-Au-Sn SYSTEMS

Tauson V.L., Lipko S.V., Babkin D.N., Smagunov N.V., Belozerova O.Yu., Kaneva E.V.
IGC SB RAS, Irkutsk
vltauson@igc.irk.ru

Abstract. The formation of sphalerite with Au and Ag impurities under hydrothermal crystallization of ZnS at 450 °C and 100 MPa pressure was studied. Sn impurity was taken as a source of point defects in crystals modelling the interaction of Au and Ag with vacancies. The Ag solubility in "pure" low-Fe sphalerite is estimated as 3.8±0.7 μg/g, Au − ≤0.6 μg/g. The main forms of Ag and Au occurrence in sphalerite are the inclusions of $(Ag, Au)_xS$ phases with x varies mainly from 1.8 to 2.1, and Au varies from 0.01 to 0.75 a.p.f.u. In presence of Sn, the solubilities of Au and Ag become higher. The Au behavior corresponds to the substitution reaction $Sn^{4+} + Au^{+} + v^{-} \leftrightarrow 2\ Zn^{2+}$. Ag entrance is seemingly more dependent on fS_2 conditions and does not correlate with Sn. The elevation of distribution and cocrystallization coefficients are observed for both noble metals (NM), upon that Au changes from incompatible to the category of highly compatible elements in sphalerite. Under real geochemical environments, the evolution of initially "invisible" forms of NM under metamorphic processes and remobilization of ore substance may result in Au and Ag escape and aggregation into microparticles.

Keywords*: hydrothermal systems, sphalerite, silver, gold, tin*

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

УДК

РОЛЬ ГЛУБИННЫХ ГАЗОВЫХ ФЛЮИДОВ В ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕГАЗОМАТЕРИНСКИХ ТОЛЩ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА

Антоновская Т.В. (независимый исследователь-геолог: (25.00.12) - геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений;
Ухта, Республика Коми
tat-atv@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрена роль глубинных газовых флюидов и бактериальных сообществ в генерации углеводородов нефтегазоматеринских толщ осадочного чехла, также - тектонических процессов в формировании и разрушении залежей нефти и газа. Дана краткая характеристика этапов онтогенеза углеводородов. Даны рекомендации для поставки эксперимента в лабораторных условиях для моделирования процессов: 1)генерации микронефти в результате взаимодействия газовых молекул CO_2, H_2, H_2O, CH_4, H_2S, NH_3, сапропелевого органического вещества, анаэробных микроорганизмов, глинистых (минерал - монтмориллонит), карбонатных (известняки, доломиты, где минералы – кальцит, доломит), глинисто-карбонатных (мергели) и смешанных пород, с учётом меняющихся термобарических условий; 2) начала эмиграции микронефти из материнской породы во вмещающие отложения.

Ключевые слова: нефть, газ, материнская порода, онтогенез углеводородов, глубинные газовые флюиды, разломы, микротрещины

Нефть и углеводородный газ являются основными энергоносителями для развития народного хозяйства России и других стран мира. Планомерная добыча нефти и газа в России производится более ста лет. Все эти годы параллельно развиваются две точки зрения на природу нефти: органическая и неорганическая. В пользу органического генезиса углеводородов нефтяного ряда говорит обширное количество фактического материала, опубликованного в Трудах ВНИГРИ, ВНИГНИ, ВНИИГАЗа и других научно-исследовательских институтов по исследованию горючих полезных ископаемых, начиная с 1920-30-х гг прошлого столетия, в результате чего для поисков и разведки месторождений углеводородов была разработана теория онтогенеза нефти и газа, включающего генерацию, миграцию, аккумуляцию и консервацию залежей (Вассоевич, 1955; Данилов и др., 1999), благодаря которой появилась возможность научного прогнозирования ресурсов и запасов нефти и газа с учётом катагенетического преобразования первичных битуминозных компонентов в органическом веществе нефтегазоматеринских толщ, выделены нефтегазоносные комплексы в толще осадочного чехла верхней земной коры, включающие нефтегазоматеринские породы, породы-коллекторы, породы-флюидоупоры (экранирующие толщи), ловушки для нефти и газа, на базе которых открыты практически все нефтегазовые месторождения мира.

Генерация микронефти происходит из первичных битуминозных компонентов (битумогенов) в органическом веществе, рассеянном в толще нефтегазоматеринской породы глинистого и /или карбонатно-глинистого состава, где битумогены выступают исходным нефтематеринским веществом (Радченко, Шешина, 1955). Миграция включает несколько этапов: 1) *эмиграцию* микронефти из материнской породы вовне (преимущественно диффузия); 2) *миграцию* от материнской породы до породы-коллектора (диффузия и/или фильтрация по мелким порам и микротрещинам в промежуточных слоях,

в случае их наличия; 3) *иммиграцию* микронефти непосредственно в породу-коллектор (диффузия и/или фильтрация в зависимости от природы и степени раскрытости пустот в основании породы-коллектора); 4) *перемещение* в толще породы-коллектора из областей с повышенными пластовыми давлениями в области меньших пластовых давлений - или *по латерали* (диффузия и фильтрация по порам и трещинам внутри пласта-коллектора в пластовых залежах), или *вертикально* (диффузия и/или фильтрация преимущественно по трещинам и сообщающимся порам в массивных и массивно-пластовых залежах). Аккумуляция углеводородов и формирование залежи нефти и газа происходит в природных ловушках с различными типами экранирующих толщ; в зависимости от типа экрана выделяются тектонически экранированные залежи, литологически экранированные, стратиграфически экранированные, литологически ограниченные, также - комплексные, включающие несколько видов экранов одновременно. Консервация – конечная фаза формирования углеводородной залежи. В случае, когда экранирующие породы со временем становятся в разной степени проницаемыми в силу новообразованной микротрещиноватости в результате катагенетического преобразования одних минералов в другие с появлением микропустот (Кринари, Храмченков, 2008), из нижележащей залежи будут уходить метан и его гомологи, а также лёгкие углеводороды нефтяного ряда; консервация залежи нарушается. Активные тектонические события кардинально нарушают консервацию залежей углеводородов вплоть до полного уничтожения целых месторождений. Углеводороды по образовавшимся «окнам» в породах-покрышках (экранирующих толщах) перемещаются в области меньших давлений в вышележащие породы-коллекторы, сплошность флюидоупоров которых не нарушена (Антоновская, 2013). Начинается геохимическая история нефтей в области гипергенеза, сопровождающаяся их вторичной миграцией. В случае отсутствия пород-флюидоупоров углеводороды достигают дневной поверхности, отдают летучие и лёгкие жидкие компоненты (растворённые в нефти газы, лёгкие, средние масляные фракции) нефти, соприкасаясь с атмосферным свободным кислородом и метеорными водами, подвергаются окончательному окислению и преобразуются в мальты, асфальты и асфальтиты, твёрдые битумы, которые в свою очередь вступают в фазу механического выветривания, и новую фазу кругооборота углерода в земной коре. Таков путь нефтяной залежи в случае отсутствия консервации.

В состав месторождения могут входить *от одной до десяти и более залежей,* принадлежащих одному или нескольким нефтегазоносным комплексам в толще осадочного чехла. По мнению автора, в формировании залежей нефти и газа ещё в фазе генерации микронефти из органического вещества нефтегазоматеринской толщи периодически принимают активное участие пластовые флюиды (преимущественно газообразные) глубокопогруженных горизонтов земной коры, включающих осадочные отложения, залегающие ниже анализируемых материнских толщ, метаморфические и магматические породы верхней, средней и нижней земной коры, соответственно. Степень периодичности связана с тектонической активизацией недр, проявляющейся в разломной тектонике, землетрясениях, вулканических процессах. Глубокозалегающие осадочные породы также подразделяются на нефтегазоносные комплексы, включают карбонатные, терригенные, глинистые, смешанного литологического состава толщи, в которых присутствуют прослои нефтегазоматеринских пород с захоронённым в них органическим веществом, в разной степени выработавшим свой генерационный потенциал. Ниже осадочных пород залегают метаморфические пара- и ортопороды, включающие сланцы разнообразного состава, кварциты, мраморы, пара- и ортогнейсы, среди которых присутствуют и высокометаморфизованные бывшие нефтегазоматеринские породы.

Оставшиеся в них углеродистые соединения способные генерировать метан и низшие гомологи, или только метан, в зависимости от глубины температурной переработки (Гмид, 1955; Мейсон, 1971). Карбонаты – кальцит и доломит, имеют преимущественно биохемогенную природу, особенно позднекарельские, рифейские и вендские, генезис которых теснейшим образом связан с цианобактериальной жизнедеятельностью в крайне мелководной морской среде (Кузнецов, 2003; Парасына и др., 2023); палеозойские и моложе карбонаты - преимущественно биогенную (Антошкина, 2003), органическая составляющая этих карбонатов, также их мраморизованных разностей, является весомой в формировании углеводородов газового и лёгкого нефтяного ряда; в высокометаморфизованных карбонатах генерация метана, углекислого газа и водорода продолжается до значительных глубин. Ещё ниже, под метаморфическими породами залегают гранитные и базальтовые магматические комплексы средней и нижней земной коры, где часть гранитов представляет собой переплавленные парагнейсы, то есть бывшие осадочные глинисто-терригенные отложения – граниты S-типа (Chappel, Whitte, 1974), с прослоями протерозойских материнских толщ. И за пределами всех слоёв земной коры – вещество мантии.

Глубинные тектонические разломы, не доходящие до кровли мантии, нарушают сплошность пород и консервационные характеристики газо-водяных флюидов в глубокозалегающих осадочных, метаморфических и магматических породах земной коры. По этим разломам могут подниматься только те газы, которые находятся в связанном состоянии в вышеперечисленных толщах, включающих осадочные и метаосадочные породы, и так или иначе связанные с древними материнскими порода с захоронённым органическим веществом, а также древними пластовыми флюидами с растворёнными в них газами, находящимися в метаморфических и гранитных толщах в связанном состоянии. В случае, когда разлом доходит до мантии, также происходит нарушение сплошности всех вышележащих пород земной коры мощностью до 70 км, в зависимости от толщины земной коры в том или ином регионе Земли. Мантийное вещество, устремлённое к дневной поверхности, оказывает мощное влияние на дегазацию всех слоёв земной коры, в примыкающих к разломной зоне участках.

Тектоническая активность региона (землетрясения, формирование разломов, движение блоков земной коры от горизонтали до субвертикали) разрушает сплошность пород на десятки километров вглубь в зоне влияния глубинных разломов и менее глубинных тектонических нарушений, охватывая ореолом десятки и сотни километров площади от центра разломной тектоники (Родкин, Рундквист, 2017). Именно в момент тектонической активности региона происходит формирование микротрещиноватости всех без исключения пород, так или иначе получивших сотрясение от тектонических событий: в нижнем, среднем, верхнем слоях земной коры, независимо от их литологического состава и физического состояния. Наиболее подвержены трещиноватости породы с жёстким молекулярным каркасом при отсутствии свободной воды – глубокозалегающие осадочные – карбонатные, терригенные, глинистые, в том числе нефтегазоматеринские, а также – метаморфические – бывшие осадочные. Именно эти породы отдают газы CO_2, CO, H_2, H_2O, CH_4, NH_3, H_2S, выделившиеся в свободную фазу, благодаря новообразованной тектонической трещиноватости, способные к вертикальному перемещению по микротрещинам в верхние горизонты. Главное условие для сообщающихся микротрещин (1-10 мкм), по которым могла бы происходить фильтрация газовых флюидов – ширина их раскрытости. Она должна быть больше диаметра вышеперечисленных газовых молекул, размер которых измеряется от долей до десятка ангстрем (Мейсон, 1971), что соблюдается, учитывая исследования керна скважин в сложных тектонических зонах

(Гмид и др., 2010). Тектоническая активность региона способствует нарушению сплошности также и в материнских глинистых и карбонатно-глинистых породах на глубинах 2-5 км и более, находящихся в зонах катагенеза, с образованием микротрещиноватости этих пород (Антоновская, 2013). Именно по новообразованным тектоническим микротрещинам выделенные в свободную фазу из нижележащих осадочных и метаморфических отложений газы в виде газовых молекул CO_2, CO, H_2, H_2O, CH_4, NH_3, H_2S, перемещаясь в верхние части земной коры, поступают во встреченную на пути их миграции толщу материнской породы, которая содержит анаэробные микроорганизмы (Радченко, Шешина, 1955; Шеховцева, Осипов, 2019). Эти газы, поступая в материнскую толщу извне, несут не только тепловую энергию нижележащих толщ, отдавая её при своём остывании в толще материнской породы, но они также являются пищей для анаэробных микроорганизмов, которые осуществляют свой метаболизм, используя CO_2, H_2, и др., а также органическое вещество (преимущественно морское сапропелевое) материнской породы; процессы метаболизма также происходят с выделением тепла в среду материнской породы. В результате формируются углеводородные ионы, адсорбирующиеся на глинистых минералах с образованием молекул микронефти, способными покинуть материнскую породу в породы-коллекторы, о чём сказано выше. О том, что зона анаэробного окисления (активное функционирование анаэробного бактериального мира) доходит до глубин 6840 м, доказано специалистами (Шеховцева, Осипов, 2019) в результате исследования керна, шлама, пластовых флюидов по стволу Тюменской сверхглубокой скважины (6840 м) от устья до забоя. Особенно тщательно изучались глубокие горизонты, в том числе с органическим веществом, на предмет наличия анаэробных бактериальных сообществ. В результате было выделено пять основных групп микроорганизмов (концепция Н.В. Верховцевой), в том числе хемолитоавтотрофы, олиготрофы и др., что позволяет сказать: микронефть в материнской породе формируется, благодаря активной жизнедеятельности анаэоробных микроорганизмов, нуждающихся в CO_2, H_2 и других элементах, в зависимости от группы авто- и гетеротрофных бактерий. Изобилие биомаркеров в нефти подтверждает её биогенную природу (Вассоевич, 1955; Баженова, 2020).

По мнению автора, поступающие из нижних горизонтов газовые молекулы CO_2, CO, H_2, H_2O, CH_4, H_2S, NH_3 в нефтегазоматеринскую породу по тектоническим новообразованным микротрещинам в периоды тектонической активности региона, также имеют органогенную природу, так как нижележащие породы, растрескавшиеся в результате того же тектонического события, представлены глубокозалегающими осадочными и метаосадочными, ныне метаморфизованными, комплексами, включающими в свой состав нефтегазоматеринские глинистые и карбонатно-глинистые породы, в разной степени выработавшие свой генерационный потенциал, и способные отдавать до температурных глубин 700^0C и более, метан, углекислый газ, водород, пары воды, сернистые и азотистые соединения, естественные составляющие нефтегазоматеринских пород любого возраста и генезиса (Андреев и др., 1955; Трещина, 1955).

Мантийные газы перемещаются в верхние горизонты по свежесформированным разломам. Сплошной постоянный их поток под магматическими, метаморфическими породами, нижние горизонты которых обладают пластичностью в разной степени, не исключено, что существует, однако трудно представляется реальным. Потому что диффузное перемещение газов из мантии в нижние слои земной коры – в магматические базальтовые и нижние гранитные толщи мощностью в несколько десятков километров, сильно видоизменит эти газы, так как они будут проходить по пустотам кристаллических

решёток минералов, слагающих базальтовые и гранитные слои нижней и средней земной коры. Диффундирующие мантийные газы захватываются в состав новообразованных минералов, не дойдя и до середины средней земной коры, не говоря о верхней земной коре с её осадочным чехлом, где функционируют пластовые воды разной минерализации в разных её концентрациях (Сулин, 1948; Успенский, 1970; Белонин и др., 2005), мимо которых эти мантийные газы, сумевшие преодолеть нижний и средний слои земной коры, уже сильно видоизменённые и не являющиеся собственно мантийными, не проскочат. Они захватываются пластовыми водами осадочных комплексов, и включаются в ионный обмен с существующими ионными системами этих вод.

Наблюдаемые фоновые значения глубокосорбированных газов - метана и его гомологов, в шламе по стволу скважин, фиксируют постоянное медленное разгазирование глубокозалегающих осадочных, метаморфических и магматических пород земной коры (Антоновская, 2013). Осторожно добавляем «возможно и мантийных», однако доказательства тому отсутствуют.

Положение в разрезе и фазовое состояние залежей нефти и газа зависит от глубины залегания ловушек, качества экранов, а также от глубины залегания, типа органического вещества и степени катагенеза нефтегазоматеринской толщи, - что тесно связано с тектоническим развитием региона, то есть с разногенетическими и разновозрастными тектоническими разломами, формирующими микротрещины в толще пород, по которым газовые флюиды из нижележащих слоёв земной коры поставляют дополнительное тепло, а также пищу для анаэробных микроорганизмов, участвующих в формировании микронефти, и выделяющих тепло в процессе метаболизма, что необходимо для созревания нефти в материнской породе.

Рекомендуется поставить эксперимент в лабораторных условиях для моделирования: 1) процессов генерации микронефти в результате взаимодействия газовых молекул CO_2, H_2, H_2O, CH_4, H_2S, NH_3 (выборочно), поступающих извне в материнскую толщу, сапропелевого органического вещества, анаэробных микроорганизмов, глинистых (минерал - монтмориллонит), карбонатных (известняки, доломиты, где минералы – кальцит, доломит), глинисто-карбонатных (мергели) и смешанных пород, с учётом меняющихся термобарических условий; 2) начала эмиграции микронефти из материнской породы во вмещающие, более проницаемые отложения. Эксперимент рекомендуется сначала провести без внедрения газов извне, потом – с выборочным внедрением, наблюдая за степенью и интенсивностью генерации микронефти из битумогенов органического вещества, фиксируя количество новообразованных газов в ходе увеличивающегося катагенетического воздействия на породу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев П.Ф., Масагутова Д.А., Полякова Н.Н., Чернышева А.С. О некоторых закономерностях распределения органического вещества в породах среднего миоцена Северо-Восточного Кавказа //Труды ВНИГРИ. Геологический сборник 1 (вопросы происхождения нефти). Вып. 83. Л.: Госнаучтехиздат нефтяной и горнотопливной литературы, 1955. С. 231-273.
2. Антоновская Т.В. Глубокосорбированные газы для поисков залежей углеводородов в неантиклинальных ловушках // Органическая минералогия. Материалы IV Российского совещания с международным участием (23-25 октября 2013 года). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2013. С.18-22.

3. Антоновская Т.В. Неантиклинальные ловушки среднедевонско-турнейских отложений юго-востока Тимано-Печорской провинции (условия формирования и нефтегазоносность). СПб.: ФГУП ВНИГРИ, 2013. 228 с.
4. Антошкина А.И. Рифообразование в палеозое (север Урала и сопредельные области). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 304 с.
5. Баженова Т.К. Основы региональной органической геохимии. М.: ГЕОС, 2020. 120 с.
6. Белонин М.Д., Белоновская Л.Г., Булач М.Х., Гмид Л.П., Шиманский В.В. Карбонатные породы-коллекторы фанерозоя нефтегазоносных бассейнов России и её сопредельных территорий. В 2-х книгах. Книга 1. СПб.: «Недра», 2005. 260 с.
7. Вассоевич Н.Б. О происхождении нефти // Труды ВНИГРИ. Геологический сборник 1 (вопросы происхождения нефти). Вып. 83. Л.: Госнаучтехиздат нефтяной и горнотопливной литературы, 1955. С. 9-98.
8. Гмид Л.П., Белоновская Л.Г., Шибина Т.Д., Окнова Н.С., Ивановская А.В. Методическое руководство по литолого-петрографическому и петрохимическому изучению осадочных пород-коллекторов / Под ред. А.М. Жаркова. СПб.: ВНИГРИ, 2009. 160 с.
9. Гмид Л.П. К литологии глинистых пород Чокрака и Карагана Северо-Восточного Кавказа // Труды ВНИГРИ. Геологический сборник 1 (вопросы происхождения нефти). Вып. 83. Л.: Госнаучтехиздат нефтяной и горнотопливной литературы, 1955. С. 526 -549.
10. Данилов В.Н., Малышев Н.А., Скоробогатов В.А., Аминов Л.З., Боровинских А.П., Воинов А.С., Назаров А.В., Острижный М.Ю., Пименов Б.А., Силантьев Ю.Б. Сравнительный анализ онтогенеза углеводородов в Печорском и других осадочных бассейнах мира. М.: Изд-во Академии горных наук, 1999. 400 с.
11. Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Образование и миграция природных наночастиц в нефтяных пластах. Казань: Изд-во КГУ, 2008. 285 с.
12. Кузнецов В.Г. Эволюция карбонатонакопления в истории Земли. М.: ГЕОС, 2003. 262 с.
13. Мейсон Б. Основы геохимии. Пер. с англ. Т.М. Сущевской, под ред. проф. В.В. Щербины. М.: Недра, 1971. 312 с.
14. Радченко О.А., Шешина Л.С. К вопросу о геохимии порфиринов нефтей // Труды ВНИГРИ. Геологический сборник 1 (вопросы происхождения нефти). Вып. 83. Л.: Госнаучтехиздат нефтяной и горнотопливной литературы, 1955. С. 274-331.
15. Парасына В.С, Рыбальченко В.В., Гутина О.В., Худорожков В.Г., Прицан Н.В., Кононова Н.Б. Иванова Н.А., Масленников М.А., Берсенева Н.Я., Кощук Е.П., Кощук Н.П., Горшков Д.А. Карбонатные комплексы рифея западной окраины Сибирского кратона (тектоника, стратиграфия, условия седиментации, резервуары, перспективы нефтегазоносности) / Под ред. Т. Н. Херасковой, В. С. Парасыны. М.: Изд-во ФГБУ «ВНИГНИ», 2023. 566 с.
16. Родкин М.В., Рундквист Д.В. Геофлюидогеодинамика. Приложение к сейсмологии, тектонике, процессам рудо- и нефтегенеза. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2017. 288 с.
17. Соколов В.А. Миграция газа и нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 352 с.
18. Сулин В.А. Гидрология нефтяных месторождений. Л.: Гостоптехиздат, 1948. 108 с.
19. Трещина Н.И. Изучение нефтяных газов Терско-Дагестанской области // Труды ВНИГРИ. Геологический сборник 1 (вопросы происхождения нефти). Вып. 83. Л.: Госнаучтехиздат нефтяной и горнотопливной литературы, 1955. С. 413-453.
20. Успенский В.А. Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970. 312 с.
21. Шеховцева Н.В., Осипов Г.А. Липидные биомаркеры в глубинных породах Пучеж-Катункской кольцевой структуры // Органическая минералогия. Материалы V Всероссийского совещания. Пущино: ФИЦ Пущинский НЦ, 2019. С. 100-101.
22. Chappel B. W., Whitte A.-J. R. Tho contrasting granite types // Pacif. Geol., 1974. V. 8, P. 173-174.

THE ROLE OF DEEP GAS FLUIDS IN THE GENERATION OF HYDROCARBONS OF OIL AND GAS SOURCE STRUCTURES OF THE SEDIMENTARY COVER

Antonovskaya T.V. (independent researcher-geologist: (25.00.12) - geology, prospecting and exploration of oil and gas fields);
Ukhta, Komi Republic
tat-atv@yandex.ru

Abstract. The role of deep gas fluids and bacterial communities in the generation of hydrocarbons of oil and gas source strata of the sedimentary cover is considered, as well as the role of tectonic processes in the formation and destruction of oil and gas deposits. A brief description of the stages of hydrocarbon ontogenesis is given. Recommendations are given for the implementation of an experiment in laboratory conditions for modeling the processes of: 1) generation of micro-oil as a result of interaction of gas molecules CO_2, H_2, H_2O, CH_4, H_2S, NH_3 with sapropelic organic matter, anaerobic microorganisms, clayey (mineral - montmorillonite), carbonate (limestones, dolomites, where the minerals are calcite, dolomite), clay-carbonate (marls) and mixed rocks, taking into account changing thermobaric conditions; 2) the beginning of emigration micro-oil from the oil and gas generating source rock into the enclosing rocks.

Ke words: oil, gas, source rock, hydrocarbon ontogenesis, deep gas fluids, faults, microfracture

УДК 553.897.431.2:549.07

СИНТЕЗ ТОНКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАЛАХИТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА

Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Некрасов А.Н., Дрожжина Н.А.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка
tmb@iem.ac.ru

Аннотация. Эксперименты по наращиванию слоя синтетического малахита на образцы природного малахита были проведены в кристаллизаторах рециркуляционного типа с использованием растворов гидроокиси аммония. Установлено, что кристаллизация малахита в слабоконцентрированных растворах аммиака (0.2–0.5 m NH_4OH) происходит с малыми скоростями роста кристаллов (10–13 мкм/сутки). Характерной особенностью синтетического малахита является высокая плотность расположения кристаллов, отсутствие макропустот и свободных полостей с включениями кристаллизационного раствора. Установленное наличие анизотропии твердости малахита второго рода позволяет предположить возможность использования синтетического тонкокристаллического малахита для повышения износостойкости природного малахита, реставрации и восстановления редких образцов и изделий из малахита.

Ключевые слова: синтетический тонкокристаллический малахит, гидроокись аммония, рециркуляционный кристаллизатор, анизотропия твердости, сканирующая электронная микроскопия

Разработанные методы получения синтетического аналога малахита открыли новые перспективы его применения. Исследования российских искусствоведов показали возможность использования синтетического малахита высокого качества для реставрации, восстановления и замены поврежденных фрагментов уникальных музейных образцов

(Шуйский, 2015). Однако, несмотря на широкое применение природного и синтетического малахита, минералу присущ ряд недостатков. Относительно невысокая твердость малахита (3.5–4.0 по шкале Мооса) является причиной истирания полированной поверхности минерала, он также подвержен воздействию слабых бытовых агрессивных сред (Будрина, 2020; Мукенди, 2009; Черненко, Мельников, 2003; Petrov et al., 2013).

В природных условиях отложение малахита из раствора часто происходит по трещинам, в пустотах разнообразных форм в карбонатных породах, соответственно кристаллы в растущем слое располагаются в разных направлениях, что особенно сильно выражено у малахита концентрически-зонального строения (Рис. 1а). В многообразных формах выделения малахита отмечаются колебания показателей твердости. Для уточнения различий в их значениях в зависимости от расположения кристаллов агрегатов нами проведены измерения микротвердости малахита разного происхождения. Измерения проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г (микротвердометр ПМТ-3). Исследовано 17 образцов природного (10) и синтетического (7) малахита (более 200 измерений). Полученные результаты показали отсутствие существенной разницы твердости природного и синтетического малахита (Табл. 1). Однако разброс значений микротвердости свидетельствует об анизотропии твердости второго рода (k ~ 1.1). Установлено, что грани кристаллов, перпендикулярные направлению роста, обладают более высокой твердостью, чем грани, параллельные фронту кристаллизации.

Проведенные ранее исследования условий образования и морфологии синтетического малахита показали, что изменение параметров кристаллизации минерала позволяет получать его различные текстурные типы, в том числе тонкокристаллический малахит с размерами кристаллов 200 –1000 нм и 3–7 мкм в поперечнике (Bublikova et al. 2019, 2022). При наличии установленной нами анизотропии твердости малахита второго рода наращивание слоя тонкокристаллического малахита (Рис. 1б, зона 1) перпендикулярно фронту кристаллизации на поверхность природного малахита (Рис. 1б, зона 2) предположительно может повысить его твердость и износостойкость.

Таблица 1. Микротвердость граней перпендикулярных и параллельных направлению роста кристаллов в образцах природного и синтетического малахита.

Происхождение	Твердость по Моосу	Твердость грани вдоль направления роста, кг/мм^2	Твердость грани перпендикулярной направлению роста, кг/мм^2	% отклонения
Чокпак (Казахстан)	4.0–4.5	256.5	282.9	10.4
Колвези (ДР Конго)	4.0–4.5	257.1	289.1	11.1
Синтетический малахит (ИЭМ РАН)	4.0–4.5	263.6	279.9	6.9

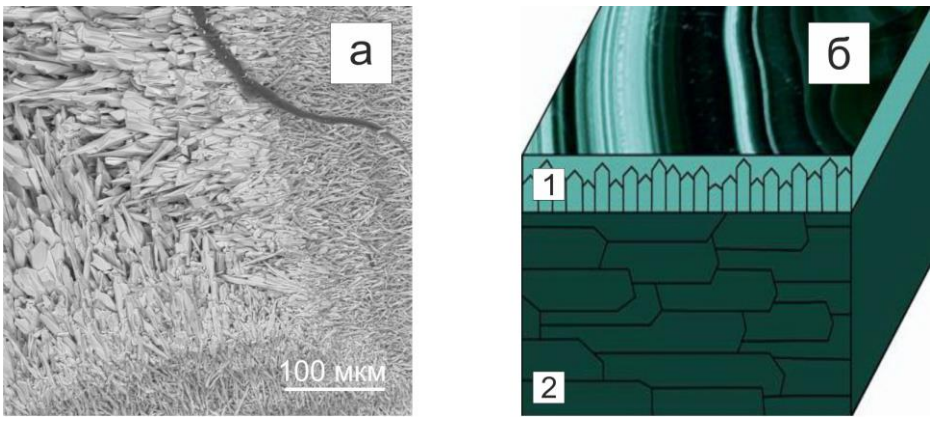


Рис. 1. а – СЭМ-изображение кристаллов в разноокрашенных зонах образца природного малахита (ДР Конго); б – схематичное изображение расположения кристаллов в образце природного (2) и синтетического (1) малахита.

Эксперименты по наращиванию слоя тонкокристаллического малахита на образцы природного проводились в кристаллизаторах рециркуляционного типа, конструкция которых разработана в ИЭМ РАН (Бубликова и др., 2000). В качестве образцов использовали полированные пластины природного малахита месторождения Колвези (ДР Конго). В качестве рабочих растворов применяли гидроокись аммония концентрации 0.2–2.5 m NH_4OH. Температуру кристаллизации поддерживали равной 75±1 °C для получения максимально возможного однородного слоя. Поскольку малахит имеет высокую растворимость в аммиачных растворах, предварительно было изучено их влияние на поверхностный слой малахита. Установлено, что в слабоконцентрированных растворах уже в первые 2–5 часов на поверхности образцов появляются борозды травления глубиной до 100 мкм; в более сильных растворах дополнительно образуется фаза гидроокиси меди. Так как процесс синтеза малахита включает последовательные стадии растворения шихты, насыщения объема раствора медью и углекислым газом, кристаллизация малахита начинается через несколько суток после постановки эксперимента. Поверхность образцов природного малахита, размещенных в кристаллизаторе, повреждается аммиачным раствором. Таким образом, с целью максимальной сохранности полированной поверхности эксперименты по кристаллизации нового слоя на образцах малахита целесообразно проводить в два этапа.

На первом этапе кристаллизатор с шихтовым материалом основного карбоната меди и раствором аммиака выдерживали в заданном режиме 25–30 суток. Затем кристаллизатор вскрывали и размещали в нем образцы природного малахита. В общей сложности продолжительность экспериментов составляла 50–60 суток.

Во всех опытах полученный нарост представлен плотным кристаллическим малахитом. Внутреннее строение образцов малахита исследовали на сколах и полированных поверхностях с использованием растрового сканирующего микроскопа *Tescan Vega II XMU*.

В наросте малахита, полученного в экспериментах с использованием концентрированных растворов 2.0–2.5 m NH_4OH присутствуют микротрещины и пустоты, заполненные раствором. Размеры кристаллов близки к размерам кристаллов природного заирского малахита (15–20 мкм в поперечнике). Лучшие результаты были получены в опытах, где применяли раствор 0.5 m NH_4OH (Рис. 2в). Толщина слоя синтетического малахита составила 80–150 мкм (Рис. 2а). Кристаллы расположены перпендикулярно к поверхности образца природного малахита (Рис. 2б). Наросший слой представлен

тонкокристаллическим малахитом с высокой плотностью расположения кристаллов. Агрегаты малахита состоят из упорядоченных, параллельно расположенных удлиненных призматических кристаллов размером 4–8 мкм в поперечнике.

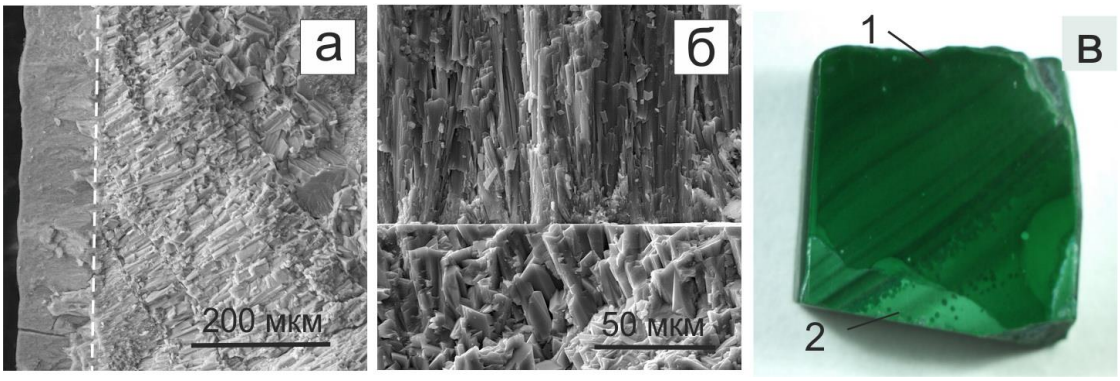


Рис. 2. а,б – СЭМ-изображения и в – фотография (х2) образца природного малахита (2) с нарощенным слоем синтетического тонкокристаллического малахита (1).

Кристаллизация малахита в слабоконцентрированных растворах (0.2–0.5 m NH_4OH) происходит с малыми скоростями роста кристаллов (10–13 мкм/сутки). Синтезированный малахит не содержит макропустот, свободных полостей, заполненных раствором, он менее пористый в отличие от малахита, полученного в высококонцентрированных растворах. После полировки толщина слоя тонкокристаллического малахита составила 30–50 мкм. Слой прозрачный, что позволяет сохранить текстурный рисунок природного образца. Измерения микротвердости нарощенного слоя показали, что они соответствуют максимальным для малахита 290–320 кг/мм^2.

Таким образом, разработанный метод позволил получить нарост синтетического малахита высокой твердости на поверхности природных образцов. Применение этого метода может быть перспективно при реставрации, восстановлении и замены поврежденных фрагментов изделий и редких музейных образцов малахита.

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Будрина Л.А. Малахитовая дипломатия. Москва; Екатеринбург: Кабинетный ученый, 2020. 208 с.
3. 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.
4. 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).
5. Шуйский А.В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: дисс. канд. геол.-мин. наук. СПб, СПбГУ, 2015. 185 с
6. Bublikova T.M., Balitsky V.S., Nekrasov A.N., Setkova T.V., Krikunova P.V., Mikhailova P.S., Gavrilova E.O. Experimental investigation of the influence of the concentration of

ammonia solutions on the sizes of malachite crystals in the mass crystallization process**.** // Experiment in GeoSciences, 28(1):127–129, 2022.
7. Petrov T.G., Protopopov E.N., Shuyskiy A.V. Decorative grown malachite. Nature and technology // Russian Journale of Earth Sciences. 2013. Vol. 13. № 2.

SYNTHESIS OF FINE-CRYSTALLINE MALACHITE AND ITS APPLICATION TO INCREASE WEAR RESISTANCE OF NATURAL MINERAL SAMPLES

Bublikova T.M., Setkova T.V., Balitsky V.S., Nekrasov A.N., Drozhzhina N.A.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
tmb@iem.ac.ru

Abstract. Experiments on growing a layer of synthetic malachite on surface of natural malachite were carried out in recirculation-type crystallizers using solutions of ammonia hydroxide. It has been established that the crystallization of malachite in low concentrated solutions (0.2–0.5 m NH_4OH) occurs at low crystal growth rates (10–13 μm/day). A characteristic feature of synthetic malachite is the high density of crystals, the absence of macrovoids and free cavities with inclusions of the crystallization solution. The established presence of hardness anisotropy of the second kind in synthetic malachite suggests the possibility of using fine-crystalline synthetic malachite to increase the wear resistance of natural malachite during the reconstitution and restoration of rare samples and products made from natural malachite.

Keywords: synthetic fine crystalline malachite, ammonium hydroxide, recirculation crystallizer, hardness anisotropy, scanning electron microscopy

УДК 549.057

СИНТЕЗ ЦИРКОНО- И ТИТАНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Ковальская Т.Н.[1], Ермолаева В.Н.[1,2], Ковальский Г.А.[1], Варламов Д.А.[1,3], Чуканов Н.В.[3], Чайчук К.Д.[1]
[1]Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка; [2]ГЕОХИ РАН, г. Москва; [3]ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
tatiana76@iem.ac.ru

Аннотация. При 600 °С и 2 кбар проведен синтез цирконо- и титаносиликатов в присутствии флюида различной щелочности. Такие парагенезисы наблюдаются в постмагматических образованиях Хибинского и Ловозерского ультраагпаитовых комплексов. Длительность опытов составляла 10 суток. В продуктах опытов с помощью электронно-зондового микроанализа и РФА диагностированы следующие минералоподобные фазы: минералы группы эвдиалита, минералы группы ловозерита, паракелдышит.

Ключевые слова: синтез, цирконосиликаты, эвдиалит, ловозерит, ловенит, постмагматические процессы, щелочные массивы, щелочной флюид

Щелочные массивы (Хибинский, Ловозерский, Илимауссак) характеризуются большим многообразием цирконо- и титаносиликатов. В частности, цирконосиликаты групп эвдиалита и ловозерита, эльпидит, паракелдышит и ряд других минералов являются типичными составляющими некоторых типов щелочных пород и пегматитов, где они играют роль главных концентраторов циркония, а лоренценит, титанит, аллуайвит и другие минералы – концентраторов титана. Для получения информации об условиях их формирования, а также изучения влияния флюидного режима на состав формирующихся фаз проведен ряд опытов по их синтезу.

Опыты по синтезу цирконо- и титаносиликатов проводились при температуре 600°C и давлении 2 кбар в течение 10 суток в щелочных условиях. Для синтеза цирконосиликатов использовали приготовленные по гелевой методике золь-гели ловенитового состава $(Na,Ca)_2(Mn_{0.75}Fe^{2+}_{0.25})(Zr,Ti)Si_2O_7(O,OH,F)$ и $(Na,Ca)_2(Fe^{2+}_{0.75}Mn_{0.25})(Zr,Ti)Si_2O_7(O,OH,F)$. Для синтеза титаносиликатов использовали аналогичные золь-гели аллуайвитового состава $Na_{19}(Ca_3Mn^{2+}_3)Ti_2NbSi_{26}O_{74}Cl{\cdot}2H_2O$ и $Na_{19}(Ca_3Mn^{2+}_{2.25}Fe^{2+}_{0.75})Ti_2NbSi_{26}O_{74}Cl{\cdot}2H_2O$. В ходе приготовления необходимые реактивы последовательно добавлялись в раствор азотной кислоты, затем полученный раствор упаривался, коагулировался аммиачной водой и изопропиловым спиртом, а затем прокаливался при температуре 500°C и атмосферном давлении в муфельной печи. Для синтеза цирконосиликатов в качестве флюида использована смесь (1:1) 1M раствора NaF с 5%, 10% или 20% раствором NaOH, для синтеза титаносиликатов – 1M раствор NaCl, а также смесь (1:1) 1M раствора NaCl с 15% раствором NaOH. В одном из опытов по синтезу титаносиликатов также добавляли затравку эвдиалитового состава (2% от массы навески). Стартовая смесь и флюид помещались в ампулы, которые затем заваривались и проверялись на герметичность.

По данным электронно-зондового микроанализа в результате синтеза цирконосиликатов с использованием смеси 1M NaF с 5% NaOH образовались паракелдышит, ловенит (или его Fe-доминантный аналог), эгирин и гематит (Рис. 1). При использовании смеси 1M NaF с 10% NaOH образовались паракелдышит, ловенит, бурпалит, тефроит, эгирин, нефелин, циркон, пирофанит, сидерит, гематит, кварц (Рис. 2,3). При добавлении смеси 1M раствора NaF с 20% раствором NaOH в качестве флюида образовались луешит, F аналог лакаргиита $CaZrF_6$, гематит и кварц (Рис. 4).

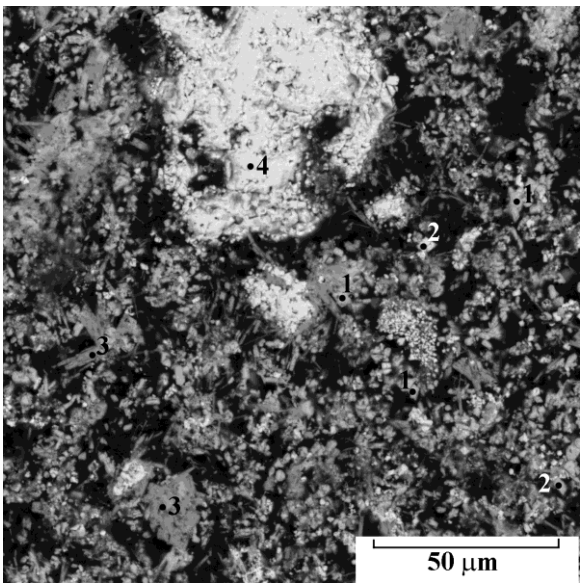


Рис. 1. 1 – паракелдышит, 2 – Fe аналог ловенита, 3 – эгирин, 4 – гематит.

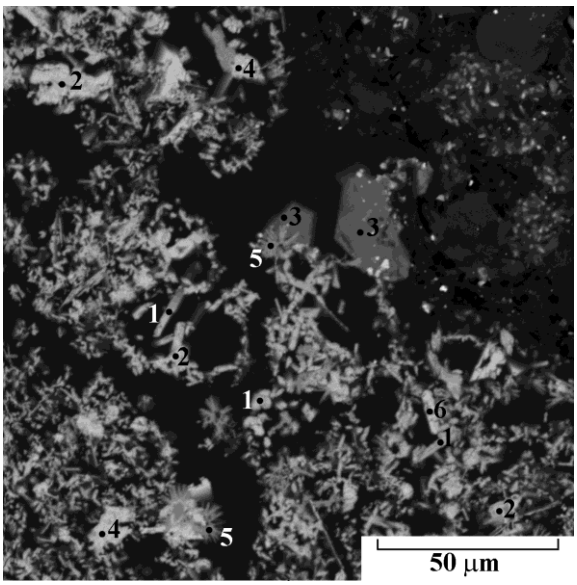


Рис. 2. 1 – паракелдышит, 2 – ловенит, 3 – нефелин, 4 – тефроит, 5 – эгирин, 6 – пирофанит.

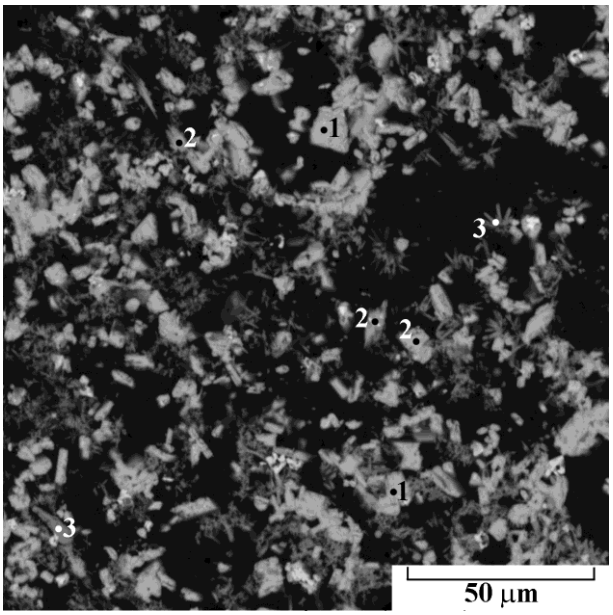


Рис. 3. 1 – паракелдышит, 2 – бурпалит, 3 – эгирин.

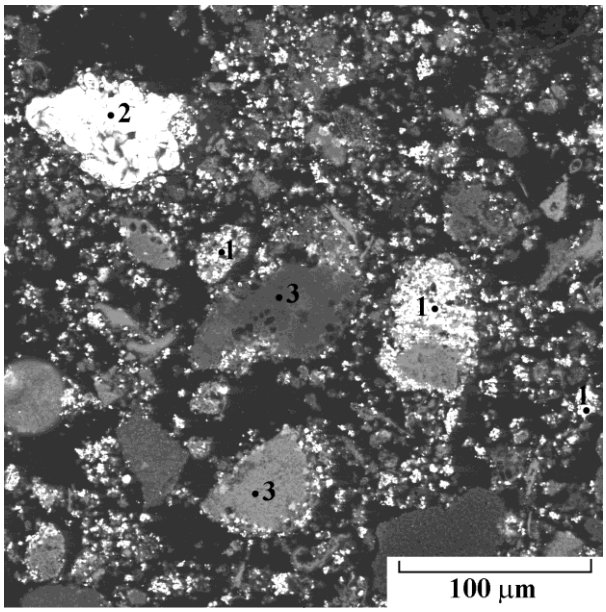


Рис. 4. 1 – луешит, 2 – гематит, 3 – кварц.

В результате синтеза титаносиликатов с добавлением раствора 1M NaCl образовались титанит, луешит, серандит, пектолит и лоренценит (Рис. 5). В случае с добавлением смеси 1M раствора NaCl с 15% раствором NaOH образовались лоренценит, титанит и луешит (Рис. 6).

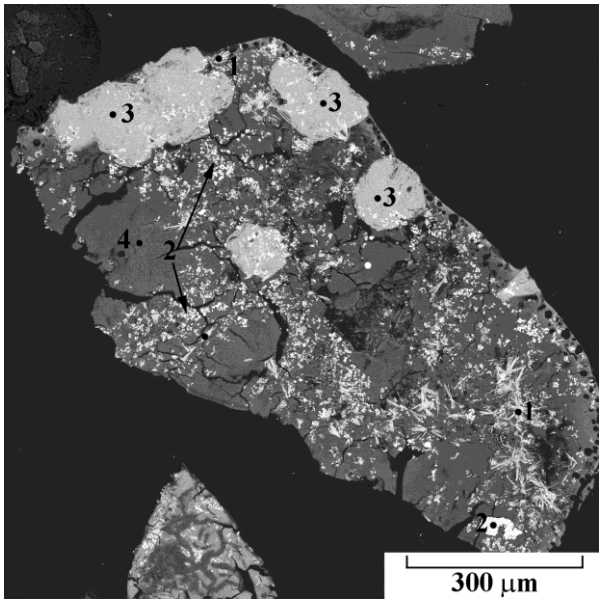


Рис. 5. 1 – титанит, 2 – луешит, 3 – пектолит, 4 – серандит.

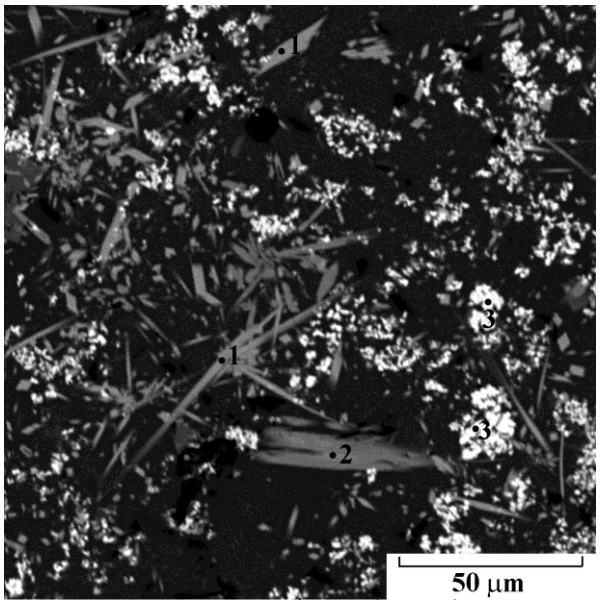


Рис. 6. 1 – титанит, 2 – лоренценит, 3 – луешит.

Результаты проведенных опытов свидетельствуют о влиянии флюидного режима на состав кристаллизующихся фаз при одинаковых условиях по температуре и давлению. В случае кристаллизации цирконосиликатов в менее щелочном растворе (1M NaF с 5-10% NaOH) наблюдается рост цирконосиликатов (паракелдышит, ловенит и его Fe-аналог, бурпалит, циркон), тогда как в более щелочном растворе (1M NaF с 20% NaOH) образуется оксид луешит и фторид (F аналог лакаргиита $CaZrF_6$). В случае синтеза

титаносиликатов добавление 15% раствора NaOH к 1М раствору NaCl существенно не влияет на кристаллизацию минеральных фаз (и в том, и в другом случае наблюдается совместный рост лоренценита, титанита и луешита).

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, а также за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Zakharchenko E.S., Kalinin G.M., Chaichuk K.D. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products //Mineralogical Magazine. 2023. Vol. 87. First View. P. 233 - 240. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1. DOI: 10.1180/mgm.2023.1.
2. Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чайчук К.Д. Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности // ЗРМО. 2023. Ч. 152. № 4. С. 123-134. DOI: 10.31857/S0869605523040068.
3. Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А., Чайчук К.Д. Синтез минеральных фаз в системе Na_2O-CaO-FeO-Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 в условиях высокой щелочности и приложение к природным процессам // Сборник статей «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов». Апатиты: 11-15 сентября 2023 г. С. 43-46. DOI:10.37614/978-5-91137-500-3.008.

SYNTHESIS OF ZIRCONO- AND TITANOSILICATES UNDER HIGH ALKALINITY CONDITIONS

Kovalskaya T.N.[1], Ermolaeva V.N.[1,2], Kovalskiy G.A.[1], Varlamov D.A.[1,3], Chukanov N.V.[3], Chaychuk K.D.[1]

[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS IEM RAS, Chernogolovka, [2]GEOKHI RAS, Moscow, [3]FRC PCP MC RAS, Chernogolovka

tatiana76@iem.ac.ru

Abstract. Synthesis of zircono- and titanosilicates in the presence of fluid of different alkalinity was carried out at 600 °C and 2 kbar. Such paragenesis is observed in postmagmatic formations of the Khibiny and Lovozero ultraagpaite complexes. The duration of the experiments was 10 days. The following mineral-like phases were diagnosed in the products of the experiments using electron-probe microanalysis and XRD: eudialyte group minerals, lovoserite group minerals, parakeldyshite.

Keywords: synthesis, zirconosilicates, eudialyte, lovozerite, lovenite, postmagmatic processes, alkaline massifs, alkaline fluid

УДК 550.89:549.07

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (RB, BA)-ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Рубидиевый полевой шпат был синтезирован из стекла состава $RbAlSi_3O_8$ методом гидротермальной рекристаллизации при 650°С и давлении 2 кбар. Бариевый полевой шпат ($BaAl_2Si_2O_8$) приготовлен методом пиросинтеза из смеси оксидов кремния и алюминия и карбоната бария при 1340°С. Методом катионнобменных реакций: $2RbAlSi_3O_8 + BaCl_{2(aq)} = BaAl_2Si_2O_8 + 4SiO2 + 2RbCl_{(aq)}$ при 650°С и давлении 2 кбар синтезированы твердые растворы рубидий-бариевых полевых шпатов. Составы твердых растворов определяли методом микрозондового анализа. Проведено рентгеновское исследование синтезированных полевых шпатов, уточнены параметры элементарных ячеек. Построены концентрационные зависимости ПЭЯ. Рассчитаны избыточные объемы смешения твердых растворов (Rb, Ba)-полевых шпатов. Они достаточно хорошо описываются двупараметрической моделью Маргулеса.

Ключевые слова: твердые растворы, синтез, рубидий, барий, эксперимент

Рубидиевый полевой шпат был синтезирован из стекла состава $RbAlSi_3O_8$ методом гидротермальной рекристаллизации при 650°С и давлении 2 кбар. Бариевый полевой шпат ($BaAl_2Si_2O_8$) приготовлен методом пиросинтеза из смеси оксидов кремния и алюминия и карбоната бария. Температура синтеза составляла 1340°С, продолжительность 20 часов. После отжига образец перетирался и перекристаллизовывался при 850°С и давлении 3.5 кбар в 1М растворе $BaCl_2$. Синтетические полевые шпаты (Рис. 1) изучены методом рентгеновского анализа, проведено уточнение их параметров элементарных ячеек (ПЭЯ).

Методом катионнобменных реакций:

$2RbAlSi_3O_8 + BaCl_{2(aq)} = BaAl_2Si_2O_8 + 4SiO2 + 2RbCl_{(aq)}$

при 650°С и давлении 2 кбар синтезированы твердые растворы рубидий-бариевых полевых шпатов. Составы твердых растворов определяли методом микрозондового анализа. Проведено рентгеновское исследование синтезированных полевых шпатов, уточнены параметры элементарных ячеек. Данные по параметрам элементарных ячеек представлены в таблице 1 и на рис.2 (а,б,в). Методом аппроксимации данных полиномами 3-й степени получены уравнения зависимости ПЭЯ от состава рубидий-бариевых полевых шпатов:

$a = 8.839 – 0.388136*x + 0.221442*x^2 – 0.0408732*x^3$ [A]; $R^2 = 0.999$; Ex=0.001
$b = 13.018 + 0.029799*x + 0.058204*x^2 – 0.0712217*x^3$ [A]; $R^2 = 0.921$; Ex=0.001
$c = 7.186 + 0.0035519*x + 0.0777873*x^2 – 0.071573*x^3$ [A]; $R^2 = 0.980$; Ex=0.0005
$\beta = 116.314 – 1.297408*x + 2.55251*x^2 – 2.437878*x^3$ [°]; $R^2 = 0.999$; Ex=0.006
$V = 741.1 – 19.4087*x + 7.0419*x^2 + 4.209842*x^3$ [A^3]; $R^2 = 0.997$; Ex=0.09
X – мольная доля бария в твердом растворе полевых шпатов

Рассчитаны избыточные объемы смешения твердых растворов (Rb, Ba)- полевых шпатов. Они достаточно хорошо описываются двупараметрической моделью Маргулеса: W1= -2.42(2) $см^3$/моль и W2 = -1.90(3) $см^3$/моль. Избыточный объем смешения отрицателен во всем интервале составов.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

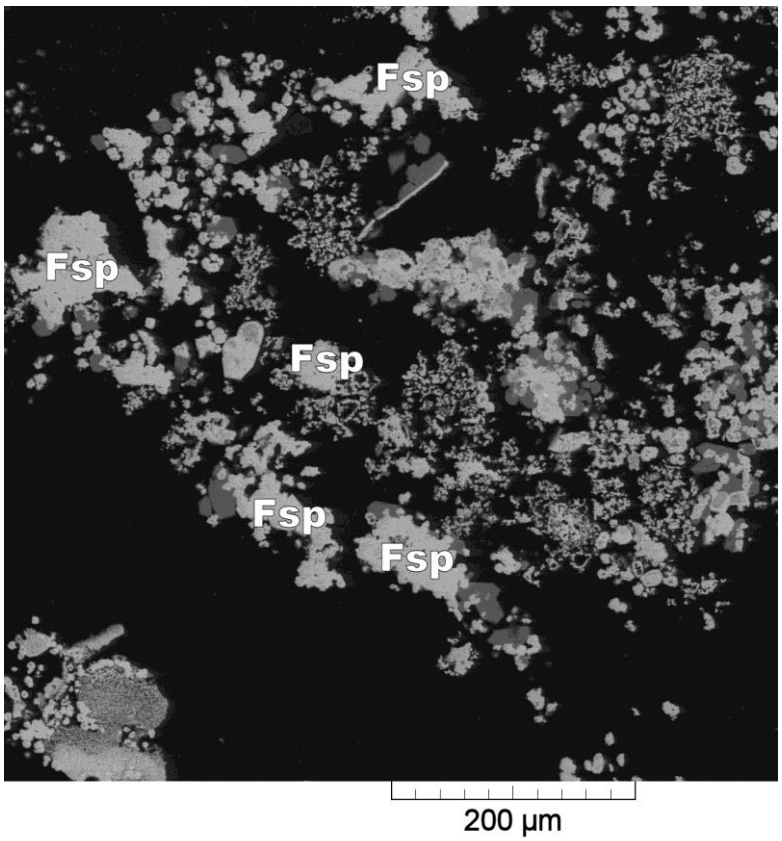
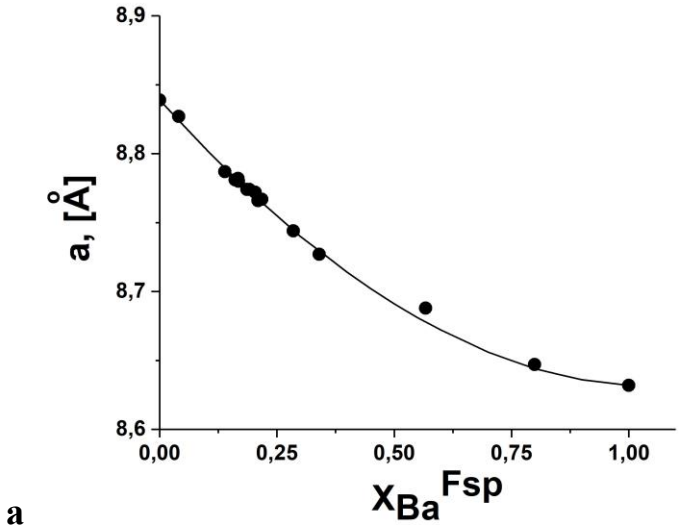


Рис. 1. Синтезированные Rb,Ba-полевые шпаты (Fsp). Опыт 7550.

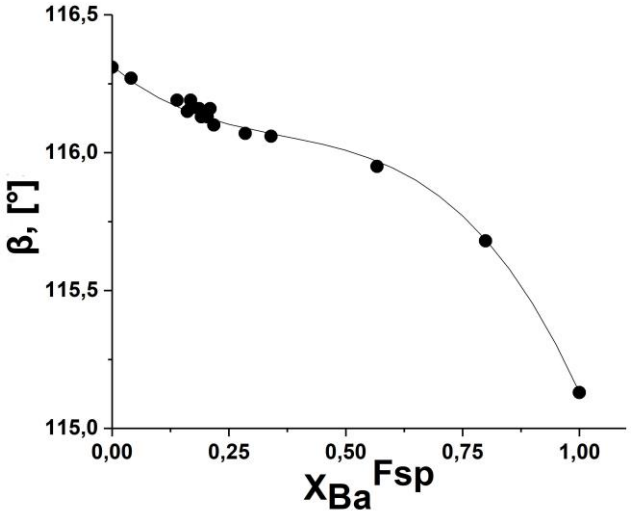
Таблица 1. Параметры элементарных ячеек Rb,Ba- полевых шпатов.

№ оп	X_{Ba}^{Fsp}	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	β, [°]	V, [Å]^3	n**
7539	0,000	8,839(1)	13,018(1)	7,186(1)	116,31(1)	741,1(2)	63
7529	0,041(21)	8,827(2)	13,020(1)	7,188(1)	116,27(1)	740,7(3)	61
7526	0,139(13)	8,787(2)	13,030(1)	7,188(1)	116,19(1)	738,6(3)	59
7552	0,161(26)	8,781(1)	13,031(1)	7,188(1)	116,15(1)	738,3(3)	52
7513	0,167(33)	8,782(1)	13,021(1)	7,189(1)	116,16(1)	738,5(4)	42
7512	0,168(21)	8,780(1)	13,026(2)	7,189(1)	116,19(1)	737,7(3)	54
7527	0,186(32)	8,774(1)	13,025(2)	7,189(1)	116,16(1)	738,0(3)	54
7551	0,191(45)	8,774(2)	13,029(1)	7,190(1)	116,13(1)	738,0(3)	41
7516	0,204(21)	8,772(1)	13,026(2)	7,188(1)	116,13(1)	737,6(3)	43
7515	0,210(22)	8,766(2)	13,025(2)	7,191(2)	116,16(1)	737,2(3)	50
7517	0,218(31)	8,767(2)	13,026(1)	7,191(1)	116,10(1)	737,3(4)	45
7550	0,285(55)	8,744(1)	13,032(1)	7,191(1)	116,07(1)	736,1(2)	57
7481	0,340(22)	8,727(2)	13,030(2)	7,193(1)	116,06(1)	735,4(4)	40
7480	0,567(31)	8,688(1)	13,038(1)	7,200(1)	115,95(1)	733,3(3)	40
7528	0,799(21)	8,647(3)	13,047(1)	7,203(2)	115,98(1)	732,7(4)	51
7538	1,000	8,632(1)	13,035(1)	7,196(1)	115,13(1)	733,0(2)	94

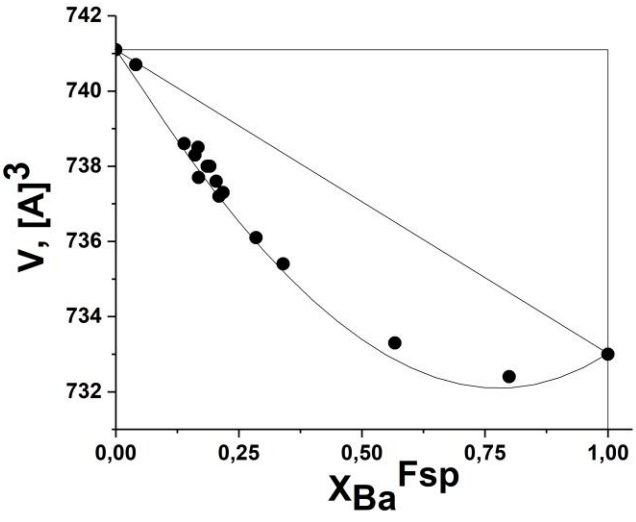
* погрешности измерений приведены в скобках и относятся к последним десятичным знакам;
** - количество отражений, использованных для расчета ПЭЯ.



а



б



в

Рис.2. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора: а – параметр а, [Å]; б – угол β [°]; в – объем ячейки [Å^3].

SYNTHESIS OF (Rb,Ba)-FELDSPAR SOLID SOLUTIONS

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Akhmedzhanova G.M., Drozhzhina N.A.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. Rubidium feldspar was synthesized from glass with the composition $RbAlSi_3O_8$ by hydrothermal recrystallization at 650°C and a pressure of 2 kbar. Barium feldspar ($BaAl_2Si_2O_8$) is prepared by pyrosynthesis from a mixture of silicon and aluminum oxides and barium carbonate at 1340°C. Using the method of cation exchange reactions: $2RbAlSi_3O_8 + BaCl_{2(aq)} = BaAl_2Si_2O_8 + 4SiO2 + 2RbCl_{(aq)}$ at 650°C and a pressure of 2 kbar, solid solutions of rubidium-barium feldspars were synthesized. The compositions of solid solutions were determined by microprobe analysis. An X-ray study of the synthesized feldspars was carried out, and the parameters of the unit cells were refined. The concentration dependences of the unit cell parameters were plotted. Excess volumes of mixing of (Rb,Ba)-feldspar solid solutions are calculated. They are described quite well by the two-parameter Margules model.

Key words: solid solutions, synthesis, rubidium, barium, experiment

УДК 550.89:549.07

ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ (K, RB)-ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Котельников А.Р.[1], Сук Н.И.[1], Ахмеджанова Г.М.[1], Котельникова З.А.[2], Дрожжина Н.А.[1]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.,
[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва
kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. Методом гидротермальной кристаллизации при 550°C и давлении 1.5 кбар синтезированы галлий-содержащие полевые шпаты $KGaSi_3O_8$ и $RbGaSi_3O_8$. Уточнены их параметры элементарных ячеек (ПЭЯ). Изучены катионообменные равновесия калий-рубидиевых галлий- содержащих полевых шпатов с 1М раствором KCl+RbCl при 550°C и давлении 1.5 кбар. На основании экспериментальных данных рассчитаны ПЭЯ твердого раствора $(K,Rb)GaSi_3O_8$. По коэффициентам распределения K,Rb в системе полевой шпат – раствор рассчитаны избыточные энергии смешения. По результатам расчетов твердый раствор $(K,Rb)GaSi_3O_8$ близок к идеальному.

Ключевые слова: полевые шпаты, синтез, параметры элементарных ячеек, твердые растворы, эксперимент

Введение

Галлиевые щелочные полевые шпаты ряда $KGaSi_3O_8$ – $RbGaSi_3O_8$ 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. С другой стороны, изучение особенностей

вхождения рубидия и галлия в твердые растворы полевых шпатов представляет несомненный интерес для геохимии редких элементов земной коры.

Впервые синтез галлий- и германий-содержащих полевых шпатов описан в работе Голдсмита (1950), в дальнейшем изучением подобных полевых шпатов занимались многие исследователи, обзор этих работ приведен в работе Бамбауэра и др. (1974) и в монографии Пентингхауса (1980). Синтез галлиевого аналога санидина описан в работе Кимата и др. (1995). Синтез $RbGaSi_3O_8$ пока никто не проводил. Таким образом, целью настоящей работы был синтез и рентгеновское изучение галлиевых полевых шпатов $RbGaSi_3O_8$ и $RbGaSi_3O_8$, изучение их свойств. Кроме того, методом катионообменных реакций нам предстояло синтезировать и изучить твердые растворы калий-рубидиевых галлий-содержащих полевых шпатов.

Результаты экспериментов

Методом гидротермальной кристаллизации при 550°C и давлении 1.5 кбар синтезированы галлий-содержащие полевые шпаты $KGaSi_3O_8$ и $RbGaSi_3O_8$. Галлиевые полевые шпаты изучены методами микрозондового и рентгеновского анализа.

Для расчета параметров использовали 61 отражений (81% из всех) – для $RbGaSi_3O_8$; и 64 отражений (90%) - для $KGaSi_3O_8$. Уточнение параметров проводили для пространственной группы c2/m. Значения ПЭЯ для крайних миналов твердого раствора следующие. Для $RbGaSi_3O_8$: a=8.903(1)[A]; b=13.095(1)[A]; c= 7.228(1)[A]; β =116.39(1)[°]; V= 754.9(2) [A^3];

$KGaSi_3O_8$: a=8.654(1)[A]; b=13.076(2)[A]; c=7.221(1) [A]; β = 116.08(1) [°]; V = 733.9(2)[A^3].

Опыты по катионному обмену твердых растворов $(K,Rb)GaSi_3O_8$ с водно-солевым флюидом (H_2O + 1M KCl + 1M RbCl) проводили при температуре 550°C и P=1.5 кбар, результаты опытов приведены в табл.1.

На рис.1 показана изотерма распределения калия и рубидия между полевыми шпатами $(K,Rb)GaSi_3O_8$ и водно-солевым флюидом. Составы сосуществующих фаз приведены в значениях мольных долей (X_{Rb}^{Fsp} и X_{Rb}^{fl}). Видно, что при составах X_{Rb}^{Fsp} = 0 – 0.64 рубидий обогащает флюид относительно полевого шпата. При значениях X_{Rb}^{Fsp} > 0.65, рубидий перераспределяется преимущественно в полевой шпат (относительно флюида). Зависимость величины $\ln(K_D)$ от состава твердого раствора описывается линейным уравнением:

$\ln(K_D) = - 0.632 + 0.768 * X_{Rb}^{Fsp}$; n=8; r=0.78; $E_x = 0.14$.

Таблица 1. Составы равновесных твердых растворов $(K,Rb)GaSi_3O_8$ и флюидов при 550°C и P=1.5 кбар.

N оп.	X_{Rb}^{Fsp} п/о	X_{Rb}^{fl} п/о	K_D	$\ln(K_D)$
7494	0.083	0.156	0.490	-0.713
7491	0.108	0.195	0.500	-0.693
7535	0.256	0.299	0.810	-0.211
7493	0.405	0.514	0.640	-0.446
7532	0.420	0.440	0.920	-0.083
7536	0.614	0.658	0.830	-0.186
7549	0.796	0.824	0.833	-0.183
7548	0.846	0.849	0.977	-0.023

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек твердого раствора $(K,Rb)GaSi_3O_8$.

N оп.	X_{Rb}^{Fsp}	a, [A]	b, [A]	c, [A]	β, [°]	V, [A^3]	n
7540	0.000	8.654	13.076	7.221	116.080	733.900	56
7494	0.083	8.671	13.080	7.218	116.120	735.000	57
7491	0.108	8.677	13.076	7.221	116.140	735.500	53
7535	0.256	8.716	13.079	7.226	116.160	739.400	59
7544	0.346	8.731	13.082	7.231	116.190	741.200	59
7493	0.406	8.764	13.082	7.226	116.180	743.500	41
7532	0.420	8.765	13.083	7.231	116.190	744.100	62
7533	0.551	8.805	13.083	7.227	116.220	746.900	49
7534	0.598	8.821	13.084	7.231	116.260	748.500	53
7536	0.614	8.827	13.088	7.230	116.250	749.100	55
7549	0.796	8.871	13.092	7.226	116.290	752.400	62
7548	0.846	8.883	13.091	7.227	116.320	753.400	51
7541	1.000	8.903	13.095	7.228	116.390	754.900	65

Расчет параметров элементарных ячеек синтезированных калий-рубидиевых галлиевых полевых шпатов проводили с использованием внутреннего стандарта (кремния), коррекцию отражений выполняли полигональным методом. Значения ПЭЯ синтезированных полевых шпатов приведены на рис. 2(а, б) и в таблице 2.

На основании данных табл.2 рассчитаны концентрационные зависимости ПЭЯ от состава твердого раствора:

$a = 8.6540 + 0.154714*x + 0.371795*x^2 – 0.277907*x^3$; [A], ($E_x = 0.001$)
$b = 13.076 + 0.010617*x + 0.0110097*x^2 – 0.002778*x^3$; [A], ($E_x = 0.001$)
$c = 7.220 + 0.036081*x – 0.0460276*x^2 + 0.021714*x^3$; [A], ($E_x = 0.001$)
$\beta = 116.08 + 0.403292*x – 0.430358*x^2 + 0.334396*x^3$; [°], ($E_x = 0.005$)
$V = 733.80+15.1666*x + 29.4337*x^2 – 23.5592*x^3$; [$A^3$], ($E_x = 0.10$),

где x – мольная доля рубидия в твердом растворе $(K,Rb)GaSi_3O_8$.

Обработка результатов опытов

Расчет избыточных объемов смешения твердых растворов калий-рубидиевых галлиевых полевых шпатов. В качестве исходных данных для расчета использовали ПЭЯ, рассчитанные для синтезированных галлиевых полевых шпатов (Табл. 2). Расчет выполняли по зависимости: $V^{ex} = V - V^{id}$; использовали следующее уравнение:

$V^{ex} = [(733.80+15.1666*x + 29.4337*x^2 – 23.5592*x^3)-(733.8+21.06*x)]/6.6408$ ($см^3$/моль),

где x – мольная доля рубидия в (K,Rb)- галлиевом полевом шпате.

Избыточный объем смешения имеет знакопеременный характер, при $X_{Rb}^{Fsp} < 0.2$ объем отрицательный, при $X_{Rb}^{Fsp} > 0.25$ положительный. Полученные значения

избыточных объемов смешения хорошо описываются следующим полиномом 3-й степени:

$V^{ex} = 0.000048 - 0.799686*x + 4.227723*x^2 – 3.4279506*x^3$.

Методом наименьших квадратов по данному полиному рассчитывали значения параметров модели Маргулеса: W1=2.63(1) и W2=-0.87(1) см3/моль.

Расчет избыточных энергий смешения твердых растворов калий-рубидиевых галлиевых полевых шпатов. Из полученных нами экспериментальных данных по результату изучения катионообменных равновесий (K,Rb)$GaSi_3O_8$ и флюида можно рассчитать избыточные энергии смешения твердого раствора. Избыточная энергия смешения описываются в рамках симметричной модели Маргулеса: W1=W2=2,62(2) кДж/моль.

Выводы

1. Методом гидротермальной кристаллизации при 550°C и давлении 1.5 кбар синтезированы галлий-содержащие полевые шпаты $KGaSi_3O_8$ и $RbGaSi_3O_8$. Уточнены их параметры элементарных ячеек (ПЭЯ).
2. Изучены катионообменные равновесия калий-рубидиевых галлий-содержащих полевых шпатов с 1М раствором KCl+RbCl при 550°C и давлении 1.5 кбар.
3. На основании экспериментальных данных рассчитаны избыточные функции смешения твердого раствора (K,Rb)$GaSi_3O_8$.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

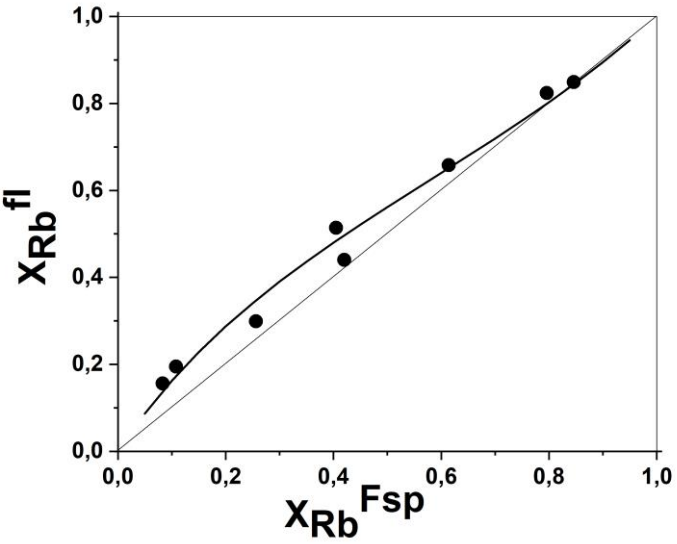


Рис. 1. Изотерма распределения калия и рубидия между полевыми шпатами (K,Rb)$GaSi_3O_8$ и водно-солевым флюидом при 550°C и P=1.5 кбар.

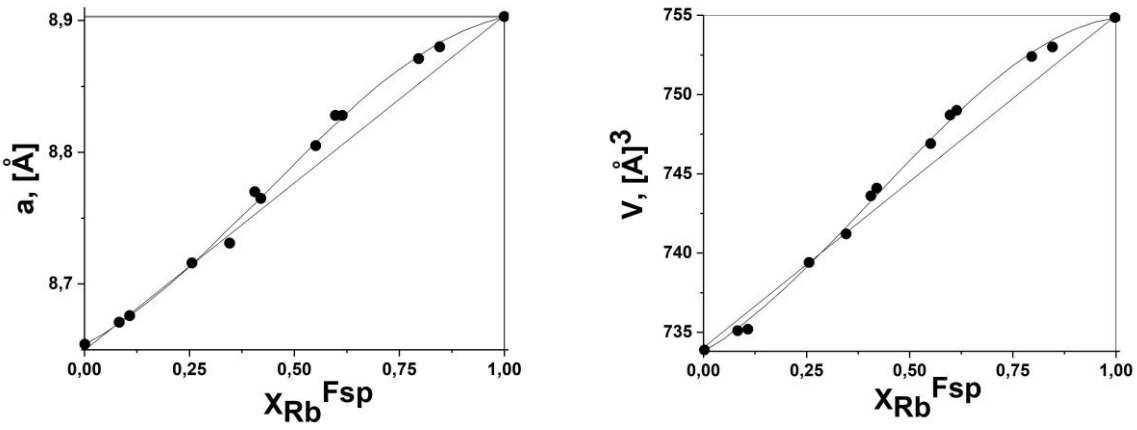


Рис. 2. Зависимости ПЭЯ твердого раствора (K,Rb)$GaSi_3O_8$ от состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bambauer H.U., Kroll H., Nager H.E., Pentinghaus H. Feldspat–Mischkristalle – Eine Ubersicht. //Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 1974, V.97, P.313-345.
2. Pentinghaus H. Polimorphie in den feldspatbildenden systemen A+T3+T4+O8 und A2+T23+T24+O8 alkali- und erdalkali-, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silicate und –germanate. Habil. Diss. Munster. 1980. 210 p.
3. Kimata M., Saito S., Shimizu M. Structure of sanidine type $KGASi_3O_8$ tetrahedral-site disordering in potassium feldspar. //Eur. J. Mineral., 1995, V.7. P. 287-296.

STUDY OF CATION EXCHANGE EQUILIBRIA OF (K,Rb)-GALLIUM FELDSPARS

Kotelnikov A.R.[1], Suk N.I.[1], Akhmedzhanova G.M.[1], Kotelnikova Z.A.[2], Drozhzhina N.A.[1]
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow region,
[2]Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS (IGEM RAS), Moscow
kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. Gallium-containing feldspars $KGaSi_3O_8$ and $RbGaSi_3O_8$ were synthesized by hydrothermal crystallization at 550°C and a pressure of 1.5 kbar. Their unit cell parameters have been refined. Cation exchange equilibria of potassium-rubidium gallium-containing feldspars with a 1 M KCl + RbCl solution at 550°C and a pressure of 1.5 kbar were studied. Based on the experimental data, the unit cell parameters of the (K,Rb)$GaSi_3O_8$ solid solution was calculated. Based on the distribution coefficients of K, Rb in the feldspar – solution system, the excess mixing energies were calculated. According to the calculation results, the (K,Rb)$GaSi_3O_8$ solid solution is close to ideal.

Key words: feldspars, synthesis, unit cell parameters, solid solutions, experiment

УДК 550.4.02 + 54.057 + 548.526

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЛАТИНЫ И СУРЬМЫ

Редькин А.Ф.[1], Ионов А.М.[2], Некрасов А.Н.[1], Подоражных А.Д.[3,1], Можчиль Р.Н.[2]
[1]Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской Академии наук (ИЭМ РАН), Черноголовка, Московской обл.,
[2]Институт физики твердого тела Российской Академии наук (ИФТТ РАН), Черноголовка, Московской обл.,
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии; Москва
redkin@iem.ac.ru

Аннотация: Исследования, проведенные в NaF-содержащих гидротермальных флюидах, показали, что оксидные соединения Sb^{5+} неустойчивы при 800°C, $P_{общ}$ = 200 МПа и fO_2 (fH_2), заданной Co-CoO и Ni-NiO буферами, взаимодействуют с материалом Pt ампулы, образуя на внутренней поверхности ампулы интерметаллиды сурьмы с платиной. Согласно исследованиям, проведенным на электронном микроскопе, установлено образование следующих интерметаллидов: $Pt_{90.3\pm0.8}Sb_{9.7}$ (~ $Pt_{10}Sb$), $Pt_{82.8\pm1.3}Sb_{17.2}$ (~ Pt_5Sb) и $Pt_{69.2\pm4.4}Sb_{30.8}$. Соединение $Pt_{10}Sb$, полученное на поверхности Pt ампулы, является предельным твердым раствором сурьмы в платине при 800°C, кубической сингонии $Fm\bar{3}m$ (ПЭЯ a=3.955(1) Å). Соединение Pt_5Sb, предположительно гексагональной сингонии типа $CaCu_5$ $P6/mmm$ с параметрами элементарной ячейки $a=b$=4.56(4), c=4.229(2) Å, $\alpha=\beta$=90°, γ=120°, образует тонкую пленку (≤ 10 мкм) на поверхности Pt и, по-видимому, является метастабильной фазой. Интерметаллид $Pt_{69}Sb_{31}$ представляет собой быстро охлажденный расплав соответствующего состава.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, ромеит, сурьма, платина, интерметаллид, раствор фторида натрия

В ходе опытов по растворимости ромеита $(CaNa)Sb_2O_6F$ (Rom) при 800°C, $P_{общ}$ = 200 МПа, в восстановительных условиях при $fO_2 \leq 10^{-3.47}$ Па(Cu-Cu_2O буфер) было установлено (Редькин и др., 2024; Redkin et al., 2024), что ромеит не устойчив, Sb^{5+} восстанавливается в растворе и осаждается на поверхности Pt ампулы в виде соединения, состава близкого к Pt_5Sb. Анализ литературных данных (Немилов, Воронов, 1935; Hansen, 1936; Bhan et al., 1969; Kim, Chao, 1990; Duruselle, Feschotte, 1991; Kim, 1993; Okamoto, 1992; Itkin, Alcock, 1996; Liu et al., 2013) показал, что при 500-900°C в системе Pt-Sb образуется ряд соединений ($PtSb_2$, PtSb, Pt_3Sb_2, Pt_5Sb_2, $Pt_{4+x}Sb$, Pt_5Sb, Pt_7Sb, Pt_xSb (fcc=ГЦК)) и Pt-Sb расплав, содержащий 27-37 ат. % Sb с эвтектикой при 630-690°C. Соединения платины и сурьмы, согласно определению, относятся к классу интерметаллидов, т.к. их кристаллическое строение не повторяет структуры составляющих их металлов (Pt и Sb). Фазовые диаграммы в системе Pt-Sb разных авторов противоречивы, что связано с методиками получения указанных соединений и методами их исследований. В работах (Okamoto, 1992; Itkin, Alcock, 1996) проведен анализ опубликованных данных и построены фазовые диаграммы в системе Pt-Sb в интервале 500-1800°C, которые идентичны диаграмме экспериментально полученной (Duruselle, Feschotte, 1991). Так как, согласно этим данным, устойчивость Pt_5Sb соединения ограничена T=748±4°C, тогда как нами это соединение получено в гидротермальных условиях при 800°C, было принято решение исследовать возможность синтеза Pt_5Sb, в том числе из других оксидных соединений сурьмы.

Исследования проводили в Pt ампулах размером 5×0.2×50 мм на УВД в растворах NaF (4 и 10 мас. %). Окислительно-восстановительные условия задавались медно-оксидными, Ni-NiO и Co-CoO буферами. В качестве шихты использовали смесь реактивов $CaO+NaF+Sb_2O_5$, Sb_2O_5 и мелкокристаллический порошок $Pt+Sb_2O_5$. Длительность опытов по синтезу соединений Pt-Sb составляла 24-48 час.

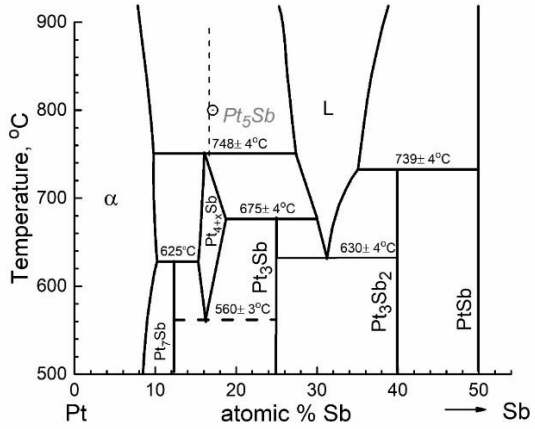


Рис. 1. Фазовая диаграмма в системе Pt-Sb по данным (Duruselle, Feschotte, 1991; Okamoto, 1992; Itkin, Alcock, 1996).

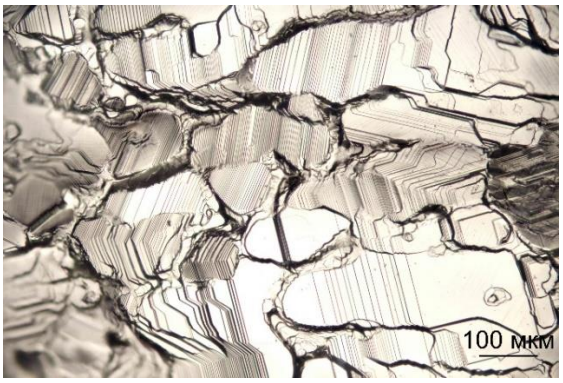


Рис. 2. Фото участка внутренней поверхности Pt ампулы после опытов по растворимости Rom в 4 мас. % NaF растворе при 800°C, $P_{общ}$ = 200 МПа и $fO_2 \leq 10^{-3.47}$ Па.

Нами было установлено, что мелкокристаллическая Pt не вступала во взаимодействие с Sb_2O_5 внутри ампулы, тогда как стенки платиновых ампул подвергались изменению, с образованием пластинчатых кристаллов (Рис. 2), содержащих сурьму. По данным SEM анализа (64 измерений) фаза имеет состав $Pt_{82.8\pm1.3}Sb_{17.2\pm1.3}$, что соответствует формуле $Pt_{4.82}Sb$ или Pt_5Sb. При анализе поперечного среза нижней части ампулы (Рис. 3) было установлено, что содержание сурьмы в платине изменялось от 18±1 ат. % (№ точек 1-2) до 0 ат. % (№ 20-22). Согласно профилю составов (Рис. 4), внутренний слой ампулы до 5-10 мкм представлен соединением Pt_5Sb, средний от 10 до 45 мкм – соединением $Pt_{10}Sb$ и, наконец, внешняя часть ампулы на глубину до 155 мкм – чистая Pt. Подобные профили были получены в других опытах, проведенных в условиях Ni-NiO и Co-CoO буферов, как с использованием Sb_2O_5, так и Rom в качестве носителей сурьмы. Увеличение длительности опытов до 2 суток увеличило зону устойчивости $Pt_{10}Sb$ (fcc) фазы примерно в 2 раза.

Особый интерес представляет опыт, где наряду с шихтой, составленной из эквимолярных количеств мелкокристаллических Pt и Sb_2O_5 (Pt:Sb=5:1), была введена пластинка-затравка, вырезанная из 1-го опыта (Рис. 1-3). Опыт проведен в 10 % растворе NaF и O-B условиях, заданных Co-CoO буфером.

В ходе опыта Pt пластинка приварилась к стенке Pt пробирки. SEM анализ показал, что взаимодействие Pt ампулы и пластинки с оксидом сурьмы при 800±2°C, 200±10 МПа, в растворе, содержащем 10 мас. % NaF, fO_2 заданной Co-CoO буфером ($fO_2 = 10^{-10.21}$ Па), привело к образованию твердого раствора сурьмы (9.2 – 10.1 ат. %) в платине и расплава, содержащего 30.8±4.4 ат. % Sb и 69.2±4.4 ат. % Pt. Внутри ампулы были обнаружены единичные шарики размером 70-150 мкм, представляющие собой закаленные Pt-Sb расплавы. Состав шариков неоднороден и представлен двумя образованиями с низким содержанием сурьмы (11-12 ат. %) и содержащие высокие концентрации Sb (27-28 ат. %).

Внутренние поверхности ампул после опытов были исследованы методами XRD и XPS. Рентгенофазовый анализ показал наличие следующих фаз: Pt_5Sb – предположительно гексагональной сингонии типа $CaCu_5$ *P*6/*mmm* с параметрами элементарной ячейки $a=b=4.56(4)$, $c=4.229(2)$ Å, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$, $Pt_{10}Sb$ - кубической сингонии $Fm\bar{3}m$ (ПЭЯ $a=3.955(1)$ Å) со слаборазвитой поверхностью <111> и Pt - $Fm\bar{3}m$, имеющей $a=3.923(1)$ Å.

Исследование электронной структуры и валентных состояний методом XPS на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD показало, что Pt и Sb в соединениях Pt_5Sb и $Pt_{10}Sb$ находятся в состояниях Pt^0 и Sb^0. Анализ спектров валентной зоны, демонстрирует структуру характерную для металлических соединений с плотностью состояний в диапазоне 0-7 эВ и заметной интенсивностью вблизи уровня Ферми, что указывает на принадлежность этих соединений к классу интерметаллидов.

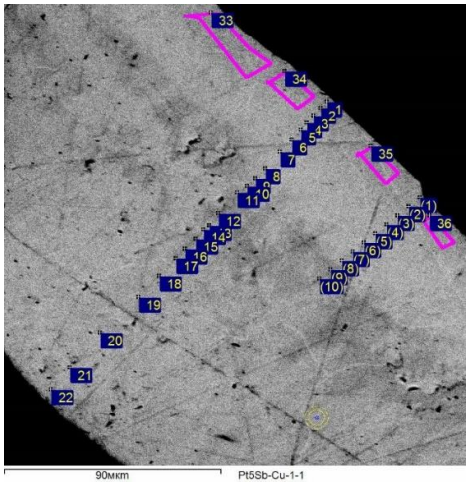


Рис. 3. Анализируемые точки (1-22, 1-10) и поверхности (33-36) поперечного среза нижней части ампулы, поверхность которой представлена на рис. 1.

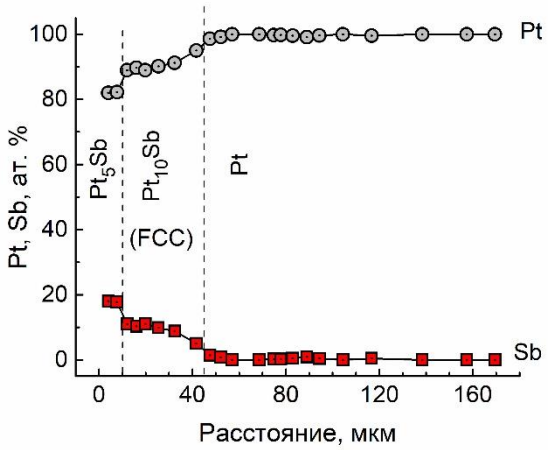
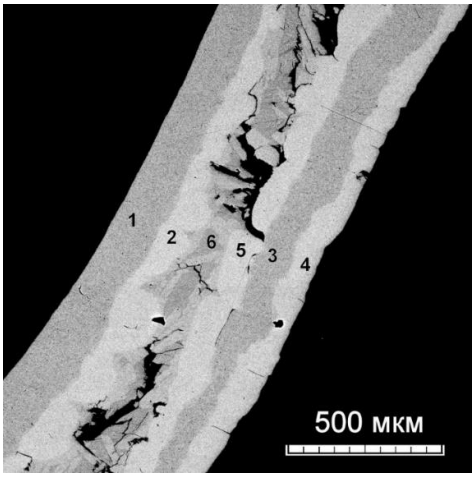


Рис. 4. Профиль изменения состава Pt ампулы в опыте по исследованию растворимости Rom при 800°C, $P_{общ}$ = 200 МПа и $fO_2 \leq 10^{-3.47}$ Па в растворе, содержащем 1.0 моль·кг$^{-1}$ H_2O (4 мас. %) NaF



Слой №	Число опробований	Pt, атом. %	Sb, атом. %
1	3	100 ± 0.3	0 ± 0.3
2	3	90.8 ± 4.3	9.2 ± 4.3
3	3	100 ± 0.3	0 ± 0.3
4	3	90.8 ± 0.6	9.2 ± 0.6
5	3	89.9 ± 1.4	10.1 ± 1.4
6	12	69.2 ± 4.4	30.8 ± 4.4

Рис. 5. Анализируемые точки поперечного среза ампулы с затравкой. Co/CoO буфер, 10 % NaF, смесь мелкокрист. Sb_2O_5 и Pt. SEM иллюстрация, отснятая с помощью BSE детектора.

Исследования показали, что синтез интерметаллидов Pt и Sb наблюдается в зоне наиболее подверженной диффузии водорода, т.е. на стенках Pt ампулы. Результаты наших

исследований в наибольшей степени соответствуют данным работы (Kim, Chao, 1990; Kim, 1993). Полученная фаза Pt_5Sb, содержащая 82.8±1.3 ат. % Pt и 17.2±1.3 ат. % Sb, предположительно, гексагональной сингонии, по-видимому, является метастабильной и при 800°C она должна распасться на фазу fcc состава $Pt_{9.2\pm0.7}Sb$ и расплав, содержащий 26.4±0.9 ат. % Sb и 73.6±0.9 ат. % Pt. Образование Pt_5Sb соединения отмечено только на внутренней поверхности Pt ампул в слое толщиной до 10 мкм.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, FMUF-2022-0003 и госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немилов В.А., Воронов Н.М. (1935) О сплавах платины с сурьмой. //Изв. Инст. по изуч. платины. 12, 1-25.
2. Bhan S., Gödecke T., and Schubert K. (1969) Konstitution einiger mischungen des platins mit b-elementen (B = Sn, Sb, Te). //J. Less-Common Met., 19(2), 121–140.
3. Durussel Ph., Feschotte P. (1991) Les Systèmes Binaires Pd-Sb et Pt-Sb. //J. Alloy. Comp., 176 (1), 173-181.
4. Hansen M. (1936). Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 1100 p.
5. Itkin V.P., Alcock C.B. The Pt-Sb (platinum-antimony) system. //JPE 17, 356–361 (1996).
6. Kim W.-S., Chao G.Y. (1990). Phase relations in the system Pt-Sb-Te. //Can. Mineral., 28, 675-685
7. Kim W.-S. (1993). Phase and phase equilibria in the Pt-Sb system. //J. Korean Inst. Metals, 26 (3), 18-24.
8. Liu, J., Zhang, Y., Guo, C. (2013). Thermodynamic Assessment of the Pt-Sb System. //International Journal of Nonferrous Metallurgy, 2, 95-99.
9. Okamoto H. (1992). Pt-Sb (Platinum-Antimony). //J. Phase Equilibria, 13(5), 580–581.
10. Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B. and Nekrasov A.N. Roméite solubility in the fluid immiscibility region of the NaF–H_2O system at 800°C, 200 MPa. //Geochem. Inter. 62 (4), 384–392.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PLATINUM-ANTIMONY INTERMETALLIC COMPOUNDS

Redkin A.F.[1], Ionov A.M.[2], Nekrasov A.N.[1], Podobrazhnykh A.D.[3,1], Mozchil R.N.[2]
[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow,
[2]Institute of Solid State Physics RAS (ISSP RAS), Chernogolovka,
[3]Lomonosov Moscow State University (MSU), Faculty of Geology, Moscow
redkin@iem.ac.ru

Abstract. Studies conducted in NaF-containing hydrothermal fluids have shown that the oxide compounds Sb^{5+} are unstable at 800 °C, P_{total} = 200 MPa and fO_2 (fH_2) specified by Co-CoO and Ni-NiO buffers interact with the ampoule Pt material, forming antimony intermetallics with platinum on the inner surface of the ampoule. According to studies conducted on an electron microscope, the formation of the following intermetallics was established: $Pt_{90.3\pm0.8}Sb_{9.7}$ (~ $Pt_{10}Sb$), $Pt_{82.8\pm1.3}Sb_{17.2}$ (~ Pt_5Sb) and $Pt_{69.2\pm4.4}Sb_{30.8}$. The compound $Pt_{10}Sb$ obtained on the inner surface of the Pt ampoule is the limiting solid solution of antimony in platinum at 800 °C, is of cubic structure of $Fm\bar{3}m$ (a=3.955(1) Å. The compound Pt_5Sb, presumably hexagonal $CaCu_5$ type structure $P6/mmm$ with unit cell parameters $a=b$=4.56(4), c=4.229(2) Å, α=β=90°, γ=120°, forms a thin film (≤ 10 μm) on the Pt surface and appears to be a metastable phase. The intermetallic compound $Pt_{69}Sb_{31}$ is a rapidly cooled melt of appropriate composition.

Keywords: hydrothermal synthesis, romeite, antimony, platinum, intermetallic, sodium fluoride solution

УДК 549.612

ВЫРАЩИВАНИЕ НА ЗАТРАВКУ V-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА

Сеткова Т.В.[1], Верещагин О.С.[2], Спивак А.В.[1], Горелова Л.А.[2], Чистякова Д.А.[3]
[1]Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка,
[2]Санкт-Петербургский государственный университет,
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
setkova@iem.ac.ru

Аннотация. Кристаллы обогащенного ванадием турмалина выращены впервые гидротермальным методом температурного перепада при 600/650°C и 100 МПа в растворах борной кислоты на затравки эльбаита. Диагностику фаз проводили с использованием порошковой рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеивания. Новообразованный слой V-содержащего турмалина обладал зеленым цветом и в направлении пинакоида достигал толщины 700 мкм. Распределение ванадия в наросшем слое имеет равномерный характер, его содержание составляет ~14 мас. % V_2O_3 (~2 коэффициента в формуле). В продуктах опытов совместно с турмалином диагностированы синтетические аналоги еремеевита и карелианита.

Ключевые слова: турмалин, ванадий, гидротермальный синтез, рост кристаллов, КР-спектроскопия

Минералы надгруппы турмалина – широко распространенные в природе соединения с общей формулой $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$ (Henry et al. 2011), где X = Na^+, K^+, Ca^{2+}, вакансия; Y = Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, $Fe^{2+/3+}$, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Li^+, Ti^{4+}; Z = Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, $Fe^{2+/3+}$, Mg^{2+}; T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}; V = $(OH)^-$, O^{2-}; W = $(OH)^-$, F^-, O^{2-}. Турмалин встречается в различных геологических обстановках, при этом различия в химическом составе турмалина делают его значимым петрогенетическим индикатором процессов породообразования (Dutrow and Henry 2011). Помимо 41 минерального вида (https://mineralogy-ima.org/Minlist.htm), получено более 10 различных составов синтетических аналогов турмалина (Воскресенская и др., 1973; Сеткова и др., 2019; Vereshchagin et al., 2020). Однако, синтез турмалина, обогащенного ванадием, ранее не проводился.

Турмалин, содержащий значительные количества ванадия (4.41 – 32.03 мас.% V_2O_3), обнаружен в метаморфических породах Слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье (Резницкий и др., 2001). К настоящему моменту выделается три минерала в надгруппе турмалина с видооопределяющим ванадием: окси-ванадий-дравит, ванадий-окси-дравит, ванадий-окси-хром-дравит (https://mineralogy-ima.org/Minlist.htm). Целью настоящего исследования является синтез турмалина со значительным содержанием ванадия.

Эксперименты проводили в золотых ампулах объемом 2 мл при температуре 600/650°C и давлении 100 МПа по разработанной ранее методике (Сеткова и др. 2019). Шихтовую смесь готовили из оксидов V_2O_3/Al_2O_3/SiO_2 в отношении 1/4/4. Общий вес смеси твердых оксидов составил 1.8 г. В каждом опыте в верхнюю часть ампулы помещали затравочный кристалл эльбаита, для получения крупных кристаллов турмалина, пригодных для всестороннего исследования. Натрий и бор находились в растворе, приготовленном на основе деионизированной воды с концентрацией 5 мас. % NaOH и 30 мас. % H_3BO_3. Количество раствора задавали коэффициентом заполнения ампулы, что по *PVT*-диаграммам соответствовало давлению 100 МПа. Ампулу помещали в автоклав из жаропрочного Cr-Ni сплава и нагревали до заданной температуры. Состав и морфологию полученных в

экспериментах фаз изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН (Таблица 1, Рис.1). Для идентификации V-содержащего турмалина использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), для этого сравнивали КР-спектры природной затравки с новообразованным слоем. Спектры образцов снимали на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50′ в пятно диаметром ~5 μm. Время накопления сигнала составляло 540сек (3x180сек). Побочные фазы, полученные в экспериментах, определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре Bruker Advance 8.

В результате опытов был получен нарост на затравку темно-зеленого цвета размером до 700 мкм (Рис.1а, б). Наросший слой образуется на гранях пинакоида, как в направлении <+0001>, так и в <-0001>. Содержание ванадия в наросшем слое характеризуется равномерным распределением и составляет 13.60 мас.% V_2O_3 , что соответствует 2.03 коэффициента в формуле (Таблица 1). В остатках шихты также обнаружены многочисленные игольчатые кристаллы V-содержащего турмалина (Рис. 1в, Таблица 1) длиной до 300 мкм. В их составе присутствует незначительное содержание никеля, попавшего в раствор из материала автоклава. Другими побочными фазами, диагностированными методом рентгенофазового анализа, являются еремеевит ($Al_6(BO_3)_5(F,OH)_3$) в виде сростков игольчатых кристаллов до 200 мкм и правильно сформированные черные кристаллы карелианита (V_2O_3) размером порядка 50 мкм (Рис. 1 в, г).

Таблица 1. Химический состав наросшего слоя и спонтанных кристаллов V-содержащего турмалина.

Компонент	Наросший слой	Спонтанные кристаллы
SiO_2	31.52	32.92
Al_2O_3	31.60	33.30
NiO	0.93	2.75
V_2O_3	13.60	10.92
Na_2O	0.65	0.50
Сумма	78.30	79.88

Формульные единицы на 15 катионов (*T*+*Y*+*Z*)			
Компонент		Наросший слой	Спонтанные кристаллы
T	Si	5.88	5.94
	Al	0.12	0.06
	Сумма	**6**	**6**
Y+*Z*	Al	6.83	7.02
	V	2.03	1.58
	Ni	0.14	0.40
	Сумма	**9**	**9**
X	Na	0.24	0.17
	□	0.76	0.83
B	B	**3**	**3**
V+*W*	O	1.98	1.71
	OH	2.02	2.29

КР-спектры природной затравки и наросшего слоя V-содержащего турмалина получены в диапазоне 100-1400 см-1 с полосами различной интенсивности (рис. 2) имеют схожую топологию. При этом наблюдается сдвиг основных мод КР-спектра синтетического V-содержащего турмалина. В области O-*Y*-O колебаний ~220-230 $см^{-1}$

(Spivak at al., 2021) этот сдвиг составляет ~7 см$^{-1}$ в сторону более высоких частот для V-содержащего турмалина, при этом полоса на 311 см$^{-1}$, соответствующая O – *Z* – O, Si – O(4,5) – Si и *Y*O$_6$ колебаниям у V-содержащего турмалина становится более широкой и интенсивной по сравнению с затравкой эльбаита и сдвигает на ~5 см$^{-1}$ в область меньших частот. Положение интенсивной полосы ~370 см$^{-1}$ (колебания октаэдра *Z*O$_6$) у наросшего слоя различаются на ~4 см$^{-1}$ в область меньших частот по сравнению с затравкой. Далее в области 400-600 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям Si-O-Si/O-B-O/B-O-Al, и области B-O колебаний 600-800 см$^{-1}$, установлен общий незначительный сдвиг в область более низких частот до ~5 см$^{-1}$ для V-содержащего турмалина по сравнению с затравкой.

Таким образом, в результате работы гидротермальным методом температурного перепада при 600/650°C и 100 МПа в растворах борной кислоты на затравки впервые выращены кристаллы турмалина, обогащенного ванадием. Распределение ванадия в наросшем слое имеет равномерный характер, его содержание составляет ~14 мас. % V_2O_3. В продуктах опытов диагностированы кристаллы V-содержащего турмалина спонтанного зарождения, а также синтетические аналоги еремеевита и карелианита. Сравнение КР-спектров природного и синтетического турмалина показало смещение основных полос в зависимости от состава.

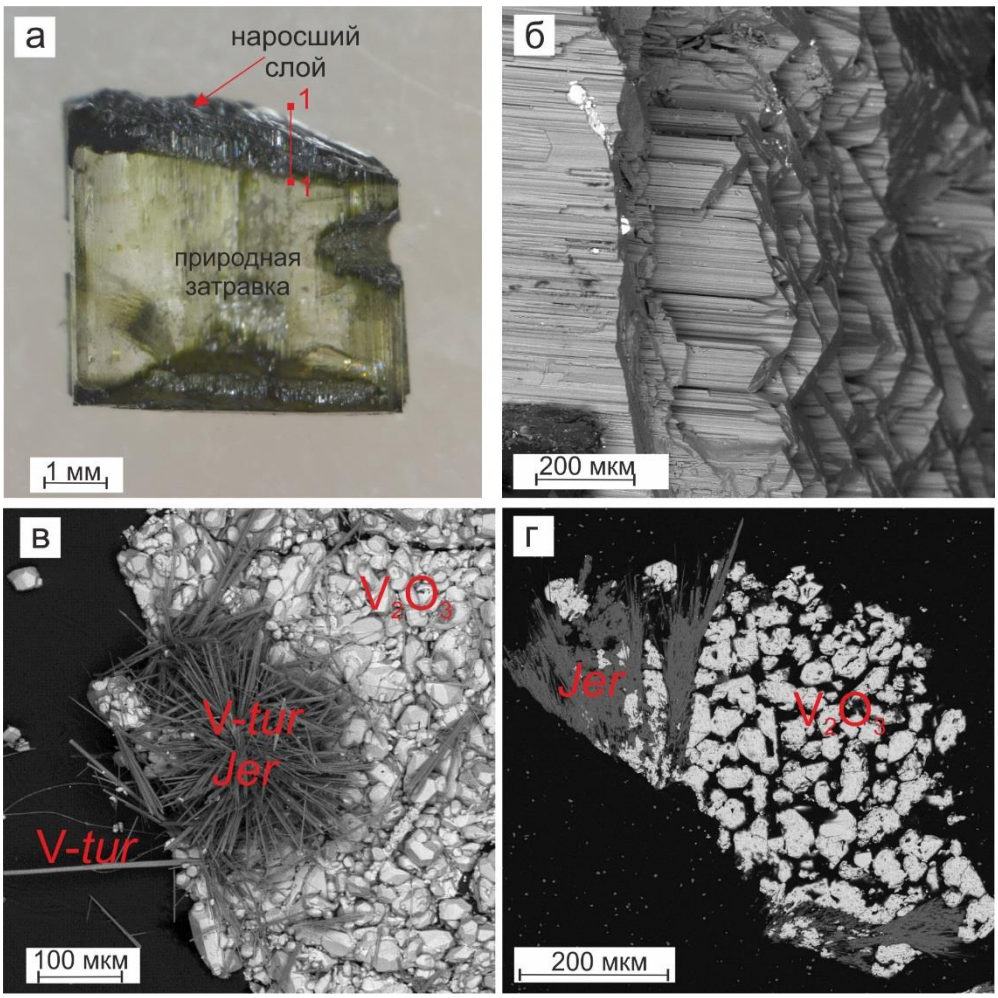


Рис. 1. (а) Нарост V-содержащего турмалина на природной затравке в направлениях <+0001> и <-0001> пинакоида; СЭМ изображения: (б) наросшего слоя в области профиля 1-1, обозначенного на рис. 1а, (в) V-содержащий турмалин спонтанного зарождения и (г) побочные фазы (*Jer*-еремеевит и карелианит (V_2O_3)), диагностированные в шихте после опытов.

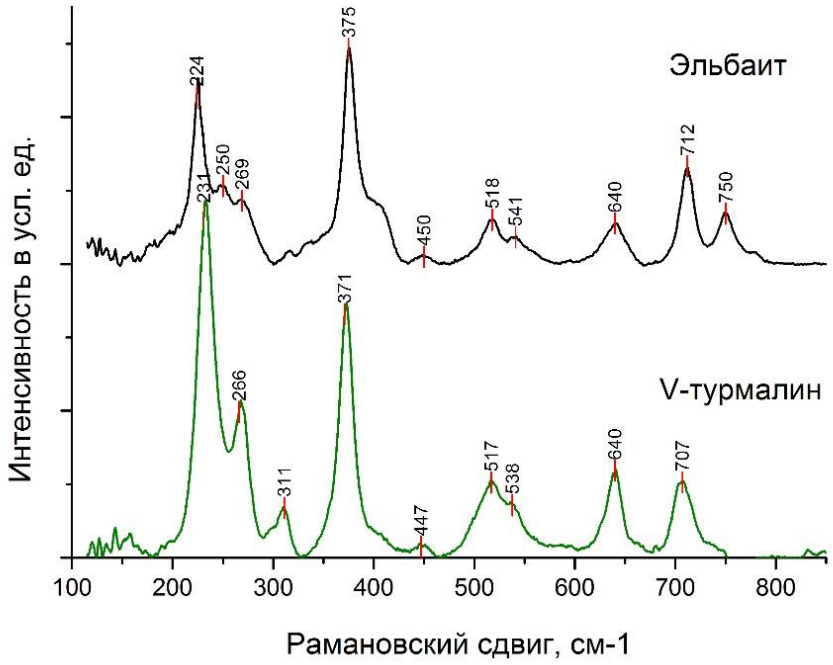


Рис. 2. КР-спектры природной затравки и наросшего слоя V-содержащего турмалина.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воскресенская И.Е., Штернберг Л.А. Синтез турмалина в хлоридных средах. //Кристаллография 1973, 19 (4), 888-890.
2. Резницкий Л.З. и др. Ванадиодравит $NaMg_3V_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$ – новый минерал из группы турмалина.// Записки ВМО. 2001. №. 1. С. 59-72.
3. Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное изучение устойчивости и синтез минералов группы турмалина. //Геохимия, 2019, 64, 10, 1064–1078.
4. Dutrow B.L. and Henry D.J. Tourmaline: A geologic DVD. Elements, 2011, 7, 301–306.
5. Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P. and Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. //American Mineralogist, 2011, 96, 895–913.
6. Spivak A.V., Borovikova E.Yu., Setkova T.V. Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga,Ge-rich tourmaline. //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 248:119171.
7. Vereshchagin O.S.; Britvin S.N.; Wunder B.; Frank-Kamenetskaya O.V.; Wilke F.D H.; Vlasenko N.S.; Shilovskikh V.V.; Bocharov V.N.; Danilov D.V. Ln^{3+} (Ln^{3+} = La, Nd, Eu, Yb) Incorporation in Synthetic Tourmaline Analogues: Towards Tourmaline REE Pattern Explanation. //Chem. Geol. 2021, 584, 120526.

GROWTH OF V-RICH TOURMALINE ON SEED

Setkova T.V.[1], Vereshchagin O.S.[2], Spivak A.V.[1], Gorelova L.A.[2], Chistyakova D.A.[3]
[1]Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka,
[2]Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University
[3]Lomonosov Moscow State University
setkova@iem.ac.ru

Abstract. In this work, for the first time, high vanadium tourmaline crystals were grown on elbaite seeds using the hydrothermal method of temperature difference at 600/650°C and 100 MPa in boric acid solutions. Phase diagnostics were performed using X-ray diffraction, electron probe microanalysis and Raman spectroscopy. The newly formed layer of dark green color of V-rich tourmaline towards the pinacoid direction reaches 700 μm thick. The distribution of vanadium in the overgrown layer is uniform ~14 wt. % V_2O_3 (~2 apfu). Synthetic analogs of jeremejevite and karelianite were diagnosed in the products of experiments together with V-rich tourmaline crystals.

Keywords: *tourmaline, vanadium, hydrothermal synthesis, crystal growth, Raman spectroscopy*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 550.41+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР 50-350°С И ДАВЛЕНИЙ 0.2-3.5 КБАР НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ЛААРА

Иванов М.В.
Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, Санкт-Петербург
m.v.ivanov@ipgg.ru

Аннотация. При температурах ниже критической точки воды и умеренно высоких давлениях смесимость нейтральных газов с водой, как правило, ограничена. Вследствие этого, для широкого диапазона *P-T* условий система вода-нейтральный газ может состоять из двух фаз, не смешивающихся между собой. Состав этих фаз определяется экспериментально. Широко используемое в термодинамике такого рода систем уравнение Ван-Лаара содержит два параметра A_{12} и A_{21}. Наличие для некоторой комбинации *P-T* двух экспериментально определённых чисел, характеризующих составы сосуществующих фаз, позволяет однозначно определить параметры A_{12} и A_{21}. Экспериментальные данные для набора комбинаций *P-T* позволяют свести построение термодинамической модели к численной аппроксимации зависимостей $A_{12}(P,T)$, $A_{21}(P,T)$. Такой подход для системы H_2O-CO_2 позволил получить высокоточную численную термодинамическую модель для температур 50-350°С и давлений 0.2-3.5 кбар.

Ключевые слова: высокое давление, высокая температура, водно-углекислотный флюид, уравнение состояния

Знание термодинамики водных флюидов в *P-T* условиях верхней коры важно, как для понимания и изучения гидротермальных процессов, включая отложение рудного вещества, а также имеет прикладное значение в технике бурения нефтяных и газовых скважин. Технические приложения требуют достаточно высокой точности в определении параметров флюидов, в особенности условий фазовых переходов, таких как разделение флюида на сосуществующие фазы. Одной их наиболее распространённых составляющих геологических флюидов является CO_2. Целью настоящей работы была разработка численной термодинамической модели системы H_2O-CO_2, с достаточной точностью описывающей экспериментальные данные для температур ниже критической точки воды и умеренно высоких давлений выше 200 бар.

В настоящее время имеется значительный объём экспериментальных работ по свойствам системы H_2O-CO_2, прежде всего по её фазовому состоянию и составам сосуществующих фаз. Большинство этих работ, таких как, например, (Малинин, Савельева, 1972; Малинин, Куровская, 1975; Hou et al, 2013; Zhao et al, 2015), относятся к более низким, чем интересующая нас область, температурам и давлениям. Значительное число ссылок на другие экспериментальные работы приведено в (Sun, Dubessy, 2010; Zhao, Lvov, 2016). Среди работ, относящихся к выбранному нами диапазону температур и давлений, нас в первую очередь интересовали работы, содержащие данные по составу обеих, жидкостной и газовой, сосуществующих фаз. Наличие такой информации значительно упрощает построение уравнения состояния. Наиболее детальными из этих исследований являются (Малинин, 1959; Tödheide, Franck, 1963; Takenouchi, Kennedy, 1964). Результаты по составу водной фазы, полученные в этих работах, находятся в

хорошем согласии между собой. Однако данные по составу газовой фазы, полученные (Tödheide, Franck, 1963) и (Малинин, 1959; Takenouchi, Kennedy, 1964), заметно различаются. В настоящей работе мы, следуя аргументам (Zhao, Lvov, 2016), опирались на экспериментальные результаты (Tödheide, Franck, 1963). Построение аналогичной представленной ниже численной модели на базе данных (Малинин, 1959; Takenouchi, Kennedy, 1964) представляется вполне возможным, однако выходит за рамки настоящей работы.

Представляемая численная термодинамическая модель H_2O-CO_2 основана на уравнении состояния, выраженном через избыточную свободную энергию смешения Гиббса G^{ex}. Эта величина состоит из энтропийного и энергетического слагаемых

$$G^{ex} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + G_{wg} \qquad (1)$$

Здесь x_1 и x_2 – мольные доли H_2O и CO_2 в смеси, T – температура в Кельвинах. Энергетическое слагаемое в настоящей модели было взято в форме уравнения Ван-Лаара. Это уравнения широко используется для описания равновесия жидкость-газ для смесей веществ. Для избыточной свободной энергии Гиббса смешения двух веществ уравнение имеет вид

$$G_{wg} = RT \frac{A_{12}x_1 A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}, \qquad (2)$$

где A_{12} и A_{21} – параметры, определяемые на основе экспериментальных данных. Известные составы сосуществующих жидкой и газовой фазы двух веществ позволяют однозначно определить параметры A_{12} и A_{21}. Величины A_{12} и A_{21} определены для большого числа пар жидкостей (см. ссылки в (Peng, 2010)). Численное термодинамическое описание сверхкритических флюидов H_2O-CO_2, H_2O-N_2, H_2O-H_2, H_2O-CH_4, H_2O-CO, H_2O-H_2S, H_2O-O_2, H_2O-Ar, H_2O-NH_3, при помощи упрощённого уравнения Ван-Лаара было получено в работах (Аранович и др., 2010; Аранович, 2013).

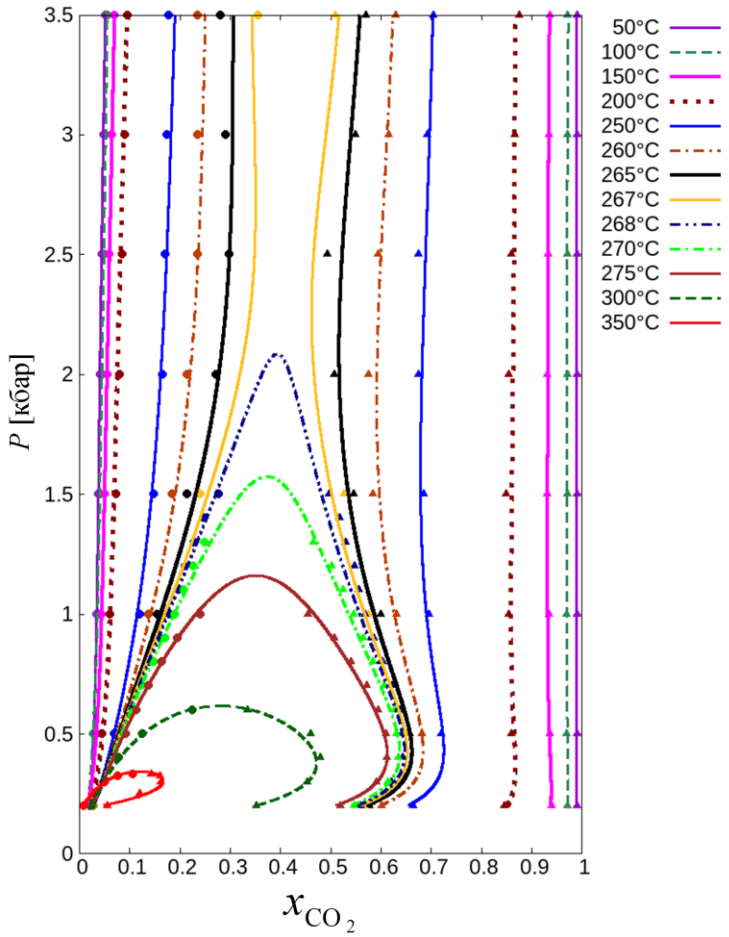


Рис. 1. Экспериментальные данные (Tödheide, Frank, 1963) по составам сосуществующих жидкой и газовой фазы H_2O-CO_2 (точки) и результаты, даваемые нашей моделью (линии).

На рис.1 точками представлены составы сосуществующих фаз, полученные в работе (Tödheide, Franck, 1963), Каждой комбинации температуры и давления отвечает пара точек, соответствующая составам жидкостной (слева) и газовой (справа) фаз. Для каждой из этих пар был осуществлён подбор параметров A_{12} и A_{21} с тем, чтобы уравнение состояния

(1)-(2) обеспечивало распад системы на две фазы с составами, совпадающими с полученными в эксперименте. Пример зависимости G^{ex} от мольной доли CO_2 с параметрами A_{12} и A_{21}, подобранными для температуры 250°C и давления 1 кбар представлен на рис. 2. На рис. 3 точками представлены значения A_{12} и A_{21}, полученные для экспериментальных точек при 200°C и давлениях от 0.2 до 3.5 кбар.

После того, как получен массив значений A_{12} и A_{21} по всем использованным экспериментальным точкам (это все составы сосуществующих фаз, полученные (Tödheide, Franck, 1963)), задача построения работающей численной термодинамической модели сводится к созданию аппроксимирующих формул или алгоритма для получения значений свободной энергии Гиббса во всём диапазоне температур и давлений, исследованном в эксперименте. Это чисто математическая задача и она значительно проще, чем построение уравнения состояния с нуля. Для величин A_{12} и A_{21} были использованы однотипные формулы с отдельными массивами значений подгоночных параметров (r_k, s_k, u_k) для A_{12} и A_{21}:

$$\begin{aligned} A_{ij} = {} & (r_a + r_b/V_1 + r_c/V_2 + r_d/(V_1V_2) + r_e/V_2^4 + r_f/V_1^4 + r_g/V_1^5V_2 + r_h/(V_1^5V_2^5))/T \\ & + (s_a + s_b/V_1 + s_c/V_2 + s_d/(V_1V_2) + s_e/V_2^4 + s_f/V_1^4 + s_g/V_1^5V_2 + s_h/(V_1^5V_2^5)) \\ & + (u_a + u_b/V_1 + u_c/V_2 + u_d/(V_1V_2) + u_e/V_2^4 + u_f/V_1^4 + u_g/V_1^5V_2 + u_h/(V_1^5V_2^5))/T^2 \end{aligned} \quad (3)$$

V_1 и V_2 в (3) – мольные объёмы воды и CO_2 при соответствующих температуре и давлении, рассчитанные по уравнениям состояния IAPWS95 (Wagner, Pruß, 2002) для воды и (Span, Wagner, 1996) для CO_2.

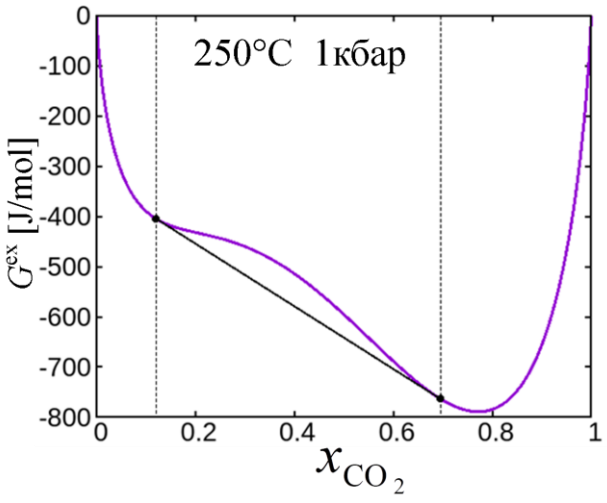


Рис. 2. Избыточная свободная энергия Гиббса в зависимости от мольной доли CO_2 при значениях параметров A_{12} и A_{21}, воспроизводящих экспериментальные результаты при 250°C и давлении 1 кбар.

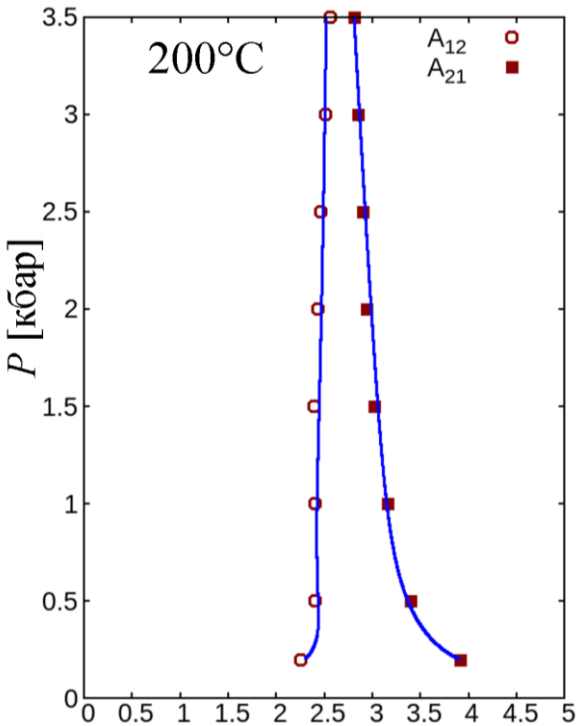


Рис. 3. Параметры A_{12} и A_{21}, полученные из экспериментальных результатов (Tödheide, Frank, 1963) – точки, для температуры 200°C и их аппроксимация формулами (3).

Результаты применения формул (3) к аппроксимации A_{12} и A_{21} при температуре 200°C (T = 473.15 K) показаны линиями на рис. 3. Результаты для составов сосуществующих флюидных фаз, даваемые нашей численной термодинамической моделью, то есть уравнениями для избыточной свободной энергии Гиббса смешения H_2O и CO_2 (1)-(2) с

параметрами A_{12} и A_{21}, даваемыми уравнениями (3), представлены линиями на рис.1. Сравнение с имеющимися достаточно сложными моделями, например (Sun, Dubessy, 2010; Zhao, Lvov; 2016) показывает значительное превосходство представленной термодинамической модели и, тем самым, её лучшую применимость как для непосредственного практического использования, так и для построения термодинамических моделей более сложных систем. Необходимо подчеркнуть, что представленная модель не является аппроксимацией экспериментальных данных по фазовому распаду, а обеспечивает получение G^{ex}, что, совместно с уравнениями состояния для чистых веществ, позволяет получить полную термодинамическую информацию о системе, такую как активности компонентов, плотности и сжимаемости флюида и так далее. Что касается большого числа параметров в формулах (3), то уравнения состояния чистых веществ содержат также большое число эмпирических параметров. И в том и в другом случае это является отражением сложного характера молекулярных взаимодействий в реальной системе. Компьютерная программа, позволяющая построение зависимостей $G^{ex}(x_2)$, аналогичных представленной на рис. 2, имеется в открытом доступе по адресу:
https://www.dropbox.com/scl/fi/d7zzg3jws7rimqb4z9y09/Gex_H2OCO2.zip?rlkey=hq7wbzdeq17jhfnedym11mqag&st=zkcxg2tm&dl=0 .

Источники финансирования: госзадание по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2021-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем //Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 588–599.
2. Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Е.В. Тройная система H_2O-CO_2-NaCl при высоких Т-Р параметрах: Эмпирическая модель смешения //Геохимия. 2010. № 5. С. 1-10.
3. Малинин С.Д. Система H_2O–CO_2 при высоких температурах и давлениях //Геохимия. 1959. № 3. С. 235–245.
4. Малинин С.Д., Савельева Н.И. Экспериментальное исследование растворимости CO_2 в растворах NaCl и $CaCl_2$ при температурах 25, 50 и 75° и повышенном давлении CO_2 // Геохимия. 1972. № 6. С. 643–653.
5. Малинин С.Д., Куровская Н.А. Исследование растворимости CO_2 в растворах хлоридов при повышенных температурах и давлениях CO_2 //Геохимия. 1975. № 4. С. 547–550.
6. Hou S.-X., Maitland G.C., Martin Trusler J.P. Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 K to 448.15 K //J. Supercrit. Fluids. 2013. V. 73(1). P. 87–96.
7. Peng D.-Y. Extending the Van Laar model to multicomponent systems //The Open Thermodynamics J. 2010. V. 4. P. 129–140.
8. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data 1996. V.25. P.1509-1596.
9. Sun R., Dubessy J. Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part I: Application to H_2O–CO_2 system //Geochim. Cosmochim. Acta. 2010.
10. Takenouchi S., Kennedy G.C. The binary system H_2O–CO_2 at high temperatures and pressures //Am. J. Sci. 1964. V. 262. P. 1055–1074

11. Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures //Am. J. Sci. 1965. V. 263. P. 445–454.
12. Tödheide K., Franck E.U. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar //Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1963. Bd. 37. S. 387–401.
13. Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use //J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V.31. P.387–535.
14. Zhao H., Fedkin M.V., Dilmore R.M., Lvov S.N. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15K and 150bar and modeling up to 573.15K and 2000bar //Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. 149, 165–189.
15. Zhao H., Lvov S.N. Phase behavior of the CO_2–H_2O system at temperatures 273-623 K and pressures 0.1–200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modified Wong-Sandler mixing rule: An extension to the CO_2–CH_4–H_2O system //Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 417. P. 96–108.

THERMODYNAMIC MODEL OF FLUID WATER-CARBON DIOXIDE FOR TEMPERATURES 50-350°C AND PRESSURES 0.2-3.5 KBAR BASED ON THE VAN LAAR EQUATION

Ivanov M.V.
Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia
m.v.ivanov@ipgg.ru

Abstract. At temperatures below the critical point of water and moderate high pressures, the miscibility of neutral gases with water is, as a rule, limited. As a result, for a wide range of *P-T* conditions, the water-neutral gas system can consist of two coexisting phases which do not mix with each other. The composition of these phases can be determined experimentally. The Van Laar equation, widely used in the thermodynamics of such systems, contains two parameters A_{12} and A_{21}. The presence for a certain combination of *P-T* of two experimentally determined numbers characterizing the characterizing the compositions of coexisting phases makes it possible to unambiguously determine the parameters A_{12} and A_{21}. Experimental data for a set of *P-T* combinations make it possible to reduce the construction of a thermodynamic model to a numerical approximation of the dependencies $A_{12}(P,T)$, $A_{21}(P,T)$. This approach for the H_2O-CO_2 system made it possible to obtain a highly accurate numerical thermodynamic model for temperatures of 50-350°C and pressures of 0.2-3.5 kbar.

Keywords: high pressure, elevated temperature, water-carbon dioxide fluid, equation of state

УДК 550.41+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТРОЙНЫХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ H_2O-CO_2-NACL И H_2O-CO_2-$CACL_2$ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР 150-350°С И ДАВЛЕНИЙ 0.2-1.4 КБАР

Иванов М.В.
Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, Санкт-Петербург
m.v.ivanov@ipgg.ru

Аннотация. Созданы численные термодинамические модели тройных флюидных систем H_2O-CO_2-NaCl и H_2O-CO_2-$CaCl_2$ для температур ниже критической точки воды и давлений от 0.2 до 1.4 кбар. Модели сформулированы в терминах свободной энергии Гиббса. Для краевой системы H_2O-CO_2 разработана термодинамическая модель, основанная на уравнении Ван-Лаара. Описание бинарных краевых системы H_2O-NaCl и H2O-$CaCl_2$ основано на ранее полученных (Иванов, Бушмин, Аранович, 2018а, 2016б) уравнениях состояния, с высокой точностью воспроизводящих термодинамику H_2O-NaCl и H2O-$CaCl_2$ при температурах от 150 до 350°С, давлениях до 5 кбар и произвольных концентрацях солей. Данная возможность является отличительной чертой представленных моделей. Описывающие взаимодействие углекислого газа с солью дополнительные слагаемые в уравнении для свободной энергии определены на основе экспериментальных данных по растворимости CO_2 в соответствующем рассоле.

Ключевые слова: высокое давление, флюид, фазовое расщепление, верхняя кора, CO_2, NaCl, $CaCl_2$

Развитие численных термодинамических моделей низкотемпературных флюидов амфиболитовой и зеленосланцевой фаций является одной из предпосылок для выявления факторов и условий, способствующих формированию средне-низкотемпературных метаморфогенных рудных месторождений. В настоящей работе представлены результаты разработки таких моделей для двух трёхкомпонентных флюидных систем H_2O-CO_2-NaCl и H_2O-CO_2-$CaCl_2$.

Уравнение состояния

Избыточная свободная энергия смешения Гиббса G^{ex} рассматриваемых тройных систем в расчёте на один моль имеет вид

$$G^{ex} = G_S + G_{ws} + G_{wg} + G_{sg} \quad (1)$$

Таким образом, величина G^{ex} рассматривается как состоящую из вклада энтропии смешения G_S и энергетических вкладов парных взаимодействий: воды и соли G_{ws}, воды и углекислого газа G_{wg}, соли и углекислого газа G_{sg}. Эти термодинамические величины будут выражаться через мольные доли компонентов флюида $x_1 = x_{H_2O}$, $x_2 = x_{CO_2}$, $x_3 = x_{NaCl}$ или $x_3 = x_{CaCl_2}$; $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

Энтропийный вклад в свободную энергию имеет вид

$$G_S = RT\left\{x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3(1+\alpha_3)\ln[(1+\alpha_3)x_3] - x_{all}\ln x_{all}\right\}, \quad (2)$$

где

$$x_{all} = x_1 + x_2 + (1+\alpha)x_3 = 1 + \alpha x_3$$

α – число дополнительных частиц, образовавшихся из одной молекулы соли при её диссоциации. При $x_2 = 0$ величина G_S, даваемая формулой (2) совпадает с энтропийным вкладом в избыточную свободную энергию смешения Гиббса по формулам работы (Иванов и др., 2018а). В численных термодинамических моделях (Иванов и др., 2018а,

2018б) предполагалась полная диссоциация сильных электролитов NaCl и $CaCl_2$, то есть $\alpha = 1$ для NaCl и $\alpha = 2$ для $CaCl_2$.

Система вода-соль

Полученная в (Иванов и др., 2018а) энергия взаимодействия вода-соль G_{ws} состоит из трёх слагаемых

$$G_{ws} = g_1 W_1 + x_1 x_3 W_2 + x_1 x_3^2 W_3 \quad (3)$$

Второе и третье слагаемые в этой формуле являются слагаемыми маргулесовского типа с коэффициентами W_2 и W_3, зависящими от температуры и давления. Первое из слагаемых в (3) обеспечивает эмпирическое описание вклада в свободную энергию Гиббса электростатического взаимодействия ионов, наиболее существенного для разбавленных растворов. Величина g_1 в этом слагаемом имеет вид

$$g_1 = x_3^{1/2} \ln(1 + x_3^{1/2} / \varepsilon) - x_3 \ln(1 + 1/\varepsilon) \quad (4)$$

Параметры W_1 и ε также зависят от температуры и давления.

Система вода-углекислый газ

Для бинарной системы H_2O–CO_2 энергетическое слагаемое в избыточной свободной энергии смешения Гиббса было получено нами ранее (Иванов, 2024) в форме уравнения ван Лаара

$$G_{wg} = RT \frac{A_{12} x_1 A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \quad (5)$$

с зависящими от температуры и давления параметрами A_{12} и A_{21}. Для системы, в которую входят дополнительные по отношению к H_2O и CO_2 компоненты, это слагаемое модифицируется как

$$G_{wg} = RT \frac{A_{12} x_1 A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} (x_1 + x_2) \quad (6)$$

Система H_2O–CO_2–NaCl

Для слагаемых в свободной энергии, отвечающих за взаимодействие углекислого газа с NaCl было использовано выражение

$$G_{sg} = W_{sg1} x_2^4 x_3^3 + W_{sg2} x_2^4 x_3 \quad (7)$$

При использовании такой формы для G_{sg} при помощи подбора параметров W_{sg1} и W_{sg2} удаётся воспроизвести экспериментальные результаты от минимального давления P = 0.2 кбар до максимального экспериментального значения P = 1.4 кбар для низкой температуры 150°C и до P-T параметров, приближающихся к критической точке системы H_2O–CO_2. На рис.1 представлены примеры экспериментальных точек состава жидкой фазы, равновесной с газовой фазой (Takenouchi, Kennedy, 1965) и сольвусов системы, построенных по приведённым выше формулам с параметрами W_{sg1} и W_{sg2}, полученными фитированием экспериментальных данных.

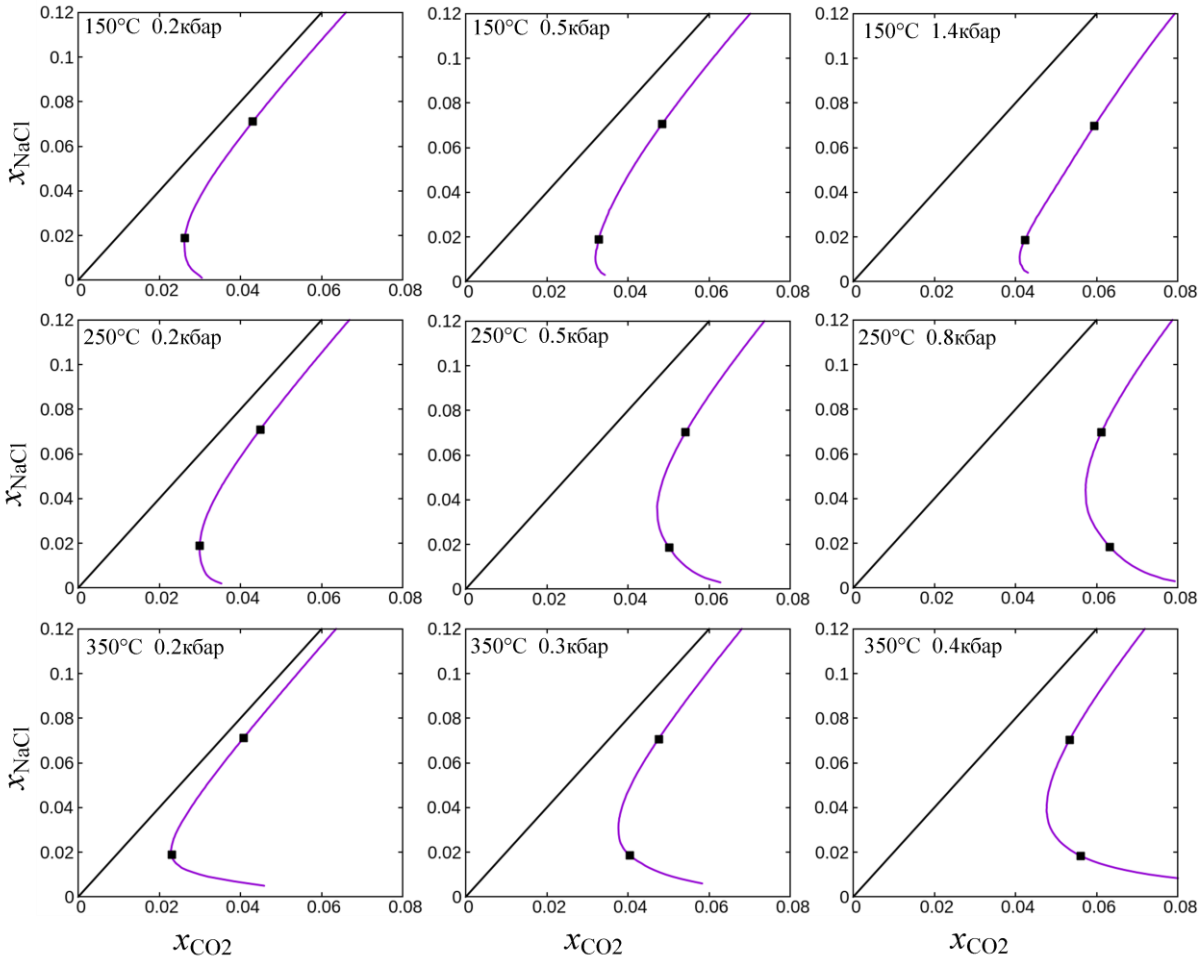


Рис. 1 Фазовые диаграммы системы H_2O–CO_2–NaCl. Кривые линии – сольвусы. Слева от сольвуса однородная фаза жидкости, справа сосуществующие жидкая и газовая фазы. ■ – экспериментальные данные (Takenouchi, Kennedy, 1965).

Для наборов значений W_{sg1} и W_{sg2}, полученных при температурах 150°C, 250°C и 350°C (для которых имеются данные для двух концентраций NaCl при одной комбинации температуры и давления) были построены аппроксимирующие формулы:

$$W_{sg1} = (a_2t^2 + a_1t + a_0)P^{-2} + b_2t^2 + b_1t + b_0$$
$$W_{sg2} = (c_1t + c_0)P^{-2} + (d_2t^2 + d_1t + d_0)P^{-1} + e_2t^2 + e_1t + e_0 \quad , \qquad (8)$$

где a_0=2.37698E12; a_1=-1.15737E10; a_2=1.41648E7;
b_0=1.36188E12; b_1=-1.16334E10; b_2=2.13839E7;
c_0=-7.04383E8; c_1=4.0096E6;
d_0=9.38245E9; d_1=-6.55154E7; d_2=106565;
e_0=-1/50277E9; e_1=1.21754E7; e_2=-21830.9.

Сравнение сольвусов, полученных с применением этих формул, с экспериментальными результатами, не использованными при построении представленной численной термодинамической модели, (Рис. 2) демонстрирует достаточно высокую точность модели в области, не прилегающей к критической точке системы H_2O–CO_2.

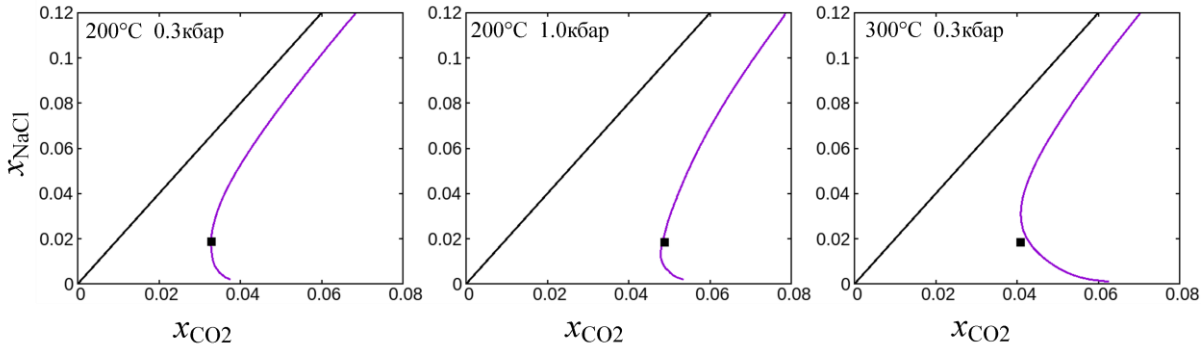


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы H_2O–CO_2–NaCl, построенные с помощью аппроксимационных формул для W_{sg1} и W_{sg2} в сравнении с экспериментальными данными (Takenouchi, Kennedy, 1965), которые не были использованы для подбора параметров W_{sg1} и W_{sg2}.

Система H_2O–CO_2–$CaCl_2$

Аналогичный подход был применён к построению численной термодинамической модели флюидной системы H_2O–CO_2–$CaCl_2$. Для получения численных параметров были использованы экспериментальные результаты (Малинин, 1959). Поскольку для каждой комбинации *P-T* в этой работе получен состав водной фазы, сосуществующей с газовой, только для одной концентрации соли, представление взаимодействия соль-углекислый газ было ограничено одним слагаемым:

$$G_{sg} = W_{sg1} x_2^4 x_3^3$$

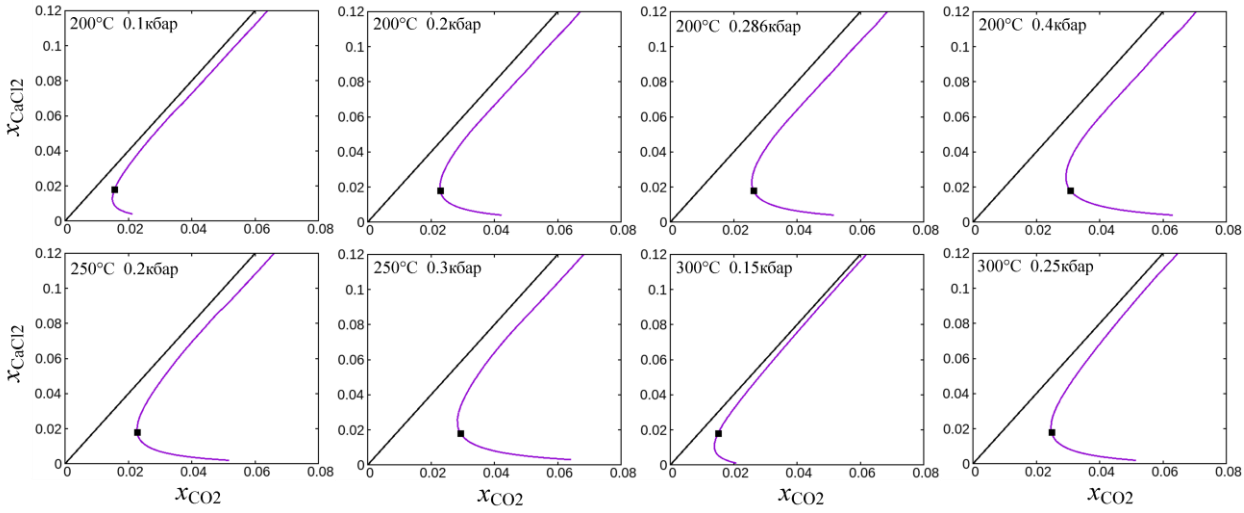


Рис.3. Фазовые диаграммы системы H_2O–CO_2–$CaCl_2$. ■ – экспериментальные данные (Малинин, 1959).

Для подобранных в каждой *P-T* точке значений W_{sg1} была получена аппроксимирующая формула, выражающая значения W_{sg1} через температуру и мольный объём воды при соответствующих температуре и давлении:

$W_{sg1} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t + b_2 t^2) V_1$, t – температура в °C, V_1 – мольный объём воды, a_0=2.84909e16, a_1=-2.84829e14, a_2=6.31087e11, b_0=-1.13328e15, b_1=1.17969e13, b_2=-2.66434e10.

Источники финансирования: госзадание по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2021-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Е.В. Тройная система H_2O-CO_2-NaCl при высоких T-P параметрах: Эмпирическая модель смешения //Геохимия. 2010. № 5. С. 1-10.
2. Иванов М.В. Термодинамическая модель флюидной системы H_2O–CO_2–NaCl–$CaCl_2$ при P-T параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2023. Т.31.
3. Иванов М.В. Термодинамическая модель флюида вода-углекислый газ для температур 50-350°С и давлений 0.2-3.5 кбар на основе уравнения Ван-Лаара // Сборник статей ВЕСЭМПГ-2024. 2024.
4. Иванов М.В., Бушмин С.А. Уравнение состояния флюидной системы H_2O–CO_2–$CaCl_2$ и свойства флюидных фаз при P-T параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 431–445.
5. Иванов М.В., Бушмин С.А. Термодинамическая модель флюидной системы H_2O–CO_2–NaCl при P-T параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 90–103.
6. Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Эмпирическая модель свободной энергии Гиббса для растворов NaCl и $CaCl_2$ произвольной концентрации при температурах 423.15 K – 623.15 K и давлении насыщенного пара // Докл. АН. 2018а. Т. 479. С. 556–560.
8. Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Уравнения состояния для растворов NaCl и $CaCl_2$ произвольной концентрации при температурах 423.15 K–623.15 K и давлении до 5 кбар // Докл. АН. 2018б. Т. 481. № 6. С. 74–78.
9. Малинин С.Д. Система H_2O–CO_2 при высоких температурах и давлениях // Геохимия. 1959. № 3. С. 235–245.
10. Dubacq B., Bickle M.J., Evans K.A. An activity model for phase equilibria in the H_2O–CO_2–NaCl system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 110, P. 229–252.
11. Sun R. and Dubessy J. Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part II: Application to H_2O–NaCl and H_2O–CO_2–NaCl system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 88, P. 130–145.
12. Tödheide K., Franck E.U. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1963. Bd. 37. S. 387-401.
13. Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures // Am. J. Sci. 1965. V. 263. P. 445-454.

THERMODYNAMIC MODELS OF TERNARY FLUID SYSTEMS H_2O-CO_2-NaCl AND H_2O-CO_2-$CaCl_2$ FOR TEMPERATURES 150-350°C AND PRESSURES 0.2-1.4 KBAR

Ivanov M.V.

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia

m.v.ivanov@ipgg.ru

Abstract. Numerical thermodynamics models of ternary fluid systems H_2O-CO_2-NaCl and H_2O-CO_2-$CaCl_2$ are developed fot temperatures below the critical point of water and pressures from 0.2 to 1.4 kbar. The models are formulated in terms of Gibbs free energy. For the edge system H_2O-CO_2, a thermodynamic model based on the Van Laar equation has been developed. The description of the binary boundary systems H_2O-NaCl and H_2O-$CaCl_2$ is based on previously obtained (Ivanov, Bushmin, Aranovich, 2018a, 2018b) equations of state, which accurately reproduce the thermodynamics of H_2O-NaCl and H2O-$CaCl_2$ at temperatures from 150°C to 350°C, pressures up to 5 kbar and arbitrary salt concentrations. This feature is a distinctive characteristic of the presented models. The additional terms in the free energy equation describing the interaction of carbon dioxide with salt were determined on the basis of experimental data on the solubility of CO_2 in the corresponding brine.

Keywords: high pressure, fluid, phase splitting, upper crust, CO_2, NaCl, $CaCl_2$

УДК 550.4.02

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА AGPD$_3$SE ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭДС МЕТОДОМ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 373 - 773 К

Корепанов Я.И., ЧареевД.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г.
Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, г. Черноголовка
yakoff@iem.ac.ru

Аннотация. В тройной системе Ag-Pd-Se для равновесной ассоциации Ag_xPd_{1-x}, $AgPd_3Se$, $(Ag_{0.41}Pd_{0.59})_{22}Se_6$ была определена температурная зависимость ЭДС в электрохимической ячейке с твердым электролитом Ag-β alumina:

C|Ag| Ag-β alumina |(Ag_xPd_{1-x}, $AgPd_3Se$, $Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se_6$)|C

На основании полученных данных и литературных данных показана возможность расчета

1) термодинамических свойств для фазы $AgPd_3Se$

2) активности серебра в серебро-палладиевом сплаве.

Ключевые слова: Термодинамика, серебро, палладий, селен, халькогениды, ЭДС, электрохимия

Система Ag-Pd-Se (Korepanov Ya.I. et. al., 2023) содержит существенное количество соединений, имеющих природные аналоги - минералы. Минералы системы Ag-Pd- Se присутствуют в месторождениях различного генезиса (магматогенные, гидротермальные, эпитермальные, осадочные), однако данные по термодинамическим данным в этой системе отсутствуют или возникают вопросы об их достоверности. Исследования термодинамических свойств отдельных равновесий могут быть использованы как при физико–химическом анализе условий рудообразования, так и при любых работах в рамках исследуемой системы.

Эксперимент

Для проведения исследования был выбран состав (Ag-0.1835г, Pd- 0.2534г, Se-0.0614г), указанный на фазовой диаграмме, взятой из статьи (Vymazalová A. et al., 2014).

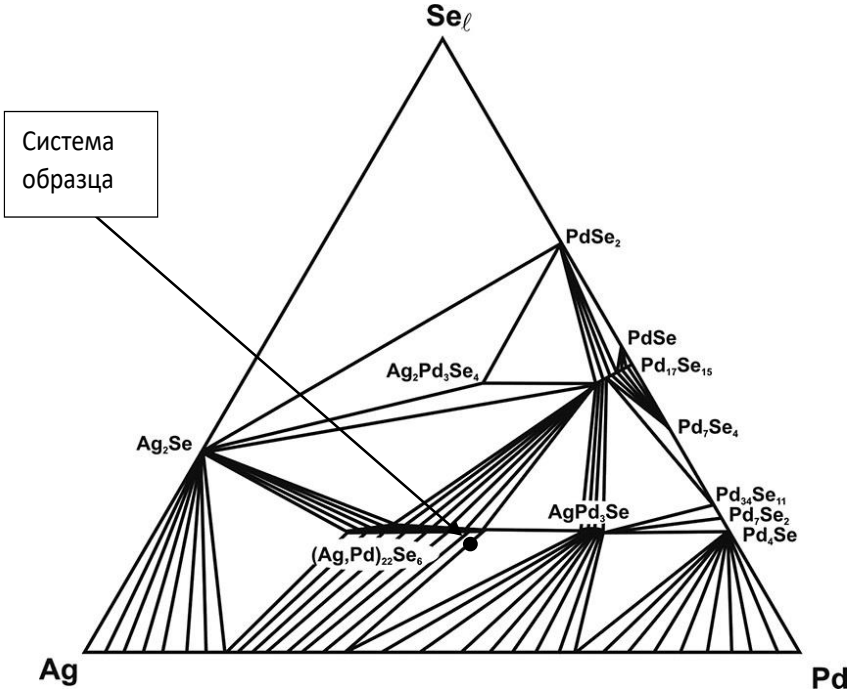


Рис.1. Изотермальное сечение трехкомпонентной фазовой диаграммы Ag-Pd-Se при T=350 C.

Для изготовления образца использовался порошок палладия (Aldrich Chem. Co., 99.95% purity), серебра (Aldrich Chem. Co., 99.99% purity) и селена (Aldrich Chem. Co., 99.99% purity). Синтез производился в горизонтальной печи в вакуумированной ампуле при температуре 450ºC с

двумя промежуточными истираниями образца в агатовой ступке для гомогенизации состава. В качестве электролита использовался Ag-β-Alumina (Ionotec. Ltd).

Электрохимическая ячейка с системой образца, указанная на рис.1., помещается в кварцевую ампулу и вакуумируется, после чего помещается в вертикальную печь накаливания для измерения зависимости ЭДС от температуры.

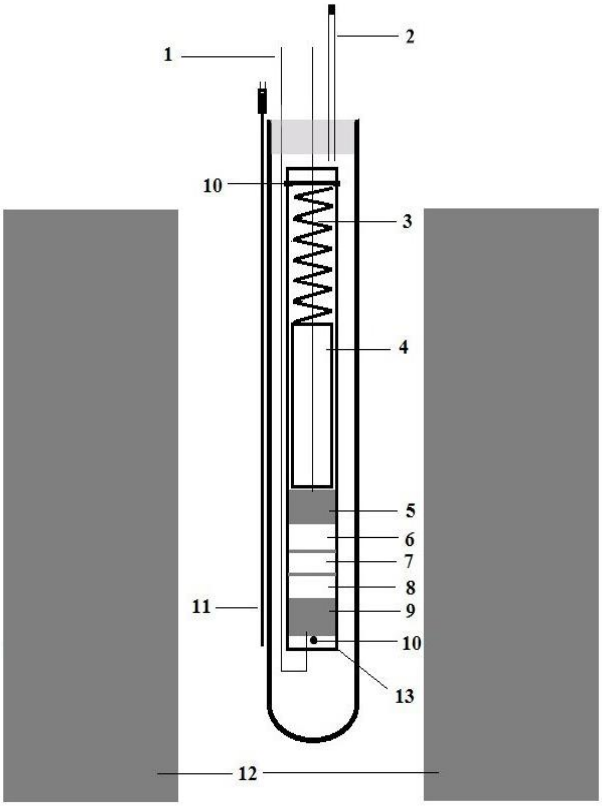


Рис. 2. Схема ячейки. 1- медные токоотводы, 2- трубка для вакуумирования ампулы, 3 – пружина, 4- кварцевая трубка, 5- графитовая таблетка, 6 – система образца, 7 – твердый электролит β-alumina, 8- система сравнения (Ag), 9- графитовая таблетка, 10 – керамический стопор, 11 – термопара, 12 – печь накаливания, 13 – кварцевый корпус ячейки.

ЭДС элемента (А) определяется разностью химических потенциалов элемента в исследуемом образце (состав отмечен на фазовой диаграмме Рис.1) и чистым элементом.

C|Ag| Ag-β alumina |(Ag_xPd_{1-x},$AgPd_3Se$, $(Ag_{0.41}Pd_{0.59})_{22}Se_6$)|C (A)

$$\mu_{Ag}^{\text{система образца}} - \mu_{Ag}^{\text{система сравнения}} = RTln(a_{Ag}^{\text{система образца}}) = -z^{Ag}FE$$

где $a_{Ag}^{\text{система образца}}$ – эффективная концентрация серебра в образце, μ - химический потенциал, R- универсальная газовая постоянная, F- постоянная фарадея, E – измеряемые значения ЭДС, z^{Ag}- валентность серебра в электролите.

Полученную зависимость значений эффективной концентрации серебра в системе образца можно интерпретировать как для определения термодинамических параметров сплава, находящегося в равновесии в системе образца, так и для расчёта термодинамических данных из реакции:

$6AgPd_3Se + 8.33Ag = (Ag_{0.41}Pd_{0.59})_{22}Se_6 + 8.33(Ag_{0.64}Pd_{0.36})$

Где $\Delta G_r = -mz^{Ag}FE$, где m – количество молей серебра участвующих в реакции.

Так же из ЭДС зависимости могут быть уточнены коэффициенты реакции, т.к. состав сплава зависит от температуры и приведённая реакция справедлива только для T=350 C.

Имеющиеся на данный момент литературные данные и температурные зависимости термодинамических данных для сплава Ag-Pd не позволяют точно рассчитать состав сплава в изучаемом равновесии.

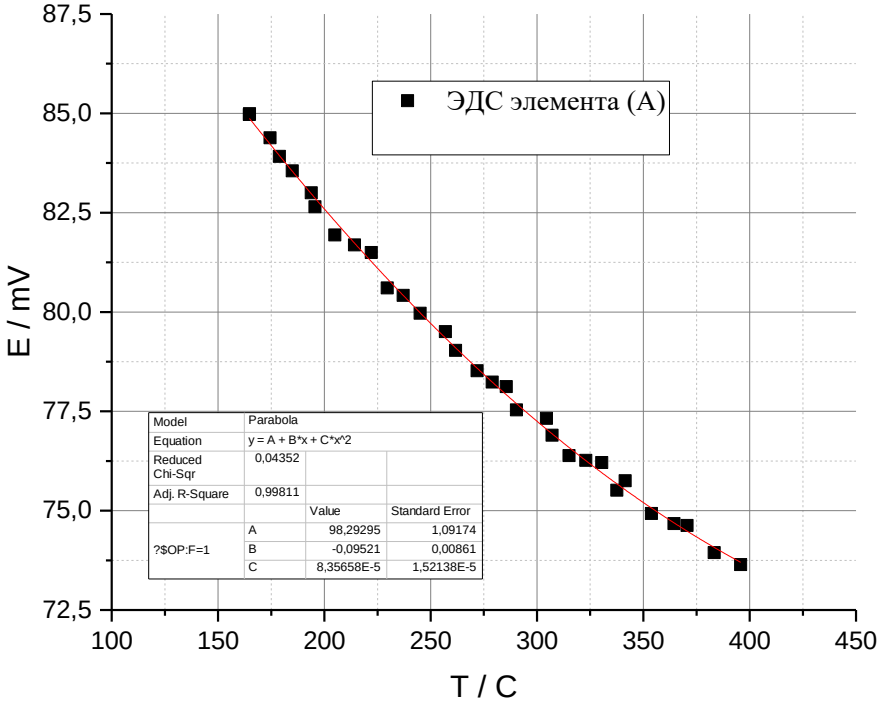


Рис. 3. ЭДС зависимость ячейки (A). Данная ЭДС зависимость наглядно показывает, что зависимость состава сплава, находящегося в равновесии в системе образца, имеет отрицательную зависимость от температуры (с повышением температуры происходит повышение концентрации серебра в твердом растворе Ag-Pd).

Выводы

Отрицательный наклон ЭДС зависимости показывает, что с ростом температуры концентрация серебра в сплаве, находящемся в равновесии, растёт.

Реакция, из которой могут быть получены термодинамические данные, имеет вид:

$6AgPd_3Se + 8.33Ag = (Ag_{0.41}Pd_{0.59})_{22}Se_6 + 8.33(Ag_{0.64}Pd_{0.36})3$.

Существующие ЭДС зависимости для сплава Ag-Pd сложно назвать достоверными, т.к. данные по ЭДС и составу сплава расходятся с полученными в этом исследовании таб. 1.

Таблица 1.

T / C	Мольная доля Pd в Ag_xPd_{1-x}	Мольная доля Ag в Ag_xPd_{1-x}	Мольная доля Ag вычисленная при помощи данных из (Feng D., Taskinen P. 2014)	Измеренные значения ЭДС / mV	ЭДС вычисленная при помощи данных из (Feng D., Taskinen P. 2014)
350	0.37	0.63	0.46	75.21	46.65
427	0.347	0.653	0.52	72.87	46.15
527	0.323	0.677	0.59	71.33	45.82

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y.I. Korepanov, D.A. Chareev, V.O. Osadchii, E.G. Osadchii. Thermodynamic properties of (ag,pd)22se6 determined by emf method with solid state elelctrolyte in temperature range of 550 - 723 K / // Experiments in Geosciences. — 2023. — С. 74–77.
2. Vymazalová A. et al. The Ag–Pd–Se system: phase relations involving minerals and potential new minerals //The Canadian Mineralogist. – 2014. – Т. 52. – №. 1. – С. 77-89.
3. Feng D., Taskinen P. Thermodynamic properties of silver–palladium alloys determined by a solid-state electrochemical method //Journal of Materials Science. – 2014. – Т. 49. – С. 5790-5798.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AGPD3SE DETERMINED BY THE SOLID-STATE EMF METHOD IN THE TEMPERATURE RANGE 373 - 773 K

Korepanov Ya.I., Chareev D.A., Osadchy V.O., Osadchy E.G.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy the Russian Academy of Sciences (IEM RAS)
yakoff@iem.ac.ru

Abstract. In the ternary Ag-Pd-Se system, the temperature dependence of the EMF in the solid-state galvanic cell was determined with the solid electrolyte Ag-β alumina

C|Ag|AgI|(Ag_xPd_{1-x},$AgPd_3Se$, $(Ag_{0.41}Pd_{0.59})_{22}Se_6$)|C

Based on the experimental data and the literature one it was shown that it is possible to obtain:

1) thermodynamic properties for the AgPd3Se phase
2) the activity of silver in a silver-palladium alloy.

Keywords: Thermodynamics, silver, palladium, selenium, chalcogenides, EMF, electrochemistry

УДК 550.8.01

МОДЕЛЬ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ВЕП И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ В ЭНЕРГИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кузин А.М.
*ИПНГ РАН, Москва***,**
amkouzin@ya.ru

Аннотация. Приведены результаты переинтерпретации фрагментов профилей ГСЗ, проходящих через крупные месторождения углеводородов Прикаспийской впадины и Предуральского краевого прогиба. Построены глубинные разрезы в изолиниях скорости продольных волн и отношения скоростей продольных волн к поперечным волнам. Предложена модель, состоящая из системы твердых геологических тел, залегающих в осадочном чехле и фундаменте. В фундаменте тела с разными значениями коэффициента Пуассона в поле волн деформаций и напряжений инициируют преобразование упругого взаимодействия через кислородные мостики минералов в электрическое поле. При конвекции флюида между осадочным чехлом и фундаментом происходит локализация и концентрация рассеянного органического (и неорганического) вещества под действием разности потенциалов электрического поля. Наведенное в осадочном чехле электрическое поле делает возможным автономную концентрацию углеводородов. Стационарность физико-химических реакций обеспечивается протеканием процессов на механически жестком теле (структуре). Модель объединяет глубинную и осадочно-миграционную гипотезы образования нефти.

Ключевые слова: скорости сейсмических волн, флюид, углеводороды, электрическое поле, жесткое тело

Детальная интерпретация фрагментов профилей ГСЗ, проходящих через наиболее крупные месторождения углеводородов России, приведена в работах (Булин, Егоркин, 2000), что позволило перейти к более подробному изучению распределения Vp и Vp/Vs в разрезе консолидированной коры Прикаспийской впадины и Уральского краевого прогиба и его обрамления (Рис. 1а).

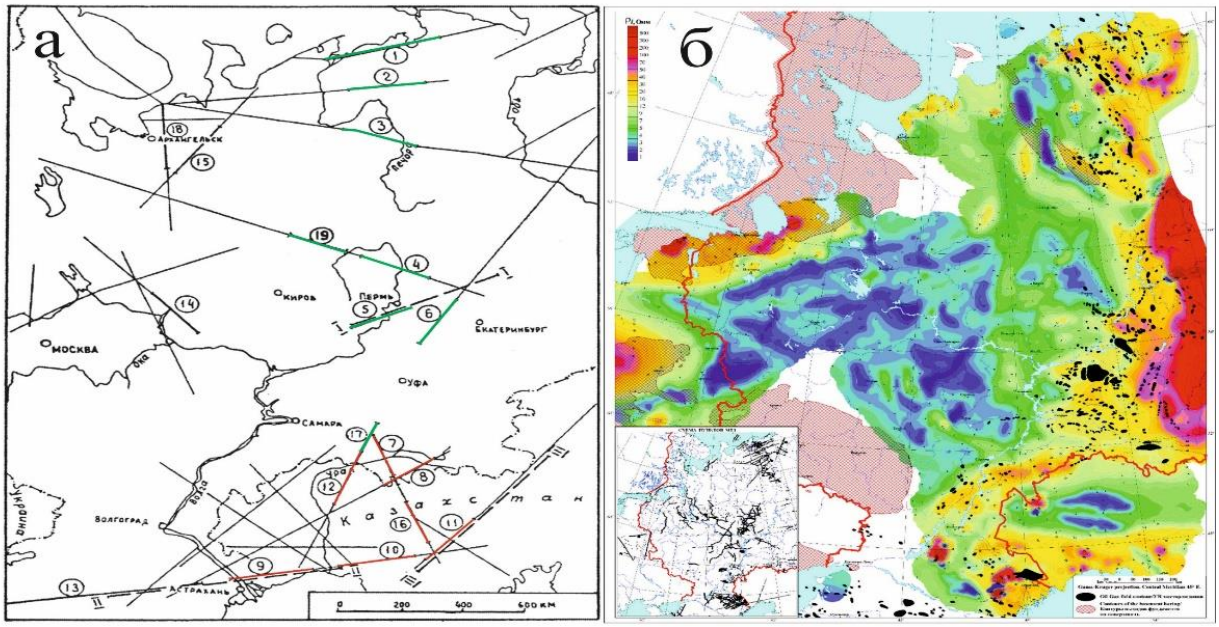


Рис. 1. а - Схема размещения геотраверсов и профилей многоволнового сейсмического профилирования в европейской части территории России и северо-западных районах Казахстана (Булин, Егоркин, 2000). Номера переинтерпретированнных фрагментов геотраверсов и профилей в Прикаспийской впадине выделены красным цветом. в Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций выделены зеленым цветом. б - Карта продольного электрического сопротивления нижней части осадочного чехла Европейской части России. Масштаб 1:5000000 (Фельдман и др., 2013).

По фрагментам профилей строились сейсмические разрезы скорости продольных волн (Vp) с шагом 0.1 км/с и разрезы отношения скорости продольных волн к скорости поперечных волн (Vp/Vs) с шагом 0.01. На глубинных уровнях, соответствующих верхней, средней и нижней частей коры выделялись домены с повышенными и пониженными значениями параметров домена. Для Vp синим цветом подчеркивались повышенные, красным пониженные значения. Для Vp/Vs синим пониженные, красным повышенные значения. Это позволило совместно с разрезами Vp выделить в разрезе зоны относительно повышенных и пониженных значений, соответствующих, вероятно, «газовой» (низкие значения Vp/Vs) и «водяной» (высокие значения Vp/Vs) специализации, наметить возможные каналы функционирования гидротермальной системы.

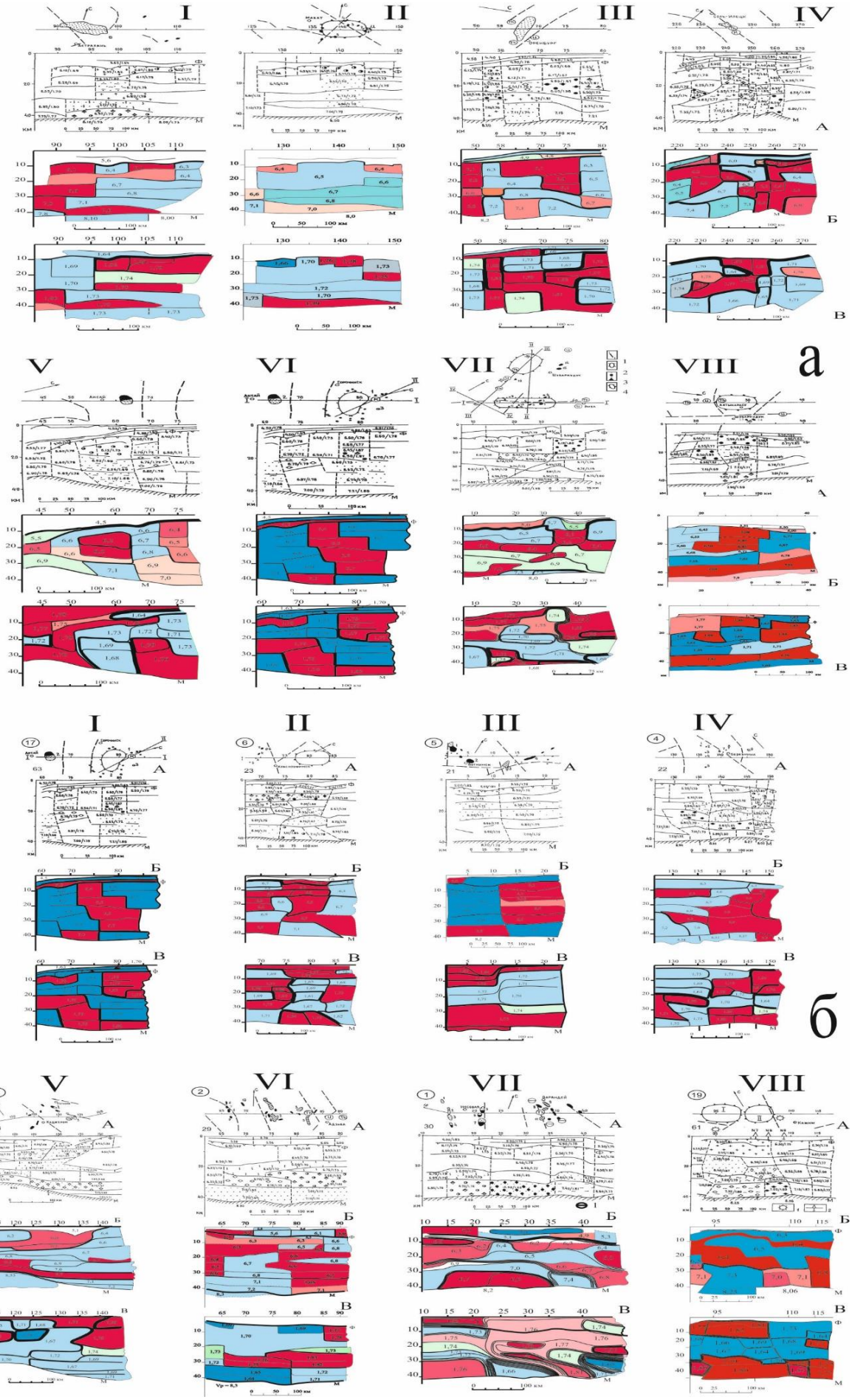

I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
а
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
б

Рис. 2. Сейсмические глубинные разрезы. а - Прикаспийская нефтегазоносная провинция. **I** – А - Астраханского месторождение, геотраверс « г. Краснодар – р. Эмба» (№ 9). **II** – А. Месторождения в районе Сарыниязской моноклинали, Крыкмылтык – Камыскуль Южный, «г. Краснодар – р. Эмба» (№ 10). **III** – А. Нагумановское газоконденсатное месторождение, геотраверс «пос. Яшкуль – г. Медвежьегорск» (№ 8). **IV** – А. Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение. **V** - Карачаганкское нефтегазово-конденсатное месторождение, профиль «пос. Манаш – пос. Карачаганак» (№ 12). **VI** – А. Район Ясногорской прогнозной зоны. «пос. Манаш – пос. Карачаганак» (№ 17). **VII** – А. Месторождений Жанажол-Кенкиякском газонефтеносном районе. геотраверс «р. Эмба – г. Колпашево» (№ 11). **VIII** – А. Район Алтыкарасуйской прогнозной зоны. Месторождения Джаксымай (14), Шубаркудук (15), геотраверс «р. Эмба – г. Оренбург» проходит в 70 км западнее месторождений (№ 16) (Булин, Егоркин, 2000). Б - Разрез скорости продольных волн (Vp); В - Разрез отношения скорости продольной волны к скорости поперечной волны (Vp/Vs). б - Волго-Уральска и Тимано-Печорская нефтегазоносные провинции. **I** – А. Ясногорская прогнозная зона, профиль «пос. Манаш – пос. Карачаганак» (рис. 1, № 17). **II** – А - Юрюзано - Сылвенская нефтегазоносная область, геотраверс «Нижний Тагил – Уренгой» (№ 6). **III** - А – Верхнекамская и Пермско-Башкирская нефтегазоносные области, геотраверс ГСЗ-МОВЗ “Уральский” (№ 5). **IV** – А. Соликамский нефтеносный район, геотраверс «Костомукша – Семипалатинск» (№ 4). **V** - А - Ижма-Печорская газонефтеносная (ПК 115-126), Печоро-Колвинская нефтегазоносная (ПК 126-132) и Северо-Предуральская нефтегазоносную (ПК 132-140) области, геотраверс «Мурманск-Кызыл» (№ 3). **VI** - А - Печоро-Кожвинская нефтегазоносная провинция (ПК 65-70), Колвинский нефтегазоносный район (ПК 70-77) и Хорейверский нефтеносный район (ПК 77-85), геотрверса «Белое море – Воркута» (№ 2). **VII** – А. Шапкина-Юрьяхинский нефтегазоносный район (ПК 10-25) и Варандей-Адзъвинский нефтеносный район (ПК 25-40), геотраверс «Чешкая губа - Пай-Хой» (№ 1). **VIII** – А. I - потенциально-кимберлитовая зона, II - зона перспективная на выявление газоносности (Кажимская), геотраверс «Костомукшта – Семипалатинск» (№ 19). 1 - предполагаемые зоны россыпной алмазоносности, выявленные по наличию минералов-спутников алмазов, 2 - проекция на линию профиля скважин глубокого бурения. (Булин, Егоркин, 2000). Б - Сейсмический разрез скорости продольных волн (Vp); В - Сейсмический разрез отношения скорости продольной волны к скорости поперечной волны (Vp/Vs).

По результатам переинтерпретации были составлены монтажи из разрезов, показывающие изменения Vp и Vp/Vs для Прикаспийской впадины с запада на и для Уральского краевого прогиба с юга на север (Рис. 2). Домены с пониженными значениями Vp/Vs в осадочном чехле совпадают с зоной развития карбонатных пород (Кузин, 2022). Она обрамляет Прикаспийскую впадину и широкой полосой уходит на север вдоль Предуральского прогиба (Минский, 2007). Совместный анализ разрезов Vp и Vp/Vs позволил выделить возможные зоны проницаемости (низкие значения Vp и Vp/Vs) в консолидированной коре.

Из сопоставления результатов можно сделать следующие общие выводы: 1 – Месторождения располагаются на определенном удалении от центра активизации (складчатое сооружение, центр впадины) и по глубине занимают интервал глубин соотносительный с мощностью осадочного чехла. 2 – Для месторождений картина распределения Vp и Vp/Vs почти одинаковая при различии тектонического строения и истории геологического развития. 3 – В консолидированной коре присутствие волноводов может рассматриваться как промежуточный источник накопления флюида и его электрохимической активизации. 4 – Ширина распространения карбонатных пород лежит в той же полосе, что и нефтегазоносность. 5 – В отличие от месторождений Прикаспийской впадины, залегающих на тектонических блоках с восстанием к центру впадины, тектонические блоки с месторождениями в Предуральском прогибе залегают под разными углами падения.

В структурном отношении глубинное строение консолидированной коры в целом находит отображение в осадочном чехле, при этом тектоническая активизация в консолидированной коре может носить не явную форму, например, в виде гидротермально-метасоматических процессов, увеличении интенсивности фильтрации и инфильтрации флюида.

Система генерации нефти в осадочном чехле включает жесткое тело-резервуар (несколько тел), свою конвективную гидротермальную систему, связанную с гидротермальной системой консолидированной коры, а также комплексы пород, экранирующие с кровли флюидные потоки. Причем, эти экранирующие слои имеют относительно проницаемые зоны (подобно мембране), обеспечивающие перепад давления в гидротермальной системе. При региональном распространении жесткого тела, например, в виде пласта, за счет электрохимических реакций происходит извлечение рассеянного органического вещества со значительных по площади территорий, с последующей инфильтрацией растворов в породы фундамента, на границу жесткого тела. Месторождения и залежи формируются в интервале глубин активности электрохимических полей, которая по площади коррелируется с контактом разноупругих блоков в консолидированной коре.

Этот вывод находит подтверждение в результатах изучения методом магнитотеллурического зондирования (МТЗ) Русской платформы (Рис. 1б). Высокоомный горизонт в подошве осадочного чехла наблюдается от устья Волги до устья Печеры. Его происхождение, по мнению И.С. Фельдмана, связано с гидротермальными процессами (Фельдман и др., 2013). Высокоомный горизонт хорошо коррелируется с месторождениями нефти.

Заключение

1. В нефтегазоносных районах консолидированная кора имеет четкую упруго-деформационную зональность. II. Область высокого электрического сопротивления базальных горизонтов осадочного чехла совпадает с областями низких значений Vp/Vs и высоких значений Vp. III. Месторождения находятся на жестких (высокоскоростных) структурах консолидированной коры и коррелируются с контактами доменов с высокими и низкими значениями Vp/Vs. IV. Модель формирования повышенных концентраций химических элементов и их соединений (углеводороды): 1. Осадочный чехол и консолидированная кора разделены полупроницаемым слоем (клапан для флюидов). 2. В консолидированной коре на контакте разноупругих блоков при геодинамических процессах происходит накопление упругой энергии, которая переходит в энергию физико (электро)-химических реакций и активизирует конвекционные процессы в осадочном чехле. 3. Контакт разноупругих блоков является энергетическим источником и каналом для поступления электрический энергии в осадочных чехол. 4. Атмосфера, осадочный чехол, горизонты консолидированной коры и границы Мохоровичича образуют природный электрический конденсатор. 5. Локализация и концентрация химических элементов и их соединений может происходить в осадочном чехле и на границе с консолидированной корой.

Работа выполнена в рамках госзаказа. Рег. номер Минобрнауки России - FMME-2022-0004. Номер гос. НИОКТР в РОСРИД - 122022800270-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булин Н.К., Егоркин А.В. Региональный прогноз нефтегазоносности недр по глубинным сейсмическим критериям. Центр ГЕОН, Москва, 2000, 194 с.
2. Кузин А.М. Месторождения углеводородов Прикаспийской впадины по данным интерпретации многоволнового сейсмического профилирования (часть 1, 2) // Уральский геологический журнал, 2022, № 2 (146). С. 44 – 68
3. Минский Н.А. Литофизическая зональность осадочного чехла платформ и её влияние на распределение месторождений нефти, газ и гидротермальных руд. М.: ГЕОС, 2007, 150 с.
4. Фельдман И.С., Исаев В.И., Леушканова К.А. Кольцевые структуры флюидально-газовой активизации в земной коре, их геофизический образ и связь с нефтегазоносностью // Материалы 2-ой Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти. 21–23 октября 2013 г. Москва. ЦГЭ.

MODEL OF THE CONSOLIDATED CRUST OF EEP HYDROCARBON DEPOSITS AND CONVERSION OF ELASTIC ENERGY INTO THE ENERGY OF PHYSICAL AND CHEMICAL REACTIONS

Kouzin A.M.
IPNG RAS, Moscow,
amkouzin@ya.ru

Abstract. The results of reinterpretation of fragments of DSS profiles passing through large hydrocarbon deposits of the Caspian basin and the Pre-Ural foredeep are presented. Depth sections were constructed in the isolines of the P-wave and of the ratio of the P-wave velocity to the S-wave velocity. A model is proposed based on a system of solid geological bodies located in the sedimentary cover and foundation. In the foundation, bodies with different values of Poisson's ratio in the field of deformation and stress waves initiate the transformation of elastic interaction through oxygen bridges of minerals into an electric field. During fluid convection between the sedimentary cover and the foundation, localization and concentration of dispersed organic (and inorganic) matter occurs under the influence of the electric field potential difference. The electric field induced in the sedimentary cover makes possible the autonomous concentration of hydrocarbons. The stationarity of physicochemical reactions is ensured by the occurrence of processes on a mechanically rigid body (structure). The model combines the deep and sedimentary migration hypotheses of oil formation.

Keywords. Seismic wave velocities, fluid, hydrocarbons, electric field, rigid body

УДК 550.41

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ H_2O-LICL-NACL ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ: РАСЧЕТ ПО УРАВНЕНИЯМ ПИТЦЕРА, СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

Мисюра М.А., Бушмин С.А., Александрович О.В., Мамыкина М.Е., Савва Е.В.
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН), Санкт-Петербург
max.misyura94@gmail.com

Аннотация. Предложена термодинамическая модель тройной флюидной системы H_2O-LiCl-NaCl в диапазоне температур от -77 до +300°C, включающая низкотемпературные фазовые переходы продуктов замораживания водно-солевых включений. Модель основана на уравнениях Питцера с использованием новых параметров взаимодействия Na, Cl и соответствующих им констант равновесия реакций с участием твердых и жидкой фаз. Модель позволяет на основании данных микротермометрии флюидных включений (*T* фазовых переходов при нагревании после замораживания) определять концентрации солей. Характеристики (*T,* мас. % LiCl и NaCl) тройных точек с твердыми фазами эвтектики E'' (лед + $LiCl{\cdot}5H_2O$ + $NaCl{\cdot}2H_2O$), перитектик P_1'' ($LiCl{\cdot}5H_2O$ + $NaCl{\cdot}2H_2O$ + NaCl) и P_2'' ($LiCl{\cdot}5H_2O$ + $LiCl{\cdot}3H_2O$ + NaCl) и котектические, перитектические кривые, разделяющие фазовые поля (лед + L, $NaCl{\cdot}2H_2O$ + L, NaCl + L), а также, изотермы растворимости льда, гидрогалита и галита, рассчитанные на основе модели, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. В качестве примера применения модели к природному объекту определены содержания солей в литийсодержащих включениях рассолов кварцевых жил поздних генераций района Большие Кейвы Фенноскандинавского щита.

Ключевые слова: флюидная система H_2O-LiCl-NaCl, уравнения Питцера, микротермометрия флюидных включений

При исследовании свойств флюидов методами микротермометрии и рамановской спектроскопии флюидных включений в минералах метаморфических и метасоматических пород района Большие Кейвы (Беломорско-Лапландский ороген, Феноскандинавский щит) во включениях рассолов была идентифицирована флюидная система H2O-CaCl2-NaCl (Bushmin et al., 2024). При этом в ряде образцов, отобранных в зонах более поздних изменений на контактах кварцевых жил и в кварцевых жилах поздних генераций, включения рассолов показывали очень низкие температуры плавления льда (от −74 до −58°C) и гидрогалита (от −59°C). Эти данные и присутствие во включениях забюйелита (Li_2CO_3, рамановская спектроскопия) позволили предполагать во включениях рассолов систему H_2O-LiCl-NaCl (например, Dubois et al., 2010; Steele-MacInnis et al., 2016).

Ранее предложенная модель (Dubois et al., 2010), основанная на уравнениях Питцера, отличается от нашей меньшим интервалом температур (от -50 до +100°C), что не позволяло рассчитать положение тройных точек (эвтектики и перитектик) и границ фазовых полей, расположенных в области более низких температур, а также сравнить их с экспериментальными данными. Поэтому целью данной работы являлась разработка термодинамической модели тройной флюидной системы H_2O-LiCl-NaCl в более широком диапазоне температур от -77 до +300°C, включающей низкотемпературные фазовые переходы продуктов замораживания водно-солевых включений.

Теоретические основы термодинамического моделирования с использованием уравнений Питцера (Pitzer, 1973) рассмотрены в работах (Felmy, Weare, 1986; Møller, 1988). В модели водного раствора, основанной на уравнениях Питцера, предельная концентрация составляет приблизительно 12 моль/кг (Monin et al., 2002), что принято во внимание как верхний предел концентрации для нашей модели.

В предлагаемой модели системы H_2O-LiCl-NaCl в уравнениях Питцера нами использованы новые параметры взаимодействия Na, Cl и соответствующие им константы равновесия реакций для льда, галита и гидрогалита в температурном интервале от -73 до +25°C, полученные в работе (Toner, Catling, 2017). В поле галита (галит + жидкая фаза) расчеты выполнены с параметрами Питцера и константами равновесия, которые откалиброваны от +25 до +250°C (Møller, 1988). Однако, расчетные уравнения Питцера позволили нам получить изотермы растворимости галита с максимальной температурой +300°C.

На рисунке 1 представлена фазовая диаграмма для тройной системы H_2O-NaCl-LiCl, отражающая особенности равновесий твердых и жидкой фаз в нашей модели. В правой части рисунка показаны рассчитанные на основе модели точки эвтектика E и перитектическая точка P для системы H_2O-NaCl, E' и P_1' для H_2O-LiCl, и E'', P_1'' и P_2'' для тройной системы, а также, котектическая и перитектическая фазовые границы, изотермы плавления льда, гидрогалита и галита. В левой части рисунка показана увеличенная область с точками тройной системы E'', P_1'' и P_2''.

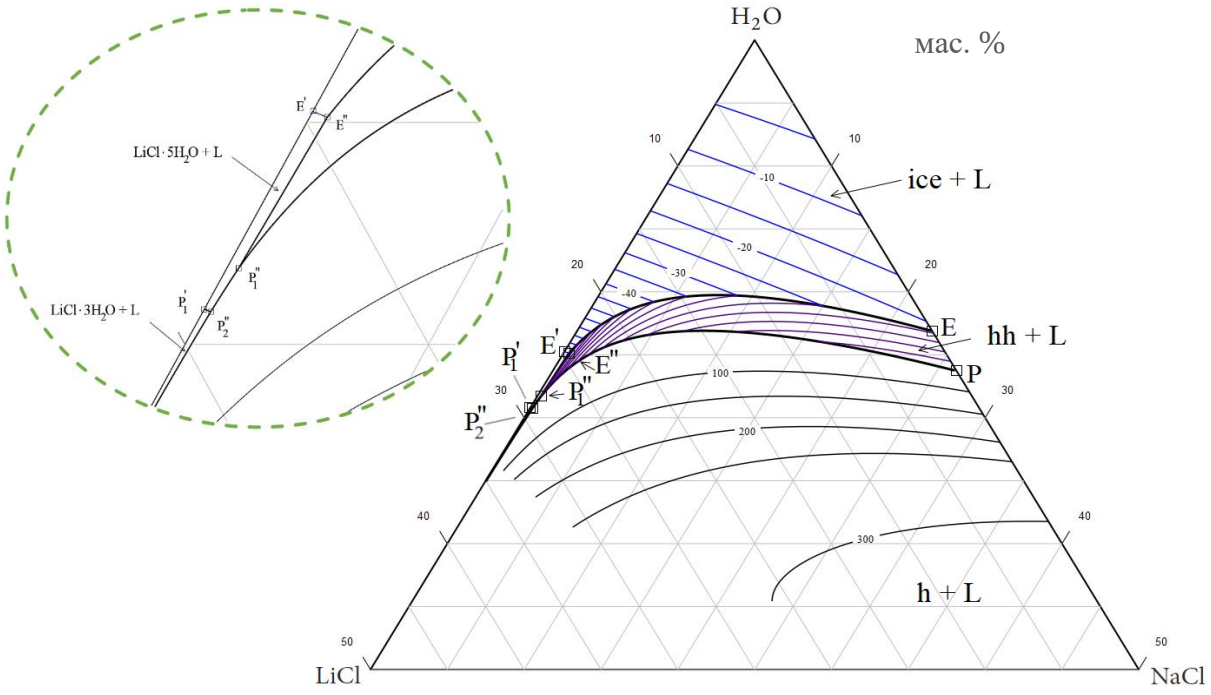


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы H_2O-LiCl-NaCl. $E'(-75.9°C)$ и $P_1'(-65.4°C)$ – рассчитанные точки бинарной системы H_2O-LiCl, $E(-21.2°C$ и $P(+0.2°C)$ - точки системы H_2O-NaCl, E'', P_1'' и P_2'' - точки тройной системы H_2O-NaCl-LiCl (Табл.1), здесь и дальше: *ice* – лед, *hh* - гидрогалит, *h* - галит, L - жидкая фаза, в поле *hh* изотермы через 5°C.

В таблице 1 показано сравнение параметров (T, мас. % NaCl и LiCl) экспериментально полученных тройных точек эвтектики и перитектик системы (Акопов, 1963) с рассчитанными по нашей модели. Точки находятся в хорошем согласии с экспериментом, но не в идеальном, например, температура точки P_1''. Такое не идеальное согласие связано с тем, что пока нет параметров взаимодействия Питцера для ионов Li и Cl при температурах ниже -22°C, а также свою негативную роль играет постоянное значение параметра парного взаимодействия Na-Li = 0.0029 и тройного взаимодействия Na-Li-Cl =

0 (Pitzer, 1991). А расчеты точек P_3'' и P_4'' выходят за предел ограничений в уравнениях Питцера.

Таблица 1. Сравнение параметров экспериментально полученных тройных точек с твердыми фазами эвтектики и перитектик системы H_2O-LiCl-NaCl (Акопов, 1963) с расчетами на основе нашей модели.

	Акопов, 1963			Расчет на основе нашей модели			Твердые фазы в тройных точках + L
	T, °C	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	T, °C	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	
E''	-77	1.2	23.0	-77.00	0.36	24.52	*ice* + *hh* + *Li5* + L
P_1''	-73.2	1.4	24.6	-67.91	0.24	28.04	*Li5* + *hh* + *h* + L
P_2''	-65.5	0.3	30.7	-66.08	0.16	29.10	*Li5* + *Li3* + *h* + L
				За пределами ограничений в уравнениях Питцера			
P_3''	-18.5	0.25	38.5	-28.82	0.04	34.13	*Li3* + *Li2* + *h* + L
P_4''	+17.5	0.2	44.8	+29.69	0.03	38.26	*Li2* + *Li1* + *h* + L

Примечание. E и P – тройные точки, *Li5* - $LiCl{\cdot}5H_2O$, *Li3* - $LiCl{\cdot}3H_2O$, *Li2* - $LiCl{\cdot}2H_2O$, *Li1* - $LiCl{\cdot}H_2O$

Расчеты по нашей модели также согласуются с данными, полученными из экспериментов с синтетическими включениями (Табл. 2).

Таблица 2. Сравнение рассчитанных на основе нашей модели температур плавления льда и гидрогалита с экспериментальными измерениями синтетических включений.

m_{NaCl}, моль/кг	m_{LiCl}, моль/кг	Dubois at al., 2010		Наша модель	
		$T_{m,ice}$, °C	$T_{m,hh}$, °C	$T_{m,ice}$, °C	$T_{m,hh}$, °C
2.8038	2.8710		- 16.9		- 15.9
0.9105	6.0993		- 23.7		- 22.3
0.1060	0.6997	- 3.2		- 3.0	
0.3796	2.5051	- 13.5		- 13.5	
0.0466	0.9358	- 4.9		- 3.7	
0.1033	2.0759	- 9.6		- 9.5	

Примечание. Здесь и дальше: $T_{m,ice}$ – температура плавления льда, $T_{m,hh}$ – температура плавления гидрогалита.

В таблице 3 представлено еще одно сравнение, на этот раз, содержания солей, рассчитанных на основе разных моделей по данным микротермометрии флюидных включений из работы (Harlaux et al., 2017), в которой использована модель (Dubois et al, 2010).

Таблица 3. Сравнение содержания солей, рассчитанных на основе данных микротермометрии по нашей модели и модели (Dubois et al, 2010), использованной в работе (Harlaux et al., 2017).

Harlaux et al., 2017		Модель из (Dubois et al., 2010)		Наша модель	
$T_{m,ice}$, ºC	$T_{m,h}$, ºC	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %
-37.1	275	26.5	12.5	23.95	10.42
-37.8	280	26.1	12.9	24.43	10.46
-34.8	280	27.1	11.4	25.34	9.45
-35.8	280	26.6	11.4	25.02	9.80
-34	282	28.5	10.5	25.62	9.15
-39.9	280	24.9	13.3	23.88	11.08
-36.1	280	26.9	12.1	24.92	9.91
-29.9	280	30.8	8.2	27.33	7.33
-30	280	31.6	8.4	27.28	7.38
-41.8	280	25.6	14.4	23.43	11.58

Примечание. Здесь и дальше: $T_{m,h}$ – температура плавления галита.

Таким образом, предложенная модель позволяет на основании данных микротермометрии флюидных включений (T фазовых переходов при нагревании после замораживания) определять концентрации солей. Характеристики (T, мас. % LiCl и NaCl) тройных точек с твердыми фазами эвтектики E'' (лед + $LiCl{\cdot}5H_2O$ + $NaCl{\cdot}2H_2O$), перитектик P_1'' ($LiCl{\cdot}5H_2O$ + $NaCl{\cdot}2H_2O$ + NaCl) и P_2'' ($LiCl{\cdot}5H_2O$ + $LiCl{\cdot}3H_2O$ + NaCl) и котектические, перитектические кривые, разделяющие фазовые поля (лед + L, $NaCl{\cdot}2H_2O$ + L, NaCl + L), а также, изотермы растворимости льда, гидрогалита и галита, рассчитанные на основе модели, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными.

В качестве примера применения модели к исследованию природного объекта в таблице 4 приведены содержания солей в литийсодержащих включениях рассолов кварцевых жил поздних генераций района Большие Кейвы Фенноскандинавского щита.

Таблица 4. Содержания солей во включениях рассолов в кварцевых жилах Больших Кейв.

Образец	Данные микротермометрии			Расчет на основе нашей модели		
	$T_{m,ice}$, ºC	$T_{m,hh}$, ºC	$T_{m,h}$, ºC	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	NaCl + LiCl, мас. %
Е3-1в		-20	180	12.86	17.15	30.01
	-60		180	11.94	18.2	30.14
Б880-7а		-32.5	152	8.06	21.35	29.41
	-58		152	10.31	18.53	28.84

Исследования выполнены по теме FMUW-2021-0002 Госзадания ИГГД РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопов Е.К. Политерма растворимости тройной системы LiCl-NaCl-H_2O // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36. С. 1916−1919.
2. Bushmin S.A., Vapnik Y.A, Ivanov M.V. et al. Properties of fluids during metasomatic alteration of metamorphic rocks under P–T conditions of the middle crust: An example from the Bolshie Keivy region, Belomorian-Lapland orogen, Fennoscandian Shield // Petrology. 2024. № 4. In press.
3. Dubois M., Monnin C., Castelain T. et al. Investigation of the LiCl-NaCl-H_2O system: A synthetic fluid inclusion study and thermodynamic modeling from -50° to +100°C and up to 12 mol/kg // Economic Geology. 2010. V. 105. № 2. P. 329–338.
4. Felmy A.R., Weare J.H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50, P. 2771−2783.
5. Harlaux M., Mercadier J., Bonzi W.M-E. et al. Geochemical signature of magmatic-hydrothermal fluids exsolved from the Beauvoir rare-metal granite (Massif Central, France): Insights from LA-ICPMS analysis of primary fluid Inclusions //Geofluids. 2017. V. 2017. Article ID 1925817. 25 pages.
6. Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N. et al. Thermodynamics of the H2O+LiCl system // Journal of Chemical Engineering Data. 2002. V. 47. P. 1331−1336.
7. Møller N. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO_4-H_2O system, to high temperature and concentration //Geochimica et Cosmochimica Acta. 1988. V. 52. P. 821−837.
8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations //Journal of Physical Chemistry. 1973. V. 77. P. 268−277.
9. Pitzer K.S. Ion interaction approach: Theory and data correlation//Activity coefficients in electrolyte solutions. Ed. K.S. Pitzer. CRC Press. 1991. P. 75−153.
10. Steele-MacInnis M., Ridley J., Lecumberri-Sanchez P. et al. Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions //Earth-Science Reviews. 2016. V. 159. P. 14-35.
11. Toner J.D., Catling D.C. A low-temperature thermodynamic model for the Na-K-Ca-Mg-Cl system incorporating new experimental heat capacities in KCl, $MgCl_2$ and $CaCl_2$ solutions //J. Chem. Eng. Data. 2017. V.62. № 3. P. 995–1010.

THERMODYNAMIC MODEL OF THE H_2O-LiCl-NACl SYSTEM FOR FLUID INCLUSIONS STUDY: CALCULATION USING PITZER'S EQUATIONS, COMPARISON WITH EXPERIMENTS

Misyura M.A., Bushmin S.A., Aleksandrovich O.V., Mamykina M.E., Savva E.V.
IGGD RAS, Saint-Petersburg
max.misyura94@gmail.com

Abstract. A thermodynamic model of the ternary fluid system H_2O-LiCl-NaCl is proposed for the temperature range from -77 to +300°C. This model incorporates low-temperature phase transitions of freezing products of water-salt inclusions. The model is based on the Pitzer equations using new interaction parameters of Na, Cl and the corresponding equilibrium constants of reactions involving solids and liquid phases. Basing on microthermometry data of fluid inclusions (*T* of phase transitions during heating after freezing), the model allows determine salt concentrations. Characteristics (*T*, wt% LiCl and NaCl) of triple points with solid phases including the eutectic E''(ice + LiCl·5H_2O + NaCl·2H_2O), peritectic P_1'' (LiCl·5H_2O + NaCl·2H_2O + NaCl) and P_2'' (LiCl·5H_2O + LiCl·3H_2O + NaCl) and cotectic, peritectic curves separating the phase fields (ice + L, NaCl·2H_2O + L, NaCl + L), as well as solubility

isotherms of ice, hydrohalite and halite calculated by the model showed good agreement with experimental data. As an example of the application of the model to the natural object, we determined the salt contents in lithium-bearing brine inclusions in late quartz veins of the Bolshie Keivy area (Fennoscandian Shield).

Key words: *H_2O-LiCl-NaCl fluid system, Pitzer equations, microthermometry of fluid inclusions*

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $Na_2O–P_4O_{10}$

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

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов $Na_2O–P_4O_{10}$ в области температур 600–1900 K. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $Na_2O–P_4O_{10}$

Физико-химические свойства фосфатов натрия и их расплавов представляют значительный интерес для металлургии, материаловедения, медицины и других отраслей современной промышленности, а также в связи с их недавним обнаружением в значительных количествах в океанской воде на Энцеладе, что ранее за пределами Земли не наблюдалось (Postberg et al., 2023).

В системе $Na_2O–P_4O_{10}$ установлено наличие четырех фосфатов натрия, существующих в различных структурных модификациях в зависимости от температуры. Соединения $NaPO_3$ ($2Na_2O \cdot P_4O_{10}$), $Na_4P_2O_7$ ($4Na_2O \cdot P_4O_{10}$) и Na_3PO_4 ($6Na_2O \cdot P_4O_{10}$) плавятся конгруэнтно при температурах 901, 1252, и 1852 K, соответственно. Соединение $Na_5P_3O_{10}$ ($10Na_2O \cdot 3P_4O_{10}$) диссоциирует при температуре 903 K. Диаграмма состояния системы $Na_2O–P_4O_{10}$ по данным обзора (Xie et al., 2020) представлена на рис. 1.

Имеющиеся термодинамические данные о фосфатах натрия скудны. Низкотемпературные теплоемкости соединений были определены в работе (Andon et al., 1967), высокотемпературные – для $NaPO_3$ и $Na_4P_2O_7$ (до 620 K) в работе (Ashcroft et al., 1969) и для Na_3PO_4 (до 1000 K) в работе (Lazarev et al., 1985). Энтальпии образования фосфатов натрия были определены методами калориметрии растворения в работах (Irving & McKerrell, 1967, 1967), энтропии образования – в работе (Andon et al., 1967).

Измерения активностей оксидов в расплавах (a_i), выполненные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Стеблевский и др., 1978; Malheiros et al., 1993) и методом э. д. с. (Yamaguchi & Goto, 1984; Huang & Lin, 1989; Kozhina & Shultz, 1997) в интервале температур 873–1673 K не показывают соответствия (Рис. 2). В частности, несмотря на идентичность в определениях активностей Na_2O и $NaPO_3$ (Рис. 2A, C), различия в величинах активностей P_4O_{10} при температуре 1673 K, определенных Мальхейрос и др. (1993) и Ямагучи и Гото (1984), превышают 10 порядков (Рис. 2B), что в свою очередь приводит к значительным расхождениям в значениях минимума энергии смешения ΔG^m в расплавах (Рис. 2D), составляющих более, чем 130 кДж/моль.

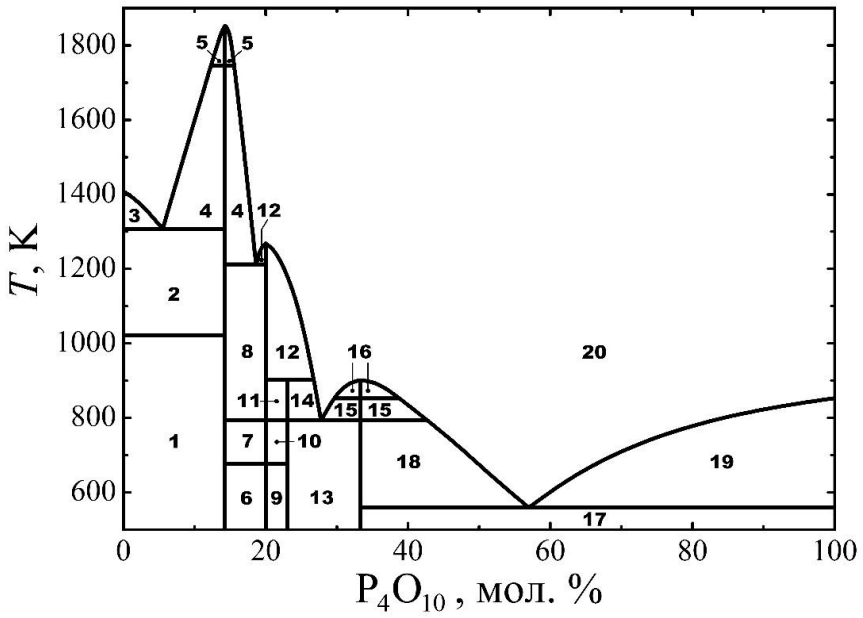


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Na_2O–P_4O_{10} (Xie et al., 2020): 1 – γ-Na_2O + α-Na_3PO_4; 2 – β-Na_2O + α-Na_3PO_4; 3 – α-Na_2O + жидкость; 4 – α-Na_3PO_4 + жидкость; 5 – β-Na_3PO_4 + жидкость; 6 – α-Na_3PO_4 + α-$Na_4P_2O_7$; 7 – α-Na_3PO_4 + β-$Na_4P_2O_7$; 8 – α-Na_3PO_4 + γ-, δ-, ε-, ζ-$Na_4P_2O_7$; 9 – α-$Na_4P_2O_7$ + α-$Na_5P_3O_{10}$; 10 – β-$Na_4P_2O_7$ + α-$Na_5P_3O_{10}$; 11 – γ-, δ-, ε-, ζ-$Na_4P_2O_7$ + β-$Na_5P_3O_{10}$; 12 – ζ-$Na_4P_2O_7$ + жидкость; 13 – α-$Na_5P_3O_{10}$ + α-$NaPO_3$; 14 – β-$Na_5P_3O_{10}$ + жидкость; 15 – β-$NaPO_3$ + жидкость; 16 – γ-$NaPO_3$ + жидкость; 17 – α-$NaPO_3$ + P_4O_{10}; 18 – α-$NaPO_3$ + жидкость; 19 – P_4O_{10} + жидкость; 20 – жидкость.

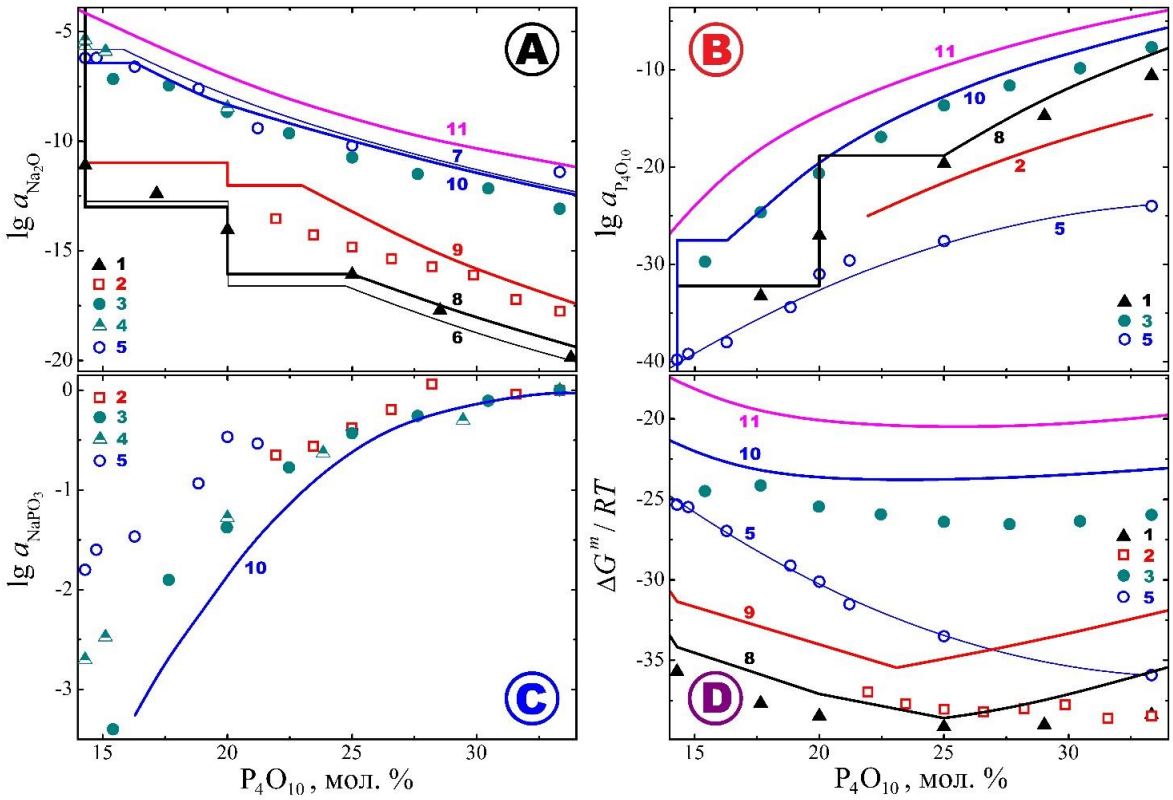


Рис. 2. Активности Na_2O (A), P_4O_{10} (B), $NaPO_3$ (C) и энергия смешения (D) в расплавах системы Na_2O–P_4O_{10}, определенные экспериментально в работах (Kozhina & Shultz, 1997) (1), (Huang & Lin, 1989) (2), (Yamaguchi & Goto, 1984) (3), (Стеблевский и др., 1978) (4), (Malheiros et al., 1993) (5), а также рассчитанные в работе (Xie et al., 2020) (6, 7) и в настоящей работе (8–11) при температурах 1073 (1, 6, 8), 1173 (2, 9), 1573 (3), 1580 (4), 1673 (5, 7, 10) и 1873 (11) K.

Исследования испарения фосфатов натрия и их расплавов из платиновых, кварцевых и молибденовых эффузионных контейнеров (Стеблевский и др., 1974, 1978; Алиханян и др., 1975; Ратьковский и др., 1976; Рудный и др., 1986; Malheiros et al., 1993) показало преимущественное содержание в газовой фазе молекулы $NaPO_3$ (Рис. 3A), количество которой уменьшается с ростом содержания Na_2O в конденсированной фазе (Рис. 2C). Помимо $NaPO_3$ в газовой фазе над расплавами были обнаружены продукты его диссоциации – NaPO, $NaPO_2$ и $Na_2P_2O_6$, а также формы, соответствующие испарению оксида натрия – Na и O_2 (Рис. 3B). Молекулярных форм, соответствующих испарению оксида фосфора P_4O_{10}, содержащегося в расплаве, обнаружено не было, что в значительной степени и осложняло как прямое определение активностей P_4O_{10}, так и их расчет по уравнению Гиббса-Дюгема.

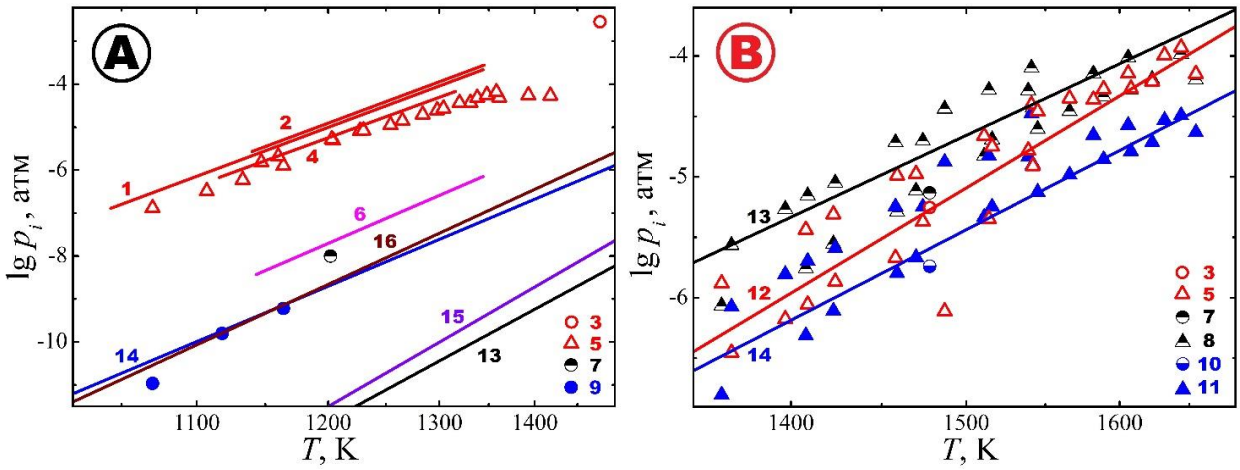


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над $NaPO_3$ (A) и Na_3PO_4 (B), определенные масс-спектрометрическим методом в работах (Стеблевский и др., 1974) (1, 6), (Алиханян и др., 1975) (2), (Стеблевский и др., 1978) (3, 10), (Ратьковский и др., 1976) (4), (Malheiros et al., 1993) (5, 8, 11), (Стеблевский и др., 1977) (7), (Рудный и др., 1986) (9) и рассчитанные в настоящей работе (12–16). Обозначения: $NaPO_3$ (1–5, 12), $Na_2P_2O_6$ (6), Na (7, 8, 13), O_2 (9–11, 14), PO (15), PO_2 (16).

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе Na_2O–P_4O_{10} в области температур 600–1900 K с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса ($\Delta G°$) образования простых оксидов (Na_2O и P_4O_{10}) и фосфатов натрия ($NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$, Na_3PO_4 и $Na_5P_3O_{10}$). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования Na_2O и P_4O_{10} в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (Na, Na_2, NaO, Na_2O, Na_2O_2, P, P_2, P_3, P_4, PO, PO_2, P_2O_3, P_2O_4, P_2O_5, P_3O_6, P_4O_6, P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9, P_4O_{10}, NaPO, $NaPO_2$, $NaPO_3$, $Na_2P_2O_6$, O, O_2, O_3 и O_4) были приняты на основании справочных данных (Глушко и др., 1978–1982), а также результатов работы (Стеблевский и др., 1974; Gingerich & Miller, 1975). Величины $\Delta G°$ конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксидов и энергии смешения в расплавах (Рис. 2) в системе Na_2O–P_4O_{10} показывает соответствие таковым, выполненными методом э. д. с. Ямагучи и Гото (1984) и Кожиной и Шульц (1997). Из рис. 2A можно заметить хорошее совпадение и с величинами

активностей Na_2O, полученными в работах (Huang & Lin, 1989; Malheiros et al., 1993). Минимальное значение энергии смешения расплавов в системе $Na_2O–P_4O_{10}$ наблюдается в области концентраций, близких к составу эвтектической композиции между $NaPO_3$ и $Na_4P_2O_7$. Замеченные расхождения в результатах, полученных масс-спектрометрическим методом, возможно были вызваны значительной фрагментацией молекул $NaPO_3$ и $Na_2P_2O_6$ под действием электронного удара (45–70 эВ), приводящей к ошибкам в расшифровке масс-спектров.

Результаты расчетов парциальных давлений молекулярного кислорода O_2 над $NaPO_3$ и Na_3PO_4 (Рис. 3) соответствуют экспериментальным данным, полученным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Стеблевский и др., 1978; Рудный и др., 1986; Malheiros et al., 1993). Высокое значение парциального давления пара атомарного Na над $NaPO_3$ (Рис. 3А, символ 7), полученного Стеблевским и др. (1977), не соответствует низкой активности Na_2O в расплаве метафосфата натрия, определенного ими же (Стеблевский и др., 1978). Как следует из проведенного расчета парциальные давления преобладающих фосфатных форм пара (PO и PO_2) над $NaPO_3$ (Рис. 3А) в области температур 1100–1400 K довольно низки для возможностей используемой аппаратуры в перечисленных выше масс-спектрометрических исследованиях и не превышают 10^{-8} атм.

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы $Na_2O–P_4O_{10}$ в области температур 600–1900 K. Вычисленные величины парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Горгораки В.И., Соколова И.Д. Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов. //Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 629–632.
2. 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. М.: Наука, 1978–1982.
3. Ратьковский И.А. Ашуйко В.А., Урих В.А., Крисько Л.Я. Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов //Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 5. С. 675–677.
4. Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н., Сорокин И.Д., Алиханян А.С. Энтальпии образования PO^{-2}, PO^{-3} и $NaPO_2$ // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62–69.
5. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д., Горгораки В.И. Масс-спектрометрическое исследование состава пара и термодинамики испарения метафосфата натрия // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 6. С. 1450–1453.
6. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д., Горгораки В.И. Термическая устойчивость метафосфатов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. № 1. С. 23–26.
7. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д., Горгораки В.И. Термодинамика процессов испарения пирофосфата натрия и ортофосфатов натрия и лития // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 309–315.

8. Andon R.J.L., Counsell J.F., Martin J.F., Mash C.J. Thermodynamic properties of phosphorus compounds. II. Low-temperature heat capacity and entropy of sodium mono-, di-, and tri-phosphates // J. Appl. Chem. 1967. V. 17. № 3. P. 65–70.
9. Ashcroft S.J., Keen E., Mortimer C.T. Thermochemistry of formation of sodium polyphosphates from sodium orthophosphates // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 2851–2855.
10. Gingerich K.A., Miller F. Thermodynamic study of gaseous sodium-phosphorus-oxygen ternary molecules by high temperature mass spectrometry //J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 3. P. 1211–1217.
11. Huang C.T., Lin R.Y. Thermodynamics of the $Na_2O–P_2O_5$ system //Metall. Mater. Trans. B. 1989. V. 20. № 2. P. 197–204.
12. Irving R.J., McKerrell H. Standard heats of formation of NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 and Na_3PO_4 // Trans. Faraday Soc. 1967. T. 63. № 12. P. 2913–2916.
13. Irving R.J., McKerrell H. Standard heats of formation of the sodium triphosphates $Na_5P_3O_{10}$ (cI), $Na_5P_3O_{10}$ (cII) and $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (c) //Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 4. P. 875–878.
14. Kozhina E.L., Shultz M.M. Thermodynamic properties of $\{xNa_2O+ (1 - x) P_2O_5\}$(l) // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 7. P. 797–809.
15. Lazarev V.B., Sokolova I.D., Sharpataya G.A. DSC study of polymorphism of $Na_4P_2O_7$ // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 301–304.
16. Malheiros L.F., Chatillon C., Allibert M. Mass spectrometric study of the $Na_2O–P_2O_5$ system: the vaporisation of $NaPO_3$ (s, l) and Na_3PO_4 (s) phosphates // High Temp. – High Press. 1993. V. 25. № 1. P. 17–34.
17. Postberg F., Sekine Y., Klenner F., Glein C.R., Zou Z., Abel B., Furuya K., Hillier J.K., Khawaja N., Kempf S., Noelle L., Saito T., Schmidt J., Shibuya T., Srama R., Tan S. Detection of phosphates originating from Enceladus's Ocean //Nature. 2023. V. 618. P. 489–493.
18. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
19. Xie W., Wei S., Hudon P., Jung I.-H., Qiao Z., Cao Z. Critical evaluation and thermodynamic assessment of the $R_2O–P_2O_5$ (R = Li, Na and K) systems // CALPHAD. 2020. V. 68. № 101718. 13 pp.
20. Yamaguchi S., Goto K.S. Activity measurement of Na_2O in $Na_2O–SiO_2–P_2O_5$ melts at 900–1400 °C using beta-alumina electrolyte // Scand. J. Metall. 1984. V. 13. № 3. P. 129–136.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $Na_2O–P_4O_{10}$ 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 $Na_2O–P_4O_{10}$ melts in the temperature region 600–1900 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the $Na_2O–P_4O_{10}$ system

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $K_2O–P_4O_{10}$

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

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов $K_2O–P_4O_{10}$ в области температур 600–1900 K. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $K_2O–P_4O_{10}$

Физико-химические свойства фосфатов калия и их расплавов представляют значительный интерес в связи с обнаружением фосфатов в метеорите Марчисон (Cooper et al., 1992), а также для технологий при производстве продуктов питания.

В системе $K_2O–P_4O_{10}$ установлено наличие четырех фосфатов калия, существующих в различных структурных модификациях в зависимости от температуры. Соединения KPO_3 ($2K_2O \cdot P_4O_{10}$), $K_4P_2O_7$ ($4K_2O \cdot P_4O_{10}$) и K_3PO_4 ($6K_2O \cdot P_4O_{10}$) плавятся конгруэнтно при температурах 1086, 1376, и 1892 K, соответственно, хотя имеются и другие данные (Маркина и Воскресенская, 1969). Соединение $K_5P_3O_{10}$ ($10K_2O \cdot 3P_4O_{10}$) диссоциирует при температуре 916 K. Диаграмма состояния системы $K_2O–P_4O_{10}$ по данным обзора (Xie et al., 2020) представлена на рис. 1.

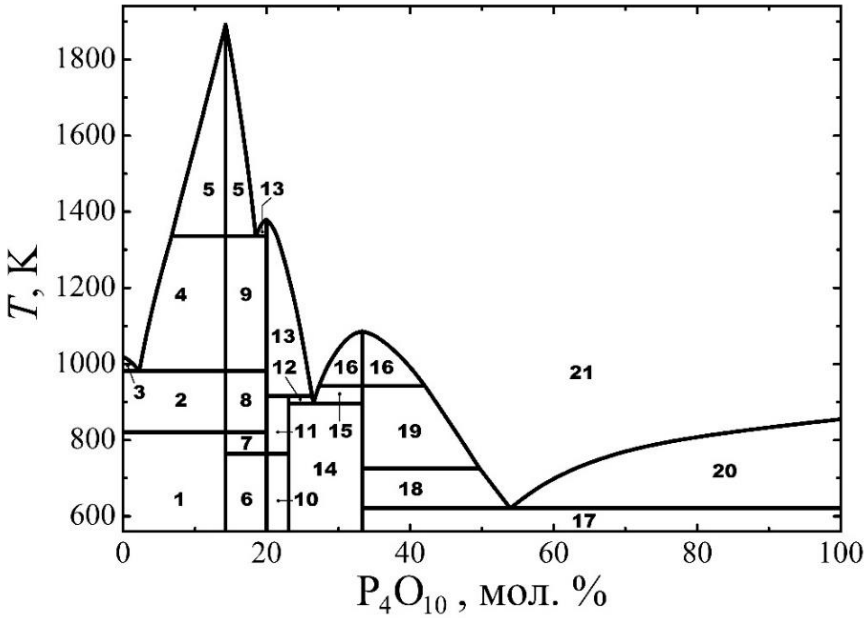


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $K_2O–P_4O_{10}$ (Xie et al., 2020): 1 – β-K_2O + α-K_3PO_4; 2 – α-K_2O + β-K_3PO_4; 3 – α-K_2O + жидкость; 4 – β-K_3PO_4 + жидкость; 5 – γ-K_3PO_4 + жидкость; 6 – α-K_3PO_4 + α-$K_4P_2O_7$; 7 – α-K_3PO_4 + β-$K_4P_2O_7$; 8 – β-K_3PO_4 + β-$K_4P_2O_7$; 9 – β-K_3PO_4 + γ-$K_4P_2O_7$; 10 – α-$K_4P_2O_7$ + α-$K_5P_3O_{10}$; 11 – β-$K_4P_2O_7$ + β-$K_5P_3O_{10}$; 12 – β-$K_5P_3O_{10}$ + жидкость; 13 – γ-$K_4P_2O_7$ + жидкость; 14 – β-$K_5P_3O_{10}$ + β-KPO_3; 15 – β-KPO_3 + жидкость; 16 – γ-KPO_3 + жидкость; 17 – α-KPO_3 + P_4O_{10}; 18 – α-KPO_3 + жидкость; 19 – β-KPO_3 + жидкость; 20 – P_4O_{10} + жидкость; 21 – жидкость.

Имеющиеся термодинамические данные о фосфатах калия и их расплавах очень скудны и зачастую экспериментально не определялись (Коган, 1969, 1971; Barin, 1995). Низкотемпературные теплоемкости и энтальпии образования KPO_3 и $K_4P_2O_7$ были определены в работах (Egan & Wakefield, 1960; Luff & Reed, 1979) и (Egan & Wakefield, 1960; Рудько и др., 1974; Luff & Reed, 1979a). Энтальпия плавления метафосфата калия определена методом калориметрии в работе (Hassen et al., 1987). Исследования испарения метафосфата калия и его расплава из платиновых, кварцевых и молибденовых эффузионных контейнеров (Алиханян и др., 1975; Ратьковский и др., 1975, 1976; Стеблевский и др., 1977) показало преимущественное содержание в газовой фазе молекулы KPO_3 и в незначительных количествах димера $(KPO_3)_2$ и атомарного K (Рис. 2). Молекулярных форм, соответствующих испарению оксида фосфора P_4O_{10}, содержащегося в расплаве, обнаружено не было.

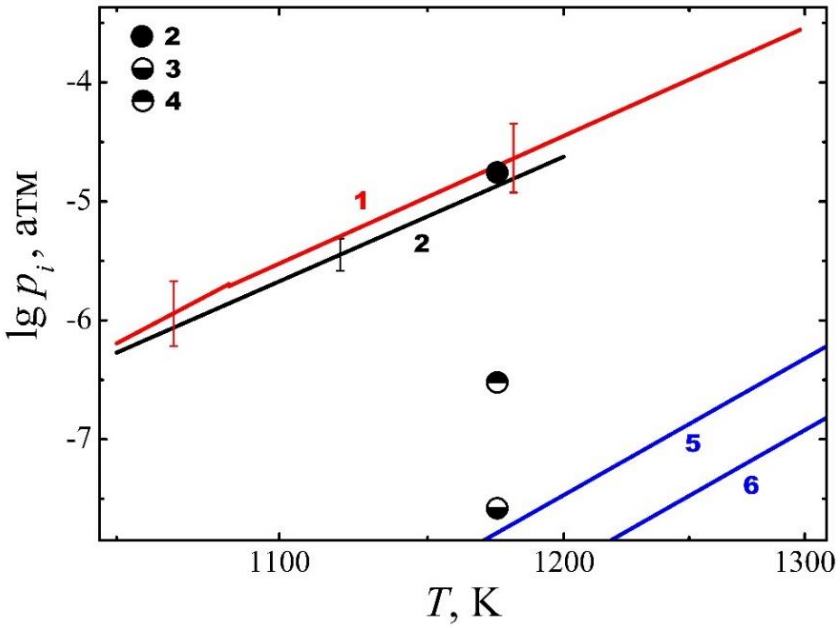


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над KPO_3, определенные масс-спектрометрическим методом в работах (Ратьковский и др., 1975, 1976) (1), (Алиханян и др., 1975; Стеблевский и др., 1977) (2–4) и рассчитанные в настоящей работе (5, 6). Обозначения: KPO_3 (1, 2), $K_2P_2O_6$ (3), K (4), PO_2 (5), O_2 (6).

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе K_2O–P_4O_{10} в области температур 600–1900 K с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса ($\Delta G°$) образования простых оксидов (K_2O и P_4O_{10}) и фосфатов калия (KPO_3, $K_4P_2O_7$, K_3PO_4 и $K_5P_3O_{10}$). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования K_2O и P_4O_{10} в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (K, K_2, KO, K_2O, K_2O_2, P, P_2, P_3, P_4, PO, PO_2, P_2O_3, P_2O_4, P_2O_5, P_3O_6, P_4O_6, P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9, P_4O_{10}, KPO_3, $K_2P_2O_6$, O, O_2, O_3 и O_4) были приняты на основании справочных данных (Глушко и др., 1978–1982), а также результатов работы (Алиханян и др., 1975; Рудный и др., 1986). Величины $\Delta G°$ конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксидов и энергии смешения в расплавах (Рис. 3) в системе K_2O–P_4O_{10} при температуре 1673 K с таковыми для расплавов системы Na_2O–P_4O_{10} показывает их подобие. Минимумы энергии смешения расплавов в системе K_2O–P_4O_{10} (как и в случае расплавов в системе Na_2O–P_4O_{10}) наблюдается в области концентраций, близких к составу эвтектической композиции между KPO_3 и $K_4P_2O_7$ ($NaPO_3$ и $Na_4P_2O_7$, соответственно). Заметим, что более отрицательные значения энергии смешения расплавов в системе K_2O–P_4O_{10} по сравнению с таковыми для расплавов в системе Na_2O–P_4O_{10} (Рис. 3B) обусловлены более низкой активностью K_2O по сравнению с активностью Na_2O в фосфатном расплаве (Рис. 3A, линии 1 и 2), поскольку активности P_4O_{10} приблизительно одинаковы (Рис. 3A, линии 3 и 4).

Рассчитанные в настоящей работе величины парциальных давлений пара PO_2 и O_2 над расплавом KPO_3 не превышают 10^{-6} атм при температуре 1300 K (Рис. 2). Значение парциального давления пара атомарного K над метафосфатом калия KPO_3 при температуре 1175 K составляет не более 10^{-14} атм, что значительно отличается от результатов, полученных Стеблевским и др. (1977). Определенное ими значение слишком высоко (Рис. 2, символ 4) и не может соответствовать низкой активности K_2O в расплаве метафосфата калия (Рис. 3A). Вероятной причиной наблюдаемого отклонения результатов работы (Стеблевский и др., 1978) от расчетных данных, полученных в настоящей работе, является значительная фрагментация молекулярного иона KPO_3 под действием электронного удара, что могло привести к ошибкам в расшифровке масс-спектров.

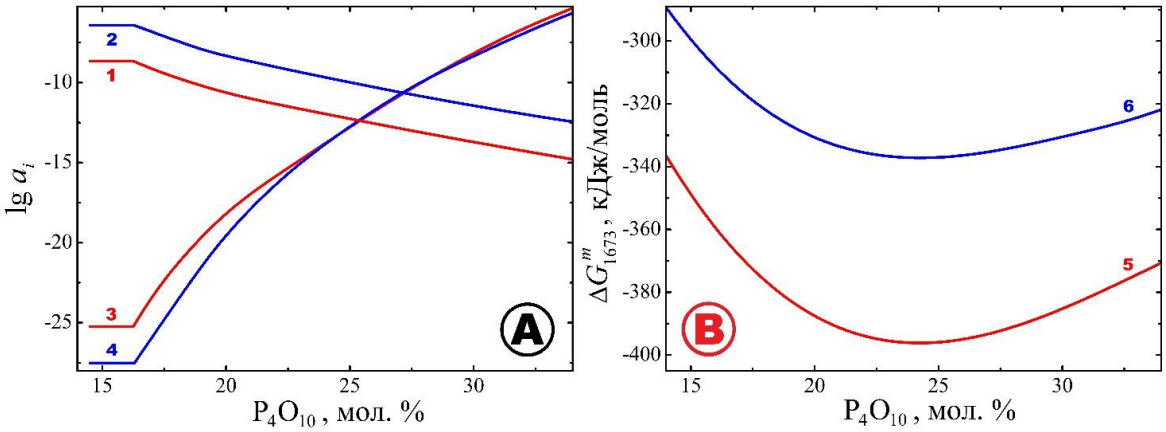


Рис. 3. Активности (A) K_2O (1), Na_2O (2), P_4O_{10} (3, 4) и энергия смешения (B) в расплавах систем K_2O–P_4O_{10} (1, 3, 5) и Na_2O–P_4O_{10} (2, 4, 6) при температуре 1673 K, рассчитанные в настоящей работе.

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы K_2O–P_4O_{10} в области температур 600–1900 K. Вычисленные величины парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах системы K_2O–P_4O_{10} коррелируют с таковыми для расплавов системы Na_2O–P_4O_{10}.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Горгораки В.И., Соколова И.Д. Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов. // Доклады АН

СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 629–632.
2. Коган Б.С. Термодинамические свойства фосфатов калия. I. Расчет энтропий нормальных фосфатов калия // Журн. физической химии. 1969. Т. 43. № 3. С. 763–764.
3. Коган Б.С. Термодинамические свойства фосфатов калия. V. Энтальпия образования фосфатов натрия, калия и фосфорных кислот // Журн. физической химии. 1971. Т. 45. № 3. С. 723.
4. Маркина И.Б., Воскресенская Н.К. Плавкость взаимной системы из метафосфатов и ортофосфатов натрия и калия // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 8. С. 2263–2269.
5. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Масс-спектрометрическое исследование процессов парообразования метафосфатов калия, кальция и алюминия // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1975. Т. 11. № 1. С. 112–116.
6. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А., Крисько Л.Я. Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 5. С. 675–677.
7. Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н., Сорокин И.Д., Алиханян А.С. Энтальпии образования PO^{-2}, PO^{-3} и $NaPO_2$ // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62–69.
8. Рудько П.К., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Термодинамические характеристики некоторых фосфатов калия // Общая и прикладная химия. 1974. № 6. С. 9–11.
9. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д., Горгораки В.И. Термическая устойчивость метафосфатов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 1. С. 23–26.
10. Barin I. Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
11. Cooper G.W., Onwo W.M., Cronin J.R. Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 11. P. 4109–4115.
12. Egan E.P., Wakefield Z.T. Low temperature heat capacity and entropy of potassium metaphosphate // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 12. P. 1955–1956.
13. Luff B.B., Reed R.B. Low-temperature heat capacity and entropy of tetrapotassium pyrophosphate // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 3. P. 228–229.
14. Luff B.B., Reed R.B. Standard enthalpy of formation of tetrapotassium pyrophosphate // J. Chem. Eng. Data. 1979a. V. 24. № 3. P. 227–228.
15. Hassen D.B., Kbir-Ariguib N., Trabelsi M., Tenu R., Counioux J.-J. Thermodynamic study of the solid-liquid equilibria in the MPO_3–LaP_3O_9 systems (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl) // Thermochimica Acta. 1987. V. 116. P. 85–100.
16. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
17. Xie W., Wei S., Hudon P., Jung I.-H., Qiao Z., Cao Z. Critical evaluation and thermodynamic assessment of the R_2O–P_2O_5 (R = Li, Na and K) systems // CALPHAD. 2020. V. 68. № 101718. 13 pp.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE K_2O–P_4O_{10} 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 K_2O–P_4O_{10} melts in the temperature region 600–1900 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the K_2O–P_4O_{10} system

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ FEO–P_4O_{10}

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

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов $FeO–P_4O_{10}$ в области температур 600–1700 K. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $FeO–P_4O_{10}$

Физико-химические данные, характеризующие фосфаты железа, представляют интерес для геохимии Луны, обусловленный обнаружением фосфорсодержащих оливинов в лунном веществе, а также для поиска перспективных материалов, используемых в высокоэффективных литий-ионных аккумуляторах.

В системе $FeO–P_4O_{10}$ установлено наличие фосфатов железа FeP_4O_{11} ($FeO \cdot P_4O_{10}$), FeP_2O_6 ($2FeO \cdot P_4O_{10}$), $Fe_2P_2O_7$ ($4FeO \cdot P_4O_{10}$) и $Fe_3P_2O_8$ ($6FeO \cdot P_4O_{10}$), которые плавятся конгруэнтно при температурах 998±10 K (Weil & Glaum, 1998), 1218±8 K (Zhang, 2010), 1378±8 K (Zhang, 2010) и 1323±15 K (Tromel & Schwerdtfeger), соответственно. Соединение $Fe_5P_3O_{13}$ ($20FeO \cdot 3P_4O_{10}$) образуется при температуре 753±8 K (Khadhraoui et al., 2019) и диссоциирует при температуре 1233±15 K (Tromel & Schwerdtfeger, 1963). Графтонит $Fe_3P_2O_8$ испытывает фазовый переход из оливиновой в графтонит-подобную структуру при температуре 1013±10 K (Modaressi et al., 1983). В работе (Bouchdoug et al., 1982) при температуре 1173 K в восстановительных условиях из смесей $Fe_2O_3–FePO_4$ или $Fe_3PO_7–FePO_4$ было синтезировано соединение $Fe_4(PO_4)_2O$ ($8FeO \cdot P_4O_{10}$). Построенная на основании этих данных диаграмма состояния системы $FeO–P_4O_{10}$ представлена на рис. 1.

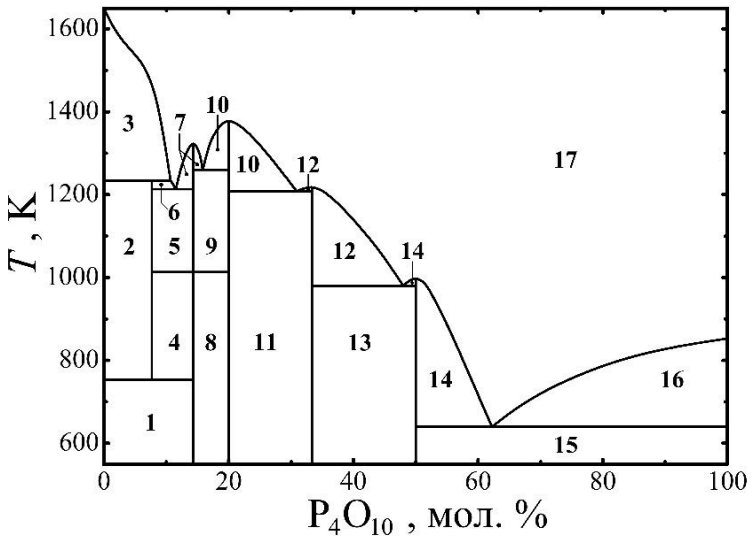


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $FeO–P_4O_{10}$: 1 – FeO + α-$Fe_3P_2O_8$; 2 – FeO + $Fe_5P_3O_{13}$; 3 – FeO + жидкость; 4 – $Fe_5P_3O_{13}$ + α-$Fe_3P_2O_8$; 5 – $Fe_5P_3O_{13}$ + β-$Fe_3P_2O_8$; 6 – $Fe_5P_3O_{13}$ + жидкость; 7 – β-$Fe_3P_2O_8$ + жидкость; 8 – α-$Fe_3P_2O_8$ + $Fe_2P_2O_7$; 9 – β-$Fe_3P_2O_8$ + $Fe_2P_2O_7$; 10 – $Fe_2P_2O_7$ + жидкость; 11 – $Fe_2P_2O_7$ + FeP_2O_6; 12 – FeP_2O_6 + жидкость; 13 – FeP_2O_6 + FeP_4O_{11}; 14 – FeP_4O_{11} + жидкость; 15 – FeP_4O_{11} + P_4O_{10}; 16 – P_4O_{10} + жидкость; 17 – жидкость.

Термодинамическая информация о фосфатах железа и их расплавах скудна (Тетеревков & Печковский, 1974; Ong et al., 2008; Zhang, 2010; Schmitt, 2022). Низкотемпературная теплоемкость и энтальпия образования $Fe_2P_2O_7$ определена Ши и др. (2013). В расплавах системы $FeO–P_4O_{10}$ в области концентраций 0–11 мол. % P_4O_{10} и температур 1643–1673 K были определены активности FeO при исследованиях гетерогенных равновесий с участием газовой смеси H_2 / H_2O (Ban-ya & Watanabe, 1977), а также активности P_4O_{10} при исследованиях испарения расплавов из алундовых эффузионных контейнеров масс-спектрометрическим методом (Kambayashi et al., 1985; Ohara et al., 1987) (Рис. 2). Результаты масс-спектрометрических исследований испарения $Fe_2P_2O_7$ и $Fe_3P_2O_8$ из платиновых эффузионных контейнеров в температурном интервале 1300–1500 K (Лопатин, 1995) показало преимущественное содержание в газовой фазе над расплавами молекул PO_2 и PO, соответственно (Рис. 3). Столярова и др. (2004) масс-спектрометрическим методом в области температур 1724–1851 K изучили равновесия в газовой фазе над смесями FeO и P_4O_{10}:

$$FeO + PO_2 = FePO_3 \quad (1)$$

$$FeO + PO = FePO_2. \quad (2)$$

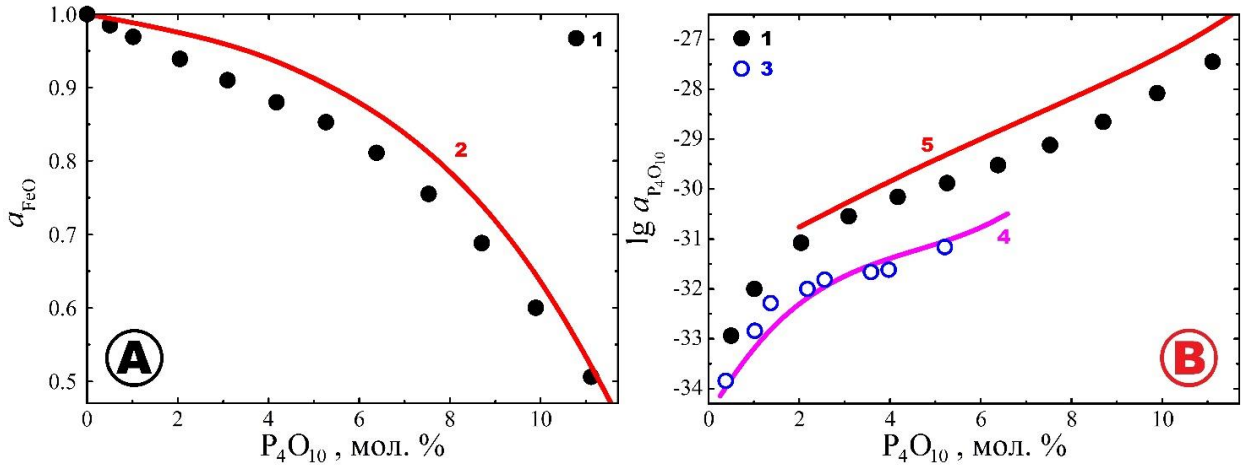


Рис. 2. Активности FeO (A) и P_4O_{10} (B) в расплавах системы $FeO–P_4O_{10}$ в интервале температур 1643–1673 K, определенные 1 – при исследованиях гетерогенных равновесий (Ban-ya & Watanabe, 1977), 3 и 4 – масс-спектрометрическим методом (Kambayashi et al., 1985; Ohara et al., 1987), а также 2 и 5 – рассчитанные в настоящей работе.

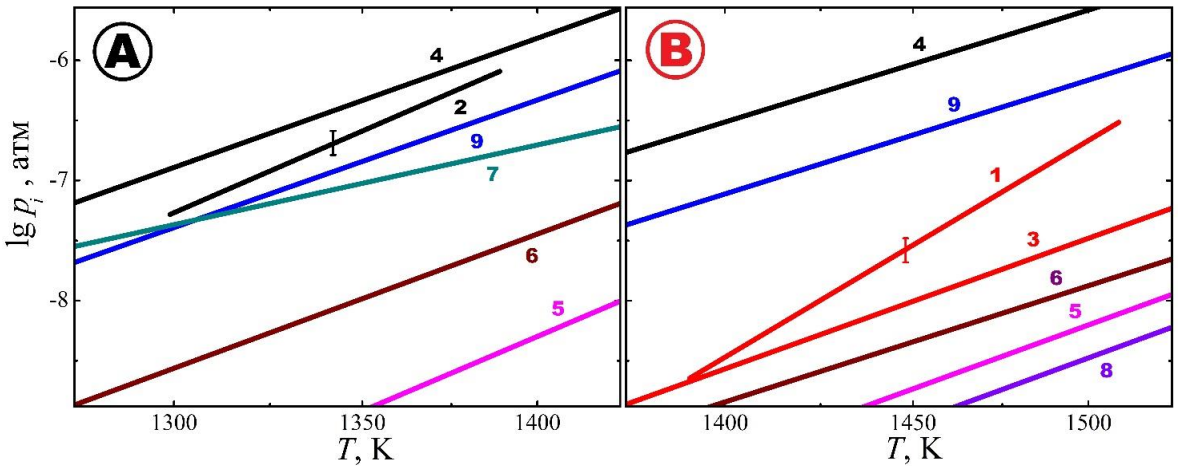


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над $Fe_2P_2O_7$ (A) и $Fe_3P_2O_8$, (B), определенные 1 и 2 – масс-спектрометрическим методом Лопатиным (1995), а также рассчитанные в настоящей работе (3–9). Обозначения: PO (1, 3), PO_2 (2, 4), P_2O_3 (5), P_2O_4 (6), P_4O_9 (7), O (8), O_2 (9).

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $FeO–P_4O_{10}$ в области температур 600–1700 K с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса ($\Delta G°$) образования простых оксидов (FeO и P_4O_{10}) и фосфатов железа (FeP_4O_{11}, FeP_2O_6, $Fe_2P_2O_7$, $Fe_3P_2O_8$ и $Fe_5P_3O_{13}$). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования FeO и P_4O_{10} в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (Fe, Fe_2, FeO, FeO_2, P, P_2, P_3, P_4, PO, PO_2, P_2O_3, P_2O_4, P_2O_5, P_3O_6, P_4O_6, P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9, P_4O_{10}, $FePO_2$, $FePO_3$, O, O_2, O_3 и O_4) были приняты на основании справочных данных (Barin, 1995), а также результатов работы (Stolyarova et al., 2004). Величины $\Delta G°$ конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Как следует из рис. 4, концентрационные зависимости парциальных давлений пара Fe и P_4O_{10} коррелируют с таковыми для активностей FeO и P_4O_{10}. Сопоставление результатов расчетов активностей оксидов в расплавах в системе $FeO–P_4O_{10}$ при температуре 1673 K с экспериментальными величинами, полученными в работах (Ban-ya & Watanabe, 1977; Kambayashi et al., 1985; Ohara et al., 1987), показывает их удовлетворительное соответствие (Рис. 2). Минимум энергии смешения расплавов в системе $FeO–P_4O_{10}$ (Рис. 4), как и в случае расплавов в системах $K_2O–P_4O_{10}$ и $Na_2O–P_4O_{10}$, наблюдается в области концентраций, близких к составу эвтектической композиции между $Fe_2P_2O_7$ и FeP_2O_6 (Рис. 1).

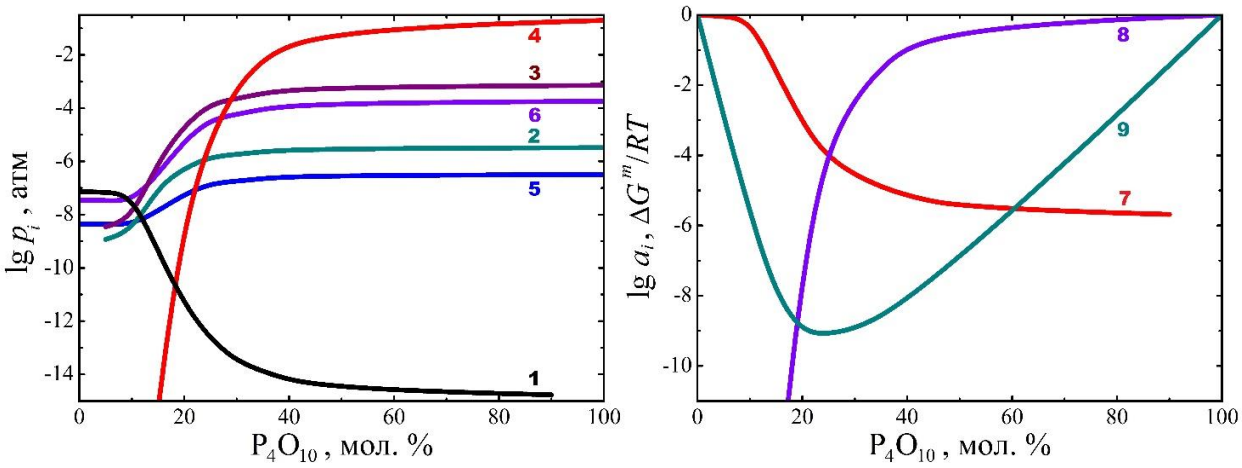


Рис. 4. Парциальные давления молекулярных форм газовой фазы Fe (1), PO (2), PO_2 (3), P_4O_{10} (4), O (5) и O_2 (6), а также активности FeO (7), P_4O_{10} (8) и энергия смешения (9) в расплавах в системе $FeO–P_4O_{10}$ при температуре 1673 K, рассчитанные в настоящей работе.

Результаты расчетов парциальных давлений пара PO_2 над расплавом $Fe_2P_2O_7$ (Рис. 3A) и PO над расплавом $Fe_3P_2O_8$ (Рис. 3B) довольно близки к экспериментальным величинам, полученным Лопатиным (1995), и свидетельствуют о преобладании в газовой фазе над расплавами фосфатов железа молекулярных форм пара, содержащих фосфор и кислород (PO, PO_2, P_2O_3, P_2O_4, P_4O_9, O, O_2). Парциальное давление пара атомарного железа Fe (как и газообразных фосфатов железа $FePO_2$ и $FePO_3$) над расплавами этих фосфатов железа довольно низкое для экспериментального определения и не превышает величины 10^{-12} атм в рассматриваемом интервале температур (1275–1525 K).

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы $FeO–P_4O_{10}$ в области температур 600–1700 K. Показано соответствие результатов расчетов термодинамических свойств расплавов имеющимся экспериментальным данным.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатин С.И. Термическая диссоциация фосфатов железа // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 8. С. 1273–1275.
2. Тетеревков А.И., Печковский В.В. Особенности термической диссоциации $FePO_4$ // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18. № 5. С. 442−444.
3. Ban-ya S., Watanabe T. Thermodynamics of $Fe_tO–P_2O_5$ slags saturated with solid iron // Tetsu-to-Hagane. 1977. V. 63. № 12. P. 1809–1818.
4. Barin I. Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
5. Bouchdoug M., Courtois A., Gerardin R., Steinmetz J., Gleitzer C. Preparation et etude d'un oxyphosphate $Fe_4(PO_4)_2O$ // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. № 2. P. 149–157.
6. Kambayashi S., Awaka H., Kato E. Mass spectrometric determination of activities of P_2O_5 in $PbO–P_2O_5$ and $Fe_tO–P_2O_5$ systems // Tetsu-to-Hagane. 1985. V. 71. № 16. P. 1911–1918.
7. Khadhraoui S., Hack K., Jantzen T., Odenthal H.J. Study of the state of industrial P_2O_5-containing slags relevant to steelmaking processes based on a new thermodynamic database developed for $CaO–FeO_x–P_2O_5–SiO_2–MnO–MgO–Al_2O_3$ slags − Part I: ternary and lower order systems // Steel Res. Int. 2019. V. 90. № 8. P. 1900085.
8. Modaressi A., Kaell J. C., Malaman B., Gerardin R., Gleitzer C. Etude du system Fe–P–O (pour $FeP \geqslant 1$) et d'une famille: les oxyphosphates de fer // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. № 1. P. 101–109.
9. Ohara N., Nunoue S., Kato E. Mass spectrometric determination of interaction parameters for P_2O_5 with CaO, MgO, MnO and SiO_2 in $Fe_tO–P_2O_5$ system // Tetsu-to-Hagane. 1987. V. 73. № 10. P. 1337–1342.
10. Ong S.P., Wang L., Kang B., Ceder G. $Li−Fe−P−O_2$ phase diagram from first principles calculations // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 5. P. 1798−1807.
11. Schmitt M.L. Investigation of the thermodynamics of iron phosphate melts and stability of iron phosphate glasses: effects of composition and iron redox ratio // Missouri Univ. Sci. & Technol., 2022. 277 p.
12. Shi Q., Zhang L., Schlesinger M. E., Boerio-Goates J., Woodfield B. F. Low temperature heat capacity study of $Fe(PO_3)_3$ and $Fe_2P_2O_7$ // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 61. P. 51–57.
13. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
14. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S. M. Thermodynamic properties of gaseous iron (II) salts // Dokl. Phys. Chem. 2004. V. 398. № 1–3. P. 208–210.
15. Tromel G., Schwerdtfeger K. Untersuchungen im system eisen–phosphor–sauerstoff // Arch. Eisenhutten. 1963. V. 34. № 1. P. 55–59.
16. Weil M., Glaum R. Crystallization of ultraphosphates *via* the gas phase. The crystal structures of FeP_4O_{11}, ZnP_4O_{11} and CdP_4O_{11} // Eur. J. Solid State & Inorg. Chem. 1998. V. 35. № 6–7. P. 495–508.
17. Zhang L. Phase equilibria in iron phosphate system / Missouri Univ. Sci. & Technol., 2010. 199 p.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $FeO–P_4O_{10}$ 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 $FeO–P_4O_{10}$ melts in the temperature region 600–1700 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the $FeO–P_4O_{10}$ system

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

УДК 523.3

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОСТОЯННО ТЁМНЫХ ДНИЩ ЮЖНОПОЛЯРНЫХ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ ХАУВОРТ, ШУМЕЙКЕР И ФАУСТИНИ

Базилевский А.Т.[1], Юань Ли[2]
[1]ГЕОХИ РАН, Москва, Россия,
[2]Суджоусский Профессиональный Университет, Сучжоу, Китай
atbas@geokhi.ru, YuanLi_SciRes@outlook.com

Аннотация. Ось вращения Луны почти перпендикулярна плоскости эклиптики, поэтому в лунных полярных областях на дне кратеров вечная темнота. Там очень холодно и конденсируются пары воды и других летучих, которые выделяются при ударах по Луне метеоритов и комет, а также при магматических извержениях. Там в порах лунного реголита накапливаются льды летучих компонентов, в том числе, лёд воды, который интересен как источник воды для будущих лунных баз и как исходный материал для горючего для будущих полетов с Луны к другим телам Солнечной системы. Нами по цифровым моделям поверхности, полученным по данным лазерного альтиметра LOLA и по снимкам LROC NAC, изучена морфология поверхности днищ южнополярных кратеров Хауорт (D = 51 км), Шумейкер (D = 51 км) и Фаустини (D = 39 км), а также «нормально» освещенных районов работы Лунохода-2 и Аполлона-16. Во всех пяти изученных районах морфология поверхности определяется преобладанием ударных кратеров диаметром менее 1 км. Относительные глубины этих кратеров в изученных районах примерно одинаковы. Эта информация важна для будущего освоения Луны.

Ключевые слова: Луна, постоянно тёмный, полученное методом «отмывки» изображение, кратеры, лёд воды, реголит

Ось вращения Луны почти перпендикулярна направлению солнечных лучей. Соответственно в полярных областях Луны Солнце очень низко над горизонтом и днища кратеров постоянно тёмные. В результате температура поверхности там ниже 70К и эти холодные ловушки захватывают летучие компоненты, выделяющиеся при ударах по Луне метеоритов и комет, а также при магматических извержениях. Поэтому в реголите постоянно темных участков поверхности накапливаются льды H_2O, H_2S, NH_3, SO_2 (см. напр., Colaprete et al., 2010). Эти накопления летучих компонентов могут представлять практический интерес как источник воды для будущих лунных баз и как горючее/окислитель для полётов с Луны к планетам (H_2O => солнечная энергия => H_2 + O). И это одна из причин повышенного интереса космических агентств к изучению полярных областей Луны.

Авторы настоящей работы изучали морфологию поверхности постоянно тёмного днища южнополярного кратера Шумейкер (Shoemaker) и сравнивали ее с морфологией поверхности в нормально освещаемых Солнцем районе работы Лунохода-2 и месте посадки Аполлона-16 (Basilevsky and Li, 2024). Было установлено, что в морфологии поверхности тёмного днища кратера Шумейкер, как и в освещаемых Солнцем районах, преобладают популяции кратеров диаметром в десятки и сотни метров. Также установлено, что по относительной глубине кратеры диаметром 150-400 м в постоянно тёмных и нормально освещаемых местах тоже не отличаются. В настоящей работе привлекается анализ морфологии днища ещё двух других южнополярных кратеров – Хауорта (Haworth) и Фаустини (Faustini) и соответственно обсуждаются характеристики

поверхности уже в трёх постоянно тёмных участках и сравниваются с таковыми в нормально освещаемых. Изображения кратеров в нижней части рисунка 1 и участков исследований на их днищах на рисунке 2 были получены методом «отмывки» (hill-shade images) по цифровым моделям поверхности (ЦМР), созданным по данным высотомера LOLA (https://pds-geosciences.wustl. edu/lro/lro-l-lola-3-rdr-v1/lrolol_1xxx/DATA /LOLA_GDR/POLAR/J P2/LDEC_875S_5M.JP2). Изображения участков исследований в районе работы Лунохода-2 и места посадки Аполлона-16 были получены тем же методом, но по ЦМР, созданным по результатам стереофотограмметрического анализа снимков LROC NAC (Lunar Reconnaissance Orbiter).

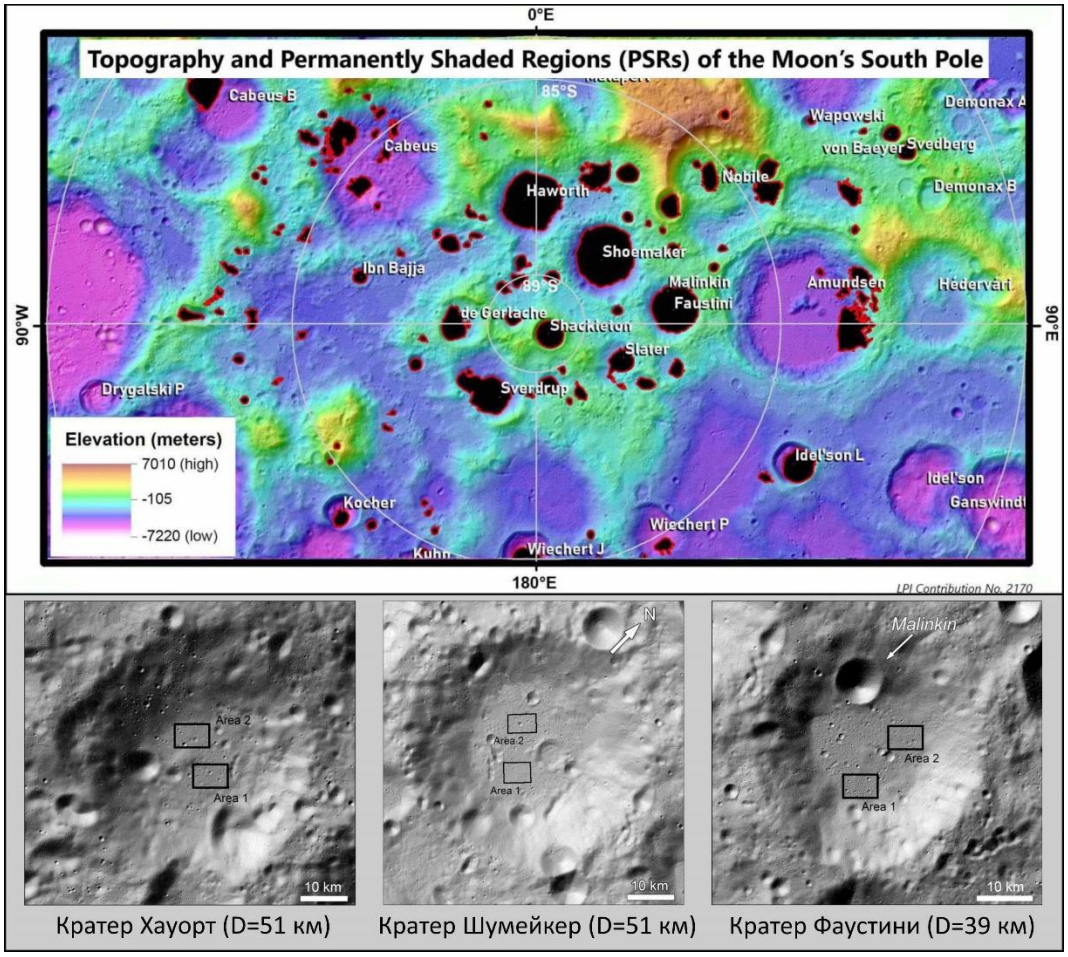


Рис. 1. Вверху топографическая карта южнополярной области (https://www.lpi.usra.edu/lunar/lunar-so uth-pole-atlas/maps/SPole_80S_LOLA-PSR_v20190515.pdf). Чёрным закрашены постоянно тёмные участки. Внизу полученные методом «отмывки» изображения изучаемых кратеров Хауорт, Шумейкер и Фаустини, Прямоугольники на их днищах показывают местоположения участков исследований.

Как видно на рисунке 1, днища трёх рассматриваемых кратеров постоянно затенённые. Участки исследований на них размером 4.5 х 6 км расположены на равнинных примерно горизонтальных поверхностях этих днищ за пределами кратеров диаметром более одного километра и относительно крупных положительных форм рельефа.

На рисунке 2 показаны сравнительно детальные изображения участков исследований на днищах трёх рассматриваемых кратеров, а также участков исследований в районе работы Лунохода-2 и месте посадки Аполлона-16. На приведенных изображениях видно, что морфология поверхности постоянно затенённых участков исследований определяется

популяциями кратеров диаметром в десятки и сотни метров, что характерно и для нормально освещаемых равнин лунных морей (Луноход-2) и материковых равнинных участков (Аполлон-16). На всех восьми участках исследований по пространственным плотностям распределения кратеров диаметром более 100 м были оценены модельные возрасты поверхности. Они оказались равными 1.8 ± 0.2 и 2.4 ± 0.2 млрд лет для участков на днище Фаустини, 3.6 ± 0.03 и 3.8 ± 0.03 млрд лет для участков на днище Шумейкера и 1.5 ± 0.2 и 1.5 ± 0.2 млрд лет для участков на днище Хауорта. Для района работы Лунохода-2 оценка модельного возраста поверхности дала 2.5 ± 0.1 млрд лет, а для места посадки Аполлона-16 - 3.9 ± 0.02 млрд лет. Эти оценки согласуются с ранее выполненными датировками для днища кратера Шумейкер (Tye et al., 2015), для района работы Лунохода-2 (Hiesinger et al., 2000) и для места посадки Аполлона-16 (Stoffler and Ryder, 2001). Для днища кратеров Фаустини и Хауворт наши оценки существенно ниже тех, что получили Tye et al. (2015). По-видимому, сказывается то обстоятельство, что мы располагали участки исследований, избегая кратеров диаметром более одного километра, а, как видно на рисунке 1, такие кратеры там присутствуют.

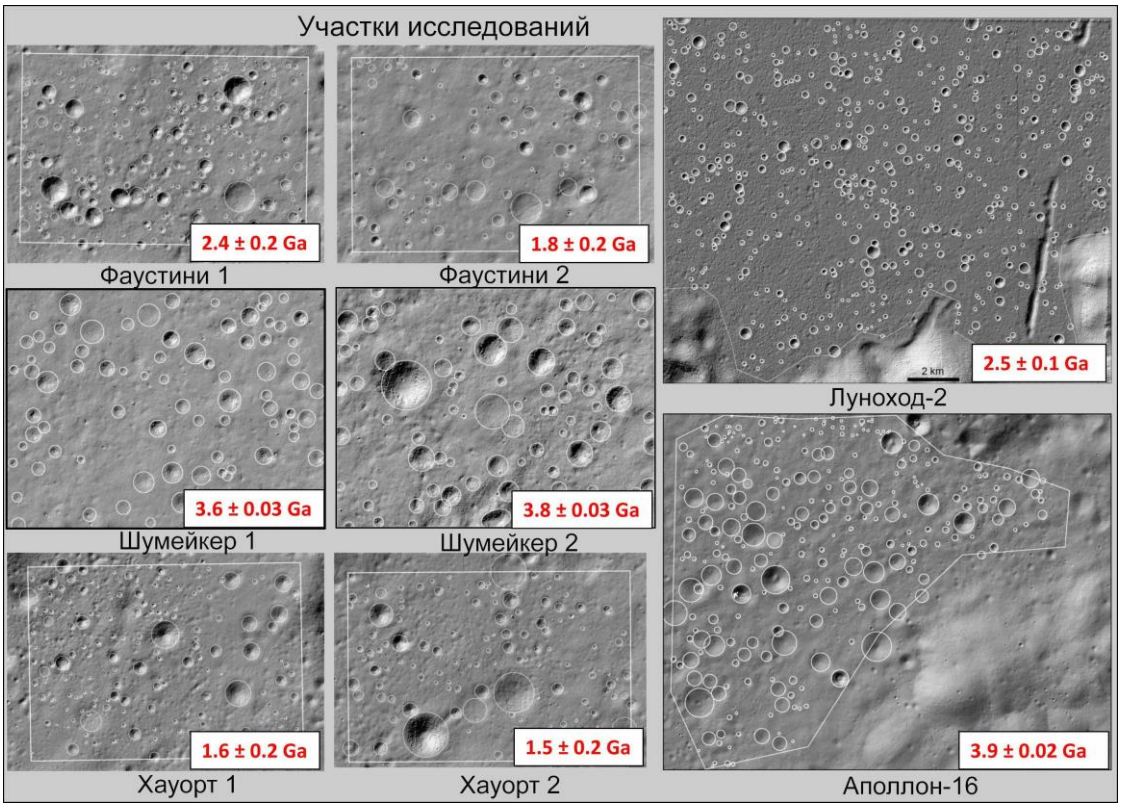


Рис. 2. Участки исследований на днищах кратеров Хауорт, Шумейкер и Фаустини, а также в районе работы Лунохода-2 и места посадки Аполлони-16. Красные цифры модельный возраст (млрд. лет) поверхности на участке исследований, оцененный по пространственной плотности кратеров.

Для кратеров диаметром 150-400 м с помощью упомянутых выше цифровых моделей поверхности были измерены отношения глубины кратера (d) к его диаметру (D) (Таблица 1).

Таблица 1. Отношения глубины кратера (d) к его диаметру (D).

№	Участки исследований	Количество кратеров D = 150-400 м	Среднее отношение d/D
1	Фаустини 1	48	0.114
2	Фаустини 2	40	0.090
3	Шумейкер 1	74	0.073
4	Шумейкер 2	60	0.088
5	Хауорт 1	44	0.118
6	Хауорт 2	47	0.099
7	Луноход-2	288	0.082
8	Аполон-16	130	0.114

Итак, анализ морфологии поверхности в пределах шести участков исследований размером 4.5 х 6 км на постоянно тёмных днищах южнополярных лунных кратеров Хауворт, Шумейкер и Фаустини показал, что она, как и в пределах «нормально» освещаемых Солнцем морских и материковых равнин в районе работы Лунохода-2 и места посадки Аполлона-16, определяется популяциями ударных кратеров диаметром в десятки и сотни метров. У кратеров диаметром 150-400 м отношение глубины к диаметру на постоянно тёмных участках примерно такое же, как и в «нормально» освещаемых морском и материковом равнинных районах. Эти выводы важны для планирования, передвижения и работы автоматических и пилотируемых аппаратов в постоянно темных полярных областях Луны. Более детальная информация о морфологии и некоторых других характеристиках поверхности, очевидно, будет получена с помощью анализа изображений с номинальным разрешением 1.7 м созданной на средства НАСА США камеры ShadowCam (https://www.shadowcam.asu.edu/), установленной на борту Korea Pathfinder Lunar Orbiter. Для получения изображений тёмного днища кратеров с помощью этой камеры достаточно солнечного света, отражённого от освещенных вершин валов этих кратеров.

Источники финансирования: Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН (А.Т. Базилевский) и на средства Суджоусского Профессионального Университета (Юань Ли).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basilevsky A.T. and Li Yuan. Surface morphology inside the PSR area of lunar polar crater Shoemaker in comparison with that of the sunlit areas. // Planetary and Space Science. 2024, V. 241. 105839. 10 p.
2. Colaprete A. and 16 coauthors. Detection of water in the LCROSS ejecta plume. //Science. 2010. V. 330. 463–468.
3. Hiesinger H., Jaumann R., Neukum G., Head J.W. Ages of mare basalts on the lunar nearside. //J. Geophys. Res. 2000. V. 105 (el2), 29,239-29,275.
4. Stoffler D. and Ryder G. Stratigraphy and isotope ages of lunar geologic units: chronological standard for the inner Solar system. //Space Sci. Rev. 2001. V. 96, 9–54.

5. Tye A.R., Fassett, C.I., Head, J.W., Mazarico, E., Basilevsky, A.T., Neumann, G.A., Smith, D.E., Zuber, M.T., 2015. The age of lunar south circumpolar craters Haworth, Shoemaker, Faustini, and Shackleton: implications for regional geology, surface processes, and volatile sequestration. //Icarus 255, 70–77.

SURFACE MORPOLOGY OF PERMANENTLY SHADOWED FLOORS OF THE SOUTH-POLAR LUNAR CRATERS HAWORTH, SHOEMAKER AND FAUSTINI

Basilevsky A.T.[1], Yuan Li[2].
[1]Vernadsky institute RAN, Moscow, Russia,
[2]Suzhou Vocational University, SuZhou, China
atbas@geokhi.ru, YuanLi_SciRes@outlook.com

Abstract. Axis of the Moon rotation is almost perpendicular to the ecliptic plane and this is why in lunar polar regions on the crater floors is permanent shadow. It is very cold there and vapors of water and other volatiles, which are produced due to impacts of meteorites and comets, as well as in magmatic eruptions, are being condensed there. In these areas in the pores of lunar regolith are accumulated ices of volatiles, including water ice, which is interesting as a source of water for future lunar bases and as the raw material for fuel for future flights from the Moon to other bodies of the Solar system. Using the data of laser altimeter LOLA and LROC NAC images we produced digital terrain models, which in turn were used to study surface morphology of floors of the south-pole craters Haworth (D = 51 km), Shoemaker (D = 51 km) and Faustini (D = 39 km), as well as of "normally illuminated" working areas of Lunokhod-2 and Apollo-16. In all five studied regions surface morphology is dominated by impact craters with diameters smaller than 1 km. The relative depths of these craters in all study regions are approximately the same. This information is important for future exploration of the Moon.

Key words: the Moon, permanently shadowed, hill-shade image, craters, water ice, regolith

УДК: 539.12

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С.Э. ШНОЛЯ: ОБНАРУЖЕНИЕ КОРПУСКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ОКОЛОЗЕМНОГО ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ

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

Аннотация. Автором получен вывод, что при изучении макроскопических флуктуаций в процессах квантовой природы под влиянием вращения Земли, движения Луны вокруг Земли, Земли вокруг Солнца, и Солнца в Галактике С.Э Шнолем были экспериментально обнаружены корпускулярные свойства околоземного гравитационного поля, переносчиками которого являются элементарные частицы – гравитоны, которые считаются сегодня гипотетическими.

Ключевые слова: эксперименты С.Э. Шноля, гравитоны, корпускулярно-волновая природа поля гравитации

Введение

В начале 1950-х годов С.Э.Шноль, изучая биохимические реакции, обратил внимание на то, что в них имеют место макроскопические флуктации (МФ), которые носят неслучайный характер. Спектр МФ во времени меняется и одинаков для разных

биохимических реакций. Изучение феномена МФ, которое С.Э. Шноль с сотрудниками экспериментально исследовал на протяженнии 60 лет, показало, что такой же спектр флуктаций имеют другие природные процессы. В период 1978-1985 гг. изучение МФ было также перенесено на процессы химии, электромагнетизма и распада радиоактивных элементов, а несколько позже на шумы в электронных устройствах и в гравитационной антенне.

Особо важное значение имели эксперименты с коллимированными источниками α и β-частиц, позволившие изучать зависимость спектров МФ от пространственной ориентации коллиматора. На основе этих устройств установлены различия спектров МФ радиоактивных источников при регистрации α и β-частиц в направлениях по и против вращения Земли. А также в направлении на полярную звезду, при котором МФ источников α-частиц переставали зависить от суточного вращения Земли.

В начале 1990-х годов были созданы математические методы обработки спектров МФ на ЭВМ. Эти методы позволили проводить анализ спектров МФ в источниках α и β-частиц в непрерывном режиме, что резко увеличило производительность измерений и повысило точность их обработки, а также позволило осуществить измерения МФ на северном и южном полюсе Земли. Эксперименты с источниками радиоактивных частиц подтвердили результаты исследований МФ в других изучавшихся процессах.

Подводя итог своим исследованиям, С.Э. Шноль заключил:

МФ – это проявление фундаментальных свойств нашего физического мира, являющихся следствием флуктуаций пространства-времени, вызванных движением объектов в неоднородном гравитационном поле.

Структура МФ не зависит от природы процесса и определяется флуктуациями пространства-времени вследствие вращении Земли вокруг своей оси и ее движения по околосолнечной орбите.

Амплитуда МФ зависит от характера взаимодействия изучаемых объектов и различна для процессов разной природы.

Эти выводы, а также методика и результаты исследований С.Э. Шноля приведены в книге (Шноль, 2008) и в его более поздних статьях (Юдович, Кетрис, 2023).

Цели и задачи статьи

В данной статье предложено иное объяснение МФ. Мы полагаем, что гравитационные взаимодействия, как и все другие силовые взаимодействия в природе, носят корпускулярно-волновой характер. Предположение о существовании таких свойств у поля гравитации, а также то, что гравитация должна переноситься квантами, высказана П. Дираком (1959), которые он назвал “гравитонами” вслед за Д.И. Блохинцевым и Ф.М. Гальпериным (1934).

Однако если волновые свойства гравитации были предсказаны Эйнштейном (1916) на основе общей теории относительности и открыты в 2015 г. при регистрации гравитационных волн от слияния в космосе двух черных дыр, то гравитоны – частицы, являющиеся носителем корпускулярных свойств гравитации, не открыты и считаются гипотетическими.

Мы полагаем, что, изучая МФ, С.Э. Шноль столкнулся с проявлениями корпускулярных свойств гравитации. Поэтому в его экспериментах именно гравитоны передают энергию из околоземного поля гравитации процессам МФ, происходящих в природных объектах.

К обоснованию этого заключения мы привлекли квантовый механизм обмена энергией фотонов в космосе с полями гравитации, ранее нами апробированный при

объяснении закона Хаббла и космического микроволнового фона (Баренбаум, 2018, 2019; Barenbaum, 2021).

Этот квантовый механизм вполне применим и к гравитонам. Мы также полагаем, что С.Э. Шноль экспериментально обнаружил гравитоны благодаря тому, что при изучении МФ он анализировал процессы под действием силы гравитаци в объектах микромира.

Методика измерений и результаты экспериментов С.Э. Шноля

Типичная картина МФ и процедура их обработки в экспериментах С.Э. Шноля показаны на рис. 1. На рис. 2, как пример, приведены спектры МФ, измеренные 8.04.2005 г. в шумах полупроводниковой системы в Принстоне США (40.3º с.ш., 74,65º з.д.) и при α-распаде ^{239}Pu в Пущино (54.7º с.ш., 37,6º з.д.) при разности «местного времени» 448 мин (Шноль, 2013).

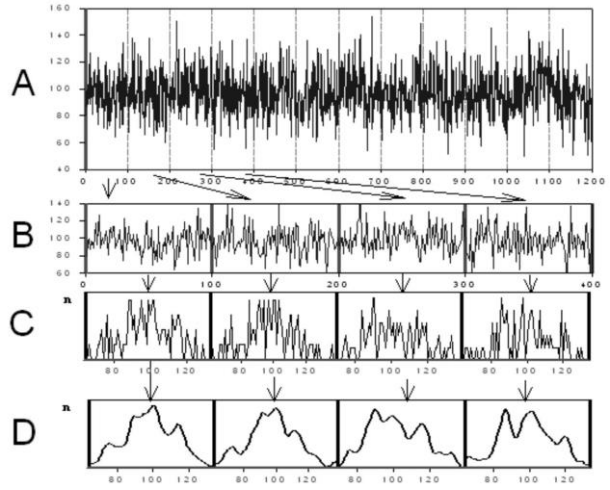


Рис.1

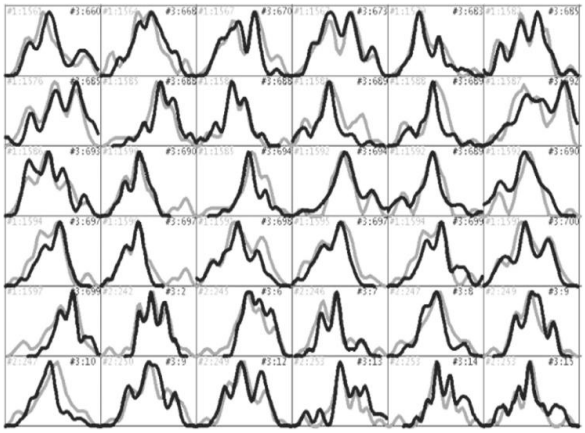


Рис.2

На рис. 1 видно, что при обработке непрерывной во времени записи сигнала (A) его разбивают на одинаковые по длительности интервалы времени (B), внутри которых (C) производят «сглаживание» спектров МФ и по сглаженным спектрам строят их гистограммы (D). Длительность интервалов времени при обработке спектров МФ выбирают так, чтобы в соседних интервалах построенные гистограммы МФ могли заметно отличаться по форме.

После процедуры «сглаживаний» гистограммы МФ приобретают устойчивую форму в виде системы отдельных максимумов разной амплитуды (D). Амплитуда наиболее крупных из них составляет примерно 20-30% от уровня стабильной подложки (B). Последующий анализ результатов измерений заключается в попарном сравнении между собой гистограмм МФ для изучавшихся природных процессов, которые получены в разное время и в разных местах земного шара (Рис. 2), с тем, чтобы найти среди них максимально похожие.

В зависимости от решавшейся задачи длительность интервалов выбирают от ≈0.02 сек до дней. Большинство измерений МФ сделано в интервалах длительностью от минут до часа. При этом сравнению подлежат спектры МФ одинаковых или разных природных процессов, которые измерены с соответствующим запаздыванием во времени в разных географических пунктах и на разных широтах земного шара.

Изучение С.Э. Шнолем феномена МФ в процессах разной природы показало, что форма спектров МФ: 1) зависит от широты места; 2) является сходной в соседних

интервалах времени; 3) повторяется с околосуточными, месячными и годичными периодами, и 4) зеркально симметрична через половину соответствующего периода.

Эти выводы не оставляют сомнений, что феномен МФ вызван влиянием на изучавшиеся процессы гравитационного поля окружающей Землю космической среды

Теоретические представления

По современным представлениям физики все фундаментальные силовые взаимодействия в природе (электромагнитное, сильное, слабое и гравитационное) происходят с передачей квантов энергии, которую переносят элементарные частицы (реальные или виртуальные). В электромагнитном, слабом и сильном взаимодействии такими частицами соответственно являются фотон, промежуточные и векторные бозоны и глюоны. Эти частицы предсказаны стандартной моделью физики элементарных частиц и экспериментально обнаружены. В отличие от них гравитоны – носители гравитационного взаимодействия, считают частицами гипотетическими, они пока не открыты и только предполагаются. Ожидается, что если гравитоны существуют, то ими являются нейтральные безмассовые бозоны со спином 2, они движутся со скоростью света и в слабом гравитационном поле могут обеспечить выполнение закона всемирного тяготения Ньютона. Полагают, что открытие гравитонов позволит объединить две основные теории, на которых построена вся современная физика, – общую теорию относительности и квантовую механику. Но такое объединение сталкивается с серьезными теоретическими трудностями (Wikipedia).

Автором показано (Баренбаум, 2018, 2019; Barenbaum, 2021), что при решении проблемы красных смещений в законе Хаббла, объединять эти теории не требуется. Закон Хаббла и тесно связанное с ним фоновое микроволновое излучение исчерпывающе объясняются на основе 4-х фундаментальных законов физики: сохранения энергии, всемирного тяготения Ньютона, постоянства скорости света и квантового закона Планка.

В соответствии с этими фундаментальными физическими законами, фотоны в космосе взаимодействуют с постоянным и переменным космическими гравитационными полями, обмениваясь с ними квантами энергии. Средняя энергия таких квантов соответствует температуре космического микроволнового излучения 2.7 К, которая определяется энергией, высвечиваемой в оптическом диапазоне молодыми ОВ-звездами, рождающимися галактиках в ходе космохимического круговорота барионного вещества Метагалактики.

Отметим, что эти выводы получены без привлечения общей теории относительности и стандартной космологической ΛCDM модели, требующей существование темной материи и темной энергии, а также любых теоретических моделей Вселенной (Barenbaum, 2021).

Из нашего рассмотрения следует, что обмен энергией фотонов и гравитационного поля является процессом термодинамическим. Этот процесс инициирован фотонами, имеющими более высокую энергию, а гравитацию переносят низкоэнергетические гравитоны. При этом в обмене энергией с фотонами гравитоны играют подчиненную роль, поскольку спектр фотонов практически не зависит от напряженности гравитационного поля.

Обсуждение результатов С.Э. Шноля

Воспользуемся теперь этими выводами при обсуждении результатов исследований МФ. В первую очередь обратим внимание на строение гравитационного поля в местах проведения измерений. Отметим, что поле гравитации является векторным, и его строение определяется силами притяжения всех создающих это поле космических объектов.

Спектры МФ свидетельствуют, что основной вклад в околоземное поле гравитации дает Земля, и далее в порядке уменьшения силы притяжения следуют Луна, Солнце, планеты Солнечной системы, а также звезды галактической плоскости и близкого к Солнцу струйного потока Ориона-Лебедя.

Сделаем еще три замечания. Первое состоит в том, что гравитационное притяжение всех объектов в космосе направлено противоположно земному тяготению. Это обстоятельство уменьшает силу тяжести на Земле и влияет на все процессы на земной поверхности, включая процессы квантовой природы, изучавшиеся С.Э.Шнолем в экспериментах.

Второе замечание касается того, что гравитационное поле на поверхности вращающейся Земли носит во времени сложный, но предсказуемый характер. Следствием чего является четкое выделение в спектрах МФ периодов суточного вращения Земли, а также ее годичного вращения вокруг Солнца и месячных перемещений Луны около Земли.

И третье замечание то, что, судя по спектрам МФ, в околоземном гравитационном поле имеется «постоянная» составляющая, вызванная притяжением далеких звезд Галактики.

Эти заключения дают основания полагать, что раздельное нахождение по спектрам МФ вкладов в околоземное гравитационное поле перечисленных источников гравитации позволило бы определить энергию гравитонов и напрямую перейти к их изучению. Однако, решение этих задач по результатам уже выполненных экспериментов вряд ли возможно, поскольку они требуют намного большей детальности и точности измерений.

Тем не менее исследования С.Э. Шноля и его сотрудников позволяют надеяться, что при целенаправленном выборе для регистрации гравитонов детекторов, усовершенствования методики и повышения точности измерений эти задачи вполне выполнимы.

Заключение

Анализ результатов исследований С.Э. Шноля и его сотрудников макроскопических флуктуаций (МФ) в квантовых природных объектах позволяет нам заключить:

Подтверждены корпускулярные свойства поля гравитации и обнаружены носители этих свойств – гравитоны, ранее лишь предполагавшиеся. Открытие гравитонов, вероятно, внесет определенные коррективы в квантовую теорию гравитации.

Установлена возможность раздельного определения по спектрам МФ индивидуальных вкладов в околоземное гравитационное поле как Земли, так Луны, Солнца, отдельных планет Солнечной системы и далеких скоплений звезд Галактики.

Исследования МФ, позволившие обнаружить гравитоны, необходимо продолжить для изучения этих элементарных частиц на современном научном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. Природа красных смещений в спектрах далеких галактик // Инженерная физика № 6. 2018. С.18-23.DOI: 10.25791/infi zik.06.2018.044
2. Баренбаум А.А. Происхождение микроволнового космического фона // Инженерная физика № 1. 2019. С.39-48. DOI: 10.25791/infi zik.01.2019.392
3. Шноль С.Э. Космофизические факторы в случайных процессах. Stockholm: Svenska fysikarkivet, 2009, 388 p.

4. Шноль С.Э. Фрактальность, береговая линия Вселенной, движение Земли и «макроскопические флуктуации» // Биофизика, 2013. Т.58. вып.2, С.357-376.
5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Российский ученыый Симон Шноль и его герои // Сыктывкар: Коми республиканская типография, 2023, 524 с.
6. Barenbaum A.A. Hubble's Law and the Cosmic Microwave Background in the Absence of the Big Bang // *Research Trends and Challenges in Physical Science. Vol. 4*, 2021, P. 119-130.

DISCUSSION OF SHNOLL'S EXPERIMENTS: DETECTION OF CORPUSCULAR PROPERTIES OF THE NEAR-EARTH GRAVITATIONAL FIELD

Barenbaum A.A.
OGRI RAS, Moscow
azary@mail.ru

Abstract. The author concluded that when studying macroscopic fluctuations in various processes of quantum nature under the influence of Earth's rotation, Moon's movement around Earth, as well as Earth along orbit around Sun, and Sun in Galaxy, S.E. Shnoll experimentally discovered the corpuscular properties of the gravitational field, the carriers of which are elementary particles - gravitons, which are considered hypothetical today.

Keywords: Shnoll's experiments, gravitons, particle-wave nature of the gravitational field

УДК 552+550.42

ПРЕОБРАЗОВНИЕ ЦИРКОНА В ИМПАКТИТАХ ЛОГОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ (БЕЛОРУССИЯ)

Глазовская Л.И.[1], Пирязев А.А.[2,3], Щербаков В.Д.[1]
*[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), геологический факультет, Москва; [2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), химичский факультет, Москва; [3]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка***.**
Liudmilaglazov@yandex.ru

Аннотация. Изучено преобразование цикона в стеклах зювитов Логойской структуры. Выявлены различные виды его преобразования: образование гранулярных текстур, переход циркона в рейдит - высокоплотную модификацию циркона, образование планарных элементов и распад циркона на ZrO_2 и SiO_2. Некоторые зерна циркона превращены в полностью гранулированный агрегат зерен. Найдены каймы диаплектового и плавленного стекла вокруг зерен циркона. Аморфное состояние циркона в этих каймах доказано методом микрорамановской спектроскопии. Проведена оценка P-T условий образования импактного стекла зювитов по условиям преобразования циркона.

Ключевые слова: импактиты, циркон, рейдит, диаплектовые стекла, плавленные стекла

Логойская импактная структура имеет диаметр 17 км. Мишень двухслойная: архейские гранито - гнейсы кристаллического фундамента и горизонтально-слоистые породы осадочного чехла протерозойского и среднедевонского возраста. Мощность осадочного чехла 200-300 метров. Гранито- гнейсы испытали ударный метаморфизм на

глубину до 150 метров. Возраст структуры 30 Ма определен по $^{40}Ar/^{39}Ar$ методу. Геология структуры приведена в работах (Глазовская и др., 1993, Masaitis, 1999). На площади структуры было пробурено 29 скважин, и в настоящее время Логойская струтура является самой «разбуренной» на Земле.

Циркон является самым информативным минералом для определения PT условий образования импактитов, поскольку его преобразование происходит в широком интервале температур и давлений от температур 500°C до 2376°C (соответствует образованию ZrO_2 кубической сингонии). Преобразование циркона в импактитах Логойской структуры включает в себя образование гранулярных текстур, переход циркона в рейдит - высокоплотную модификацию циркона, который доказан методом микрорамановской спектроскопии. Образование планарных элементов в цирконе наблюдается в двух направлениях. Распад циркона на ZrO_2 и SiO_2. может сопровождаться выносом SiO_2 в расплав. Степень ударного воздействия может меняться от зерна к зерну.

Методы. Рамановская спектроскопия. Эксперименты проводились на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном одномодовым непрерывным лазером для возбуждения рамановского спектра в схеме конфокального микроскопа с пространственным усилением ×50. Рабочая длина волны лазера составляла 633 нм. Измерения проводились с решеткой 600 штрихов на мм, мощность лазера составляла 1% от максимальной (1.7мВт). Время экспозиции составляло 10 с при двух накоплениях.

Рейдит. Рейдит к настоящему времени открыт в нескольких импактных структурах (Рис, Германия; Хафтон, Канада; Xiuyan, Китай; Чиксулуб, Мексика; Вудлей, Австралия; Рок-Элм, Америка; Чесапикский ударный кратер, Америка; Хотон, Канада; Стак Фада, Шотландия; Рошешуар - ударный кратер во Франции, Логойской структуре (Белоруссия). Рейдит был также диагностирован в HED метеорите NWA 2650.

Рейдит был доказан методом микрорамановской спектроскопии в импактитах Логойского кратера (Glazovskaya et al., 2024). Метод EBSD картирования позволил доказать присутствие «бывшего рейдита» в зювитах Логойской структуры, то есть рейдита, который при температуре, превышающей 1100°C, перешел обратно в циркон. Циркон может полностью переходить в рейдит или частично. Присутствие рейдита в зерне циркона позволяет предположить давление 17,5 – 53 ГПа. (Erickson et al., 2020).

Планарные текстуры. Планарные стрктуры в двух направлениях описаны нами в участке стекла зювита, в тонкой трещине импактного стекла в биотите. В этом же зерне циркона присутствует рейдит, доказанный методом микрорамановской спектроскопии, и области распада циркона на ZrO_2 и SiO_2. ZrO_2 присутствует как в виде каймы вокруг части зерна, так и в виде тончайших обособлений, распыленных в центральной части зерна. Эти области диагностируются по соотношению ZrO_2 и SiO_2 в структуре циркона, которое становится 1,30 - 1,34. Присутствие планарных элементов вместе с отсутствием рейдита позволяет оценить давление как 20-40 ГПа. В этом зерне одновременное присутствие планарных элементов, рейдита (устойчивого до T -1200°C), каймы бадделеита и признаков распада циркона на ZrO_2 и SiO_2 (T превышающая 1676°C) свидетельствует о неравномерном распределении давления и температуры в этом зерне в микроскопическом масштабе.

Гранулярные текстуры. Гранулярные текстуры в цирконе из стекла зювитов Логойской структуры ассоциируются с микроскопическими включениями ZrO_2, образующимися в результате диссоциации циркона на ZrO_2 и SiO_2; кремнезем при этом часто выносится в окружающий расплав. Гранулярные текстуры установлены, как в

каймах (Рис. 1) вокруг зерен циркона, так и во внутренних частях зерен. Во внутренних частях зерен в промежутках между кристаллитами находится диаплектовое стекло по циркону. Присутствие в импактитах Логойской структуры зерен полностью гранулированного циркона с импактным расплавом между кристаллитами позволяет оценить температуру импактного расплава как превышающую 2000°C, в соответствии с диаграммой (Timms et al., 2017).

Аморфизация циркона. Аморфизация циркона может происходить на твердофазовом уровне с образованием диаплектового стекла. Ранее диаплектовое стекло в цирконе было описано только в ассоциации с рейдитом (кратер Метеор), при этом его присутствие не было доказано инструментальными метода методами. Аморфные участки в зерне циркона могут быть также результатом плавления циркона.

Нами получены петрологические доказательства плавления циркона в зювитах Логойской структуры. До этого были известны только косвенные петрологические свидетельства плавления циркона в природных импактитах: кристаллизация бадделеита из импактного расплава (Болтышский кратер, Gurov et al., 2015), нахождение доменов циркона, не соответствующих по ориентировке кристаллическому циркону и рейдиту (метод EBSD картирования для циркона из импактитов структуры Вредефорт, ЮАР) (Kovaleva et al., 2021). Аморфизация циркона была достигнута в экспериментах при давлении в 60 GPa до полного отсутствия спектральных полос рамановской спектроскопии в периферических частях и каймах (Gucsik et al., 2002).

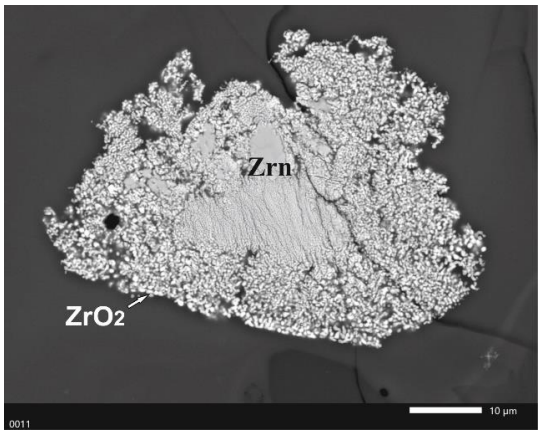


Рис. 1. Кайма гранулированного циркона с распадом на ZrO_2 и SiO_2.

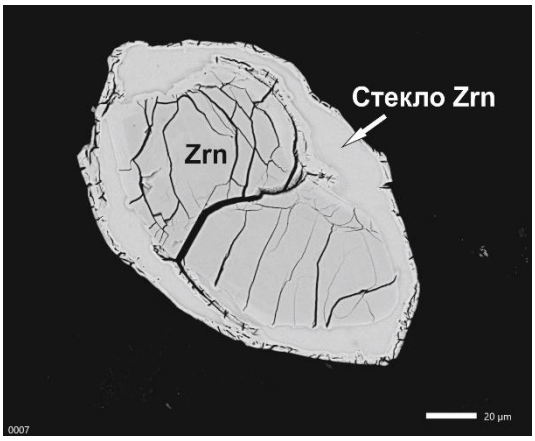


Рис. 2. Кайма плавленного стекла из зювита Логойского кратера

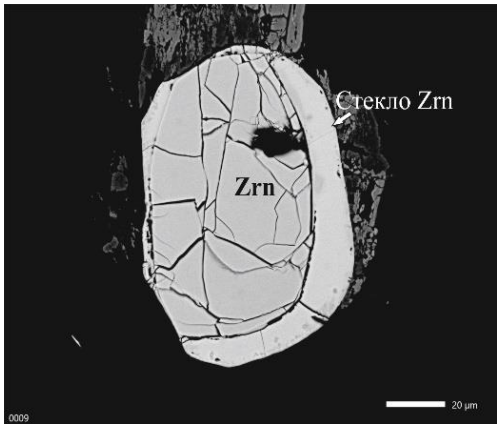


Рис. 3. Кайма диаплектового стекла циркона из зювита Логойской структуры.

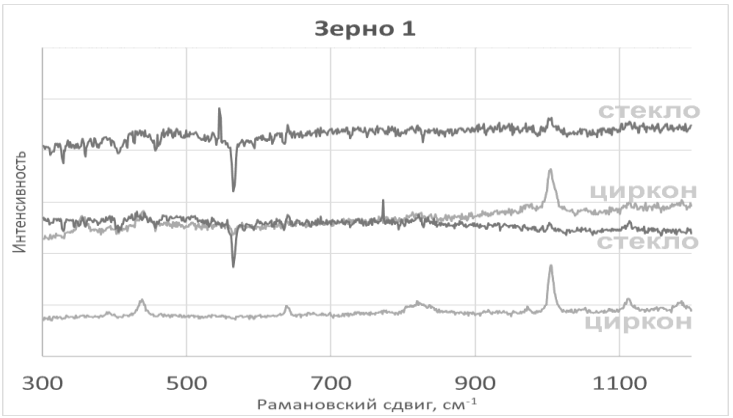


Рис 4. Микрорамановские спекты циркона и каймы диаплектового стекла.

В каймах циркона из матрицы зювитов Логойской структуры доказаны диаплектовые и плавленные стекла (Рис. 2, 3). Их присутствие было доказано методом микрорамановской спектроскопии (Рис. 4). Аморфизация циркона в виде диаплектового стекла была такжке найдена и подтверждена микрорамановской спектроскопией в импактном цирконе из расслоенного массива Ярва-варака (Кольский полуостров) (Каулина и др., 2017). Диаплектовые стекла являются продуктом аморфизации на твердофазовом уровне, вещество дробится ударной волной на крошечные (<100 Å) фрагменты (Фельдман, Глазовская, 2018), которые не идентифицируется как кристаллический материал методом рентгеновской дифракции.

Диаплектовые стекла образуются с сохранением границ минералов. В Логойской структуре диаплектовые преобразования наблюдаются также по кварцу, плагиоклазу и калишпату. При образовании кайм диаплектового стекла внутренние части зерен циркона экранизируются каймой и сохраняют свою структуру.

В экспериментальных образцах была описана аморфная фаза цирконового состава при ударных давлениях 40 ГПа в виде пластинок в зернах циркона, содержащего планарные элементы (PDFs), в этих же зернах наблюдалась частичная трансформация в рейдит, в то время как при более высоком давлении (60 ГПа) в экспериментах наблюдалось полное превращение в рейдит.

Заключение. При импактном воздействии на породы мишени Логойского кратера циркон испытывает преобразования (гранулярные текстуры, переход в рейдит - высокоплотную модификацию циркона, образование планарных элементов, распад циркона на ZrO_2 и $SiO_{2.}$, аморфизацию на твердофазовом уровне с образованием диаплектового стекла, плавление) в интервале температур от первых сотен градусов и до температур, превышающих 2000°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазовская Л.И., Парфенова О.В., Илькевич Г.И. 1993. Импактиты Логойской астроблемы// Петрология, - №1, с 834-844.
2. Каулина Т.В., Нерович Л.И., Бочаров В.И., Лялина Л.М., Ильченко В.Л., Кунаккузин Е.Л., Касаткин И.А. 2017. Рамановская спектроскопия импактного циркона из расслоенного массива Ярва-варака. (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров) //Вестник МГТУ. Т. 20, № 1/1. С. 72–82.DOI: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-72-82
3. Фельдман В.И., Глазовская Л.И. 2018. Импактитогенез. КДУ. «Университетская лавка», 154 стр.
4. Glazovskaya L.I., Shcherbakov V.D., Piryazev A.A. 2024, Logoisk impact structure, Belarus: Shock transformation of zircon. // Meteoritics and Planetary Science, v. 59, № 1, p. 88-104
5. Gucsik A., Koeberl C., Brandstatter F, Reimold W.U, Libowitzky E. 2002. Cathodoluminescence, electron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon. //Earth and Planetary Science Letters, V 202. P. 495-509.
6. Gurov E.P., Shekhunova S.B. and Permyakov V.V. 2015. Accessory and Opaque Minerals in Impact Melt Rocks of the Boltysh Structure, Ukraine.// Meteoritics & Planetary Science 50: 1139–55.
7. Erickson, T. M., Cline, C. J., Jakubek, R., Cintala, M. J., and Timms, N. E. 2020. Shock Deformation in Zircon, a Comparison of Results from Shock-Reverberation and Single-Shock Experiments. 51st Lunar and Planetary Science Conference, abstract # 1581.

8. Kovaleva, E., Kusiak, M. A., Kenny, G. G., Whitehouse, M. J., Habler, C., Schreiber, A., and Wirth, R. 2021. Nano-Scale Investigation of Granular Neoblastic Zircon, Vredefort Impact Structure, South Africa: Evidence for Complete Shock Melting. //Earth and Planetary Science Letters 565: 116948.
9. Masaitis, V. L. 1999. Impact Structures of Northeastern Eurasia: The Territories of Russia and Adjacent Countries. //Meteoritics & Planetary Science 34: 691–711.
10. Timms, N. E., Erickson, T. M., Cavosie, A. J., Reddy, S. M., Nemchin, A. A., Schmieder, M., Pearce, M. A., Tohver, E., Zanetti, M. R., and Wittmann, A. 2017. A Pressure-Temperature Phase Diagram for Zircon at Extreme Conditions. //Earth-Science Reviews 165: 185–202.

SHOCK TRANSFORMATION OF ZIRCON IN LOGOISK (BELARUS) IMPACTIES

Glazovskaya L.I.[1], Piryazev A.A.[2,3], Shcherbakov V.D.[1]
[1]Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, [2]Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia ,[3]Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia
Liudmilaglazov@yandex.ru

Abstract. The transformation of zircon in glasses of suevite of the Logoisk structure has been studied. Various types of its transformation have been revealed: the formation of granular textures both in the rims around the zircon grains and in the inner parts of the grains. Some zircon grains are converted into a fully granular aggregate of crystallites. The transition of zircon to reidite- high-density modification of zircon, the formation of planar fractures and the decomposition of zircon into ZrO_2 and SiO_2 have been established. The rims of the diaplectic and melting glass around the zircon grains were found. The amorphous state of zircon in these rims has been proven by micro-Raman spectroscopy. The occurrence of granulated zircon grains with impact melt in the space between its crystallites corresponds to a temperature >2000°C. An assessment of the P-T conditions for the formation of impact glass of suevite according to the conditions of zircon transformation was carried out.

Keywords: zircon, reidite, high pressure, Logoisk impact crater, impactites

УДК 550.4

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТОВ.

Горбачев П.Н., Безмен Н.И.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С Коржинского РАН, г. Черноголовка
p_gor@mail.ru

Аннотация. Хондриты – разновидность каменных метеоритов, характеризуются наличием хондр – овальной формы раскристаллизованных силикатных выделений в Fe-сульфидно-металлической матрице. Условия образования хондр до сих пор являются предметом дискуссии. Проведенные эксперименты были направлены на моделирование хондритовой структуры на установке высокого газового давления при T=1000ºC и давлении 1 кбар с использованием модельного состава, отвечающему углистым хондритам C3.

Ключевые слова: хондрит, эксперимент, моделирование, хондры, матрица

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на аппаратуре высокого газового нагрева (СВГД) с внутренним нагревом. В качестве стартового состава использовали модельную смесь, по составу соответствующую безводному составу метеорита Orgail. Смесь в виде порошка запрессовывали в графитовую капсулу с крышкой Ø 6 мм и высотой 15 мм. Капсулу помещали в Pt ампулу Ø 7 мм и высотой 60 мм, после чего добавляли воду и парафин. Температура экспериментов составляла 1000ºС, P = 1 кбар, X_{H2} = 0.3, длительность 24 час. После опыта из Pt ампулы извлекали графитовую капсулу и делали запрессовку. На рис. 1 представлен образец после опыта. Затем образец изучали оптическими методами и на микрозонде.

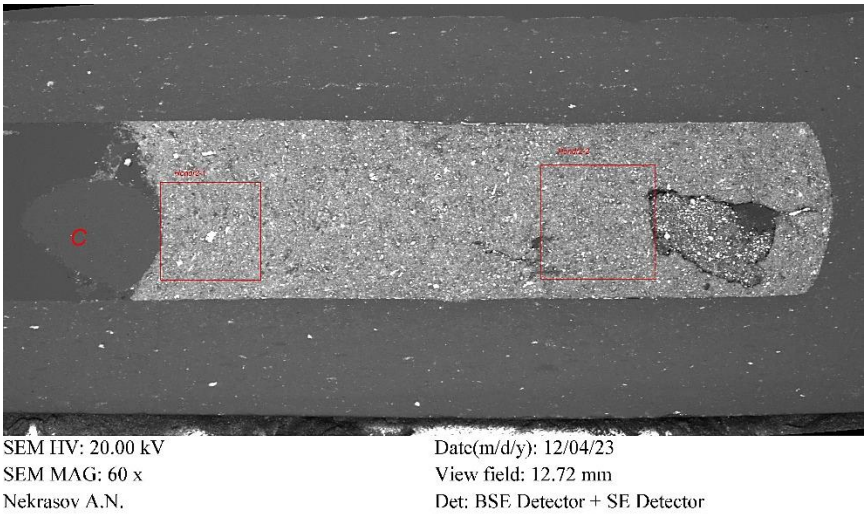


Рис. 1. Закалочный образец после опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Сравнение составов (мас. %) углистого хондрита Orgail с общим составом матрицы образца, полученного в ходе эксперимента.

	Orgail	Опыт*	Матрица**	Хондра***
Na_2O	0.8	0.71	0.88	2.26
MgO	17.01	23.22	27.05	14.36
Al_2O_3	1.78	2.76	3.1	10.25
SiO_2	24.28	30.74	36.79	62.09
K_2O	0.08	0.07	0.09	0.54
CaO	1.31	1.13	1.34	6.22
H_2O	21.41		0.48	1.58
MnO	0.2	0.58	0.22	0.31
FeO	12.26	29.73	23.2	1.28
FeS	16.22			
NiO	1.32	1.22	0.99	0.06
C	3.34			
Total	100	100	100	100

*Углистый хондрит Orgail (Войткевич и др, 1990), *средний состав закалочного образца, полученного в эксперименте, **средний состав матрицы закалочного образца, ***средний состав овальной формы микровключений (хондр).*

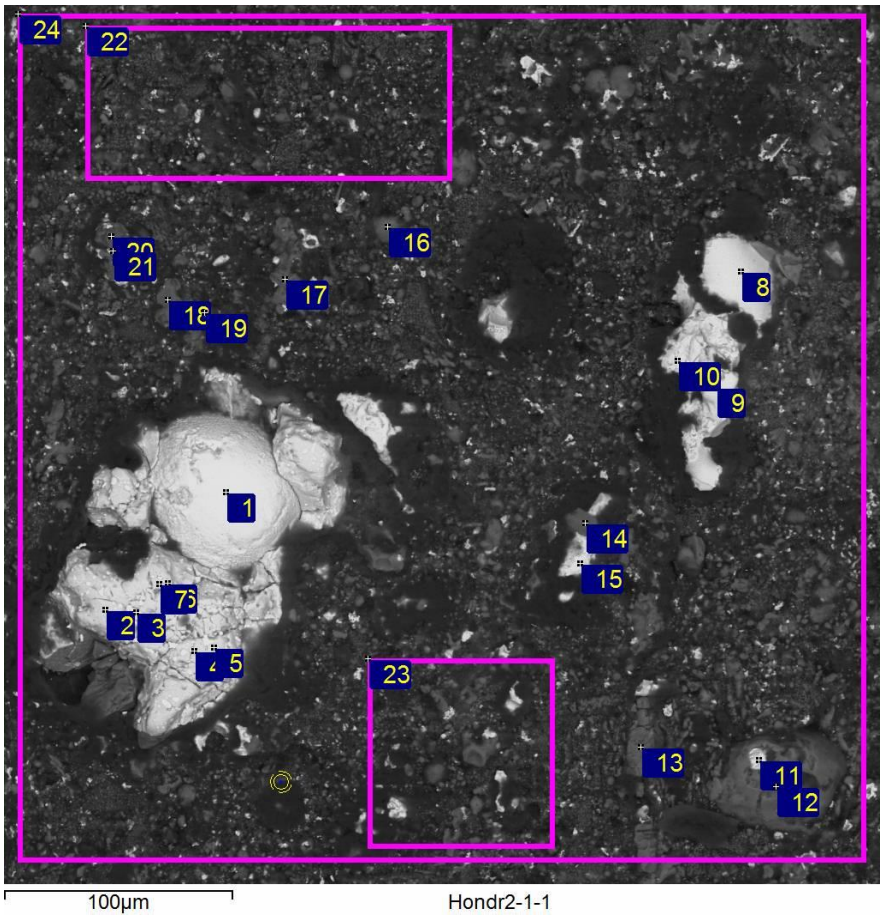


Рис. 2. Микрофотография участка закалочного образца с анализами.

Закаленный образец, химический состав которого близок к составу исходной смеси, имеет кристаллическую неравномерно зернистую структуру, по химическому и фазовому составу сходную с углистыми хондритами (Таблица 1).

Матрица (участки анализа 22, 23) характеризуется микрозернистой текстурой, ультраосновного состава, с высоким содержанием магния (до 27 мас. % MgO), железа (до 23 мас. % FeO) с включениями силикатных, Fe-металлических и Fe-сульфидных фаз.

Силикатная фракция представлена овальной формы микровключениями (хондрами) размером до 10 мкм, состава магнезиального базальта, оливина форстеритового и ортопироксена энстатитового составов.

Рудная фракция состоит из сростков металлических фаз, почти чистого Fe, Fe-Ni сплава с переменным содержанием Fe и Ni (от 5-6 до 16-20 вес. % Ni), а также троилита.

Особенности текстуры, химического и фазового состава закаленных образцов свидетельствуют о том, перекристаллизации стартовой смеси ходе эксперимента приводило к формированию углистых хондритов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войткевич Г.В, Кокин А.В. и др. Справочник по геохимии. Москва, Недра, 1990.

FIRST RESULT OF EXPERIMENTAL MODELING OF THE CHONDRITIC STRUCTURE OF METEORITES

Gorbachev P.N., Bezmen N.I.
Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS
p_gor@mail.ru

Abstract. A chondrites are a type of stony meteorites, characterized by the presence of chondrules - oval-shaped crystallized silicate precipitates in a Fe-sulfide-metallic matrix. The conditions for the formation of chondrules are still the subject of the discussion. The experiments were carried out for modeling the chondrite structure in a high gas pressure equipment at T = 1000ºC and a pressure of 1 kbar using a model composition corresponding to C3 carbonaceous chondrites.

Keywords: chondrite, experiment, modeling, chondrules, matrix

УДК 523.42

ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ КОРОН-ИСТОЧНИКОВ ВУЛКАНИЗМА И ВУЛКАНОВ ВЕНЕРЫ

Гусева Е.Н., Иванов М.А.
ГЕОХИ РАН, Москва, Россия
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru

Аннотация. Мы проанализировали пространственно-генетические соотношения корон-источников вулканизма и вулканов Венеры и выявили, что: короны, представляющие собой источники лопастных равнин, а также крупные уплощенные и средние конические вулканы распространены на поверхности преимущественно в областях Beta-Atla-Themis, Eistla и Metis; сводовые короны-источники и крупные уплощенные вулканы часто пространственно ассоциированы друг с другом и, вероятно, такие вулканы представляют собой переходные формы рельефа от корон к вулканам; изучаемые короны и вулканы маркируют основные области проявления позднего вулканизма Венеры.

Ключевые слова: Венера, формы рельефа, короны, вулканы, лопастные равнины, поздний вулканизм

Мы проанализировали особенности пространственного распределения структур Венеры: корон – крупных (диаметром до 2500 км) кольцевых форм рельефа (Stofan и др., 1992; Crumpler, Aubele, 2000), поверхностных проявлений магматических диапиров (Nikishin, 1990; Pronin, Stofan, 1990; Stofan, Smrekar, 2005) и вулканов - центров активности с расходящимися из них потоками (Head и др., 1992; Crumpler и др., 1997). Изучаемые структуры являются источниками потоков лопастных равнин (pl) – наиболее молодых проявлений эндогенной активности на планете (Ivanov, Head, 2013; Hahn, Byrne, 2023).

Короны-источники составляют около 17% всей их популяции и характеризуются тремя топографическими классами: D, W, U (своды, депрессии с центральным пиком,

впадины, Рис. 1) (Guseva, Ivanov, 2023). Эти классы, вероятно, соотносятся со стадиями эволюции корон (Smrekar, Stofan, 1997).

Вулканы характеризуются тремя топографическими группами (Crumpler и др., 1997): наиболее крупные уплощенные (диаметром до 740 км), средние конические (до 425 км) и малые конические (до 240 км) (Рис. 2).

Целью исследования было определить основные области распространения изучаемых структур на поверхности Венеры и установить возможную генетическую связь в их формировании.

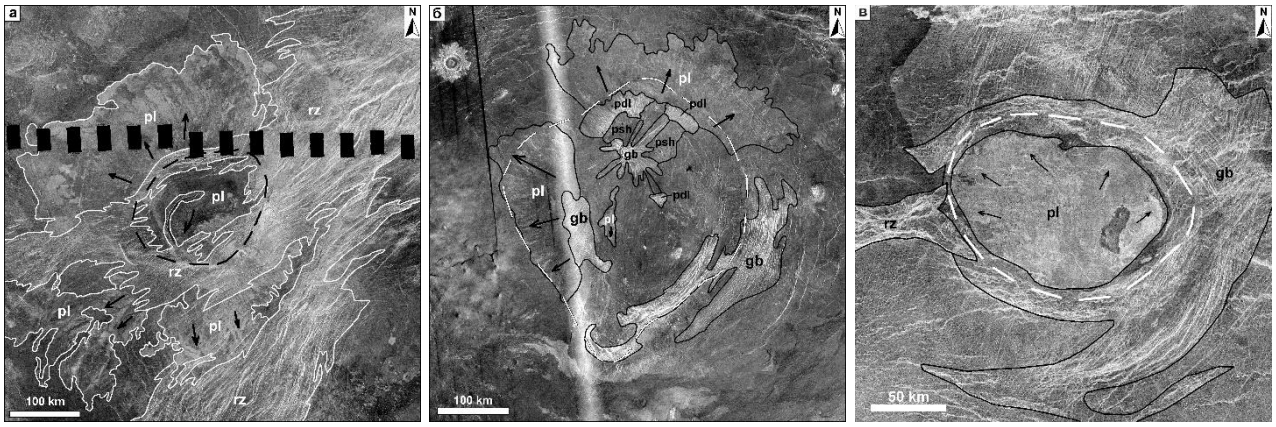


Рис. 1. Короны-источники лопастных равнин (pl) трех топографических классов: а – Nahas-tsan Mons, класс D, 14°с.ш., 205°в.д., d=167 км. б – Ereshkigal, класс W, 21°с.ш., 84°в.д., d=334 км. в – Rind, класс U, 8°с.ш., 247°в.д., d=137 км.

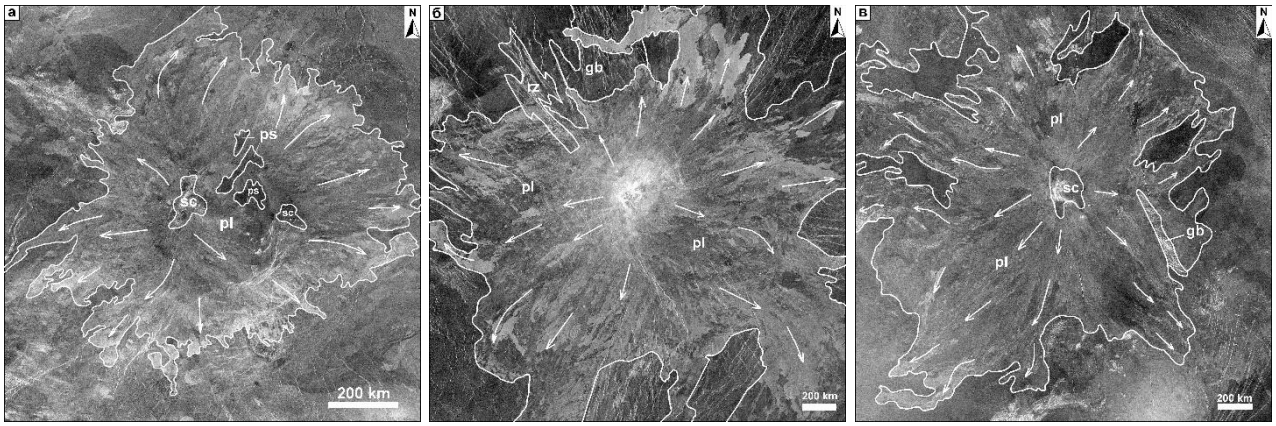


Рис. 2. Вулканы трех топографических групп с излияниями лопастных равнин (pl): а – Kokyanwuti Mons, группа 1, 36°с.ш., 211°в.д., d=464 км. б – Idunn Mons, группа 2, 47°ю.ш., 215°в.д., d=306 км. в – Xochiquetzal Mons, группа 3, 3.5°с.ш., 270°в.д., d=204 км.

Мы изучили морфологию корон и вулканов Венеры различимую на мозаиках изображений формата C1-MIDR (~225 м/э.и.) (Рис. 1 и 2); построили серии топографических профилей через эти структуры, используя карту поверхности КА «Магеллан» (~5 км/э.и.) (рис. 3); оценили их стратиграфическое положение с помощью геологической карты Венеры (Ivanov, Head, 2011) (Рис. 4 и 5).

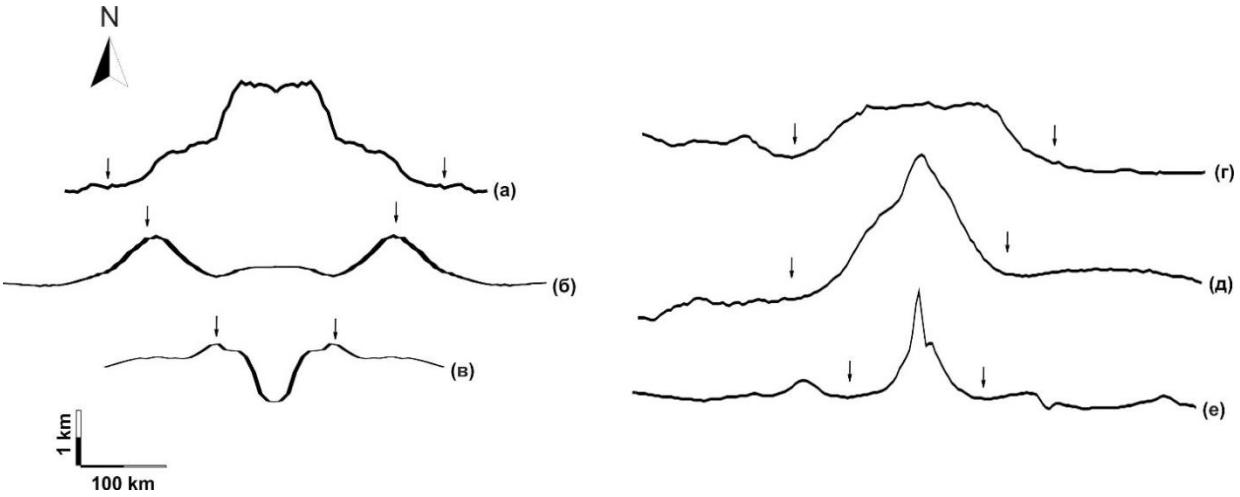


Рис. 3. Топографические профили корон-источников вулканизма: (а) – Nahastsan Mons, класс D; (б) – Ereshkigal, класс W; (в) – Rind, класс U и вулканов: (г) – Kokyanwuti Mons, группа 1; (д) – Idunn Mons, группа 2; (е)– Xochiquetzal Mons, группа 3.

Нами выявлены основные области ассоциативного распределения на поверхности Венеры корон-источников лопастных равнин (90 структур) и вулканов (89 структур). Короны-источники всех топографических классов и вулканы, в основном, крупные уплощенные (группа 1) и средние конические (группа 2) (всего 53% всей популяции) сконцентрированы в областях BAT (Beta-Atla-Themis), Eistla и Metis (рис. 4). Малые вулканы конической формы (группа 3, 47% всей популяции) имеют более широкое распределение на поверхности (рис. 4).

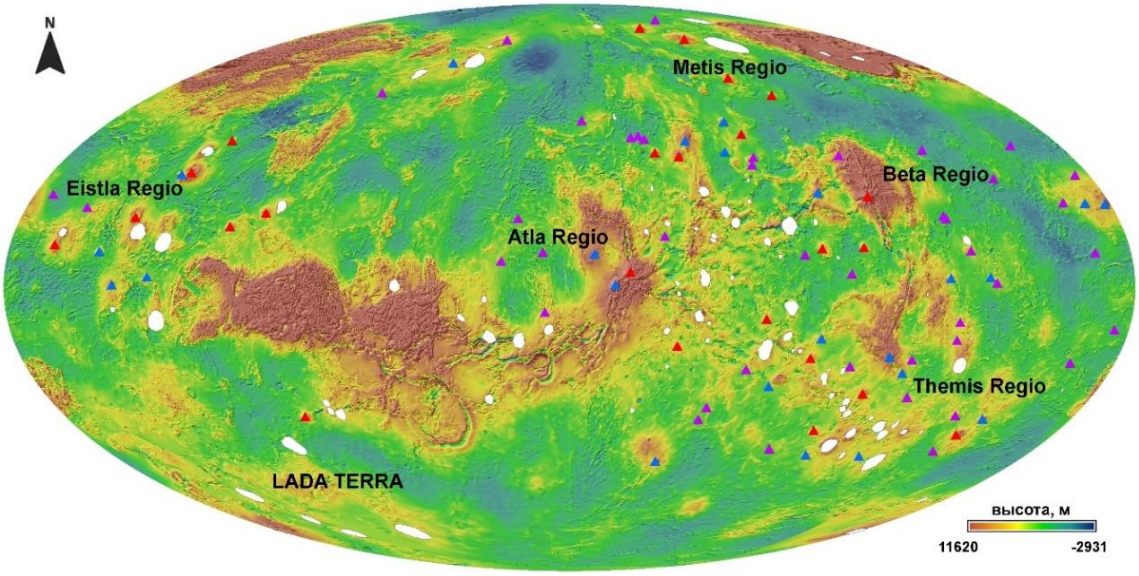


Рис. 4. Распределение на поверхности Венеры корон-источников лопастных равнин трёх топо-классов (белые) и вулканов трёх групп: крупные уплощенные (группа 1, красные), средние (группа 2, синие) и малые конические (группа 3, фиолетовые). Геологические границы корон по (Ivanov, Head, 2011). Карта рельефа поверхности: проекции Моллвейде, центральный меридиан 180°.

Сводовые короны-источники (D класс, 44%) и крупные уплощенные вулканы с плоской вершиной (группа 1, 27%) наиболее часто пространственно ассоциированы друг с другом, а также связаны с рифтовыми зонами в области BAT (Рис. 5). Возможно, такие

вулканы представляют собой переходные формы от корон к вулканам, по-видимому, инициированные рифтогенезом.

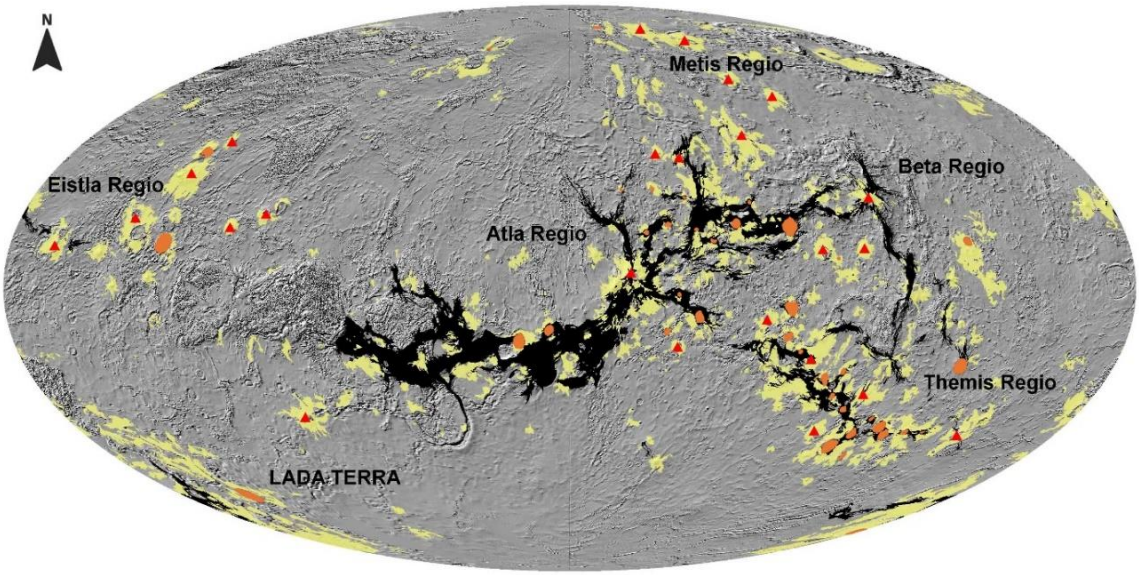


Рис. 5. Распределение на поверхности Венеры сводовых корон-источников лопастных равнин (D класс, оранжевые) и крупных уплощенных вулканов (группа 1, красные); лопастные равнины (желтые) и рифтовые зоны (черные), геологические границы по (Ivanov, Head, 2011); проекции Моллвейде, центральный меридиан 180°.

По результатам работы мы можем сделать следующие выводы: (1) короны-источники, крупные уплощенные и средние конические вулканы распространены преимущественно в трех областях BAT (Beta-Atla-Themis), Eistla и Metis; (2) сводовые короны-источники и крупные уплощенные вулканы часто пространственно связаны друг с другом и, вероятно, такие вулканы представляют собой результат далеко зашедшей эволюции корон; (3) изучаемые структуры маркируют основные области проявления позднего вулканизма Венеры.

Источники финансирования: Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crumpler L.S., Aubele J. Volcanism on Venus, in Encyclopedia of Volcanoes, Houghton B., Rymer H., Stix J., McNutt S., Sigurdson H., Eds., San Diego: Acad. Press. 2000. 727-770.
2. Crumpler L. S., Aubele J. C., Senske D. A., Keddie S. T., Magee K. P., Head J. W. Volcanoes and centers of volcanism on Venus. In Bougher S.W., Hunten D. M., Philips R. J. (Eds.), Venus II: Geology, geophysics, atmosphere, and solar wind environment. The University of Arizona Press. 1997. 697–756.
3. Guseva E.N., Ivanov M.A. Spatial and genetic relationships of coronae, lobate plains and rift zones of Venus. //Sol. Syst. Res. 2023. V. 57 (2). 112-121.
4. Hahn R.M., Byrne P.K. A Morphological and Spatial Analysis of Volcanoes on Venus. // J. Geophys. Res. 2023. 128. e2023JE007753.
5. Head J.W., Crumpler L.S., Aubele J.C., Guest J., Saunders R.S. Venus volcanism: Classification of volcanic features and structures, associations, and global distribution from Magellan data, //J. Geophys. Res., 1992. V. 97. 13.153-13.197.
6. Ivanov M.A., Head J.W. Global geological map of Venus. //Planet. Space Sci. 2011. V. 59. 1559-1600.

7. Ivanov M.A., Head J.W. The history of volcanism on Venus. // Planet. Space Sci. 2013. V. 84. 66-92.
8. Nikishin A.M. Tectonics of Venus: A review. //Earth, Moon, and Planets. 1990. V. 50/51. 101-125.
9. Pronin A.A., Stofan E.R. Coronae on Venus: Morphology and distribution. //Icarus. 1990. V. 87. 452-474.
10. Smrekar S.E., Stofan E.R. Corona formation and heat loss on Venus by coupled upwelling and delamination. //Science. 1997. V. 277. 1289-1294.
11. Stofan E.R., Smrekar S.E. Large topographic rises, coronae, large flow field, and large volcanoes on Venus: Evidence for mantle plumes? // Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 2005. V. 388. 841-861.
12. Stofan E.R., Sharpton V.L., Schubert G., Baer G., Bindschadler D.L., Janes D.M., Squyres S.W. Global distribution and characteristics of coronae and related features on Venus: Implications for origin and relation to mantle processes. // J. Geophys. Res. 1992. V. 97 (E8). 13.347-13.378.

SPATIAL-GENETIC RELATIONSHIPS CORONA-SOURCES OF VOLCANISM AND VOLCANOES OF VENUS

Guseva E.N., Ivanov M.A.
Vernadsky institute of RAS, Moscow, Russia
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru

Abstract. We analyzed the spatial-genetic relationships of the coronae-sources of volcanism and the volcanoes of Venus and found that: coronae representing the sources of lobate plains, as well as large flattened and medium-sized conical volcanoes, are distributed on the surface mainly in the Beta-Atla-Themis, Eistla and Metis regions; domed coronae-sources of volcanism and large flattened volcanoes are often spatially related to each other and, probably, such volcanoes represent transitional landforms from coronae to volcanoes; the studied coronae and volcanoes mark the main areas of manifestation of late volcanism on Venus.

Keywords: Venus, landforms, coronae, volcanoes, lobate plains, late volcanism

УДК 523.4-87

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕПЛОВЫХ МОДЕЛЯХ ЖЕЛЕЗОКАМЕННОГО ЯДРА ТИТАНА

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.
ГЕОХИ РАН, г. Москва
dunaeva.an@gmail.com

Аннотация. В работе построены тепловые модели железокаменного ядра Титана CI или L/LL хондритового состава с примесью тугоплавкого органического вещества до 30 мас. %. Рассмотрена возможность и определены основные параметры тепловой конвекции в ядре спутника. Оценивается плотность органического вещества в крупных ядрах Титана.

Ключевые слова: Титан, органическое вещество, CI хондриты, L/LL хондриты, конвекция

Введение. Во внешних областях Солнечной системы углеродсодержащее (органическое) вещество является значимым компонентом многих космических объектов. Его содержание в кометных ядрах, измеренное in situ, достигает 45 мас. % (Bardyn et al., 2017). Органический материал диагностирован на поверхности транснептуновых объектов и многих ледяных спутников планет-гигантов, где он присутствует в виде льдов летучих органических соединений и/или тугоплавких толинов. Модели внутреннего строения ледяных спутников и карликовых планет (Reynard, Sotin, 2023) показывают, что их недра могут включать от 7 до 28 мас. % органического вещества (ОВ).

Низкая плотность ОВ (1.3-2.3 г/см^3), его сравнительно низкая вязкость и предполагаемое высокое содержание в железосиликатном космическом веществе должны влиять на общую плотность, реологические характеристики, тепловой режим, а значит, и на общую структуру космических тел. В данной работе представлена тепловая реологическая модель железокаменного ядра Титана в зависимости от размеров и минералогического состава ядра, содержания органического материала и механизмов теплопереноса в недрах спутника.

Описание модели. Размеры внутреннего ядра Титана зависят главным образом от модели строения спутника и могут изменяться в пределах от ~700 км до ~2100 км (Kronrod et al., 2010; Sohl et al., 2014). Предполагается, что ядро представлено смесью вещества L/LL или CI хондритового состава и тугоплавкой органической компоненты. Плотность хондритового вещества при стандартных условиях составляет 2.73-2.75 г/см^3 и 3.23-3.70 г/см^3 для CI и L/LL типов вещества соответственно, а ее изменение в T-P условиях ядра Титана вычисляется по уравнениям состояния гидросиликатных или силикатных минералов (Fortes, 2012).

Стандартная плотность органического вещества принята равной 1.3 г/см^3 (Reynard, Sotin, 2023). При повышенных температурах, характерных для недр Титана, происходит разложение органического материала, сопровождающееся выделением летучих соединений и уплотнением оставшейся части ОВ с превращением его в органический графит – последнюю высокотемпературную фазу термического метаморфизма ОВ. Процессы графитизации ОВ реализуются в геологически значимых масштабах времени, тогда как лабораторные исследования пиролиза ОВ показывают, что тугоплавкий органический материал относится к неграфитизирующимся веществам с неполным превращением в графит. Медленная кинетика уплотнения ОВ в этом случае приводит к значительно меньшей плотности органического остатка по сравнению со значениями,

которые при той же температуре могут быть достигнуты в недрах космических тел за миллиарды лет. Различия в кинетических моделях уплотнения ОВ выражаются двумя предельными зависимостями плотности ОВ ($\rho_{ОВ}$) от температуры (Reynard, Sotin, 2023):

$$\rho_{ОВ} = 1314 - 0.16\ T + 2.8\ 10^{-4}\ T^2 + 2.3\ 10^{-7}\ T^3; \quad (1)$$

$$\rho_{ОВ} = 50 + 2.75\ T + 1.3\ 10^{-3}\ T^2 - 1.8\ 10^{-6}\ T^3, \quad (2)$$

где выражение (1) соответствует изменению плотности неграфитизирующегося ОВ (обобщенные данные лабораторных экспериментов), выражение (2) – изменение плотности ОВ в геологических временных масштабах при скорости нагрева ОВ 1К/млн лет.

Температура в ядре Титана определяется величиной теплового потока и механизмами теплопереноса (отвода тепла) в недрах спутника. Тепловой поток Титана зависит от тепловыделения/концентрации радиоактивных источников, находящихся в хондритовом веществе. Величина радиогенного тепловыделения скальной породы L/LL хондритового состава в настоящее время составляет $5.14 \cdot 10^{-12}$ Вт/кг, CI хондритового состава – $3.46 \cdot 10^{-12}$ Вт/кг (Kronrod et al., 2020). Если величина теплового потока достаточно высока, чтобы создать необходимый градиент температур, то в ядре возникает тепловая конвекция. В случае низких тепловых потоков перенос тепла осуществляется по кондуктивному механизму.

Интенсивность тепловой конвекции характеризуется числом Рэлея (Ra), которое для однородного сферического тела (ядра Титана) записывается в следующем виде (Grasset et al., 2010):

$$\mathrm{Ra} = \frac{\alpha \rho g H r^5}{6\ C_p\ \kappa^2 \mu}, \text{ где} \quad (3)$$

ρ, μ, r – плотность, вязкость и радиус ядра; α, κ – коэффициенты термического расширения, и термодиффузии в ядре; H – тепловыделение L/LL или CI хондритовой породы; C_p – удельная теплоемкость ядра; g – ускорение свободного падения.

Исследования процессов конвекции в нагреваемой вязкой среде показывают, что начало конвекции соответствует значению Ra = 1000. С ростом числа Рэлея интенсивность конвекции возрастает. В данной работе принято, что условием развитой конвекции в ядре Титана является число Рэлея выше критического значения $Ra_{cr} = 10^6$.

Конвективное перемешивание вещества приводит к образованию на поверхности ядра холодного пограничного слоя, где теплоперенос осуществляется по кондуктивному механизму. В этом пограничном слое происходит резкое падение температуры в соответствии с законом теплопроводности. В толще конвектирующего ядра изменение температуры происходит по адиабатическому закону. Мощность пограничного кондуктивного слоя (δ) и скачок температуры в нем (ΔT) связаны следующими уравнениями (Grasset et al., 2010):

$$\frac{k\ \Delta T}{\delta} = \frac{\rho H r}{3}, \qquad \frac{\alpha \rho g\ \Delta T \delta^3}{\kappa \mu} \approx 100, \quad (4)$$

где k – коэффициент теплопроводности ядра.

Термодинамические и реологические характеристики L/LL и CI хондритового вещества приняты аналогичными соответствующим характеристикам силикатов и гидросиликатов (Табл. 1). Для расчета характеристик ядра с примесью ОВ использовались соотношения (Табл. 2).

Таблица 1. Характеристики индивидуальных компонетов в ядре Титана

Коэффициенты теплопроводности, Вт/м/К		
k_{sil}	4.2	Robuchon et al., 2010
k_h	$(0.404 + 0.000246T)^{-1}$	Grindrod, 2008
k_{org}	0.57-0.77	Chu et al., 2018
Теплоемкость, Дж/кг/К		
$C_{p,sil}$	920	Castillo-Rogez *et al*., 2007
$C_{p,h}$	2000	Grindrod et al., 2008
$C_{p,org}$	1600-2200	Bazyleva et al., 2011
Коэффициенты термического расширения, K^{-1}		
α_{sil}	$2.5 \cdot 10^{-5}$	Hovis *et al*., 2021
a_h	$5 \cdot 10^{-5}$	Fei, Ahrens, 1995
α_{org}	$5\text{-}8 \cdot 10^{-4}$	Ярцев, Ерофеев, 2014
Вязкость, Па с		
μ_{sil}	10^{24}	Zhang et al., 2017
μ_h	10^{19}	Hilairet et al., 2007
μ_{org}	10^{11}-10^{14}	Zhang et al., 2020

Примечание: Здесь и далее нижние индексы *sil*, *h*, *org* относятся к силикатному, гидросиликатному и органическому веществу соответственно. Индекс *r* – общее обозначение хондритовой породы в ядре Титана. *C*, C_v – массовая и объемная доля хондритового или органического вещества в спутнике.

Таблица. 2. Соотношения для расчета термодинамических и реологических праметров ядра Титана.

Плотность:	$\rho = 1/(C_r/\rho_r + C_{org}/\rho_{org})$;
Теплоемкость:	$C_p = C_r \cdot C_{p,r} + C_{org} \cdot C_{p,org}$;
Коэффициент теплопроводности:	$k = C_{v,r} \cdot k_r + C_{v,org} \cdot k_{org}$;
Коэффициент объемного расширения:	$\alpha = exp(C_{v,r} \cdot \ln\alpha_r + C_{v,org} \cdot \ln\alpha_{org})$;
Вязкость:	$\mu = \mu_r^{Cv_r} \mu_{org}^{Cv_{org}}$;
Коэффициент термодиффузии:	$\kappa = k/(\rho C_p)$.

Результаты расчета параметров конвекции в ядре Титана, выполненные по уравнениям (3-4) и данным Табл.1-2, показаны на Рис. 1-3. Расчеты проведены для вязкости ОВ 10^{11} Па·с и 10^{14} Па·с.

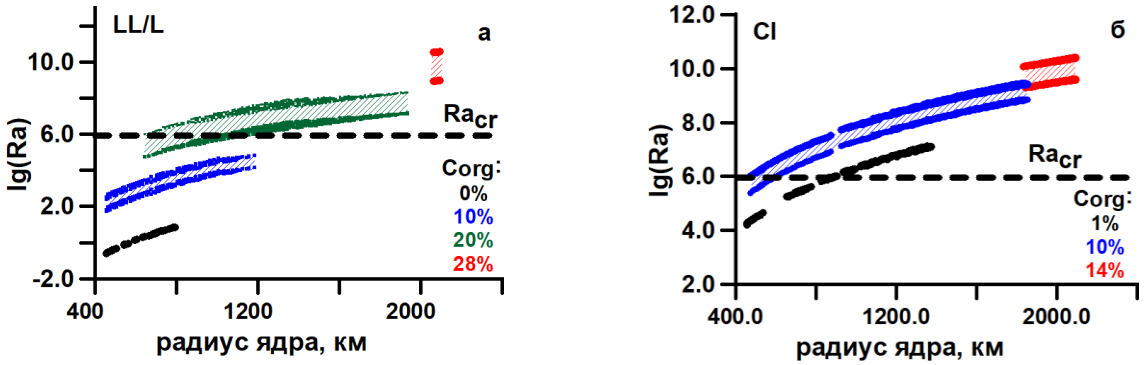


Рис. 1. Значение числа Рэлея для L/LL (а) и CI (б) хондритового ядра Титана в зависимости от размеров ядра и примеси органического вещества в ядре (Corg, мас.%). Пунктир – критическое число Рэлея, выше которого в ядре существует развитая конвекция.

Здесь и далее разброс значений в пределах одной концентрации Corg соответствует интервалу вязкости ОВ 10^{11}-10^{14} Па·с.

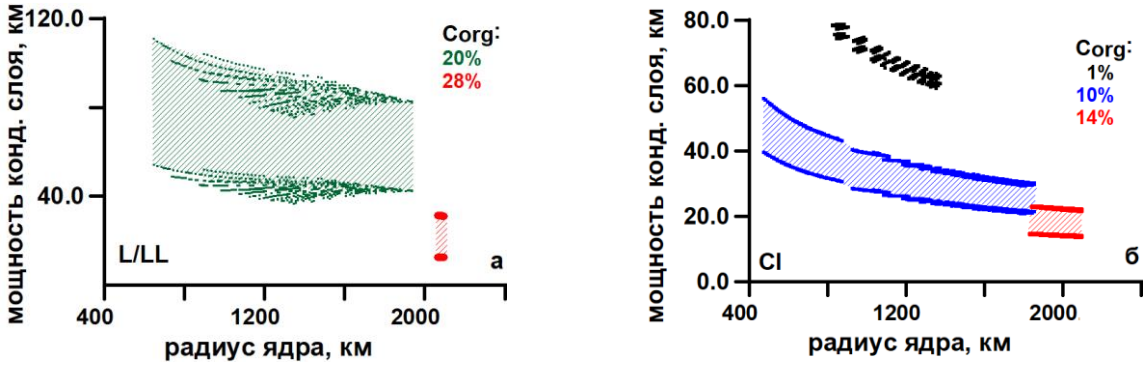


Рис. 2. Мощность пограничного кондуктивного слоя в L/LL (а) и в CI (б) хондритовом ядре Титана в условиях развитой конвекции ($Ra \geq Ra_{cr}$).

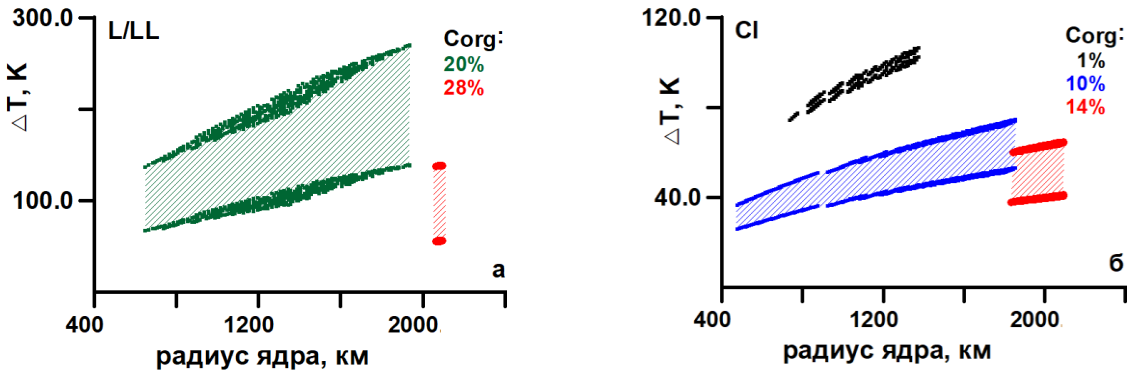


Рис. 3. Перепад температуры в кодуктивном пограничном слое L/LL (а) и CI (б) ядра Титана.

Обсуждение результатов. Значения числа Рэлея (Рис. 1), полученные для L/LL и CI хондритовых составов ядра Титана, указывают на возможность существования в ядре спутника тепловой конвекции, характеризующейся числом Рэлея выше 10^6. Интенсивность конвекции возрастает с увеличением доли органического вещества. В ядре L/LL состава конвекция возникает при радиусе ядра более 700-900 км, если концентрация ОВ составляет не менее 20 %. В ядре CI состава конвекция возможна в отсутствии ОВ при радиусе ядра более 900 км. При содержании ОВ более 10 % конвекция возможна в небольших CI-ядрах, с радиусом более 500-600 км.

В условиях развитой конвекции мощность кондуктивного пограничного слоя во внешней зоне ядра не превышает 120 км для L/LL хондритового ядра и 80 км для ядра CI, т.е. составляет не более 10-20% от радиуса ядра. Максимальный перепад температуры (270 К) в пограничном слое возникает в крупных (1940 км) L/LL хондритовых ядрах с содержанием ОВ 20%. В CI-ядрах наибольший перепад температуры (107 К) получен при радиусе ядра 1400 км без примеси ОВ. Температура на поверхности этих ядер составляет около 300 и 340 К, соответственно. С учетом скачка температуры в кондуктивном слое адиабатическая температура в CI-ядре увеличится примерно до 450 К, в L/LL-ядре – до 570 К. В соответствии с моделью пиролиза ОВ, заданной уравнением (1), плотность ОВ в CI и L/LL хондритовых ядрах практически не изменится в этом интервале температур. Согласно модели (2) плотность CI-ядра изменится незначительно (не превысит 1.4 г/см^3), а плотность L/LL ядра увеличится до 1.7 г/см^3. Существенное уплотнение ядра в последнем случае должно, вероятно, приводить к уменьшению его размеров в соответствии с ограничениями на массу и момент инерции Титана. В то же время можно отметить, что наиболее крупные (порядка 2100 км) ядра CI и L/LL составов с максимальным содержанием ОВ (14 % и 28 %) характеризуются небольшим пограничным слоем (~20-40 км) с невысоким перепадом температур (40-140 К). Температура поверхности таких ядер составляет около 280 К. Соответственно, внутренние части ядер не прогреются выше 450 К, и плотность ОВ в них по обоим моделям (1-2) будет близка к стандартным значениям и может быть принята равной 1.4 г/см^3.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardyn A., Baklouti D., Cottin H., Fray N. et al. (2017) // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 469(Suppl_2), S712-S722.
2. Bazyleva A., Fulem M., Becerra M. et al. (2011) // J. of Chem. & Engineering Data, 56(7), 3242-3253.
3. Castillo-Rogez J., D. Matson, C. Sotin et al. (2007) // Icarus. 190, 1, 179-202.
4. Chu Z., Zhou G., Wang Y. et al. (2018) // Environmental earth sciences, 77, 1-19.
5. Fei Y., Ahrens T.J. (1995). Thermal expansion. Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants, 2, 29-44.
6. Fortes A.D. (2012) // Planetary and Space Science, 60(1), 10-17.
7. Grasset O., Sotin C., Deschamps F. (2000) // Planetary and Space Science, 48(7-8), 617-636.
8. Grindrod P.M., Fortes A.D., Nimmo F. et al. (2008) // Icarus, 197(1), 137-151.
9. Hilairet, N., Reynard B., Wang Y. et al. (2007) // Science, 318(5858), 1910-1913.
10. Hovis G. L., Tribaudino M., Leaman A. et al. (2021) // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 106(6), 883-899.
11. Kronrod V.A., Dunaeva A.N., Gudkova T.V., Kuskov O.L. (2020) // Solar System Research, Vol. 54, No. 5, pp. 405–419.
12. Reynard, B., & Sotin, C. (2023) // Earth and Planetary Science Letters, 612, 118172.
13. Robuchon G., Choblet G., Tobie G. et al. (2010) // Icarus, 207(2), 959-971.
14. Sohl F., Solomonidou A., Wagner F.W. et al. (2014) // J. Geophys. Res. Planets. V. 119(5). P. 1013.
15. Zhang L., Li X., Ren T. (2020) // Rock Mechanics and Rock Engineering, 53(12), 5641-5658.
16. Zhang N., N. Dygert Y. Liang, E.M. Parmentier (2017) // Geophys. Res. Lett., 44, –6552.
17. Ярцев В.П., Ерофеев А.В. (2014). Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композитов.

ORGANIC MATTER IN THERMAL MODELS OF THE ROCK-IRON CORE OF TITAN

Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.
GEOKHI RAS, Moscow
dunaeva.an@gmail.com

Abstract: In this work, thermal models of Titan's rock-iron core of CI or L/LL chondritic composition with an admixture of refractory organic matter up to 30 wt. % were built. The possibility and main parameters of thermal convection in the satellite's core are considered. The density of organic matter in Titan's large cores has been estimated.

Key words: Titan internal structure, organic matter, CI chondrites, L/LL chondrites, convection

УДК 523.43

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ В МАНТИИ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ МАРСА

Кулик Е.А., Гудкова Т.В.
Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва
kulik.ea@ifz.ru, gudkova@ifz.ru

Аннотация.В настоящей работе предпринята попытка оценить возможные значения вязкости мантии, при которых модели внутреннего строения Марса будут удовлетворять наблюдаемым данным. Для этого были построены модели при различных значениях железистого числа. Для учета неупругости использовалась реология Андраде. Согласно нашим оценкам, наиболее оптимальными являются модели с железистым числом *Fe#* = 21 и параметром Андраде α в диапазоне 0.3-0.5. Для таких моделей значение вязкости нижней мантии 10^{21} Па·с и выше.

Ключевые слова: Марс, внутреннее строение, вязкоупругость, приливные числа Лява, реология Андраде, чандлеровское колебание

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о зависимости диссипативного фактора недр Марса от частоты является предметом многих исследований. В сейсмической области периодов ~ (1 с - 1 ч) диссипативный фактор Q_μ практически не зависит от частоты (Жарков, 2012). Однако в области длинных периодов (приливы, чандлеровское колебание) имеет место слабая зависимость Q_μ (Zharkov, Molodensky, 1979; Молоденский, Жарков, 1982; Smith, Dahlen, 1981). Упругие модули в диссипативной среде, также оказываются функциями частоты. Влияние неупругости недр Марса на чандлеровское колебание (ЧК) и приливы планеты изучалось в работах (Жарков, Гудкова, 1993; Жарков, Молоденский, 1994; Жарков, Гудкова, 2005), в которых совокупность неупругих процессов в высокотемпературной мантии Земли или Марса описывалась с помощью степенной функции крипа, которая относится к стадии неустановившейся ползучести, но показатель степени в ней точно не определен.

До сейсмического эксперимента модели внутреннего строения Марса опирались на измеряемые геодезические величины, такие как масса, средний радиус планеты, момент инерции и число Лява k_2. Эти данные были обновлены в работе (Konopliv et al., 2020).

Модели внутреннего строения Марса (распределение плотности и сейсмических параметров) являются упругими, но реальные недра Марса диссипативны, и приливное число Лява планеты k_2, а также модуль сдвига μ являются функциями частоты. Поэтому необходимо знание неупругих свойств недр планеты на периодах приливной деформации и ЧК. Без учета реологии, полученные модельные значения числа Лява k_2 получаются ниже. Однако распределение вязкости точно не определено даже для Земли, при этом вязкость среды сильно зависит от температуры. Современные исследования (см., например, Harig et al., 2010; Čižkova et al., 2012) дают интервалы значений вязкости в верхней мантии Земли ~10^{20} Па·с, в переходной зоне ~10^{21}–10^{22} Па·с, и в нижней ~10^{22}–10^{23} Па·с.

Целью данной работы является определить возможные значения вязкости мантии для моделей внутреннего строения Марса при разных значениях параметра реологии Андраде и железистого числа мантии. Работа разделена на несколько частей. В следующих разделах сначала описан метод построения модели внутреннего строения, а затем описывается отбор моделей и полученные результаты. В заключении приводится обсуждение полученных данных.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ МАРСА

Модели внутреннего строения рассчитываются по геодезическим параметрам (масса, средний радиус планеты, момент инерции и приливное число Лява k_2), а также данным, полученным в ходе сейсмического эксперимента на Марсе (толщина, плотность коры, радиус ядра). Значение нормализованного момента инерции составляет 0.3640 ± 0.0006, k_2 = 0.174 ± 0.008, средняя толщина коры в диапазоне 32-70 км со средней плотностью не более 3100 кг/м^3 (Wieczorek et al., 2022), радиус марсианского ядра 1830 ± 40 км (Stähler et al., 2021), 1650 ± 20 км (Samuel et al., 2023). Геодезические данные, а также значения, полученные из анализа сейсмических данных, представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Данные наблюдений для Марса.

Название	Значение	Источник
Масса Марса, M (кг)	6.4185×10^{23}	Konopliv et al., 2020
Средний радиус Марса, R (км)	3389.5	
Число Лява, k_2	0.174 ± 0.008	
Средний момент инерции I/MR^2	0.3640 ± 0.0006	
Главные моменты инерции A/MR^2 B/MR^2 C/MR^2	 0.362976 0.363229 0.365067	Konopliv et al., 2020
Угловая скорость вращения Марса ω (с$^{-1}$) $T = 2\pi/\omega$ (с)	 7.088191 x 10^{-5} 8.8643 x 10^4	Lemoine et al., 2001; Yuan et al.,2001
Толщина коры, $l_{кора}$ (км)	24 − 70	Knapmeyer-Endrun et al., 2021; Wieczorek et al., 2022
Средняя плотность коры, $\rho_{кора}$ (кг/м^3)	2700 − 3100	
Радиус ядра, $r_{ядро}$ (км)	1830 ± 40 1650 ± 20	Stähler et al., 2021 Samuel et al., 2023
Период чандлеровского колебания (дни)	206.9 ± 0.5	Konopliv et al., 2020

За нулевое приближение для мантии Марса в данной работе принимается модель минералогического состава DW (Dreibus, Wänke, 1985). Построение упругой модели внутреннего строения Марса выполнено по методу, изложенному в работе (Жарков, Гудкова, 2005). Толщина коры полагается равной 50 км, что соответствует значению, полученному по сейсмическим данным. Базовый профиль распределения плотности в мантии находится по экспериментальным данным, полученным в работах (Bertka, Fei, 1997; 1998), где авторы подвергали образцы, соответствующие химическому составу DW, условиям, которые предположительно существуют в недрах Марса.

Известно, что реологическое поведение мантийных пород на приливных периодах частотнозависимо. В настоящее время считается, что для описания вязкоупругого поведения недр планет и спутников больше всего подходит реология Андраде (см. обзор Bagheri et al., 2022).

В вязкоупругой модели реологии Андраде комплексный модуль сдвига $\tilde{\mu}$ равен $1/\tilde{J}$, где $\tilde{J}$ называется «комплексная податливость материала», которая определяется по формуле (Castillo-Rogez et al., 2011)

$$\tilde{J}(\chi) = J[1 + (i\tau_M\chi)^{-\alpha}\,\Gamma(1+\alpha)] - \frac{i}{\eta\chi},$$

$J = 1/\mu,\quad \tau_M = \eta/\mu -$ время Максвелла, $\chi -$ частота прилива, Г – гамма-функция и α – параметр Андраде.

К сожалению, параметр Андраде α точно не определен. Обычно его значение лежит в диапазоне 0.2–0.5 (Castillo-Rogez et al., 2011).

Вязкость недр Марса точно не известна. Для учета неупругого поведения недр планеты рассматривается многослойная модель с кусочно-постоянным распределением вязкости. Параметром в данной модели служит вязкость нижней мантии со значением η_0. Принимается следующая многослойная модель вязкости: в коре вязкость равна параметру модели η_0, в верхнем слое мантии (оливин-содержащий слой) - $10^{-2}\eta_0$, в среднем слое мантии (β-слой) - $10^{-1}\eta_0$, в нижнем слое мантии (γ-слой) - η_0. Толщина расплавленного слоя над границей ядро-мантия (Samuel et al., 2023) полагается равной 200 км и вязкость равной 10^9 Па·с, что отвечает неупругому состоянию. Считается, что вязкость ядра равна нулю.

ОТБОР МОДЕЛЕЙ

Рисунок 1 демонстрирует отбор моделей внутреннего строения Марса с учетом неупругости при различных значениях железистого числа мантии *Fe#* и при значении параметра Андраде, равного 0.3. На каждом отдельном графике модели отличаются значениями вязкости в мантии и содержанием FeS в ядре. На самом деле в ядро Марса входит не только сера, но и другие легкие элементы. Отметим, что целью данной работы не был подбор точного состава ядра, поэтому модельный состав ядра можно считать приближенным. Реальное содержание FeS в модели должно быть меньше, и в некоторой степени заменено на кислород, углерод и водород.

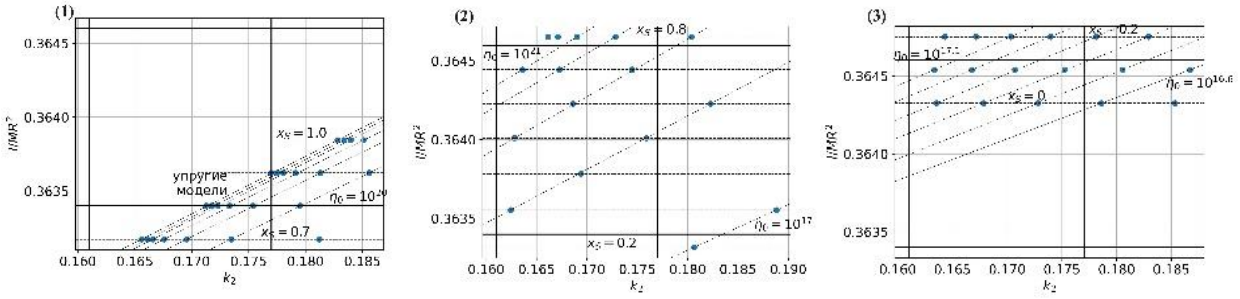


Рис. 1. Отбор моделей внутреннего строения Марса по моменту инерции и числу Лява k_2 с учетом неупругости при различных значениях железистого числа мантии *Fe#* ((1) *Fe#* = 21, (2) — *Fe#* = 23, (3) — *Fe#* = 25) и при значении параметра Андраде α = 0.3. Точками изображены отдельные модели. По оси X – модельные значения числа Лява k_2, по оси Y – модельные значения среднего нормированного момента инерции. Толстые линии определяют область допустимых значений по моменту инерции и числу Лява k_2. Наклонные тонкие линии отражают значения вязкости (Па·с) с шагом 1 в значении степени для (1) и (2), и с шагом 0.1 для (3)). Горизонтальные тонкие линии соответствуют изменению содержания серы в ядре (молекулярная доля) от x_s = 0 (состав ядра — Fe) до x_s = 1 (FeS) с шагом 0.1. На тонких горизонтальных и наклонных линиях проставлены крайние значения.

В таблице 2 представлены результаты оценки вязкости для полученных моделей. Для моделей с железистым числом в мантии Марса *Fe#* = 21 удовлетворяющих наблюдаемым значениям чандлеровского периода и числа Лява k_2, возможные значения вязкости нижней мантии составляют от $\eta_0 = 10^{21}$ Па·с и выше, вплоть до чисто упругой модели; для *Fe#* = 23 параметр $\eta_0 = 10^{16.5}$ Па с и выше; для *Fe#* = 25 параметр вязкости η_0 лежит в диапазоне $10^{16.4}$-$10^{19.6}$ Па·с. Мы предполагаем, что значения вязкости в верхней мантии меньше, чем 10^{15} Па·с (что соответствует вязкости нижней мантии $\eta_0 = 10^{17}$ Па·с), не подходят по физическим соображениям: при этих значениях упругие свойства минералов пропадают. Следовательно, многие модели с железистым числом в мантии *Fe#* = 23 и 25 не подходят, исходя из этого ограничения, поэтому они не отражены в таблице 2.

Таблица 2. Оценка значений вязкости мантии для различных моделей внутреннего строения Марса. Модель многослойная, и за параметр вязкости выбрана вязкость нижней мантии. ΔT_W соответствует отклонению модельного значения периода ЧК от наблюдаемого.

Fe#	ΔT_W, сут	α = 0.1	α = 0.2	α = 0.3	α = 0.4	α = 0.5
		η_0, Па·с				
21	0.5	$\geq 10^{31}$	$\geq 10^{25}$	$\geq 10^{23}$	$\geq 10^{22}$	$\geq 10^{22}$
21	1	$\geq 10^{30}$	$\geq 10^{25}$	$\geq 10^{23}$	$\geq 10^{22}$	$\geq 10^{21}$
21	2	$\geq 10^{28}$	$\geq 10^{24}$	$\geq 10^{22}$	$\geq 10^{21}$	$\geq 10^{21}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для учета неупругости недр использовалась реология Андраде. При изменении параметров Андраде от значений α = 0.5, $\eta_0 = 10^{23}$ Па·с до α = 0.2, $\eta_0 = 10^{21}$ Па·с неупругий вклад в число Лява k_2 увеличивается практически от нуля до 0.014. Для наиболее часто

используемого значения $\alpha = 0.3$ и $\eta_0 = 10^{21}$ Па·с учет неупругости дает поправку 0.005, что соответствует оценкам из работы (Жарков, Гудкова, 2005).

Параметры неупругости точно не определены, и в данной работе был исследован вопрос — какие возможны значения вязкости мантии для того, чтобы модели удовлетворяли всем имеющимся на текущий момент наблюдаемым данным.

Результаты проведенного численного моделирования показывают, что требуется дальнейшее подробное исследование влияния минералогического состава и реологических параметров мантии Марса на значения числа Лява и чандлеровского колебания. Это могло бы значительно улучшить наше понимание поведения реологии мантии Марса на длинных периодах.

Работа выполнена за счет темы госзадания ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жарков В.Н. Физика земных недр. М.: ООО Наука и образование, 2012. 386с.
2. Жарков В.Н., Гудкова Т.В. О диссипативном факторе недр Марса // Астрон. Вестн. 1993. Т.27. № 4. С.3-15. (Zharkov V.N., Gudkova T.V. Dissipative factor of the interiors of Mars // Sol. System. Res. 1993. V. 27. P. 3-15).
3. Жарков В.Н., Гудкова Т.В. Построение модели внутреннего строения Марса // Астрон. Вестник. 2005. Т. 39 (5). С.387-418. (Zharkov V.N., Gudkova T.V. Construction of Martian interior model // Solar Syst. Res. 2005. V. 39 (5). P. 343-373).
4. Жарков В.Н., Молоденский С.М. Об определении физических параметров ядра Марса по данным о его вращении // Астрон. вестн. 1994. Т. 28. № 4-5. С.86-97. (Zharkov V.N., Molodensky S.M. On Determination of Physical Parameters of the Martian Core by Data of Its Rotation // Sol. Syst. Res. 1994. V. 28, P. 86–97.)
5. Молоденский С.М., Жарков В.Н. О чандлеровском колебании и частотной Зависимости Qμ мантии Земли // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1982. № 4. С. 3-16. (Molodensky S.M., Zharkov V.N. On the Chandler Wobble and Frequency Dependence Q of the Earth's Mantle // Izv. Akad. Nauk SSSR. Fiz. Zem. 1982. № 4. P. 3– 16.)
6. Bagheri A. et al. Tidal insights into rocky and icy bodies: An introduction and overview // Advances in Geophysics. 2022. V. 63. Ch. 5. P. 231-320.
7. Bertka C.M., Fei Y. Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures // Journal of Geophysical Research. 1997. V.102 (3). P.5251–5264.
8. Bertka C.M., Fei, Y. Density profile of an SNC model Martian interior and the moment-of-inertia factor of Mars // Earth and Planetary Science Letters.1998. V. 157. P.79–88.
9. Castillo-Rogez J.C. et al. The tidal history of Japetus: Spin dynamics in the light of a refined dissipation model // J. Geophys. Res: Planets. 2011. V. 116. id. E9.
10. Čížková H. et al. The viscosity of Earth's lower mantle inferred sinking speed of subducted lithosphere // Phys. Earth and Planet. Inter. 2012. V. 200. P. 56–62.
11. Dreibus G., Wanke H. Mars, a volatile-rich planet // Meteoritics. 1985. V. 20. P. 367–381.
12. Harig C. et al. Constraints on upper mantle viscosity from the flow-induced pressure gradient across the Australian continental keel //Geochem., Geophys., Geosyst. 2010. V. 11. id. Q06004. doi:10.1029/2010GC00303
13. Knapmeyer-Endrun B. et al. Thickness and structure of the martian crust from insight seismic data // Science. 2021. V.373. P. 438-443.
14. Konopliv A.S. et al. Detection of the chandler wobble of mars from orbiting spacecraft //Geophys. Res. Lett. 2020. V. 47. P. e2020GL090568
15. Lemoine F.G. et al. An improved solution of the gravity field of Mars (GMM-2b) from Mars Global Surveyor // J. Geophys. Res. 2001. V.106 (E10). P. 23359–23376.

16. Samuel H. et al. Geophysical evidence for an enriched molten silicate layer above Mars's core // Nature. 2023. V.622. P.712-717.
17. Smith M. L., Dahlen F. A. The period and Q of the Chandler wobble // Geophys. J. Roy. Astron Soc. 1981. V. 64. P. 223–284.
18. Stähler S.C. et al. Seismic detection of the martian core // Science. 2021. V.373. P. 443-448.
19. Wieczorek M.A. et al. InSight constraints on the global character of the Martian crust // Journal of Geophysical Research: Planets. 2022. V.127. e2022JE007298.
20. Yuan D.-N. et al. Gravity field of Mars: a 75th degree and order model // J. Geophys. Res. 2001. V. 106 (E10). P. 23359–23376.
21. Zharkov V.N., Molodensky S.M. Corrections to love numbers and Chadler period for anelastic Earth's models // Phys. Solid Earth. 1979. V.6. P.88-89.

ESTIMATION OF VISCOSITY IN THE MANTLE FOR MODELS OF THE INTERNAL STRUCTURE OF MARS

Kulik E.A., Gudkova T.V.
Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS (IPE RAS), Moscow
kulik.ea@ifz.ru, gudkova@ifz.ru

Abstract. In this paper, an attempt is made to estimate the possible values of mantle viscosity at which models of the internal structure of Mars will satisfy the observed data. For this purpose, models were built at different values of the iron number. Andrade rheology was used to account for inelasticity. According to our estimates, the most optimal models are those with the iron number *Fe#* = 21 and the Andrade parameter α in the range 0.3-0.5. For such models, the viscosity of the lower mantle is 10^{21} Pa·s and higher.

Keywords: Mars, internal structure, viscoelasticity, tidal Love numbers, Andrade rheology, Chandler wobble

УДК 551.14:554.015.4

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ В ЛУННЫХ МАТЕРИКОВЫХ МЕТЕОРИТАХ DHOFAR 025, 311 И NWA 11828

Лахманова Л.А.[1,2], Демидова С.И.[2]
[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва;
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
Lakhmanova.lida@list.ru

Аннотация. Минералы группы шпинели имеют малое распространение в коллекции лунного вещества. Они присутствуют в таких породах, как шпинелевые троктолиты и катаклазиты, морские базальты и материковые породы серии анортозит-норит-троктолит (АНТ). В настоящей работе были исследованы шлифы трех различных метеоритов, хранящихся в метеоритной коллекции РАН: Dhofar 025, Dhofar 311, NWA 11828. Исходя из структурно-текстурных особенностей и минерального состава обломков шпинелидов и содержащих их пород, были выявлены их возможные источники в изученных метеоритах. Установлено, что источниками фрагментов минералов группы шпинели в изученных материковых метеоритах являлись для NWA 11828 - материковые породы серии АНТ и морской базальт, для Dhofar 025 – вероятно, полностью дезинтегрированные шпинелевые троктолиты и другие материковые породы, для Dhofar 311 -

материковые АНТ породы, шпинелевые троктолиты и морской базальт. Обломков, соответствующих шпинелевым анортозитам, не было найдено ни в одном из метеоритов.

Ключевые слова: минералы группы шпинели, лунные метеориты, лунные материковые породы

Принято считать, что минералы группы шпинели мало распространены в лунной коре, поскольку в образцах лунных коллекций они обычно встречаются в виде редких акцессорных фаз. Они присутствуют в таких породах, как шпинелевые троктолиты и катаклазиты, морские базальты и материковые породы серии АНТ. Недавнее открытие изменило представление ученых о шпинель-содержащих породах. Методами дистанционного зондирования были выявлены значительные проявления шпинель-содержащих пород, приуроченные к краям и центральным пикам ударных кратеров, которые получили название шпинелевых анортозитов (Pieters et. al., 2011), однако удивительно, что они так и не описаны в лунных образцах и метеоритах. В связи с этим был предпринят поиск минералов группы шпинели в нескольких лунных материковых метеоритах с целью определения источников содержащих их пород.

Образцы и методы исследования. В ходе данной работы были изучены прозрачно-полированные шлифы 3 лунных метеоритов (NWA 11828, Dhofar 025 (Dho 025), Dhofar 311 (Dho 311)), хранящихся в Метеоритной коллекции РАН. Исследование проводилось стандартными методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 FEG (ГЕОХИ РАН), оборудованного энергодисперсионным анализатором, при напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 15 мм и диаметре пучка 1 мкм.

Результаты. Все 3 метеорита относятся к лунным материковым брекчиям существенно полевошпатового состава, содержащим в себе обломки пород и минералов, погруженных в ударно-расплавную матрицу. Для них характерна структура «брекчия в брекчии» и умеренное земное выветривание.

Метеорит NWA 11828. Шпинелиды встречаются преимущественно в виде акцессорных фаз в различных типах пород. Среди шпинель-содержащих пород выделяются следующие популяции кластов: оливиновые нориты, габбро-нориты, троктолитовый анортозит, базальт, брекчия с ударно-расплавной матрицей (Табл. 1). Кроме того, в метеорите NWA 11828 встречается несколько крупных (150–300 мкм) обломков пироксена со структурой распада, в которых наблюдается тектонизированное смещение ламелей (Рис. 1 г). Они содержат ксеноморфные выделения хромита размером ~30 мкм. Все найденные фрагменты шпинелидов относятся к группе хромита и по составу отвечают алюминиевым магнохромитам, алюмомагнезиальная разновидность в метеорите NWA 11828 не встречается (Рис.3).

Метеорит Dho 025 заметно отличается от *NWA 11828* по набору шпинелидов и их характеристикам. В этом метеорите фрагменты шпинель-содержащих пород практически не встречаются, преобладают мономинеральные обломки (Рис. 2).

Таблица. 1. Шпинель-содержащие породы в метеоритах Dho 025, Dho 311, NWA 11828 и химический состав слагающих их минералов.

Метеорит	Количество	Тип породы	Плагиоклаз An, мол.%	Оливин, Fo,мол.%	Пироксен
NWA 11828	12	Габбро-нориты/ оливиновые нориты	95-98	79-81	$En_{79-80}Wo_{2-3}$; $En_{47-48}Wo_{43-45}$
	1	Троктолитовый анортозит	95-96	88	$En_{49}Wo_{46}$; $En_{86}Wo_{3}$
	1	Брекчия	93-96	64-82	$En_{36-76}Wo_{4-10}$
	1	Морской базальт	-	20	$En_{44}Wo_{21}$
	3	Пироксены со структурой распада	-	-	$En_{49}Wo_{5}$; $En_{38}Wo_{39}$
Dho 025	1	Оливиновый габбро-норит	96-97	78	$En_{79}Wo_{3}$; $En_{47}Wo_{44}$
	4	Брекчия	95-96	-	-
Dho 311	1	Шпинелевый троктолит	96	80–81; 86-88	-
	1	Оливиновый габбро-норит	96-97	83	$En_{83}Wo_{3}$; $En_{48}Wo_{47}$
	1	Троктолитовый анортозит	96	86	-

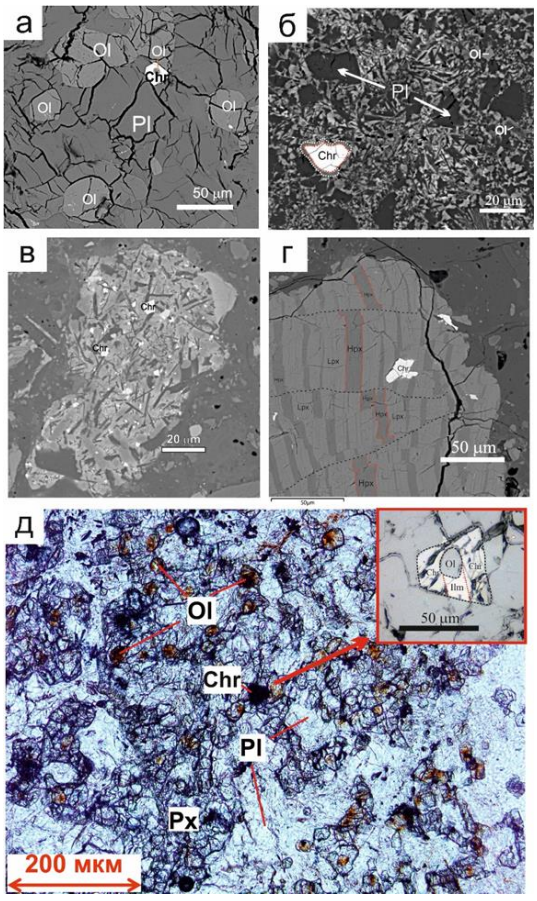


Рис. 1. Фрагменты пород, содержащие шпинелиды в лунном метеорите NWA 11828: а- фрагмент габбро-норита; б- брекчия с ударно-расплавной матрицей; в- морской базальт; г- обломок пироксена со структурой распада; д- сросток хромита с ильменитом. Фотографии а-г – BSE изображения; д- в проходящем свете, николи параллельны, маленькая врезка-в отраженном свете.

В шлифах Dho 025 выделяются две разновидности шпинелидов: Cr-содержащие шпинели и Ti-Al хромиты. Кроме того, хромшпинелиды встречены в 4 фрагментах брекчий с раскристаллизованной матрицей и единичном обломке оливинового габбро-норита.

Среди мономинеральных обломков преобладают шпинели, розовые в проходящем свете. Они имеют разную морфологию кристаллов: часть из них имеет округлую форму, часть обломочную, однако большинство из них обладает реакционно-коронарной структурой (Рис. 2). Она выражается в том, что края шпинели резорбированы, а вокруг кристаллов располагаются микролиты предположительно оливина в анортите или анортитовом стекле. Шпинели немного варьируют по составу Mg#=70-90, Al#=95-98 (Рис. 3,4).

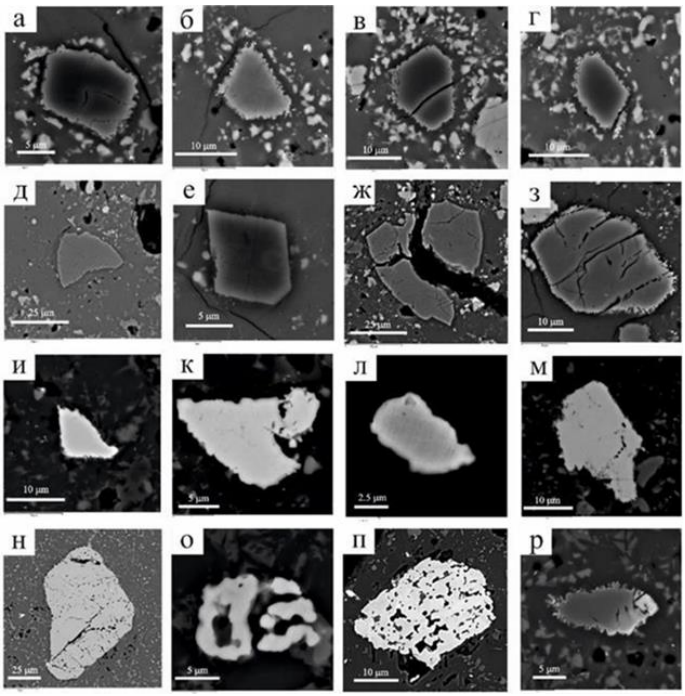


Рис. 2. Многообразие минеральных обломков шпинелидов в лунном метеорите Dho 025. Изображения в обратно- рассеянных электронах.

Ti-Al хромиты, как правило, имеют неправильную форму, часто зональны. Среди них обнаружено 3 зерна, обладающих необычной структурой. Они представлены округлыми образованиями, повторяющими очертания кристаллов, и вероятно содержат пустоты, возникающие при механическом двойниковании и напоминающие залеченные трещины (Рис. 2 н-п), подобно описанным в ударно-преобразованном монаците (Hyde, 2024).

Метеорит Dho 311. Породы, содержащие шпинелиды, в этом метеорите представлены обломками шпинелевого троктолита, оливинового габбро-норита и троктолитового анортозита. В оливиновом габбро-норите шпинели соответствуют Al-магнохромитам, в то время как в троктолитовом анортозите составы отвечают уже Cr-плеонастам. Среди всех метеоритов был найден всего лишь один класт породы с алюмомагнезиальной шпинелью Mg#=93-97 – шпинелевый троктолит. Кроме того, в этом же кластe обнаружены два ксеноморфных выделения хромита. Помимо пород, в метеорите встречаются сростки хромитов с такими минералами, как ильменит и оливин, а также многочисленные мономинеральные обломки шпинелидов. Эти обломки повторяют наблюдаемые в породах составы и четко разделяются на две основные группы: шпинелей и Al-хромитов. Обе группы имеют довольно магнезиальные составы Mg#=68-82.

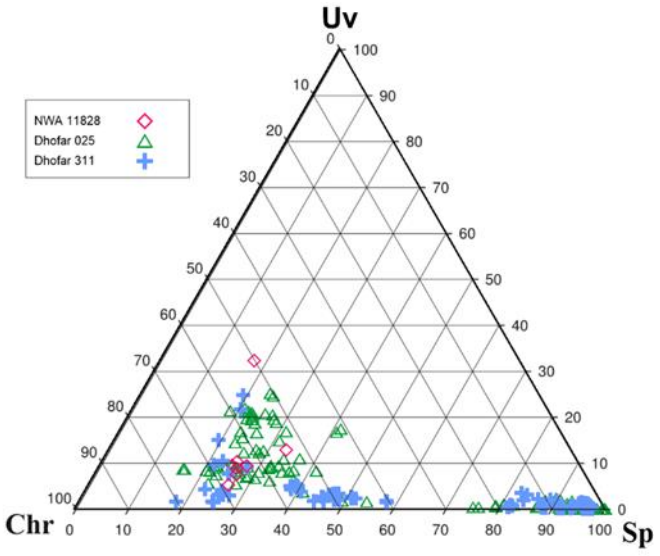


Рис. 3. Химический состав шпинелидов лунных метеоритов Dho 025, 311 и NWA 11828.

Дискуссия. Предсказанные на Луне шпинелевые анортозиты обладают довольно необычным составом. Их спектральные характеристики указывают на присутствие значительного количества шпинели (20–30%) (Mg# = Mg/(Mg+Fe) ≥ 90, Cr# = Cr/(Cr+Al) ≤ 5) и плагиоклаза (либо стекла плагиоклазового состава), при этом количество мафических минералов не превышает 5 % (Pieters et al., 2011). Однако известно, что в лунных породах со шпинелью наблюдается тесная ассоциация с фемическими минералами, и количество шпинели не превышает 5-10%.

На графике зависимости магнезиальности от алюминиевости шпинелиды различных типов пород попадают в разные области диаграммы (Рис. 4). Большинство типов пород, содержащих минералы группы шпинели, в изученных метеоритах относятся к типичным материковым породам серии АНТ, однако редкие базальтовые фрагменты также присутствуют.

Составы обломков шпинелидов метеорита Dho 311 попадают в поля шпинелевых троктолитов и троктолитов. Однако, в метеорите Dho 311 выделяется единичный обломок хромита, находящийся в срастании с ильменитом. Он обладает самым низким значением магнезиальности Mg#=9-10 и попадает в область составов, характерных для морских базальтов.

Источником большинства шпинелидов метеорита Dho 025, по-видимому, являются шпинелевые троктолиты, о чем свидетельствует их высокая магнезиальность, а также присутствие в популяции мономинеральных фрагментов этого метеорита крупных фрагментов магнезиального оливина (Демидова и др, 2017). Вероятно, такие породы подверглись полной дезинтеграции в ходе ударных процессов, однако сохранились в виде мономинеральных фрагментов и некогда составляли значительное количество материала в районе выброса этого метеорита, поскольку Dho 025 имеет самое высокое содержание шпинелидов среди изученных брекчий. Реакционные каймы шпинелидов свидетельствуют об их частичном растворении в ударном расплаве материкового состава, а необычные структурные особенности некоторых шпинелидов об ударном воздействии.

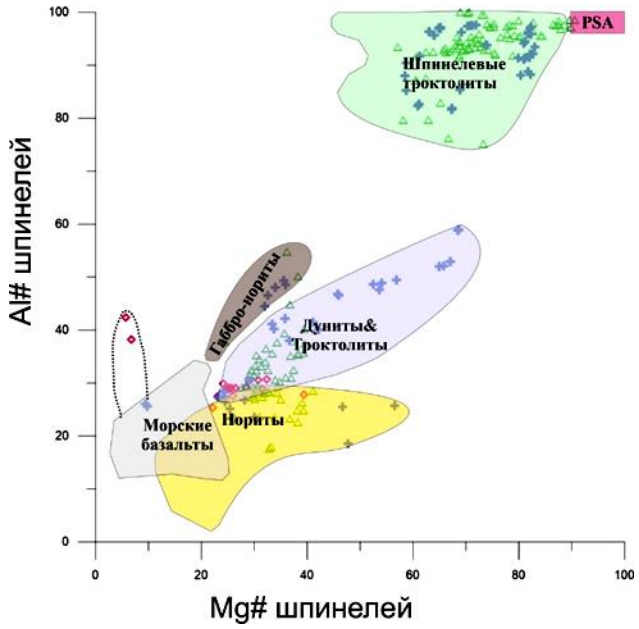


Рис. 4. График зависимости Mg# от Al# в минералах группы шпинели метеоритов Dho 025, 311, NWA 11828 и основных типах лунных пород. Обозначения метеоритов как на рис.3; поля составов основных типов пород взяты из работы (Chen et al, 2023); PSA – шпинелевые анортозиты по спектральным данным.

Наконец, составы метеорита NWA 11828 концентрируются в области норитов, что соответствует наблюдаемым минеральным ассоциациям, источник шпинелевых троктолитов в них отсутствует. Кроме того, в этом метеорите присутствуют два хромшпинелида, не попадающие ни в одну из областей. Тем не менее, железистый и вариативный состав ассоциирующих фемических минералов, а также характерная офитовая структура указывают на соответствие этого фрагмента морским базальтам, предполагая, что область распространения морских базальтов на этой диаграмме шире, чем

предполагается авторами статьи (Chen H., 2023), и продлена соответственно пунктирной линией (Рис.4).

Ни один из обломков 3 лунных метеоритов не соответствует составам шпинелидов из шпинелевых анортозитов, предсказанных по спектральным данным, которые на графике зависимости алюминиевости и магнезиальности шпинелидов обладают самыми высокими значениями этих параметров (Рис. 4), что предполагает, что данная литология отсутствует в изученных метеоритах.

Заключение. Источниками фрагментов минералов группы шпинели в изученных материковых метеоритах являлись для NWA 11828 - материковые породы серии АНТ и морской базальт, для Dhofar 025 - вероятно полностью дезинтегрированные шпинелевые троктолиты и другие материковые породы, для Dhofar 311- материковые АНТ породы, шпинелевые троктолиты и морской базальт. Анализ состава и минеральных ассоциаций шпинелидов метеоритов Dho 025, 311 и NWA 11828 указывает на отсутствие источника шпинелевых анортозитов в этих метеоритах.

Источники финансирования: Госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen H., Xie L., Shu Q. et al. Northwest Africa 12279: Evidence for the interaction between early lunar mantle melt and anorthositic crust // Journal of Geophysical Research: Planets. 2023. Vol. 128. P. 1-19.
2. Hyde W.R., Kenny G.G., Whitehouse M.J. et al. Microstructural and isotopic analysis of shocked monazite from the Hiawatha impact structure: development of porosity and its utility in dating impact craters // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2024. Vol. 179. P. 1-28.
3. Pieters C.M., Besse S., Boardman J. et al. Mg-spinel lithology: A new rock-type on the lunar farside // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. E00G08.
4. Демидова С.И., Назаров М.А., Рязанцев К.М и др. Загадочные катодолюминесцирующие объекты лунного метеорита Dhofar 025: их происхождение и источники // Петрология. 2017, Т. 25, № 2, С. 1–13.

SPINEL GROUP MINERALS IN THE LUNAR HIGHLAND METEORITES DHOFAR 025, DHOFAR 311 AND NWA 11828

Lakhmanova L.A.[1,2], Demidova S.I.[2]
[1]Moscow State University,
[2]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
Lakhmanova.lida@list.ru

Abstract. Spinel group minerals are rare in the collection of lunar material. They occur in spinel troctolites and cataclasites, mare basalts and highland anorthosite-norite-troctolite (ANT) rocks. Here we have studied three meteorites from The Meteorite Collection of the Russian Academy of Sciences: Dhofar 025, Dhofar 311, NWA 11828. Based on structural and textural features as well as mineral composition of spinel group fragments and bearing rocks, their possible sources in these meteorites were identified. It was found that the sources of fragments of spinel group minerals in the studied highland meteorites are following NWA 11828 - highland rocks of the ANT series and mare basalt; Dhofar 025 - probably completely disintegrated spinel troctolites and other ANT rocks; Dhofar 311 - highland ANT rocks, spinel troctolites and mare basalt. Fragments corresponding to spinel anorthosites were not found in any of these meteorites.

Keywords: spinel group minerals, lunar meteorites, lunar highland rocks

УДК 524-1/-8

ФОРМА И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ – ПРОЯВЛЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО СДВИГА

Максе Л.П.
ОДО «СТРИМ», Могилев, Беларусь,
larissa_maxe@rambler.ru

Аннотация. Среди частиц космической пыли (КП), накапливающихся в осадочных породах, кроме различных по составу нано- и микросфер присутствуют металлические частицы в форме лент, стружки, стопок «тарелочек». В формах и морфологии этих частиц КП и частицах терригенного и техногенного происхождения обнаружилось подобие, которое объясняется схожим механизмом их образования в быстропротекающих процессах, сопровождающихся локальным адиабатическим сдвигом (АС). Рассмотрены источники КП, примеры проявления АС при деструкции космических тел. Автор делает вывод, что формы и морфология частиц КП изученных им, а также представленных в опубликованных научных работах других авторов, закономерны и являются результатом и проявлением АС.

Ключевые слова: космическая пыль, локальный адиабатический сдвиг, метеороид

Введение. Космическое вещество постоянно попадает в атмосферу Земли и оседает, увеличивая ее массу, наиболее весомая его часть – космическая пыль (КП) – частицы размером от нано- до микрометров. Частицы КП отличаются источниками происхождения, геометрической формой и морфологией, вещественным и элементным составом. В составе фоновой КП, части КП относительно равномерно и постоянно присутствующей в осадочных слоях, исключая места ударных событий, кроме нано- и микросфер различного состава присутствуют металлические частицы в форме лент, стружек, скруток, а также частицы чешуйчатых и пластинчатых форм. Не редко глубинные магматические горные породы содержат включения микрочастиц, сходных по форме и морфологии с частицами КП, которые накапливаются в осадочных породах. Исследователи фиксировали наличие в них микрочастиц самородных металлов в форме тонких спиралей и лент, завитых стружек, доказать их терригенное происхождение было сложно, не проводя специальные дополнительные исследования (Шнюков, Лукин, 2011).

Теория и практика. Задача. Изображения микрообъектов в высоком разрешении широко используются для сравнительного анализа. Такой метод исследования как электронная зондовая микроскопия позволяет осуществлять и сравнение состава, и устанавливать подобие изображений. Для сравнительного анализа в работе были использованы изображения частиц КП, полученные ранее при анализе КП из различных планшетов (России, Белоруссии) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также изображения микрочастиц КП, представленные в опубликованных научных работах разных авторов и в открытых источниках. Сравнительный анализ показал сходство СЭМ изображений определенных форм частиц КП с изображениями частиц микростружки шлифования и резания, полученными с помощью СЭМ (Зубарев, Приемышев, 2021).

Обнаруженное сходство форм и морфологии микрочастиц, образующихся в разных источниках, требует объяснения, анализа и поиска причин сходства, соответственно, ставит в работе задачу анализа подобия изображений, поиска механизмов образования микрочастиц КП и их земных прототипов.

Макрочастицы в форме стружки часто встречаются как отход промышленной обработки металлов и других материалов. Микро размерные частицы стружки образуются в прецизионных процессах резания, шлифования и других. Теория процесса механической обработки материалов востребована и к настоящему времени основные ее положения хорошо разработаны, адаптированы к конкретным видам обработки и материалам. Стружкообразование с очень высокой скоростью протекает при обработке материалов резанием и шлифовании. В точке приложения силы, вызывающей сдвиг, в результате работы пластической деформации в узкой зоне, точечно, выделяется значительное количество тепла, так как деформация сдвига концентрируется в зоне локально. Этот процесс в материалах описывает механизм локального адиабатического сдвига (АС), условием которого является быстрый локальный цикл, состоящий из пластической деформации материала, преобразования работы в тепло и термического размягчения материала. Высокоскоростное стружкообразование протекает циклично. Циклический характер процесса приводит к образованию полос адиабатического сдвига (ПАС) (Landau et al., 2016). Физически непосредственно в материале ПАС реализуются в форме стружки: при резании образуется суставчатая, циклическая, элементная, при шлифовании образуется аналогичная по типам микростружка (Зубарев, Приемышев, 2021; Landau et al., 2016).

Анализ исследований. Подобие. СЭМ изображения частиц КП, подобных по форме и морфологии промышленной микростружке, приведены во многих научных работах, вне связи с явлением АС. Абляция космического тела (метеороида) в атмосфере Земли протекает с очень высокой скоростью, длительность измеряется секундами, наружные слои подвергаются высокотемпературной абляции, внутренние – не сразу успевают нагреться, тело подвергается воздействию фронта ударной волны. В процессе атмосферной эволюции – торможения и деструкции – в космическом теле, неоднородном по структуре, возможно внутреннее трение между разнородными частями и частицами. Твердые минералы, при сдвигах и толчках как абразивы снимают стружку с металлических включений, в этом случае явление АС отражается на частицах КП – они принимают форму гофрированных, вытянутых или складчатых лент, спиралек. Увеличение скорости резания при обработке материалов уменьшает размер металлической стружки шлифования, на частицах становятся заметными продольные борозды от пластической деформации, чешуйчатые отслоения, разрывы, пустоты. Аналогичные явления наблюдаются и на металлических частицах КП (Цельмович, Максе, 2020; Цельмович, Максе, 2023). С использованием USB-микроскопии (с регистрацией цветных изображений) автором проводились исследования частиц КП, извлеченных из нативного сухого трепела (месторождения «Стальное», Хотимск, Белоруссия). На USB-изображениях частиц КП, похожих на микростружку, на их боковых поверхностях фиксировалось наличие цветов побежалости, от желтого до синего, следовательно, температура стружкообразования могла варьировать, не достигая точки Кюри.

Проникая в верхние слои атмосферы, космические тела подвергаются абляции, оставляя ионизированные метеорные следы на высоте от 70 до 140 км, эти следы способны отражать и рассеивать радиоволны высокочастотного и сверхвысокочастотного диапазона. Массивные космические тела, до взрыва, падения или удачного пересечения атмосферы, оставляют в ней долгоживущие метеорные следы. Учеными и специалистами многих стран осуществляется мониторинг различных слоев атмосферы, включая наблюдение за «металлическими» слоями, ионный состав которых, качественно и количественно коррелирует с металлами, входящими в состав падающих метеоритов (Plane et al., 2015). Интенсивные целевые исследования привели ученых к выводу, что относительно крупные метеороиды являются основным источником оседающей на Землю метеоритной пыли микрометрового размера, которая накапливается и может длительно

сохраняться в осадочных отложениях, становясь при этом фоновой КП (Klekociuk et al., 2005).

Частицы КП, наблюдаемые в форме стружек, лент, чешуек со следами вязкого течения и разрушения металла, могли образоваться в результате внутренних процессов (деформаций, трения) в неоднородном теле метеороида и до его попадания в атмосферу Земли. Подобные частицы могли образоваться и в процессе космической эволюции объекта, о чем свидетельствует зарегистрированный в 2004 году результат высотного взрыва в атмосфере и анализ его следа (Klekociuk et al., 2005).

В процессе абляции метеороида расплав уносится потоком плазмы, но вблизи его донной области металлический расплав под давлением может вытесняться через щели в тугоплавких фазах, образуя натечно-чешуйчатые формы частиц КП, устойчивые к коррозии как аморфные металлические стекла (Цельмович, Максе, 2023).

Образование частиц в форме стопочек пластин (откольных «тарелочек»), очевидно, происходит в иных условиях – экстремальных. Моделированием, математически и экспериментально доказано появление локализованных деформационных сдвигов, образование периодических структур в металлах при ударном, импульсном воздействии (Буравова, Петров, 2020). Для космических объектов, входящих в атмосферу Земли, взрыв и удар являются фактором разрушения с экстремальными условиями фрагментации и образования, как макрообломков, так и микрочастиц КП. Удар при падении и взрыв метеороидов создают условия для деформационных сдвигов, локальных полос АС (как зон интерференции волн разгрузки). Микрочастицы КП в форме откольных «тарелочек» обнаруживаются на Земле (обнаружены и на Луне) в местах взрыва и падения метеороидов. Исходя из условий, наиболее вероятно, что частицы КП в форме откольных «тарелочек», образуются при воздействии ударного импульса на тонкие прожилки металла в структуре метеороидов, поскольку их земные прототипы (откольные «тарелочки») в экспериментах образуются под действием ударной волны в металлических фольгах, тонких стержнях, проволочках (Буравова, Петров, 2020). Наличие в материале исследования, включая КП, частиц в форме откольных «тарелочек» можно считать диагностическим признаком катастрофного типа события, так как они являются результатом воздействия ударных волн на металлические включения, отражения и интерференции волн в конечном замкнутом объекте – проявлением локального АС.

Анализ и обсуждение. Явление эжекции. Кроме взрывного разброса фрагментов и микрочастиц, содержащихся в теле метеороида, имеется «законная» возможность уноса его частиц во внешнюю среду. В атмосферный след метеороида за счет эжекции, создаваемой кольцевой струей внешнего потока плазмы при сверхзвуковых скоростях движения, из его донной области может происходить унос части вещества. Было показано наличие низкочастотных колебаний донной струи, так как ее колебания медленнее скоростных турбулентностей в плазме смешения (внешней), то есть они медленные и периодические (Булат, Продан, 2013). При отсутствии воздуха внутри метеороида, в его донной области может действовать собственный «вакуумный насос» – эжектор. Положение донной области метеороида в пространстве не стабильно, но при определенных условиях она может выполнять функцию эжектора мелких фрагментов и частиц. «Донный эжектор» периодически «выплевывает» вещество из внутренней части метеороида, уже непрочной, встряхиваемой в полете, на некоторых метеоритах наблюдаются регмаглипты, указывающие на неравномерное давление и обтекание. Наличие донного вакуума и потеря вещества в донной области сказываются на форме достигших Земли железных и железо-каменных метеоритов: наблюдается донный срез и

заостренная носовая часть, за которой выступают боковые натеки (так называемые «уши»).

Анализ и обсуждение. Кора плавления. Алмазы локального АС. Учеными исследование состава и структуры коры плавления метеоритов выделено как специальное, информационно целевое направление (Scott et. al., 2023). В связи с задачей поиска частиц внутреннего трения (по источнику происхождения) фиксацию результатов и предполагаемые частицы, если они имеются, удобно рассматривать именно на материале коры плавления. Возможность изучения толстой коры плавления предоставил Челябинский метеорит. Его небольшой фрагмент был передан в Геофизическую обсерваторию Борок (ИФЗ РАН) для микрозондового анализа с использованием Tescan Vega II. Широкая зона коры плавления, переходящая в нетронутую температурным нагревом внутреннюю часть, дает возможность анализировать и сравнивать, учитывая, что плавление было, но кора плавления еще отсутствовала во время движения болида. Остывая, фрагмент болида фиксировал текущее состояние и результаты физических и физико-химических процессов в структуре, форме и морфологии частиц, составе соединений. Предполагая, что частицы, происхождение которых обусловлено внутренними процессами, включающими трение, могут быть зафиксированы в коре плавления метеорита, ее исследовали щадящим способом. Для петрографического анализа обычно используются шлифы, которые позволяют получить изображение некоторой части объекта, в итоге наблюдают и фиксируют изображение среза индивидуальных частиц в одной плоскости. Для объемной СЭМ «визуализации» был использован порошок мягкого разделения минимальной части исходного фрагмента.

В порошке, представляющем центральную часть коры плавления, были обнаружены частицы в форме скруток, лепестков, цилиндров. Такие внутренние частицы можно считать результатом фиксации физических и физико-химических процессов, которые протекали в коре плавления до момента взрыва метеороида. Их образование происходило в условиях больших динамических нагрузок, высокоскоростной абляции внешней части метеороида, высочайшего градиента температур в узком слое между внешней и внутренней не нагретой частью, на том месте, где кора образовалась впоследствии в процессе очень быстрого охлаждения (Цельмович, Максе, 2023*).

Деструкция космических тел – процесс кратковременный высокоскоростной с различными проявлениями АС: в частицах КП в качестве вкраплений и в планшетах рядом с КП часто обнаруживаются сопутствующие нано- и микрочастицы углерода различных аллотропных форм. До недавнего времени объяснением служил лишь ударный или взрывной механизм образования микрокристаллов муассанита, алмазов, поскольку методом взрыва можно получать частицы разного размера – алмазные смеси или пленки. В настоящее время разработана технология синтеза зародышей алмаза с использованием пузырьков пара – пузырьковой среды (Фомин, 2021). Судя по описанию в Патенте, пузырьковый способ получения нано- и микро- алмазов позволяет объяснить наличие вкраплений нано- и микроалмазов в и на частицах КП, не подвергавшихся взрывным или ударным нагрузкам. В потоке углеродсодержащей жидкости и пара создаются условия кавитации, процесс протекает при схлопывании пузырькового пространства: нано- и микроалмазы образуются в условиях локального АС, однако уже как продукт синтеза (Воропаев, Душенко, 2021).

Выводы. Сравнительный анализ СЭМ изображений, практики и теории АС позволил установить подобие и проявление локального АС в частицах КП, объяснить механизм их образования. Формы и морфология частиц КП, обнаруживаемых в породах,

представленных во многих научных работах, закономерны, и обусловлены проявлением АС в процессе разрушения космических тел в атмосфере и на Земле. Анализ процессов образования микрочастиц на соответствие условиям локального АС позволяет предположить возможные варианты форм частиц, поскольку работа многих промышленных устройств сопровождается образованием микрочастиц. Их источниками могут быть как дуговые аппараты и плазмотроны, так и ускорители частиц, и плазменные двигатели, мельчайшие частицы пыли образуются при движении элементов, стыков, частей аппаратов, в том числе и космических. Неуправляемый локальный АС ведет к деструкции, контролируемый или управляемый АС может использоваться для синтеза. Паро-пузырьковые среды, явления, конечные продукты, наблюдаемые в природных процессах на Земле, вероятны и в космических телах, например, кометах. В пробах КП, выделенных из различных планшетов, встречаются специфические «пузырчатые» формы, наблюдаются они и в продуктах абляции, и в коре плавления метеоритов. Микрочастицы деструкции и синтеза, образующиеся в условиях локального АС, требуют дальнейшего изучения и практических приложений.

Автор выражает глубокую благодарность вед. сотр. ГО Борок ИФЗ РАН к.ф.м.н. Цельмовичу В.А. за вовлечение в сферу исследований КП, сотрудничество и научно-практическую помощь в анализе частиц КП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булат П.В. О низкочастотных расходных колебаниях донного давления / П.В. Булат, Н.В. Продан // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 14. – Ч. 3 – с. 545 – 549.
2. Буравова С.Н., Петров Е.В. Микроструктура металла в откольных пластинах. //Химическая физика, 2020, том 39, № 9, с. 63 – 70.
3. Воропаев С.А., Душенко Н.В. Способ получения ультрадисперсных алмазов и установка для его осуществления. RU (11) 2 784 236(13) C1. 2021.
4. Зубарев Ю.М., Приемышев А.В. Теория и практика повышения эффективности шлифования материалов. Изд. «Лань», 2021, с – 304.
5. Фомин П.А. Взрывные и детонационные процессы в химически активных пузырьковых средах: Монография. / П.А. Фомин, Б. Палымский, С. Гарейдаш, В.С. Айрапетян. – Новосибирск, СГУГиТ, 2021, с –160.
6. Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав частиц самородного железа космического происхождения. //Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). М, 2020. С. 278 – 281.
7. Цельмович В.А., Максе Л.П. Распознавание частиц космической и атмосферной пыли. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2023). Москва. 2023. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, 2023. С. 347 – 351.
8. Цельмович В.А., Максе Л.П. Сферические и цилиндрические формы минералов в толстой коре плавления фрагмента Челябинского метеорита. //Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург. 2023*, с. 291 – 293.
9. Шнюков Е.Ф., Лукин А.Е. О самородных элементах в различных геоформациях Крыма и сопредельных регионов. //Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2011, № 2, с. 5 – 30.
10. Klekociuk A.R., Brown P.G., Pack D.W., ReVelle D.O., Edwards W.N., Spalding R.E., Tagliaferri E., Yoo B.B. & Zagari J. Meteoritic dust from the atmospheric disintegration of

a large meteoroid. //NATURE. Vol 436|25 August 2005. Letters. P. 1132 – 1135. doi:10.1038/nature03881.
11. Landau P., Osovski S., Venkert A. et al. The genesis of adiabatic shear bands. *Sci Rep* 6, 37226 (2016). https://doi.org/10.1038/srep37226
12. Plane John M.C., Feng Wuhu, Dawkins Erin C.M. The Mesosphere and Metals: Chemistry and Changes. (2015).// Chemical Reviews, 115(10), 4497 – 4541. doi:10.1021/cr500501m.
13. Scott J.M., Negrini M.K., Faure K., Palmer M.C., Knaack D.R., Leybourne M.I. Multi-zone fusion crust formation and classification of the 2004 Auckland meteorite (L6, S5, and W0) // Meteoritics & Planetary Science 58, Nr 3, 328 – 340 (2023).

SHAPE AND MORPHOLOGY OF COSMIC DUST PARTICLES AS MANIFESTATION OF THE ADIABATIC SHIFT

Maxe L.P.
ALC «STRIM», Mogilev, Belarus
larissa_maxe@rambler.ru

Abstract. Among the cosmic dust particles (CD) accumulating in sedimentary rocks, in addition to nano- and microspheres of various compositions, there are metal particles in the form of ribbons, chips, stacks of "plates". Similarity was found in the shapes and morphology of these CD particles and particles of terrestrial and man-made origin, which is explained by a similar mechanism of their formation in fast-flowing processes accompanied by a local adiabatic shift (AS). The sources of CD, examples of AS manifestation in the destruction of cosmic bodies are considered. The author concludes that the shapes and morphology of the CD particles studied by him, as well as those presented in the published scientific works of other authors, are natural comply law result and manifestation of AS.

Keywords: cosmic dust, local adiabatic shift, meteoroid

УДК 523.42

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ВУЛКАНА САМОДИВА МОНС НА ВЕНЕРЕ

Малышев Д.Г.[1], Эрнст Р.Э.[2], Иванов М.А.[1]
[1]ГЕОХИ РАН, Москва, Россия;[2]Карлетонский университет, Оттава, Канада
malyshev@geokhi.ru

Аннотация. Изучение механизмов потери внутреннего тепла на разных планетах является важной задачей для понимания эволюции планет Солнечной системы. Из-за отсутствия тектоники плит, на Венере ведущим механизмом является внутриплитный вулканизм, одним из типичных представителей которого является вулкан Самодива Монс (13.6° с.ш., 69.0° з.д.). В работе описывается геологическое строение и история развития вулкана. В результате картирования в масштабе 1:500 000 были выделены следующие морфоструктурные единицы (подразделения): сильно тектонизированные местности, лавовые потоки, постройка вулкана, системы грабен-разломов. На основе геологического картирования и анализа относительных возрастов были выделены три основных этапа формирования исследуемой области: ранний тектонический, средний вулканический и поздний, связанный с тектонической активностью вулкана Самодива Монс.

Ключевые слова: Венера, планетарная геология, сравнительная планетология, Самодива Монс, лавовые потоки, геологическая история

Введение. Вулкан Самодива Монс (13.6° с.ш., 69.0° з.д.) и прилегающая территория расположены на ЮВ области Бета (Basilevsky, Head, 2007). Интерес к изучению данного вулкана объясняется тем, что его активность соответствует переходу от глобального вулканического к глобальному вулканотектоническому режиму обновления поверхности Венеры (Ivanov, Head, 2015). Кроме того, вблизи вулкана совершила посадку автоматическая межпланетная станция (АМС) «Венера-10» (16° с.ш., 69° з.д.; ~150 км к северу от постройки вулкана) (Сурков, 1985).

Геологическое картирование области, окружающей вулкан Самодива (Рис. 1), в масштабе 1:500 000 ранее не проводилось. Представленная в нашей работе карта (Рис. 2) основана на фотогеологическом анализе радарных снимках, полученных КА «Магеллан» (пространственное разрешение 100-200 м/пкс) (Saunders et al., 1992). Эта карта документирует новые детали важные для изучения строения и истории формирования вулкана. Ранее были составлены карты более мелкого масштаба (Grosfils, Head, 1996; Abdrakhimov, Basilevsky, 2002), но вулканический центр Самодива Монс не был главной целью этих исследований.

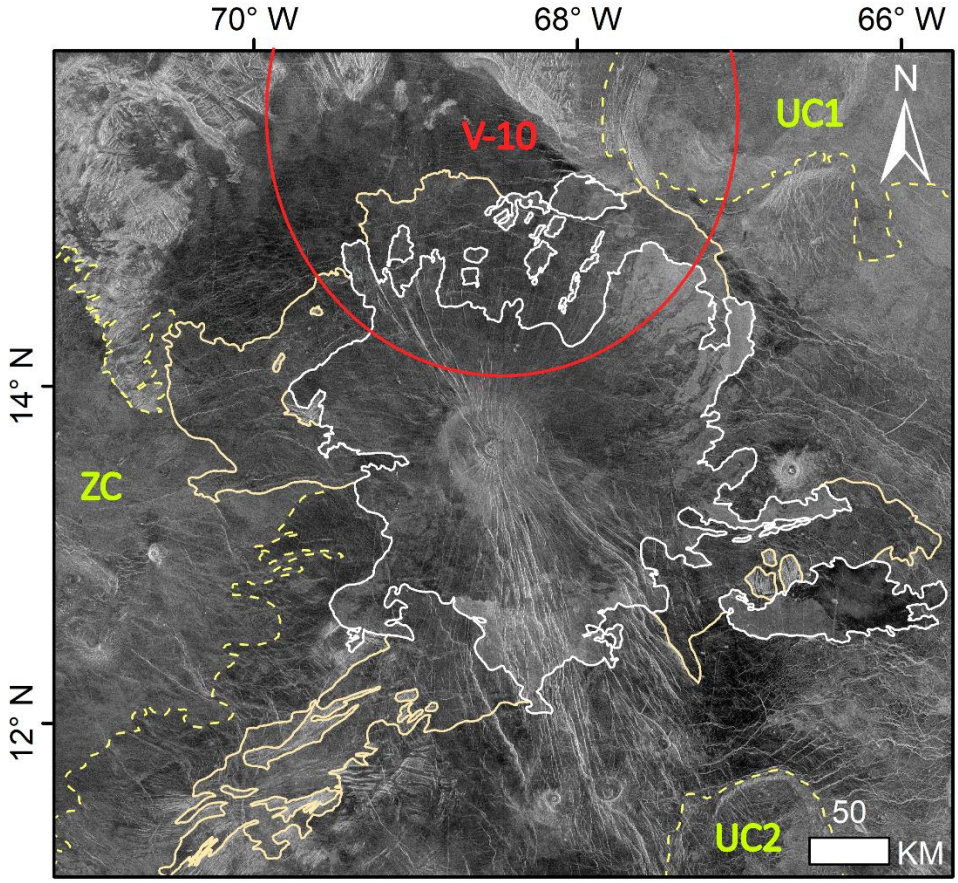


Рис. 1 – Радиолокационное изображение исследуемой области ~520×561 км (11°-16°с.ш., 66°-71°з.д.), в центре которой находится вулканический центр Самодива Монс; *ZC* – корона Живаны; *UC1* – безымянная корона к СВ; *UC2* – безымянная корона к ЮВ. Белой сплошной линией выделена граница молодого материала вулкана Самодива Монс (этап 3); желтой сплошной – граница более древних потоков (этапы 2-3); пунктиром – границы корон; красным – область посадки АМС «Венера-10».

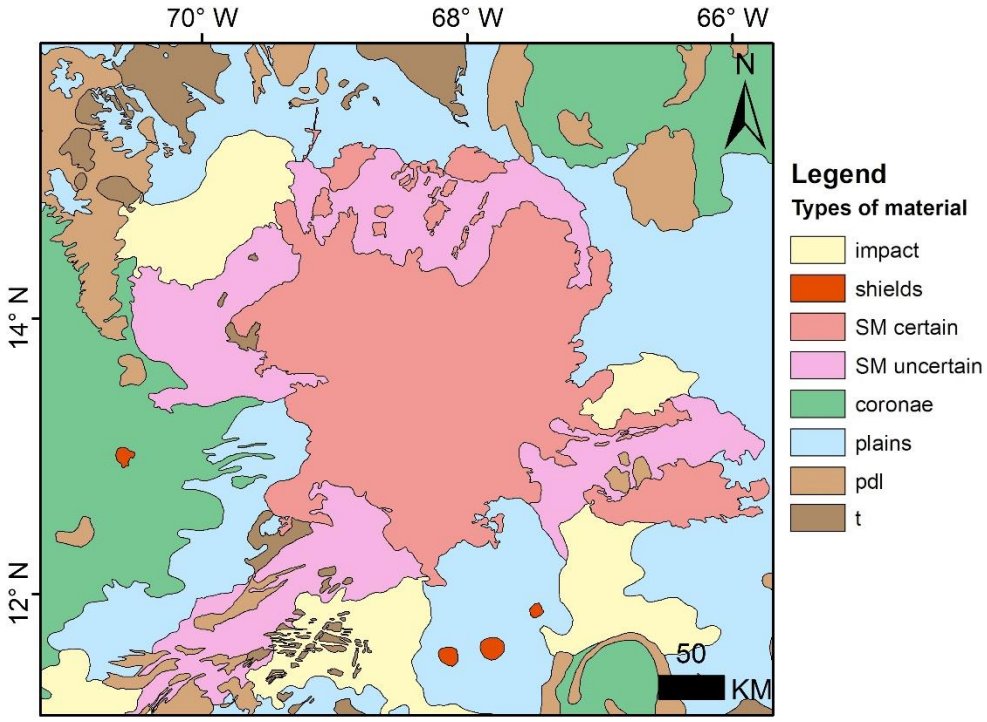


Рис. 2 – Упрощенная геологическая карта исследуемой области (1:500 000). Легенда: *tt* и *pdl* – тессера и густотрещинноватые равнины (относятся к раннетектоническому этапу); *plains, coronae, SM uncertain* – материал лавовых равнин, корон и более древний материал Самодивы Монс (относятся к этапу лавового затопления); *SM certain, shields, impact* – молодой материал вулкана Самодива Монс, малые щитовые вулканы, материал ударного кратера (третий этап формирования изучаемой области).

Выделенные морфоструктурные комплексы: сильно тектонизированные местности включают в себя тессеру и густотрещинноватые равнины. Поверхность первой обладает высокой радарной яркостью (повышенная шероховатость в диапазоне метры-декаметры), состоит по меньшей мере из двух наборов пересекающихся гряд и борозд (10-20 км в длину). Густотрещинноватые равнины имеют повышенную радарную яркость, их поверхность нарушена многочисленными плотно упакованными прямо- или криволинейными линеаментами (Ivanov, Head, 2015). Массивы тектонизированных местностей наблюдаются в основном на севере изучаемой области и составляют южную оконечность области Хюндлы.

Большая часть исследуемой области покрыта лавовыми покровами и потоками, которые были разделены на несколько подгрупп по морфологии, связью с разными источниками, положению относительно центральной части вулкана Самодива Монс. Потоки представлены лопастными потоками (более высокое радарное альбедо, четкие границы, малая площадь); покровы, как правило, имеют более низкое радарное альбедо, нечеткие/диффузные границы и занимают большую площадь. Возможными источниками потоков являются вулкан Самодива Монс, малые щитовые вулканы, корона Живаны, безымянные короны к ЮВ и СВ от Самодивы Монс. Источники покровов обычно не различимы (Ivanov, Head, 2011).

Вулкан Самодива Монс представляет собой щитовой вулкан диаметром 150 км, в вершинной части находится депрессия диаметром 25 км и глубиной до 500 м, а также яркое куполовидное образование с четко выраженным фронтальным уступом. Это могут быть результаты поздней вулканической активности: кальдера и купол. Фронтальный

уступ купола свидетельствует о более высокой вязкости лав, например, из-за более кислого состава (Ivanov, Head, 1999).

Системы грабен-разломов собраны в радиальные и кольцевые рои, распространяющиеся в основном от вулкана Самодива Монс. Постройка вулкана пересекается в направлении с севера на юг системой плотно упакованных грабенов и трещин протяжённостью в 145 км на север и 223 км на юг от вершины вулкана. Во многих случаях на Венере системы грабенов и разломов формируются над дайками (Buchan, Ernst, 2021), что подтверждается наблюдениями лавовых потоков, вытекающих из грабенов, или вулканических построек, расположенных на грабенах.

Определение относительного возраста геологических тел основывается на принципе суперпозиции и взаимосвязи расчленения и заполнения (Wilhelms, 1990). В геологической истории формирования исследуемой области можно выделить три главных этапа: ранний тектонический, средний вулканический и поздний, связанный с тектонической активностью вулкана Самодива Монс. Во время первого этапа сформировались тессера и густотрещинноватые равнины. Второй этап – этап лавового затопления, когда излилось большинство покровов. Третий – внедрение даек и формирование систем грабен-разломов, фаза локализации вулканизма, когда формировались лопастные потоки.

Источник финансирования: Работа была выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basilevsky A.T., Head J.W. Beta Regio, Venus: Evidence for uplift, rifting, and volcanism due to a mantle plume // Icarus. 2007. V. 192. P. 167–186.
2. Ivanov M.A., Head J.W. The history of tectonism on Venus: A stratigraphic analysis // Planetary and Space Science. 2015. V. 113-114. P. 10–32.
3. Сурков Ю.А. Космохимические исследования планет и спутников. М.: Наука, 1985. 307 с.
4. Saunders R.S., Spear A.J., Allin P.C. et al. Magellan mission summary // J. Geophys. Res. 1992. V. 97, № E8. P. 13067–13090.
5. Grosfils E.B., Head J.W. The timing of giant radiating dike swarm emplacement on Venus: Implications for resurfacing of the planet and its subsequent evolution // J. Geophys. Res. 1996. Vol. 101, № E2. P. 4645–4656.
6. Abdrakhimov A.M., Basilevsky A.T. Geology of the Venera and Vega Landing-Site Regions // Solar System Research. 2002. V. 36, No. 2. P. 136–159.
7. Ivanov M.A., Head J.W. Global geological map of Venus // Planetary and Space Science. 2011. V. 59. P. 1559–1600.
8. Ivanov M.A., Head J.W. The stratigraphic and geographic distribution of steep-sided domes on Venus: Preliminary results from regional geologic mapping and implications for their origin. // J. Geophys. Res. 1999. V. 104, № E8. P. 18907-18924.
9. Buchan K.L., Ernst R.E. Plumbing systems of large igneous provinces (LIPs) on Earth and Venus: Investigating the role of giant circumferential and radiating dyke swarms, coronae and novae, and mid-crustal intrusive complexes // Gondwana Research. 2021. P. 25–43.
10. Wilhelms D.E. Geologic Mapping in Planetary Mapping // Cambridge University Press (eds. R. Greeley, R. M. Batson). 1990. P. 208–260.

GEOLOGICAL HISTORY OF SAMODIVA MONS ON VENUS

Malyshev D.G.[1], Ernst R.E.[2], Ivanov M.A.[1]
[1]Vernadsky Institute RAS, Moscow, Russia, [2]Carleton University, Ottawa, Canada
malyshev@geokhi.ru

Abstract. Studying the mechanisms of internal heat loss on different planets is an important task for understanding the evolution of the planets of the Solar system. Due to the lack of plate tectonics, the leading mechanism on Venus is intraplate volcanism, one of the typical representatives of which is the volcano Samodiva Mons (13.6° N, 69.0° W). Here the geological structure and history of the volcanoare described. As a result of mapping on a scale of 1:500,000, the following morphostructural units (subdivisions) were identified: highly tectonized areas, lava flows, edifice of the volcano, graben systems. Based on geological mapping and analysis of relative ages, three main stages of the formation of the studied area were identified: early tectonic, middle volcanic and late, associated with the tectonic activity of the Samodiva Mons volcano.

Keywords: Venus, planetary geology, comparative planetology, Samodiva Mons, lava flows, geological history

УДК 523.4

ДОЛИННЫЙ РЕЛЬЕФ СЕВЕРО-ВОСТОКА ЗЕМЛИ КИММЕРИЯ НА МАРСЕ

Мухамеджанова А.Э.
ГЕОХИ РАН, г. Москва
alinam2001@gmail.com

Аннотация: На Марсе существуют формы рельефа, визуально напоминающие речные долины и русла водотоков. Одним из возможных объяснений этого факта является флювиальный характер этих образований, предполагающий наличие жидкой воды как агента формирования такого рода рельефа. Наиболее важными в таком случае являются вопросы об источниках воды, длительности ее активной работы, возрасте этих форм, приемных бассейнах.

Выбор ключевого участка исследования обусловлен наличием специфической переходной зоны между южным кратерированным материком и относительно более молодыми и низкими равнинами северного полушария и предполагал исследование долинного рельефа северо-восточной части Земли Киммерия с учетом особенностей строения конкретной части переходной зоны на Марсе.

Ключевые слова: Марс, Земля Киммерия, речные долины, долинные формы, глубинная эрозия

Данные и методы

Цель данной работы – выявить наиболее вероятный вариант происхождения долин северо-востока земли Киммерия. Основными методами, используемыми в работе, являются геоморфологическое дешифрирование данных дистанционного зондирования Марса, а также морфометрические построения с использованием ГИС-технологий. Методика исследования долинных форм включала в себя: дешифрирование тальвегов долин, изучение структуры долинной сети, изучение морфологии отдельных долин, изучение соотношения долин с формами рельефа иного генезиса.

На основе Глобальной Геологической Карты Марса (Tanaka et al., 2014), Геологической Карты Квадранта Аэолис (Scott et al., 1978), а также визуального дешифрирования космических снимков CTX с пространственным разрешением 6 м. Было выявлено, что северо-восток Земли Киммерия представляет собой сочетание существенно переработанных в гесперийское и амазонийское время комплексной денудацией и импактно-взрывными процессами равнин различной морфологии, сформированных на древних (предположительно ранне- и средненойского возраста) комплексах горных пород. Эти равнины прорезаны двумя субмеридионально ориентированными долинными системами – Ма'адим и Дуриус.

Результаты

В ходе дешифрирования было проведено кодирование структуры долинной сети с использованием системы определения порядка долин Штраллера, где каждый приток реки классифицируется в соответствии с его положением в общей сети (Рис. 1).

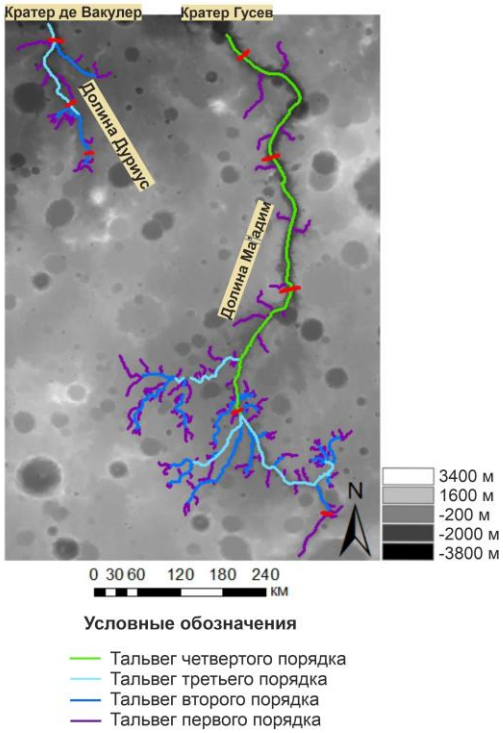


Рис. 1. Долинные сети Ма'адим и Дуриус на снимке ЦМР MOLA (пространственное разрешение – 463 м/пкс).

В качестве дешифровочных признаков долинных форм использовался набор характеристик, которые помогли идентифицировать и описать данный тип рельефа. Так, например, узкие и глубокие долины свидетельствуют о том, что условия формирования такого рода форм существовали короткое время, но с активными процессами врезания. Широкие долины свидетельствуют о продолжительном времени их формирования. Так, и в системе долин Ма'адим, и в системе долин Дуриус по форме, размеру и альбедо отчетливо выделяются главные долины, и их притоки.

Были получены основные характеристики сети: длины долин, их ширина, уклон, а также морфологические характеристики долин: продольный профиль, глубина и ширина по бровкам и днищу, форма поперечного профиля. Анализировалось также изменение формы и параметров поперечного профиля вниз по долинам для выяснения закономерностей развития долин.

Морфологические характеристики главной долины долинной сети Ма’адим были охарактеризованы при изучении ее продольного и поперечных профилей (Рис. 2 и Рис. 3).

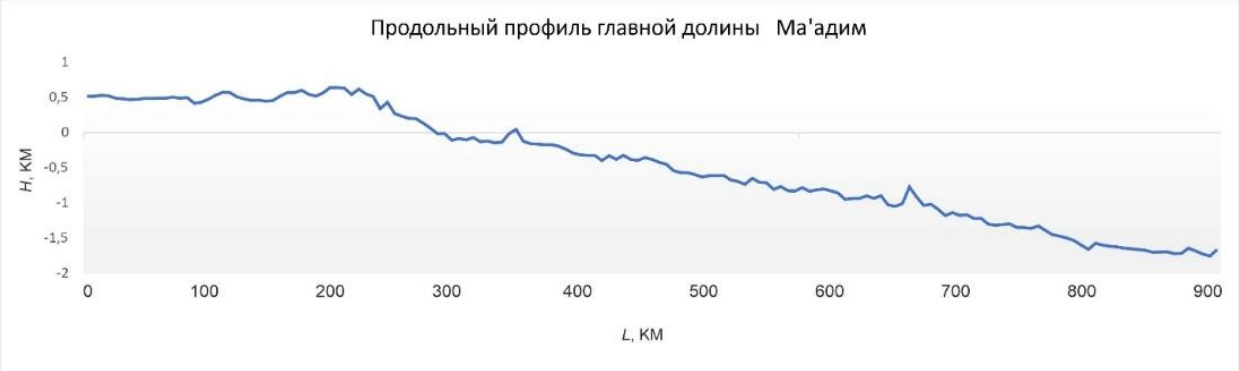


Рис. 2. Продольный профиль главной долины системы долин Ma'адим на основе данных ЦМР MOLA (пространственное разрешение – 463 м/пкс), где L – расстояние вдоль профиля и H – высота;

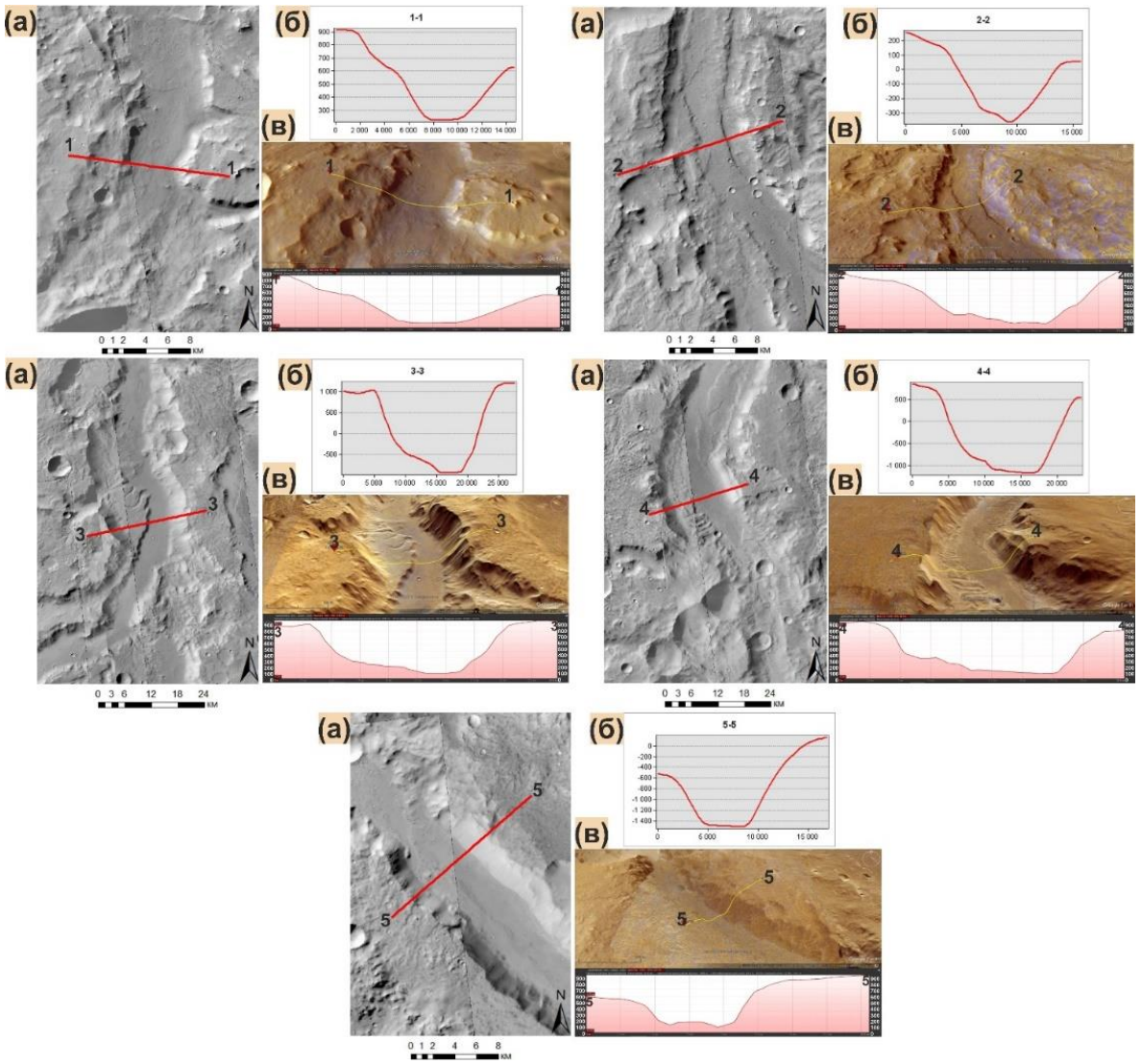


Рис 3. Поперечные профили 1-1 – 5-5 главной долины системы долин Ма’адим: (а) – на основе снимков CTX; (б) – ЦМР MOLA; (в) – на основе ЦМР HRSC, полученных на КА Mars Express.

Морфологические характеристики главной долины долинной сети Дуриус также были охарактеризованы при изучении ее продольного и поперечных профилей (Рис. 4 и Рис. 5).

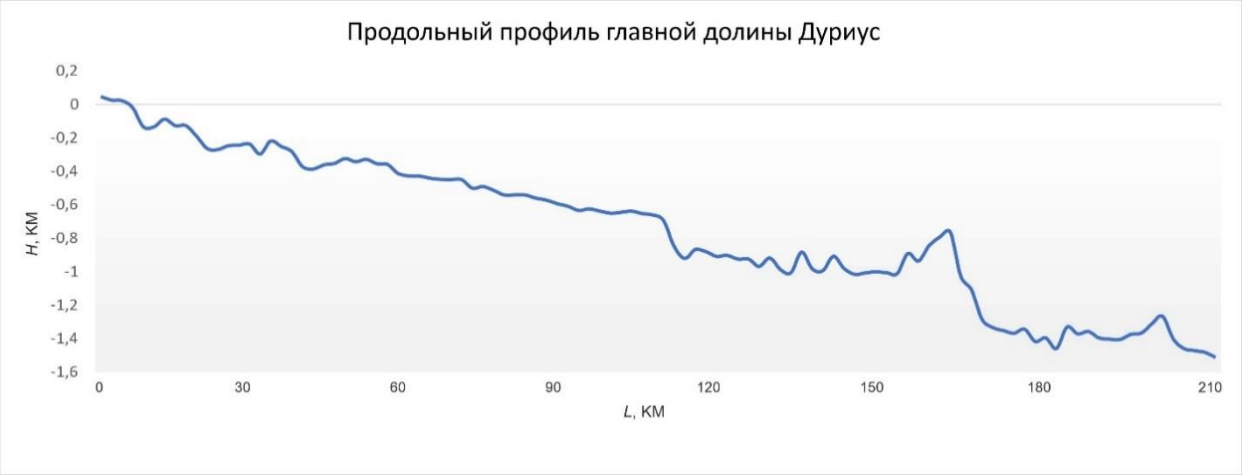


Рис. 4. Продольный профиль главной долины системы долин Дуриус на основе данных ЦМР MOLA (пространственное разрешение – 463 м/пкс), где L – расстояние вдоль профиля и H – высота;

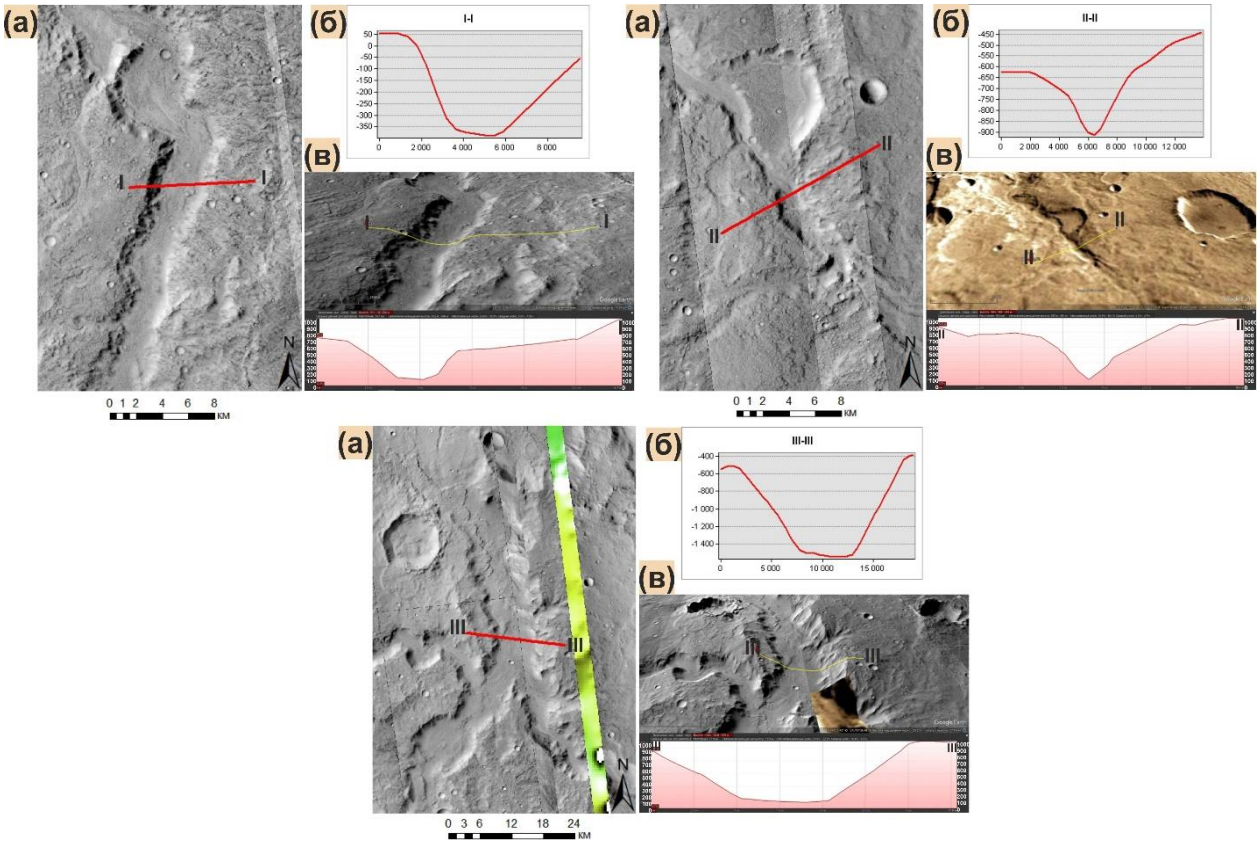


Рис. 5. Поперечные профили I-I – III-III главной долины системы долин Дуриус: (а) – на основе снимков CTX; (б) – ЦМР MOLA; (в) – на основе ЦМР HRSC, полученных на КА Mars Express.

Обсуждение и заключение

В ходе исследования было установлено, что для обеих долинных систем характерна разветвленность (наличие водотоков нескольких порядков) в совокупности со слабым развитием верхних звеньев эрозионной сети: притоки низких порядков имеют незначительную длину и недостаточную морфологическую выраженность по сравнению с

главной долиной. Выявлен общий тренд врезания с юга на север. Обе главные долины имеют тенденцию к выработке U-образного профиля и к расширению днища по приближении к устью. Коррелятные формы рельефа (конусы выноса, террасы) в долине Ma'адим могут указывать на деятельность текучей воды.

Долины прорезают фоновые равнины, сложенные породами ранне- и средненойского возраста, что автоматически исключает возможность формирования долин в это время. Отмечаются участки, где долинные системы частично уничтожены в результате ударных событий, а также наблюдается достаточно низкая морфологическая сохранность палеодельты долины Ma'адим. Эти факты позволяют предполагать достаточно древнее заложение долины и прекращение ее активного функционирования еще в доамазонийское время.

Таким образом, наиболее вероятным временным промежутком для формирования данных долинных систем видится ранненойское – гесперийское время (4,5 – 3 млрд лет назад), что не противоречит существующим оценкам по некоторым другим долинам. Вероятнее всего, рассмотренные долины формировались за счет относительно быстрой по геологическим меркам глубинной эрозии.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott D.H., Morris E.C., West M.N. Geologic map of the Aeolis Quadrangle of Mars // U.S.G.S. Misc. Inv. Map 1-1111, 1978.
2. Tanaka K.L. et al. Geologic map of Mars: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Map 3292, scale 1:20,000,000 // U.S.G.S., 2014, p. 43.

VALLEY TOPOGRAPHY OF NORTHEASTERN TERRA CIMMERIA ON MARS

Mukhamedzhanova A.E.
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, alinam2001@gmail.com

Abstract. On Mars, there are landforms that visually resemble river valleys and watercourse beds. One of the possible explanations for this fact is the fluvial character of these formations, suggesting the presence of liquid water as an agent of formation of this kind of relief. The purpose of this work is to identify the most probable variant of the origin of the valleys of the northeastern Terra Cimmeria. The main characteristics of the network were obtained: valley lengths, widths, and gradients, as well as morphological characteristics of the valleys: longitudinal profile, depths and widths along the banks and bottoms, and the shape of the transverse profile. Changes in the shape and parameters of the cross-sectional profile down the valleys were also analyzed to elucidate the patterns of valley development. The study revealed that both valley systems are characterized by branching (presence of watercourses of several orders) together with weak development of upper links of the erosion network. Both main valleys tend to develop a U-shaped profile and to widen their bottoms as they approach the mouth. Correlative landforms (outcrop cones, terraces) in the Ma'adim valley may indicate flowing water activity. Most likely, the considered valleys were formed by relatively fast deep erosion by geologic standards.

Keywords: Mars, Terra Cimmeria, river valleys, valley forms, fast deep erosion

УДК 551.439

ТРЕЩИННО-ШОКОВАЯ МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАРСА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЕГО МАГНИТНОГО И ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЕЙ

Портнов А.М.
МГРИ, Москва
portnov@mail.ru

Аннотация. Стабильный маггемит является индикатором шоковых событий на Земле и на Марсе.

Ключевые слова: *гравитационное и магнитное поля Марса, астроблемы Эллада, Аргир, Попигай, маггемит, ториево-магнитные аэроаномалии, золото, платиноиды, REE*

После опубликования в прошлом веке великолепных снимков Марса, сделанных зондом НАСА «Викинг-2», мы пришли к выводу об уничтожении экосистемы Красной планеты астероидным ударом при возникновении огромной астроблемы «Равнина Эллада». Индикатором наличия былой экосистемы осталась «красноцветная кора выветривания», состоящая из оксидов железа, мощность которой оценивается в 100 м и на возникновение которой ушло, по нашим подсчетам, 500 триллионов тонн свободного кислорода атмосферы Марса (Портнов, 1999). «Красноцветы» возникают в теплом влажном климате. Для сравнения отметим, что в атмосфере Земли насчитывается 1200 триллионов тонн O_2.

Морфология поверхности Марса определяется на фоне многочисленных кратеров воздействием огромных астроблем Эллада и Аргир. Они создали крестообразное направление планетарных разломов. К ним относятся ударно-тектонические разломы С-З направления (трещина Маринер – «вулкан» Олимп) и С-В направления, выраженные в линейной структуре остальных «вулканов» (Рис. 1 - «Вулкан» Олимп), объемом около 4 млн. км³ (Рис.2) и другие «вулканы» не отражаются, как свойственно подобным объектам, в максимумах магнитного и гравитационного полей (Рис. 3, 4).

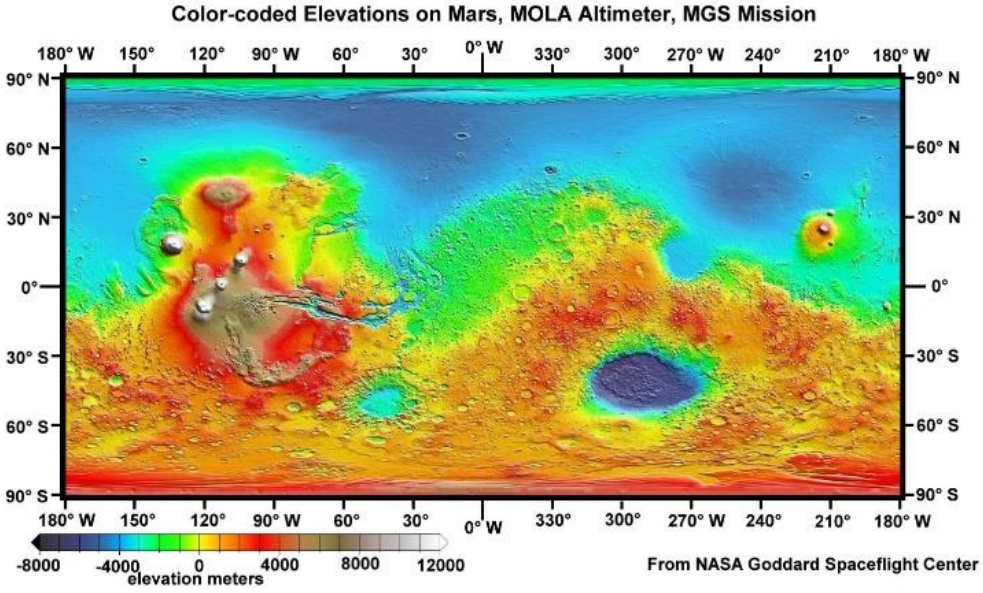


Рис.1. Поверхность Марса определяется астроблемами Эллада и Аргир. Магнитные (с маггемитом) выбросы астроблем отражаются максимумом магнитого поля Марса.

Рис. 2. Гейзер Олимп, высшая ледяная гора (26 км) на планетах Солнечной системы.

Он не отражается в магнитном поле Марса (Рис. 3) и имеет низкое гравитационное поле (Рис. 4), что указывает на ледовый состав. Характер нижней части солнечного (южного) склона демонстрирует его таяние и обрушение.

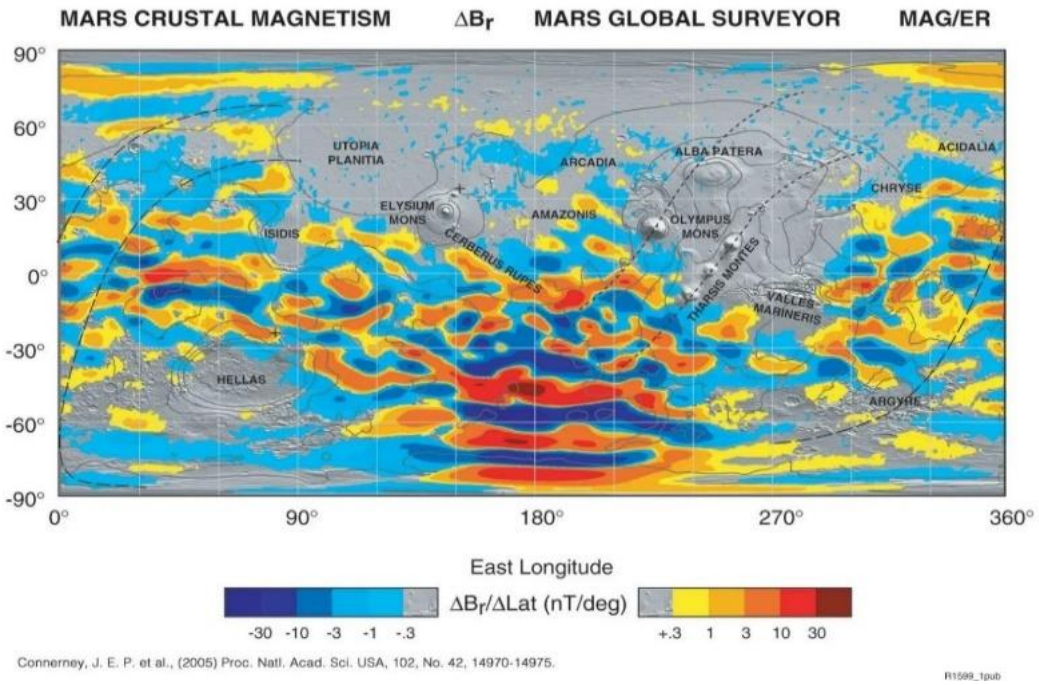


Рис. 3. Карта магнитного поля Марса. НАСА, зонд «Марс Орбитал Сервейер». 2005 г. Высота орбиты при съемке – 400 км. Высокий уровень магнитного поля у Южного полюса мы связываем с выбросами из гигантских астроблем Эллада и Аргир (Рис. 1). Пятнистое поле – водно-эоловые разносы пылевого материала выбросов. Характерно низкое магнитное и гравитационное поля так называемых «вулканов» (Олимп и др., Рис. 3, 4), что позволяет отнести горы к ледяным структурам сверхмощных гейзеров.

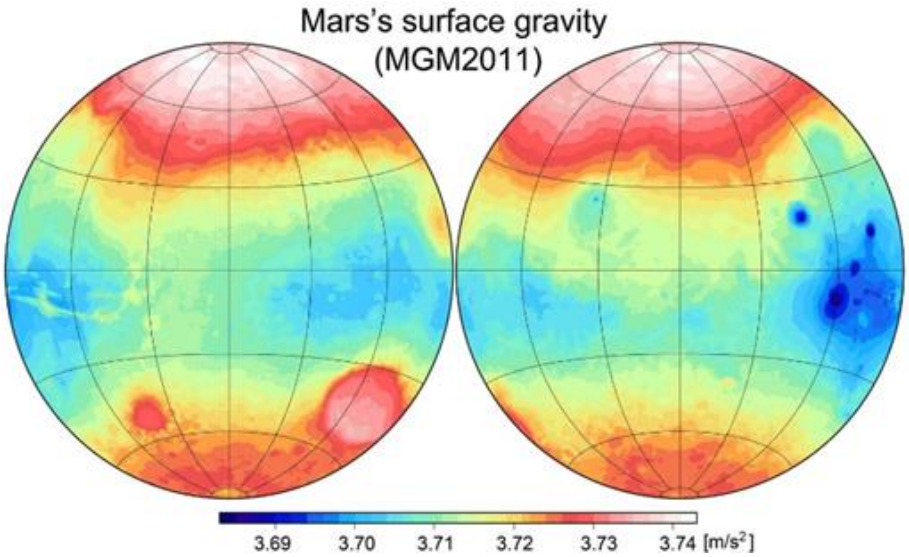


Рис.4. На фоне обилия ударных кратеров на мелкомасштабной гравиметрической карте Марса выделяются лишь две «равнины» - Эллада (возможно, упавший спутник, названный нами, «Танатос» («Смерть»), типа Фобоса, уничтоживший экосостему Марса) и Аргир (размеры см в тексте). Данные НАСА.

По нашему мнению, две гигантские астроблемы создали катастрофу, определившую такие формы рельефа Марса, как гигантские трещину Маринер и ледяные гейзеры Олимп и др. Магнитное поле составлено зондом НАСА «Марс Орбитал Сервейер» в 2005 г. Высота орбиты при съемке составляла 400 км. Низкое пятнистое магнитное поле образовано водно-эоловыми разносами пылевого материала выбросов, их интенсивность слабее магнитного поля Земли в 800 раз. По нашему мнению, «вулканы» являются ледяными гейзерами, поскольку они расположены только в низких магнитных и гравитационных полях.

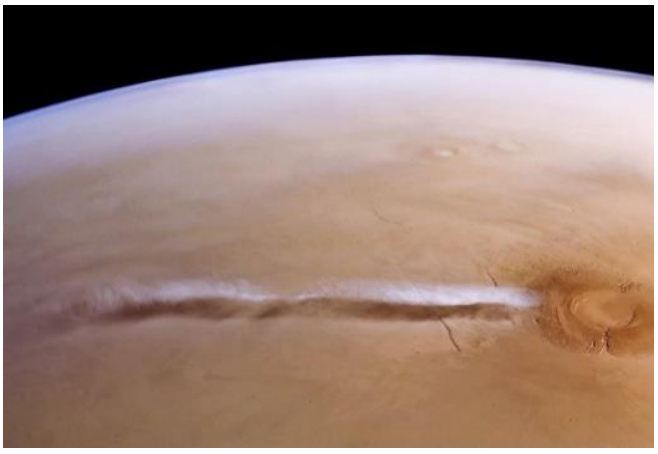


Рис. 5. Грандиозный выброс водяного пара длиной более 2000 км одним из «вулканов» в 2020 году подтверждает их гейзерный (водный) тип вуланизма.

Выбросы астроблем Эллада и Аргир отражаются максимумом магнитого поля Марса (см. Рис. 2). Равнина Эллада имеет диаметр 2300 км (!), глубину 9 км, выбросы составляют > 35 млн. км³. Равнина Аргир имеет диаметр 900 км, глубину 7 км, выбросы > 4 млн. км³. Массивы, сложенные прокаленными выбросами, содержат, по данным марсоходов НАСА, маггемит в количестве до 5-15%. Маггемит - минерал магнитный, гамма-Fe_2O_3, имеет структуру шпинели (Рис. 6). Магнитная область у Южного полюса

Марса связана с обилием прокаленных выбросов в суммарном огромном объеме (> 40 млн. км³ грунта!).

Рис. 6. Стабильный маггемит, гамма-Fe_2O_3, магнитный, стр-ра шпинели, ао=0.832 нм. Шлих с размером зерен 0,5-2,0 см из р.Вилюй, с Ir, Pt, Pd Au, TR.

Сходные по интенсивности магнитные аномалии с маггемитом также установлены нами в процессе аэрогеофизической съемки в бассейне р. Вилюй, на юго-западной окраине периферии Попигайской астроблемы (Портнов, 2021; Портнов ,2016). Маггемит с Вилюя кубический, a^0 =0,832 нм, он необычен по составу примесей и содержит Th 80 г/т, сумма REE 0,3%, примеси Au, Ir, Pt, Pd. Тугоплавкий состав примесей указывает, по нашему мнению, на образование маггемита из высокотемпературной плазмы (см. Рис. 6). Подобный генезис, вероятно, имеет маггемит на Марсе.

Трещина Маринер длиной 4000 км, шириной до 200 км и глубиной до 12 км характеризуется солифлюкцией, т.е. наличием грандиозного грязевого потока с растворением обвалов оттаивающего мерзлого грунта в соленой жидкой грязи (Рис 7). Глубина грязевого потока достигает 1 км. Трещина Маринер – наиболее теплое место на Марсе. Обвалы грунта со склонов свидетельствуют о том, что потепление идет не только на Земле, но и на Марсе. По моему мнению, потепление проявлено на всех планетах Солнечной системы, но на Марсе оно выглядит наиболее отчетливо.

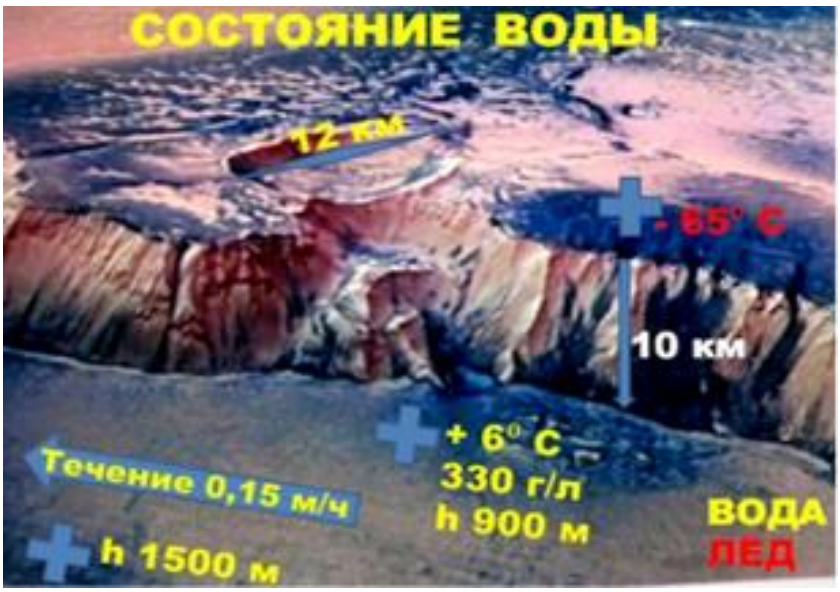


Рис. 7. Грандиозный солифлюкционный соленый поток в «зоне потепления» -- трещине Маринер. Состояние воды и раствора оценено доц. А. Наравасом (МГРИ - РГГРУ) (Наравас 2016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портнов А. М. Как погибла жизнь на Марсе. //Наука и жизнь, 1999. №4. С.92-96.
2. Портнов А. М. Золотой дождь астроблем. //Природа, 2021, №2. С. 31-40
3. Портнов А. М. Апокалипсис на Марсе. Ridero. 2016. С.116.
4. Наравас А.К. Практика биолокации в геологии. М., изд. «Принт ПРО». 2016. С.108

FRACTURE-SHOCK MORPHOLOGY OF THE MARS SURFACE AND INTERPRETATION OF ITS MAGNETIC AND GRAVITY FIELDS

Portnov A.M.
MGRI , Moscow
portnov@mail.ru

Abstract. Stable maghemite is an indicator of shock events on Earth and Mars.

Keywords: gra vitational and magnetic fields of Mars, astroblems Hellas, Argyre, Popigai, maghemite, thorium-magnetic airborne anomalies, gold, PGE, REE

УДК 123.456

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНО ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОБОГАЩЕННОЙ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИИ МЕТЕОРИТА MURCHISON CM2

Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А.
ГЕОХИ РАН, Москва
anat@chgnet.ru

Аннотация. С целью определения фаз носителей потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ) метеоритов проведен анализ кинетики их выделения при ступенчатом окислении ОНФ Murchison. Использование данных, полученных этим методом при относительно низких температурах окисления, целесообразно ввиду того, что при этом маловероятно диффузионное выделение газов. В результате вычислений содержаний выделенных первичных компонентов ксенона при различных температурах окисления и сравнительного анализа кинетики их выделения сделаны следующие основные выводы. Одна из двух почти изотопно аномальных компонентов (Xe-P3n) содержится в популяции зерен наноалмаза. Другая компонента, а именно – низкотемпературная компонента Xe-P3, которая является смесью компоненты Xe-P3n с дополнительной порцией Xe-S, содержится в индивидуальной фазе носителе, например, в алмазо подобной фазе, термоокислительная стойкость которой ниже, чем таковая для зерен наноалмаза. Выявленное резкое различие кинетики выделения двух изотопно аномальных компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n подтверждает сделанное нами ранее предположение, что фазами носителями этих компонентов являются нанозерна алмаза и SiC-X, соответственно.

Ключевые слова: *компоненты ксенона, кинетика выделения, окисление наноалмаза, метеорит Murchison CM2.*

Введение. Определение первичных компонентов благородных газов в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ) метеоритов актуально в космохимии (Huss, Lewis, 1994a).

Для ксенона, в частности, изотопные составы его компонентов следующие: две почти изотопно нормальные, т. е. подобные по составу солнечному ксенону (Xe-P3 и Xe-P6), резко изотопно аномальная (Xe-HL) и изотопный состав ксенона, образованный в s-процессе нуклеосинтеза (Xe-S) (Huss, Lewis, 1994b). Вместе с тем, в работе (Ott, 1996) показано, что в компоненте Xe-HL избыточные содержания изотопов (по крайней мере тяжелых) относительно Xe-P3 или солнечного ксенона не соответствуют по составу при их образовании в r-процессе нуклеосинтеза при взрыве сверхновой II типа. Это соответствие было достигнуто нами в результате введения новой изотопно нормальной компоненты ксенона (Xe-P3n) (Фисенко и др., 2023; Fisenko et al., 2024). По изотопному составу эта компонента несколько обеднена содержанием Xe-S относительно Xe-P3 компоненты и содержится в индивидуальной популяции зерен наноалмаза. Введение компоненты Xe-P3n позволило получить новый состав потенциально первичных компонентов ксенона (Табл. 1).

Таблица 1. Изотопные составы компонентов ксенона (^{132}Xe≡100) в ОНФ метеоритов.

Комп.	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Xe-P3[1]	0,451	0,404	8,06	104,2	15,91	82,32	37,70	31,00
Xe-HL[1]	0,842(9)	0,569(8)	9,05(6)	105,6(2)	15,44(3)	84,42(13)	63,61(13)	70
Xe-P6e[1]	0,687(8)	0,521(8)	8,99(5)	107,8(2)	15,89(3)	83,55(13)	51,80(13)	55
Первичные компоненты ксенона								
Xe-P3n	0.456	0.409	7.896	105.3	15.518	83.09	38.13	31.37
Xe-S[2]	0	0.033	21.59	11.08	48.26	18.6	2.22	0.34
Xe-pr1n	76.93	32.24	236.75	161.06	0	346.56	5092	7693
Xe-pr2n	77.01	38.40	305.28	1297	0	499.22	4614	7812

Примечания: [1] - по данным (Huss and Lewis, 1994a); [2](Lewis, et al., 1994)

В настоящей работе мы впервые приводим содержания первичных компонентов ксенона Xe-P3n, Xe-S, Xe-pr1n и Xe-pr2n, которые были вычислены по высокоточным данным в работе (Lewis, 1994)**,** полученным при ступенчатом окислении валовой ОНФ LD1 метеорита Murchison CM2. В результате проведения сравнительного анализа кинетики выделения указанных компонентов ксенона были выявлены новые аспекты этих компонентов и их фаз носителей.

Вычисления содержаний первичных компонентов ксенона, выделенных при ступенчатом окислении фракции метеорита Murchison CM2. Эти вычисления выполнены в результате решения системы из 4-х уравнений, приведенных, например, в (Фисенко и др., 2023; Fisenko et al.,2024). Отметим, что: а) каждое из уравнений нормировано к измеренным содержаниям ^{132}Xe и изотопным отношениям ^{130}Xe/^{132}Xe, ^{134}Xe/^{132}Xe и ^{136}Xe/^{132}Xe с учетом погрешностей их измерений; б) изотопные составы использованных первичных компонентов ксенона приведены в табл. 1.

Результаты и обсуждения. Результаты вычисленных содержаний компонентов ксенона, выделенных при ступенчатом окислении приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержания ^{132}Xe (10^{-8} см^3/г) и компонентов ксенона (10^{-10} см^3/г) при окислении валовой ОНФ LD1, а также других его фракций.

T,^{0}C[a]	^{132}Xe[a]	$^{136}Xe/^{132}Xe$	Xe-P3n	Xe-pr1n	Xe-pr2n	Xe-S	Xe-pr2n/ Xe-pr1n
Окисление валовой ОНФ LD1(100%)							
250	0.8574	33.09(7)	84.54(6)	0.014(10)	0.01(1)	1.18(4)	0.70(84)
298	2.5415	33.23(4)	250.44(9)	0.028(19)	0.05(2)	3.64(6)	1.7(1.4)
350	6.2169	33.56(4)	613.25(19)	0.15(4)	0.06(4)	8.22(13)	0.36(28)
400	13.2745	35.63(4)	1312.2(6)	0.71(8)	0.10(9)	14.5(4)	0.14((13)
450	22.4071	42.93(4)	2222.6(1.5)	2.93(22)	0.51(24)	14.7(1.1)	0.17(8)
475	13.242	58.22(5)	1314.5(5)	2.60(11)	2.03(12)	5.1(4)	0.78(6)
475^{0}C +ОВТ	13.846	57.967(48)	1372.7(6)	2.49(11)	2.31(12)	7.1(4)	0.93(6)
Компонентный состав LD1 (100%)							
	59.144	43.267(21)	5855.7(1.7)	6.31(26)	3.02(29)	49.4(1.2)	0.48(5)
Компонентный состав LD1A (70%)							
	38.9738	42.920(1)	3853.8(4)	4.13(8)	1.86(9)	37.6(3)	0.45(2)
Компонентный состав LD1B (30%)							
	20.1702	43.937(62)	2001.9(1.8)	2.18(28)	1.16(31)	11.8(1.3)	0.53(16)

Примечания: [a] - по данным в (Lewis, 1994); [b] -$^{136}Xe/^{132}Xe\times100$

Здесь также приведены обозначенные нами как LD1A и LD1B компонентные составы для двух групп фракций, составляющих валовую LD1, которые были выделены при различных pH коллоидно подобного раствора. По данным, полученным при ступенчатом пиролизе в (Lewis, 1994) для ксенона группы LD1A, составляющей по массе 70% от валовой фракции LD1, компонентный состав был вычислен в (Fisenko et al., 2024). Для группы LD1B фракций в (Lewis, 1994) данные не представлены. Поэтому компонентный состав ксенона для LD1B был вычислен нами как разница составов LD1 - LD1A. До обсуждения данных табл. 2 отметим следующее. Ступенчатое окисление было проведено в атмосфере кислорода в интервале от 200 до 1001^{0}C. Анализ данных в табл. 2 показал следующее.

Температурный интервал нагрева – (250-350)^{0}C (три ступени, ^{132}Xe=14.8%). В этом интервале температур изотопный состав выделенного ксенон подобен в пределах 2-14% изотопно нормальному ксенону. Согласно нашей концепции, почти все выделенное здесь количество Xe-P3n компоненты в смеси с Xe-S в соотношении Xe-S/Xe-P3n равного 0.013 является Xe-P3 компонентой, идентифицированной в (Huss, Lewis, 1994a). Из этого следует, что компонента Xe-P3 содержится в индивидуальной фазе носителе, термоокислительная стойкость которой меньше, чем таковые для фаз носителей остальных компонентов ксенона. Такой фазой носителем может быть, например, алмазо подобные каемки в зернах наноалмаза (Huss, Lewis, 1994a; Fisenko et al., 2014).

400^{0}C (^{132}Xe=22.4%) При этой температуре продолжается выделение Xe-P3n компоненты и начинается интенсивное окисление фаз носителей остальных первичных

компонентов ксенона. Этими фазами, как мы предполагаем, являются индивидуальные популяции нанозерен алмаза и SiC-X (Fisenko, Semjonova, 2022; Fisenko et al., 2024).

450^0C, 475^0C (^{132}Xe=60.3%) Относительные содержания выделенных изотопно аномальных компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n на этих ступенях окисления почти одинаковы - 88% и 84%, соответственно. Однако, отношения содержаний каждого из компонентов ксенона, выделенного при 475^0C к таковому при 450^0C, резко различаются между собой. Если для Xe-pr1n это отношение равно 0.89(8), то для Xe-pr2n – 4.0(1.9). Столь резкое различие в кинетике выделения этих компонентов подтверждает сделанное нами предположение о резком различии их фаз носителей. А именно, если для компоненты. Xe-pr1n предполагается фазой носителем наноалмаз, то для Xe-pr2n – нанозерна SiC-X.

(500-1001)^{0}C (восемь ступеней (^{132}Xe=1.0%). Вычисленные содержания Xe-pr1n, начиная с 500^0C, имели отрицательные значения. Поэтому все ступени этого интервала мы объединили в одну температурную ступень, и далее она обозначена как объединенная высокотемпературная (ОВТ) ступень. В этом интервале различие кинетики выделения компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n состоит в следующем. Если на ОВТ ступени окисления наблюдается выделение компонента Xe-pr2n, то Xe-pr1n – не наблюдается в пределах погрешности вычисления. Это видно при сравнении выделенных компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n между 475^0C+ОВТ ступенями окисления (табл. 2). Таким образом, резкое различие кинетики выделения Xe-pr1n и Xe-pr2n – результат различия термоокислительной стойкости и, возможно, гранулометрических составов их фаз носителей.

По данным табл. 2 можно видеть, что величина отношения ^{136}Xe/^{132}Xe для LD1B выше, чем для LD1A. Вместе с тем относительные содержания Xe-pr1n и Xe-pr2n для этих групп фракций одинаковы в пределах погрешности вычислений. Поэтому наблюдаемое превышение на 24(3)‰ обусловлено, вероятно, изменением содержаний компонентов Xe-P3n и Xe-S. Рассмотрение возможных факторов, влияющих на изменения содержаний этих компонентов в LD1A и LD1B, приводится ниже по данным табл. 3.

Таблица 3. Содержания ^{132}Xe и сформированных компонентов ксенона (10^{-8} см^3/г) в различных группах ОНФ метеорита Murchison CM2.

T	^{132}Xe[a]	^{136}Xe/^{132}Xe[b]	Xe-P3n	Xe-HL	Xe-P6e	Xe-S	Xe-S/Xe-P3N
Окисление валовой ОНФ LD1(100%)							
250	0.8574	33.09(7)	0.794(37)	0.029(19)	0.032(32)	0.011(1)	0.014(1)
298	2.5415	33.23(4)	2.32(8)	0.055(37)	0.155(66)	0.034(1)	0.015(1)
350	6.2169	33.56(4)	5.72(15)	0.308(73)	0.18(13)	0.080(2)	0.014(1)
400	13.2745	35.63(4)	11.57(34)	1.39(17)	0.32(30)	0.141(6)	0.012(1)
450	22.4071	42.93(4)	14.99(88)	5.83(43)	1.64(77)	0.126(15)	0.008(1)
475^0C+ ОВТ	13.846	57.967(48)	1.45(44)	4.97(22)	7.47(38)	-0.024(6)	НО[c]
Компонентный состав LD1 (100%)							
	59.144	43.267(21)	36.85(1.07)	12.57(52)	9.79(94)	0.368(17)	0.0101(6)
Компонентный состав LD1A (ОНФ метеорита Murchison CM2 ~70%)							
	38.9738	42.92(11)	24.72(33)	8.23(16)	6.03(29)	0.99(5)	0.0122(3)
Компонентный состав LD1B (30%)							
	20.1702	43.94(6)	12.13(1.12)	4.35(55)	3.76(99)	0.069(18)	0.0058(8)

Примечания: [a] по данным в (Lewis, 1994); [b] - ^{136}Xe/^{132}Xe×100; [c] – НО неопределенное.

В этой таблице для каждой температурной ступени приводятся содержания изотопно аномальных компонентов ксенона, вычисленные в предположении, что они по составу равны Xe-HL и Xe-P6e, идентифицированных в (Huss, Lewis, 1994a). Подчеркнем, что в нашей концепции содержания виртуальных компонентов Xe-HL и Xe-P6e (табл. 3) обусловлены смешением первичных компонентов ксенона, приведенных в табл. 2. Для компоненты Xe-HL использовалась смесь Xe-pr1n с Xe-P3n в соотношении 1:198.2, тогда как для Xe-P6e - смесь Xe-pr2n с Xe-S и Xe-P3n в соотношении 1:4.15:318.7. Оставшиеся содержания компонентов Xe-P3n и Xe-S (табл. 3) представляют собой содержания первичных этих компонентов в изотопно нормальной компоненте ксенона. Примечательно, что отношение Xe-S/Xe-P3n для группы фракций LD1A, равное 0.0122(3), соответствует таковому для Xe-P3 компоненты, тогда как для LD1B это отношение существенно ниже, чем для LD1A. При захвате (имплантации) этих первичных компонентов как единой смеси фазы носителя величина отношения Xe-S/Xe-P3n должна быть одинаковой. Однако, это не наблюдается. Мы интерпретируем это как результат наличия двух дискретных групп ОНФ, в которых фаза носитель изотопно нормальной компоненты по величине отношения Xe-S/Xe-P3n различна. В этом случае наблюдаемый градиент изменения отношения Xe-S/Xe-P3n в зависимости от температуры окисления (см. табл. 3) имеет простое объяснение. Образование этих дискретных групп могло быть вызвано двумя основными факторами. Один из них – это неоднородность смешения вещества протосолнечного облака с внесенной в него дополнительной порцией Xe-S. Отметим, что привнос дополнительной порции Xe-S в протосолнечное облако предположено в результате исследования ранних стадий его эволюции (Gilmour et al., 2016). Второй фактор – возможность возникновения различия в морфологии и/или кристаллической структуры поверхностного слоя фазы носителя изотопно нормальной компоненты. От последнего фактора зависит образование функциональных групп со свободными валентными связями углерода и кремния на поверхности этих зерен, их агломерация и последующее осаждение в зависимости от pH коллоидно подобного раствора.

Заключение

Содержания первичных компонентов ксенона в составе изотопно нормальной (Xe-P3n) в двух изотопно аномальных Xe-pr1n и Xe-pr2n и Xe-S компонентов были впервые вычислены по высокоточным данным для ксенона, выделенного при ступенчатом окислении валовой обогащенной наноалмазом фракции (LD1) метеорита Murchison CM2. В результате сравнительного анализа кинетики выделения этих компонентов сделаны следующие основные выводы:

1. Новая первичная изотопно нормальная компонента Xe-P3n в валовой обогащенной наноалмазом (LD1) фракции метеорита Murchison CM2 содержится в разных по термо окислительной стабильности фазах носителях. Одной из них является индивидуальная популяция зерен наноалмаза. Другой фазой, менее стабильной, чем наноалмаз, принята алмазо подобные поверхностные каемки, в основном, на зернах алмаза. В эту фазу компонента Xe-P3n была имплантирована и/или захвачена при ее образовании. В алмазо подобных каемках содержатся кроме компоненты. Xe-P3n, также Xe-S. По величине отношения Xe-S/Xe-P3n в алмазо подобной фазе нами впервые выявлено, что валовая LD1 фракция состоит из двух групп фракций. В одной из них, основной по массе (ОНФ метеорита Murchison CM2 ~70%), величина этого отношения равна 0.0122(3), что соответствует таковой для первичного компонента ОНФ состава в Xe-P3 компоненте, идентифицированной в (Huss Lewis, 1994a). В другой группе фракций величина

отношения Xe-S/Xe-P3n существенно ниже (0.0058(8)). Образование этих дискретных групп могло быть вызвано двумя основными факторами. Один из них – это неоднородность смешения вещества протосолнечного облака с внесенной в него дополнительной порцией Xe-S. Второй фактор – это различие между двумя группами фракций по морфологии и/или кристаллической структуре поверхностного слоя их алмазо подобной фазы, что позволило отделить их друг от друга в результате изменения pH коллоидно подобного раствора при его сепарации.

2. Кинетика выделения компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n при окислении валовой ОНФ (LD1) существенно различна. Если выделение Xe-pr1n при повышении температуры окисления в некоторой степени подобна послойному окислению его фазы носителя, т. е. зерен наноалмаза, то выделение основной доли Xe-pr2n (~70%) происходит в одной ступени окисления, а именно при 475^0C. Вместе с тем, при этой температуре окисления выделяется около 41% компоненты Xe-pr1n.

Столь резкое различие подтверждает сделанный нами ранее вывод в (Фисенко и др., 2023; Fisenko et al., 2024), что фазой носителем компонента Xe-pr2n являются нанозерна SiC-X, генезис которых связан с эволюцией сверхновой II типа. Резкое различие фаз носителей компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n прослеживается также при высоких температурах окисления, из которых следует, что если выделение Xe-pr2n при этих температурах еще продолжается, то выделение Xe-pr1n практически отсутствует. Таким образом, резкое различие кинетики выделения Xe-pr1n и Xe-pr2n – результат различия их фаз носителей по термоокислительной стабильности и гранулометрическим составам.

Работа выполнена по Госзаданию «Минералого-геохимические и космохимические проблемы образования, дифференциации и эволюции внеземного вещества» Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А. Вариации содержаний потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях Murchison и Allende // Труды ВЕСЭМПГ-2023 С. 330-335.
2. Fisenko A.V., Verchovsky A.B., Semjonova L.F. Kinetics of Xe-P3 release during pyrolysis of the coarse-grained fractions of Orgueil (CI) meteorite nanodiamonds // Meteorit. Planet. Sci. 2014. V. 49. P. 611-620.
3. Fisenko A.V., Semjonova L.F. Nanodiamond of meteorites: is the SiC-X phase a carrier of the isotopically anomalous component Xe-pr2? //LPS. 2022. LIII. Abstract # 1333.pdf.
4. Fisenko A.V., Semjonova L.F., Pavlova T.A. Potentially primary xenon components in nanodiamond-enriched meteorite fractions: new isotopic compositions and carrier phases // Solar System Research, 2024. V. 58. N. 2. P. 241–250.
5. Gilmour J.D., Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Holland G., Turner G. Xenon isotopes in size separated nanodiamonds from Efremovka: ^{129}Xe*, Xe-P3, and Xe-P6 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 4133–4148.
6. Huss G.R., Lewis R.S. Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct component and their implication for diamond origins // Meteoritics. 1994a. V. 29. P. 791–810.
7. Huss G.R., Lewis R.S. Noble gases in presolar diamonds II: component abundances reflect thermal processing // Meteoritics. 1994b. V. 29. P. 811–829.
8. Lewis R.S. Precision noble gas measurements in presolar diamonds // LPS. 1994. XXV. P. 793-794.
9. Lewis R.S., Amari S.A. and Anders E., Interstellar grains in meteorites II: SiC and its noble gases. // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, vol. 58, P. 471–494.

10. Ott U. Interstellar diamond xenon and time scales of supernova ejecta // Astrophys. J. 1996. V. 463. P. 344-348.

RELEASE KINETICS OF POTENTIALLY PRIMARY XENON COMPONENTS DURING OXIDATION OF A NANODIAMON-ENRICHED FRACTION OF THE MURCHISON CM2 METEORITE

Fisenko A.V., Semenova L.F., Pavlova T.A.
GEOKHI RAS
anat@chgnet.ru

Abstract. In order to determine the carrier phases of potentially primary xenon components in nanodiamond-enriched fractions (NDFs) of meteorites, the kinetics of their release during the stepwise oxidation of Murchison DNFs was analyzed. The use of data obtained by this method at relatively low oxidation temperatures is advisable due to the fact that the diffusion release of gases is unlikely. As a result of calculations of the contents of isolated primary components of xenon at different oxidation temperatures and a comparative analysis of the kinetics of their release, the following main conclusions were made. One of the two almost isotopically normal components (Xe-P3n) is contained in the population of nanodiamond grains. Another component, namely the low-temperature component Xe-P3, which is a mixture of the Xe-P3n component with an additional portion of Xe-S, is contained in an individual carrier phase, for example, in a diamond-like phase, the thermal-oxidative resistance of which is lower than that of nanodiamond grains. The revealed sharp difference in the kinetics of the release of two isotopically anomalous components Xe-pr1n and Xe-pr2n confirms our earlier assumption that the carrier phases of these components are diamond and SiC-X nanograins, respectively.

Key words: xenon components, release kinetics, nanodiamond oxidation, Murchison CM2 meteorite

УДК: 552.63; 548.549

ВНЕЗЕМНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИДЕРИТА В УДАРНОМ РАСПЛАВЕ (ЖЕЛЕЗНЫЙ МЕТЕОРИТ ЭЛЬГА)

Хисина Н.Р., Сорокин Е.М.
ГЕОХИ РАН, Москва
khisina@gmail.com

Аннотация. Методами TEM и рамановской спектроскопии (RS) исследован участок локального ударного плавления («расплавный карман» (MP)) в одном из силикатных включений железного метеорита Эльга. Минералогия MP демонстрирует ударное взаимодействие между первичным Ca-фосфатом, силикатным веществом и вмещающим FeNi металлом с появлением новообразованных фаз – шрейберзита, высоконикелистого фосфида, сидерита, Fe-оксида, SiO_2 и саркопсида. MP имеет эмульсионную структуру, характерную для явлений жидкостной несмесимости в расплаве. Необычная фосфид-сидеритовая ассоциация в MP представлена глобулами сидерита размером 1-2 мкм, равномерно распределенными в шрейберзите. Ранее предполагалось образование сидерита в процессе ударного плавления, но источник углерода оставался неизвестным. Методами EELS/TEM и RS в глобулах и в шрейберзитовой кайме силикатного включения обнаружен алифатический углерод и неупорядоченный sp^2 углерод в тесной ассоциации с сидеритом. Характеристики спектров соответствуют растворимому органическому веществу (SOM) углистых хондритов и марсианских метеоритов. Сидерит в Эльге имеет внеземное происхождение и является продуктом редокс-реакций в ударном процессе с участием первичного углеродсодержащего вещества метеорита.

Ключевые слова: метеорит Эльга, EELS спектроскопия, рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, жидкостная несмесимость, карбонаты в метеоритах, неупорядоченный углерод в метеоритах, ударные расплавы, алифатический углерод в метеоритах

Силикатные включения в железном метеорите Эльга сложены MgO-FeO-Al_2O_3- CaO-Na_2O-SiO_2 силикатным стеклом с крупными включениями орто- и клинопироксенов и фосфатов, и часто имеют шрейберзитовые $(Fe,Ni)_3P$ каймы на контакте с вмещающим FeNi металлом (Osadchii et al., 1981; Теплякова, 2017; Теплякова и др., 2018; Litasov, Podgornych, 2017; Litasov et al., 2019; Sharygin 2018; 2020; Хисина и др., 2017; 2018; Сенин и др., 2018). Силикатное вещество относится к классу энстатитовых хондритов. Многие включения имеют сферическую форму, указывающую на ударное плавление вещества метеорита. В одном из силикатных включений был обнаружен необычный участок локального ударного плавления (расплавный карман) (Теплякова и др., 2012; Хисина и др., 2017; 2019), который характеризуется неоднородным распределением P, кислорода и SiO_2 с образованием фосфид-фосфатной и фосфид-сидеритовой ассоциаций (Рис. 1).

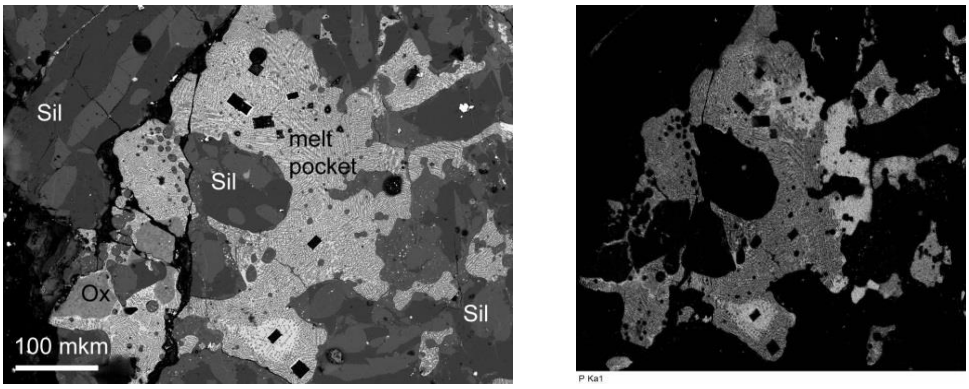


Рис. 1. Расплавный карман в силикатном включении метеорита Эльга. (а) BSE изображение (б) распределение фосфора в расплавном кармане.

Проблема нахождения сидерита в расплавном кармане в Эльге и возможность его внеземного происхождения дебатировались на протяжении ряда лет. В настоящем сообщении приводятся данные, позволяющие аргументировать внеземную природу сидерита.

Результаты. Расплавный карман исследован методами TEM, SEM, и рамановской спектроскопии. Расплавный карман имеет характерную для явлений жидкостной несмесимости эмульсионную структуру. Фосфид-сидеритовая ассоциация представлена глобулярными и округло-удлиненными выделениями сидерита размером 1-2 мкм, равномерно распределенными в шрейберзите (Рис. 2). Идентификация сидерита подтверждена методами микродифракции электронов (SAED), рамановскими спектрами, элементным картированием (Теплякова и др., 2017; Хисина и др., 2017; 2019) и спектроскопией энергетических потерь электронов (EELS) в просвечивающем электронном микроскопе. Глобулы сидерита имеют оболочку, образованную SiO_2 и содержащую вкрапления высоко-никелистого фосфида.

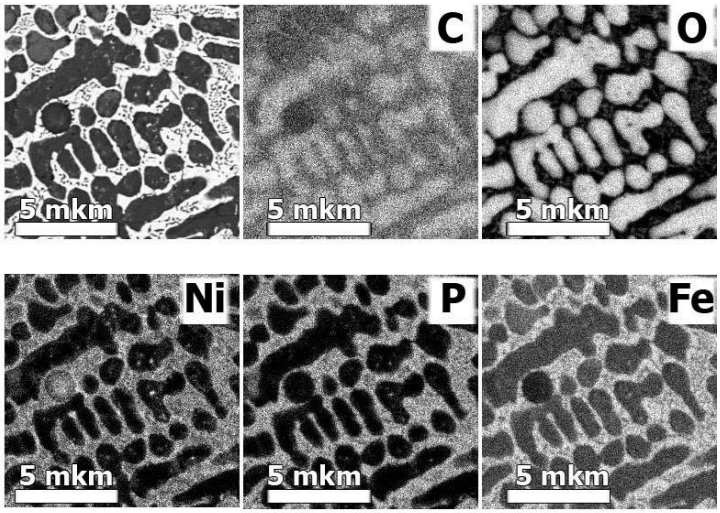
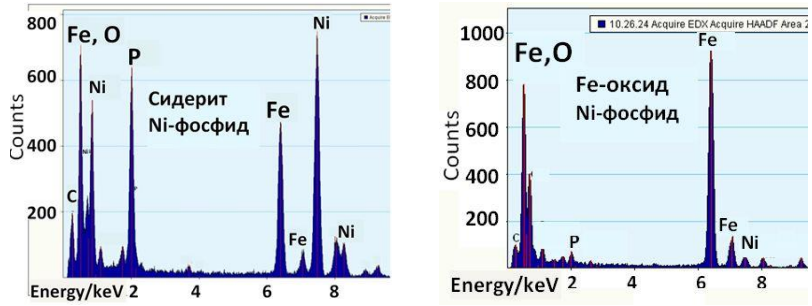


Рис. 2. Элементное картирование участка фосфид-сидеритовой жидкостной несмесимости в расплавном кармане.

Анализ относительных интенсивностей линий Fe, O и C в EDS/TEM спектрах указывает на присутствие в глобулах реликтового вюстита FeO в ассоциации с сидеритом (Рис. 3).



(а) (б)

Рис. 3. ЭДС спектры фазовых ассоциаций сидерит + Ni_3P (а) и FeO + Ni_3P (б)

Минералогия и структура расплавного кармана указывают на интенсивное ударное преобразование первичного вещества в результате окислительно-восстановительных реакций между фосфат-силикатным расплавом и вмещающим FeNi металлом с образованием в ударном расплаве эмульсионной структуры жидкостной несмесимости. Полученные данные свидетельствуют о взаимодействии в ударном процессе первичного Ca-фосфата с вмещающим FeNi металлом и ортопироксеном, которое привело к появлению новообразованных фаз - шрейберзита и Fe-оксида, а также к замещению ортопироксена на диопсид. Первичное вещество преобразуется в соответствии с реакциями:

$$P_2O_5 \rightarrow 2P^0 + 5/2O_2 \quad (1)$$

$$\text{Ca-фосфат} + \text{ортопироксен} \rightarrow \text{клинопироксен} + P^0 + O^0, \quad (2)$$

$$3(Fe,Ni) + P^0 = (Fe,Ni)_3P, \quad (3)$$

$$(Fe,Ni) + O^0 \rightarrow \text{Fe-оксид} + Ni, \quad (4)$$

$$Ni + P \rightarrow \text{Ni-фосфид}, \quad (5)$$

Реакции (1), (2) подтверждены экспериментально (Friel, Goldstein, 1976). С реакциями (4) и (5) согласуется присутствие в участках сидерит-фосфидной несмесимости высоконикелистого фосфида и реликтового Fe-оксида. В реакции (4) часть FeNi расходуется на образование FeO, и остаточный металл (расплав) обогащается Ni; при кристаллизации в

соответствии с реакцией (5) образуется высоко-никелистый фосфид. Происхождение глобулярного сидерита в расплавном кармане оставалась до сих пор дискуссионным. Чистый сидерит до сих пор не встречался в метеоритах, в том числе и в углистых хондритах. Карбонаты (кальцит) заполняют прожилки в хондритах и не образуют структур жидкостной несмесимости с вмещающим силикатным веществом. В Эльге сидерит наблюдается только в данном включении, но отсутствует во всех других изученных силикатных включениях (Osadchii et al., 1981; Sharygin, 2017; 2000; Litasov et al., 2017; 2019; Теплякова, 2017; 2018; Хисина и др., 2017; 2019; Сенин и др., 2018). Предполагалось, что длительное нахождение метеорита Эльга в земной обстановке могло привести к замещению вюстита на сидерит в результате взаимодействия метеорита с грунтовыми водами, насыщенными CO2. Однако этот сценарий исключается, поскольку молярный объем продукта реакции $FeO + CO_2 = FeCO_3$ более чем вдвое превышает молярный объем замещаемого вюстита, и сценарий твердофазного (земного) преобразования исключается. Таким образом, сидерит мог быть образован только в результате взаимодействия FeO и метеоритного углеродного вещества в ударном расплаве. Свидетельством присутствия в расплавном кармане углеродсодержащего вещества являются спектральные пики алифатического C, обнаруженные в EELS спектрах (Рис. 4), и полосы в рамановских спектрах, отнесенные к неупорядоченному sp2 углероду (Хисина и др., 2017).

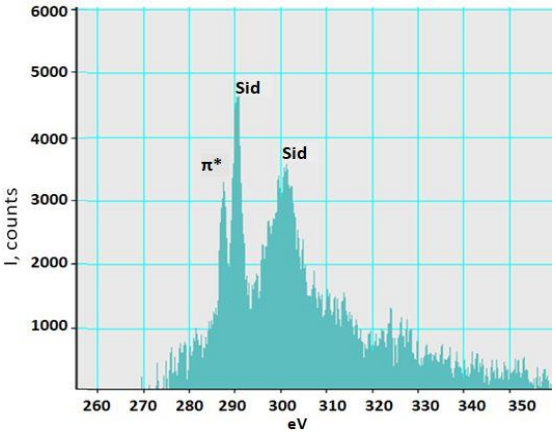


Рис. 4. EELS C-K спектр содержит пики сидерита (Sid) и пик π* при 287 ev, соответствующий C–C связям в алифатической (AlFG) функциональной группе углеводородов. AlFG входит в состав «растворимого органического вещества» (SOM) метеоритов. Пик при 287 ev наблюдается в EELS спектрах углеродного вещества в марсианских метеоритах.

В соответствии с экспериментальными данными (Kang et al., 2015), реакция образования глобул сидерита записывается как FeO (расплав) + C + O_2 → $FeCO_3$ (расплав), где C – алифатический углерод, а O_2 – продукт реакции **(1).** Углеродные соединения в формах «растворимого органического вещества» (SOM) и «нерастворимого органического вещества» (IOM) присутствуют не только в углистых хондритах, но и в марсианских метеоритах, в металле железных метеоритов, в энстатитовых хондритах (Garvey, Buseck, 2007; Alexander et al., 2017; Piani et al.,2012). Согласно существующим представлениям, вещество IOM и SOM широко распространено в Солнечной системе и является компонентом разного класса метеоритов. Углеродное вещество неорганического происхождения (сидерит, неупорядоченный sp^2 углерод, IOM и SOM) в железном метеорите Эльга регистрируется впервые и характеризует преобразования первичного углистого вещества в ударном процессе. Сидерит в Эльге имеет внеземное происхождение и является продуктом редокс-реакций в ударном процессе с участием первичного углеродсодержащего вещества метеорита.

Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН. Авторы благодарны Р.Вирту, Бурмистрову А., Ширяеву А.А., Зиновьевой Н.Г. и Панкрушиной Е. за участие в получении аналитических данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенин В.Г., Зиновьева Н.Г., Панкрушина Н.Г., Аверин А.А., Хисина Н.Р. (2018) Идентификация минеральных фаз в областях ударного плавления в метеорите Эльга. // Труды ВЕСЭМПГ-2018, ГЕОХИ РАН, 356-359.
2. Теплякова С.Н. Петрология и геохимия железных метеоритов группы IIE с силикатными включениями на примере метеорита Эльга. (2017). *Диссертация на степень кандидата геол-мин. наук*. Москва, ГЕОХИ РАН.
3. Теплякова С.Н., Лоренц К.А., Иванова М.А., Кононкова Н.Н., Аносова М.О., Рязанцев К.М., Костицин Ю.А. (2018) Минералогия силикатных включений в железном IIE метеорите Эльга. //Геохимия, 1, С.3-27.
4. Теплякова С.Н., Хисина Н.Р., Артемов В.В., Васильев В.В. (2012) Наноминералогия дендритных включений в железном метеорите Эльга. //Записки РМО, 141, 42–52.
5. Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Сенин В.Г., Ширяев А.А., Аверин А.А. Углеродсодежащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга // Геохимия, 2017, 4, С. 1-15.
6. Хисина Н.Р., Вирт Р., Абдрахимов А.М. (2019) Жидкостная несмесимость в областях локального ударного плавления метеорита Эльга. //Геохимия, 64, 837-847.
7. Alexander C.M.O'D., Cody G.D., De Gregorio B.T., Nittler R., Stroud R.M. (2017) The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and N. //Chemie der Erde, 77, 227–256.
8. Friel J.J. Goldstein J.I. (1976). An experimental study of phosphate reduction and phosphorus-bearing lunar metal particles. //Proc. LPS Conf. 71th, 791-806.
9. Garvey L., Buseck P. (2007). Prebiotic carbon in clays from Orguell and Ivuna (C1) and Tagish Lake (C2 ungroupped) meteorites. //Meteorit. Planet. Sci., 42, 2111-2117.)
10. Kang N., Schmidt M. W., Poli S., Franzolin E., Connolly J.A.D. (2015) Melting of siderite to 20 GPa and thermodynamic properties of $FeCO_3$-melt. //Chemical Geology. 400, 34–43.
11. Litasov K.D., Teplyakova S.N., Shatskiy A., Kuper K.E. (2019**)** Fe-Ni-P-S melt pockets in Elga IIE iron meteorite: Evidence for the origin at high-pressures up to 20 GPa. //Minerals, *9*, 616.
12. Litasov K.D., Podgornykh N.M. (2017) Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite: Raman spectroscopy of various phosphate minerals. //J. Raman Spectroscopy, 48(11), 1518-1527.
13. Osadchii E.G., Baryshnikova G.V., Novikov G.V. (1981) The Elga meteorite: silicate inclusions and shock metamorphism. In *Proc. 12th LPS Conf*., Houston, TX, USA, 1049–1068.
14. Piani L., Robert F., Beyssac O., Binet L., Bourot-Denise M., Derenne S., Le Guillou C., Marrocchi Y., Mostefaoui S., Rouzaud J.N., Thomen A. (2012) Structure, composition and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 (EH3). //Meteorit. Planet. Sci., 47(1), 8-29.
15. Sharygin V.V. (2018**)** Mineralogy of inclusion with silicate-natrophosphate immiscibility, meteorite Elga (IIE). //Meteorit. Planet. Sci., *53*, 6013.
16. Sharygin V.V. (2020) Mineralogy of Silicate-Natrophosphate Immiscible Inclusion in Elga IIE Iron Meteorite. //Minerals, 10(5), 437.

EXTRATERRESTRIAL ORIGIN OF SIDERITE IN IMPACT MELT (ELGA IRON METEORITE)

Khisina N.R., Sorokin E.M.
GEOKHI RAS, Moscow
khisina@gmail.com

Abstract. The “melt pocket” (MP) in one of silicate inclusions of the Elga iron meteorite was studied with TEM and Raman spectroscopy. MP mineralogy demonstrates interaction between primary Ca-phosphate and host FeNi metal in impact melt with the appearance of newly formed phases - schreibersite, high-nickel phosphide, siderite, wüstite, and sarcopside. MP has an emulsion structure which is typical for liquid immiscibility in a melt. The unusual phosphide-siderite association in MP is represented by siderite globules 1-2 μm in size, uniformly distributed in schreibersite. Siderite origin was previously assumed as an impact melting process, but the source of carbon remained unknown. Now, using EELS/TEM and Raman spectroscopy, aliphatic carbon and disordered carbon in close association with siderite were found in the globules and in the schreibersite rim of the silicate inclusion. The characteristics of the spectra are consistent with Soluble Organic Matter (SOM) and Insoluble Organic Matter (IOM) sometimes present in iron meteorites and enstatite chondrites. The siderite discovered in Elga is a product of redox reactions that proceed during impact melting in the primary carbon-bearing region of the meteorite.

Key words: meteorite Elga, EELS spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, liquid immiscibility, carbonates in meteorites, disordered carbon in meteorites, melt pockets, IOM in meteorites

УДК 628.511

ДИАГНОСТИКА ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ В АРКТИЧЕСКИХ МХАХ

Цельмович В.А.[1], Фронтасьева М.В.[2], Гувер Р.Б.[3]
[1]ГО «Борок» ИФЗ РАН»; [2]Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, ОИЯИ Дубна, Россия; [3]Центр космических полетов им. Дж. Маршалла, НАСА, США
tselm@mail.ru, marina@nf.jinr.ru, entogonia@gmail.com

Аннотация. Ежедневно в атмосферу Земли попадает от 5 до 270 тонн космической пыли (КП). Одни внеземные частицы – метеороиды – сгорают в ней, другие – микрометеориты и КП – падают на поверхность и становятся источником информации о космосе. Одним из природных планшетов для сбора микрометеоритов и КП являются наземные мхи. Нами представлены результаты электронно-микроскопического изучения морфологии и состава КП из мха кладония оленья (*Cladonia rangiferina*), собранного в экспедиции «Арктический Плавучий университет - 2022: Меняющаяся Арктика» на корабле «Профессор Молчанов» в июне 2022 года на одной из высадок на Новой Земле с координатами 76.187242; 62.609347. Показана схожесть выделенных частиц КП с ранее изученными частицами из других планшетов, что свидетельствует о единой природе находок КП.

Ключевые слова: Новая Земля, космическая пыль, наземные мхи, космогенное вещество, магнетитовые микросферы

Введение. Частицы космической пыли (КП) являются бесценным источником информации для изучения и понимания космоса. Магнитную компоненту КП можно изучать не только издалека, но и непосредственно, путём выделения частиц из сред (планшетов), в которые она попадает. По химическому составу КП можно узнать

материалы, из которых сформировалась Солнечная система (Hoover et al., 2000; 2021). Количество внеземного вещества, поступающего на планету, остается приблизительно постоянным. КП, определяемая как микро- и нано размерные частицы, сформировавшиеся в космосе, – основной внеземной компонент, пополняющий массу Земли. Вклад в массу планеты Земля КП, часть которой по размерам относится к микрометеоритам, почти в 1000 раз больше, чем – метеоритных тел. С учетом указанного, геологические слои многими учеными рассматриваются как набор больших информационных «планшетов», которые отражают космические процессы, оказавшие глобальное влияние и сыгравшие решающую роль в эволюции Земли и биологической эволюции на планете.

Информативность и ценность «планшетов» палеоотложений КП зависит от степени сохранности частиц в них. Наиболее ценными в научном отношении являются планшеты-коллекторы и породы-коллекторы, с наименьшим повреждением частиц КП земными био- и геохимическими процессами. Именно таким планшетом является арктический мох, собранный на Новой Земле.

Планшеты-коллекторы. **Коллекции КП.** К информативным планшетам, собирающим и КП, и продукты плавления и сгорания метеорных тел в атмосфере, ученые относят как пустыни (пески Сахары) (Bignami et al., 2014), так и льды Антарктики (Ginneken et al., 2021), а также и некоторые осадочные породы, сформировавшиеся до начала техногенной деятельности на планете. В местах падения космических тел, встреч с метеорными потоками или кометами, количество частиц космического вещества увеличено по сравнению с фоновым уровнем. Итальянские ученые (Bignami et al., 2014) исследовали сферические частицы вещества космогенного происхождения, извлеченные из песка у границ относительно молодого метеоритного кратера Камил в пустынном регионе Египта. Пески пустыни у кратера Камил соответствуют критериям планшета-коллектора частиц КП, соответственно они имеют определенный информационный потенциал, особенно с учетом факта падения железного метеорита (на границе Египта и Судана). Результаты исследований позволили сформировать коллекцию сферических частиц – микрометеоритов и выявить особенности морфологии магнитных микросфер, содержащихся в песках внутри и за пределами кратера Камил.

Многовековые льды Антарктики представляют собой уникальный планшет-коллектор КП, поступавшей на Землю в отделенном прошлом, накапливает пыль и в настоящее время. Для науки и практики важно установить как количественное, так и массовое распределение потока космической пыли, который поступает на поверхность Земли. Авторы специального исследования антарктических льдов представили результаты и коллекции микрометеоритов из антарктического планшета вблизи станции Конкордия (Антарктида) (Ginneken et al., 2021).

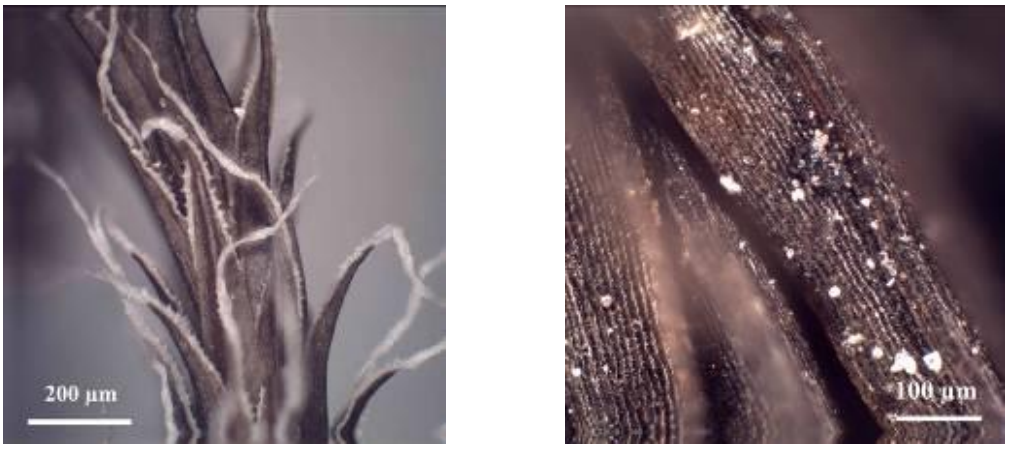
Материалы и методы. Авторами накоплен богатый опыт диагностики космического, вулканического и техногенного вещества из десятков самых различных объектов с использованием комплекса методов: электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии на микрозонде «Tescan Vega II», оптической микроскопии (микроскоп «Olympus BX 51»), комплекса магнитных методов. Изучены магнитные микрочастицы из десятков объектов. Среди них:

1. Кратеры Чиксулуб (Мексика), кратер Эльгыгытгын (Чукотка). 2. Астроблемы: Карская (Восточная Сибирь), Цэнхэр (Монголия), Янисъярви, Карелия. 3. Музейные образцы метеоритов (более 40) 4. Образцы космической пыли из снега, отобранного на станции "Восток" в Антарктиде. 5. Магнитные минералы и самородные металлы в осадках северо-западной Атлантики. 6. Челябинский метеорит и пыль, выделенная из снега по

трассе его полета. 7. Граница мела и палеогена в Гамсе (Австрия) и в Стевенс Клинте (Дания). 8. Граница Перми и триаса (Китай, Мейшань). 9. Пеплы. Слои тефры – надежные индикаторы больших взрывных вулканических извержений. 8. Образцы атмосферной пыли из г. Магнитогорска и почв из промышленных зон г. Пензы. Проведен сравнительный анализ магнитных частиц техногенного происхождения и природных. 9. Торфяные разрезы из Европейской части России и из Сибири, с мест падений Тунгусского космического тела и Учурского космического тела. 10. Образцы мхов из Арктики, Грузии, Белоруссии, Ярославской области, Ставропольского края и др. 11. Магнитные микрочастицы из трепела образцы трепела (осадочной породы, Белоруссия).

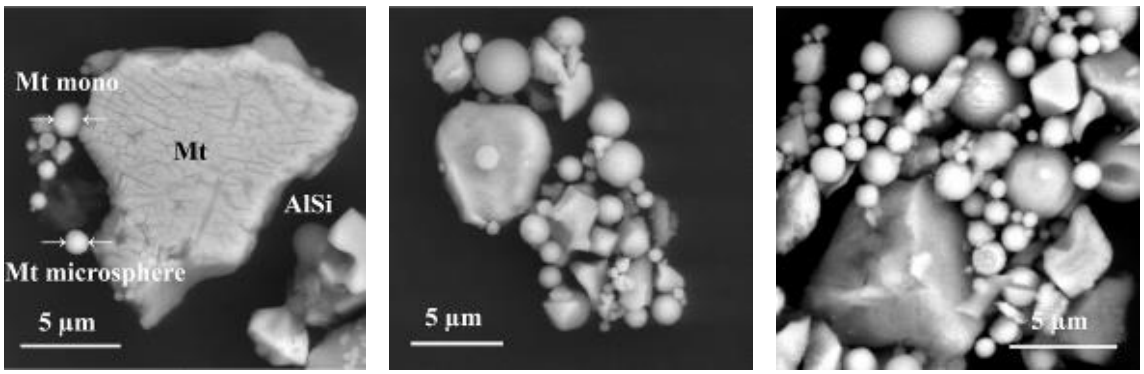
Накопленный опыт и полученная аналитическая информация использовались при изучении магнитных микрочастиц из мхов, отобранных на Новой Земле с целью сравнительного изучения их состава и морфологии. Общий вид минеральных микрочастиц на мхе показан на рис.1. - а, б. Значительная часть КП представлена сферическими частицами размером от нескольких, до десятков до сотен мкм, металлическими, магнетитовыми, силикатные. КП извлекалась при помощи мощного неодимового магнита после обработки препарата в ультразвуковой ванне.

Было показано (Цельмович и др., 2020; Цельмович и др., 2021; Genge et al., 2012), что общими признаками КП являются: 1) Mt шарики с детритовой структурой, образовавшиеся при падении метеоритов; 2) Mt микрометеориты с хорошо раскристаллизованной поверхностью; 3) частицы чистого самородного Fe размером от первых мкм до 400 мкм; 4) самородные металлы (Zn, Ni, Cu, W и др.); сплавы и интерметаллиды (FeNi, FeCr, FeAl, FeW, CuZn и др.). При этом частицы размером более 50 мкм имели признаки частичного плавления в результате нагрева в атмосфере Земли при падении. Частицы размером менее 50 мкм достигают поверхности Земли без нагрева. К особенностям состава КП можно отнести различное соотношение количества чистого Fe и интерметаллидов, а также набор интерметаллидов, специфичный для каждой анализируемой точки отбора.



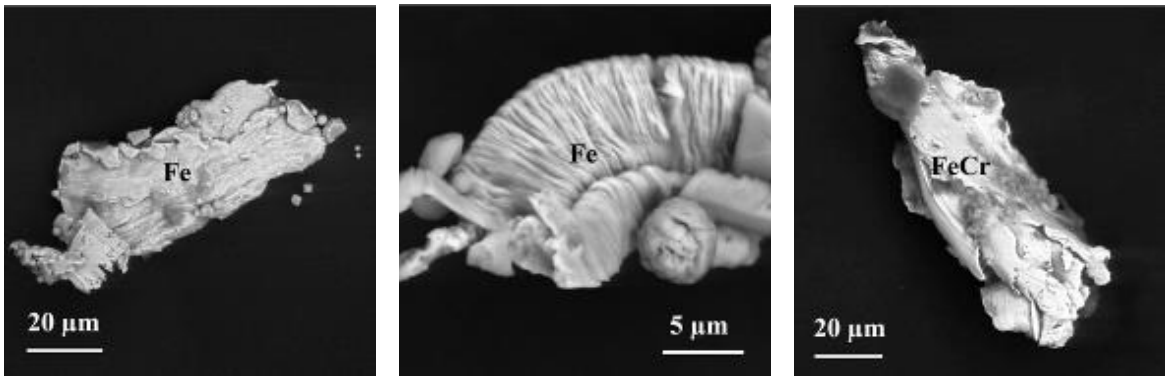
а) б)

Рис. 1. Листья мха с налипшими минеральными микрочастицами: а) общий вид; б) фрагмент с микрочастицами терригенного и космогенного происхождения. Микроскоп Olympus BX51.



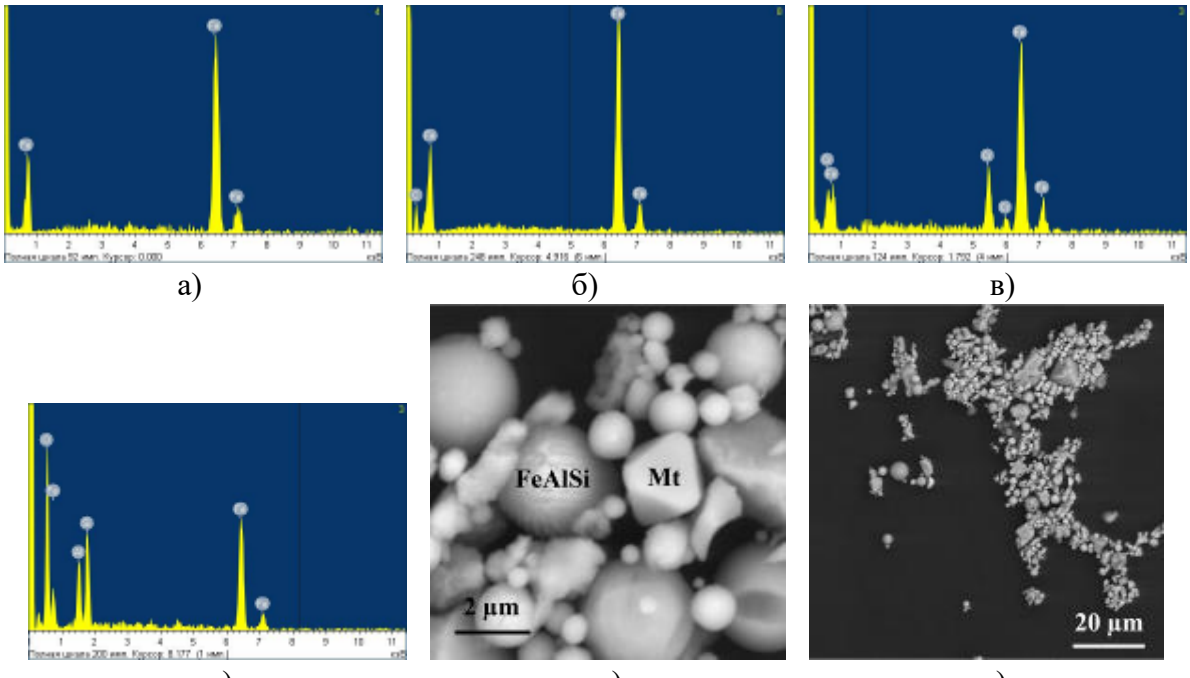
а) б) в)

Рис. 2. Микрочастицы, снятые с листиков мха: а) -терригенный Mt со структурой вымораживания и монокристалл, б), в) - различные формы Mt: обломочный терригенный, монокристаллический, микросферы абляционные и фоновые.



а) б) в)

Рис. 3. Самородное Fe, а) пластинка, б) чешуйчатое, в) чешуйки сплава FeCr;



а) б) в)

г) д) е)

Рис. 4. Спектры ЭДС: а) Fe. б) чешуйчатое Fe с C, в) сплав FeCr, микросфера, г) железоалюмосиликатная микросфера, спектр, д) железоалюмосиликатная микросфера, вид, е) микросферы КП и на фоне более крупных обломочных терригенных частиц.

Обсуждение. Анализ показал, что магнитные частицы фоновой КП, извлеченные с листьев мха, в основном схожи с частицами, извлеченными из других планшетов. Особенностью этих частиц является большее количество мелких частиц, которые хорошо фиксируются на мхе (Рис.1б). Обломочные частицы терригенного магнетита могут иметь структуру вымораживания (Рис. 2а), которая могла возникнуть в арктических условиях. На фоне мелких частиц КП (0,2-5 мкм) терригенные частицы выделяются большими размерами (5-50 мкм)

Выводы. В коллекции микрочастиц, извлеченных из мха, отобранного на Новой Земле, обнаружены частицы терригенного и космогенного происхождения (КП). К терригенным частицам относятся силикаты, алюмосиликаты, оксиды железа в виде обломочных и монокристаллических форм, иногда со структурами вымораживании. К КП относятся микросферы с дендритной, зональной и смешанной структурой, абляционные, сплавленные друг с другом Mt-микросферы, а также самородное Fe в виде пластинок, чешуек, пластинки сплава FeCr. Коллекция частиц из мха представляет широкий спектр частиц КП, входящих в различные классификации и группы, соответственно, изученные мхи можно считать консервирующим планшетом-коллектором современной КП. При сравнении частиц КП планшетов трепела, пустыни и Антарктиды, других планшетов морфология и состав в значительной степени совпадают, что указывает на единый космогенный (космический) механизм их происхождения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН (№ FMWU-2022-0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав частиц самородного железа космического происхождения. //Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). Москва.2020. С.278-281.
2. Цельмович В.А., Максе Л.П. О космогенной природе микросфер из трепела и пустынных песков. //Материалы XXII междунар. конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, 27 – 29 сентября, Борок, 1 октября 2021. Москва, 2021. С.289 – 292.
3. Bignami L., Guaita C., Pezzotta F., and Zilioli M. Micro-spherules near the Kamil crater.Mem. S.A.It. Suppl. Vol. 26, 25. 2014.
4. Ginneken M. Van, S. Goderis, N. Artemieva, V. Debaille, S. Decrée, R.P. Harvey K.A. Huwig, L. Hecht, S. Yang, F. E. D. Kaufmann, B. Soens, M. Humayun, F. Van Maldeghem, M. J. Genge, P. Claeys. A large meteoritic event over Antarctica ca. 430 ka ago inferred from chondritic spherules from the Sør Rondane Mountains. 2021; **7**: eabc1008 31 March 2021.
5. Genge M.J., C. Engrand, M. Gounelle and S. Taylor. The classification of micrometeorites. //Meteoritics & Planetary Science 43, Nr 3, 497–515 (2008).
6. Hoover R.B, Frontasyeva M., Pavlov S. Epithermal Neutron Activation Analysis of Carbonaceous Chondrites and the Polonnaruwa/Aralaganwila Stones. //Aspects in Mining and Mineral Science. 2020; (1), 669-679.
7. Hoover R.B, Frontasyeva M., Pavlov S., Rozanov A.Yu., Wallis D., Wickramasinghe N.C., ENAA and SEM Investigations of Carbonaceous Meteorites: Implications to the Distribution of Life and Biospheres.// Academia Journal of Scientific Research. 2021; 9(5): 096-104.

DIAGNOSTICS OF COSMIC DUST PARTICLES IN ARCTIC MOSSES

Tselmovich V.A.[1], Frontasyeva M.V.[2], Hoover R.B.[3]
[1]GO "Borok" IPE RAS"; [2]Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, Russia;
[3]Marshall Space Flight Center, NASA, USA
tselm@mail.ru , marina@nf.jinr.ru, entogonia@gmail.com

Abstract. Every day, from 5 to 270 tons of cosmic dust (CD) enters the Earth's atmosphere. Some extraterrestrial particles – meteoroids – burn up in it, others (micrometeorites and CD) fall to the surface. Such particles become a valuable source of information for space exploration. One of the natural planchettes for collecting micrometeorites and CD are terrestrial mosses. The paper presents the results of Scanning Electron Microscope investigations of the morphology and element composition of Cosmic Dust particles collected from the deer moss (*Cladonia rangiferina*) in June 2022 on one of landings on Novaya Zemlya (coordinates 76.187242; 62.609347) during the scientific and educational expedition "Arctic Floating University - 2022: Changing Arctic" on the ship "Professor Molchanov". The similarity of the isolated CD particles with particles from other natural planchettes previously studied by the authors is shown, indicating the uniform nature of the Cosmic Dust particles recovered.

Keywords: New Earth, cosmic dust, terrestrial mosses, cosmogenic matter, magnetite microspheres

УДК 523.64

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СЛЕДЫ ЧУЛЫМСКОГО БОЛИДА (ПАДЕНИЕ 1984 ГОДА, ТОЧКА 1, МИНАЕВКА)

Цельмович В.А.[1], Шельмин В.Г.[2], Максе Л.П.[3], Куражковский А.Ю.[1]
[1]ГО «Борок» ИФЗ РАН»;[2]ООО «Экомонитор», г. Томск; [3]ОДО «СТРИМ», Могилев, Беларусь
tselm@mail.ru, chulymmb@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru

Аннотация. В районе реки Чулым на границе Красноярского края и Томской области 26 февраля 1984 года произошел взрыв космического объекта – Чулымского болида. Изучение первых найденных в районе взрыва фрагментов не дало обнадеживающих результатов в отношении принадлежности к метеоритам. Принята кометная версия природы Чулымского космического тела (ЧКТ) с намерением найти «следы» кометы-болида – микроскопические космические частицы, хорошо сохраняющиеся в болотах. Была предпринята инициативная экспедиция для сбора проб с предполагаемыми «следами» кометного вещества. Исследованы частицы, извлеченные из проб, отобранных в точке 1 следа ЧКТ близ Минаевки. Некоторые обнаруженные частицы авторы отнесли к веществу разрушенного взрывом болида и считают, что Чулымский болид – фрагмент космического объекта, подобного кометам. Среди массы частиц, выделенных из «следа» ЧКТ, обнаружены алюмосиликатные микросферы с уникальной микроструктурой, переходящей в наноструктурные особенности, которые не встречаются в частицах вулканических выбросов, не образуются в техногенных процессах.

Ключевые слова: Чулымское космическое тело, следы, болид, комета, микросферы

Введение. Метеориты интересуют человечество издавна, их использовали практично, но науку они интересуют как объекты, в которых зашифрованы сведения об истории нашей Солнечной системы. Фрагменты метеорных тел и их исследование – важнейший источник знаний об эволюции Вселенной, Галактики, Солнечной системы и планет. Вещество метеоритов и комет является особо ценным для науки, так как содержит

частицы, которые образовались в скоплениях пыли еще до формирования Солнечной системы, исследование состава таких досолнечных частиц позволяет уточнять теорию процессов образования и эволюции звёзд. «Примитивные» метеориты, остатки планетезималей, кометы и их фрагменты содержат первичные химические соединения, нано- и микрочастицы, из которых формировалась Солнечная система.

Чулымское космическое тело вошло в земную атмосферу вечером 26 февраля 1984 года. Оно вспыхнуло в атмосфере на границе Красноярского края и Томской области и взорвалось на высоте около 10 км в районе реки Чулым (приток р. Обь). Пролет болида как чрезвычайно яркого объекта наблюдался около 10 секунд и сопровождался ударной звуковой волной и микроземлетрясением, которое было зафиксировано региональными станциями Единой сети сейсмических наблюдений.

Летом 1984 г. к месту падения ЧКТ была направлена экспедиция Института геологии и геофизики Сибирского отделения РАН. Поиск фрагментов космического тела проходил в долинах рек Чулым, Большая и Малая Юкса, Тунгуска, Лай, искали также и в «Тунгусском треугольнике»: деревня Тунгусский бор, село Батурино и деревня Кайлушка (Первопашинск). Тогда экспедиция не нашла никаких следов космического тела на указанной территории, вывалов леса также не было обнаружено. В то же время был проведён анализ свидетельств очевидцев, по опросам нескольких сотен человек. Выводы учёных о ЧКТ, сделанные в 1984 году, основаны на этих свидетельствах очевидцев и носят сугубо гипотетический характер. Инициативные экспедиции были продолжены.

Наиболее близкая авторам версия базируется на предположении, что и Чулымское, и Тунгусское космические тела входили в группу тел, сопровождающих комету Галлея, и могли быть ее фрагментами (Войцеховский, 1990). В таком случае они могли состоять из вещества низкой плотности (у комет – менее 1 г/см^3), оно включало лед, конденсаты газов, твердые частицы – космическую пыль (КП). Мощность взрыва Чулымского болида оказалась намного меньше Тунгусского объекта (около 11 килотонн).

Полет ЧКТ наблюдался с востока на запад. Болид «искрил» на большой высоте, и от него отделялись фрагменты вплоть до завершающей стадии полета. По трассе полёта во время экспедиции В. Шельмина в 2022-м была обнаружена россыпь обломков неизвестного происхождения, однако не нашлось оснований, чтобы отнести найденные образцы к фрагментам болида.

Материалы и методы. Исследование «кометности» взрыва ЧКТ

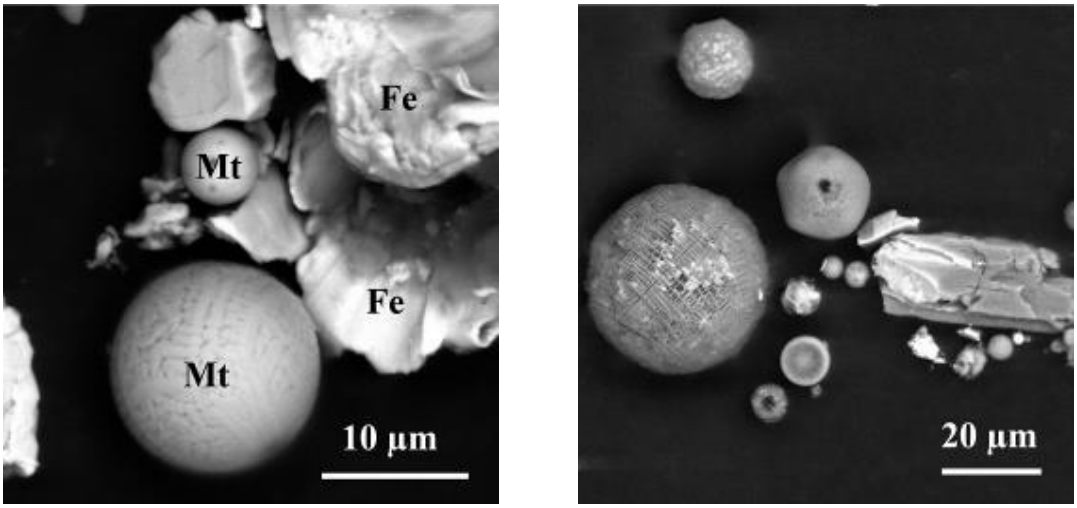
Экспедиция Института геологии и географии Сибирского отделения Академии Наук СССР летом 1984 и другие самодеятельные экспедиции, занимавшиеся поиском обломков взорвавшегося космического тела, не нашли фрагментов или свидетельств, которые можно было бы однозначно связать с гипотетическим составом вещества болида, поэтому было предложено продолжить исследование с новой целью. В. Шельминым была организована инициативная экспедиция для поиска микроскопических следов Чулымского взрыва на территории по трассе пролета объекта.

Исследования частиц пыли, выбрасываемых во время пролетов кометы с сильно несферическим ядром – кометы 1P/Галлея, позволили предположить, что пыль разнообразна по составу. Наблюдения кометы Хейла-Боппа (Levasseur-Regourd et al., 2018) показали, что частицы, вылетающие из ядра, содержат силикаты (форстерит), кристаллические богатые магнием пироксены, аморфные силикаты. Обнаружение в спектрах комет кристаллических форм свидетельствует о том, что минералы кометной пыли в своей истории подвергались воздействию высоких температур. Важнейшую информацию предоставили образцы с 81P/Wild 2. Примерно 1% извлеченных частиц оказались комплексами тугоплавких минералов, богатых Ca и Al, подобные включениям в

хондритовых метеоритах, возможно, высокотемпературные конденсаты. В образцах с 81P/Wild 2 были идентифицированы небольшие количества минералов, которые образуются в результате воздействия воды – зерна магнетита (Mt), гидратированные силикаты не были выделены, но были обнаружены минералы «магматических пород», остывающие из расплавов (Levasseur-Regourd et al., 2018).

С учетом указанных исследований материала комет, нами была поставлена задача поиска, по трассе полета Чулымского болида, микрочастиц, отличающихся необычной морфологией и составом, таких, которые можно было бы отнести к прямому или преобразованному кометному веществу. Учитывая, что вещество комет чрезвычайно разнообразно как по исходному составу, так и по составу упавших и новообразованных частиц, ранее нами, при изучении торфа из болот по трассе полета Учурского болида, в качестве диагностического признака кометного вещества, были предложены частицы с тонкими Ni-пленками (Tselmovich et al., 2023).

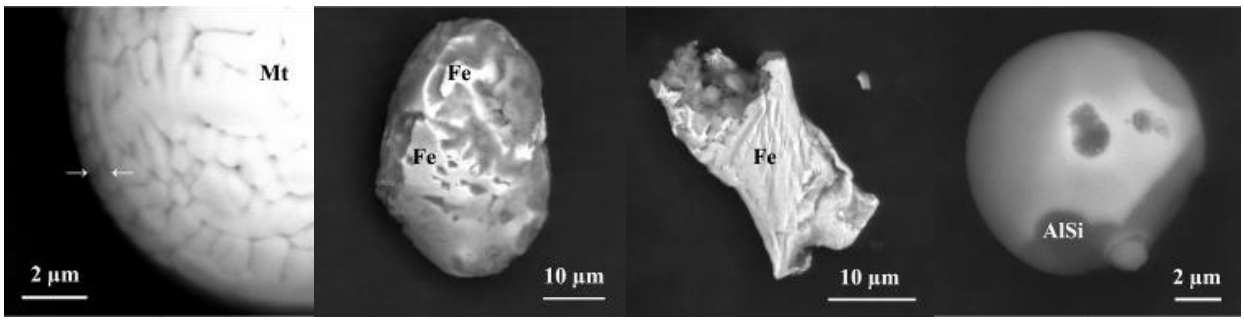
В работе отбор проб осуществляли в виде колонки (специально изготовленным пробоотборником) или немагнитной лопатой. Первой – была точка с координатами 57°49'03.62" с.ш. 85°55'41.21" в.д. между дер. Минаевка и дер. Первопашенск (справа по направлению к Минаевке). Общий вид выделенных из проб частиц – на рис.1а) и б). Частицы представлены смесью магнетита (Mt) и алюмосиликатных микросфер, включая каркасные, встречается чешуйчатое железо (Fe), которое, скорее всего, является фоновой КП, присутствует также терригенный магнетит.



а) б)

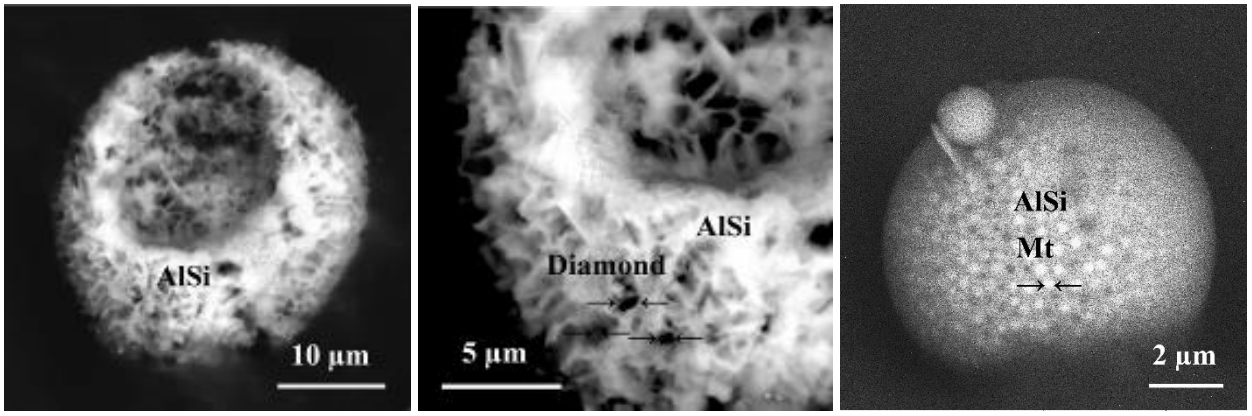
Рис.1. Общий вид магнитных микрочастиц: магнетитовые и алюмосиликатные микросферы, чешуйчатое железо, обломочный терригенный магнетит.

На рис. 2. показаны частицы, которые могли образоваться в результате ударно-термического воздействия: а) – пленка ударно-термического происхождения на Mt-микросфере; б), в) – пленки железа, островковая и сплошная; г) пленка Mt на алюмосиликатном зерне.



а) б) в) г)

Рис.2. Пленки, которые могли возникнуть в результате ударно-термического воздействия



а) б) в)

Рис .3. Каркасный алюмосиликат с выделениями наноалмазов: а) общий вид; б) фрагмент; в) многоуровневая сложноорганизованная система алюмосиликата с выделениями Mt наносфер.

На рис.3 представлен каркасный алюмосиликат с включениями наноалмазов и многоуровневая сложноорганизованная структура с включениями магнетита. На рис.4 показаны многоуровневые сложноорганизованные системы AlSi–FeOx с наноструктурными выделениями, возникшими, наиболее вероятно, при сверхбыстром охлаждении после взрыва объекта. Многоуровневая сложноорганизованная система SiO_2–FeOx, схожая с обнаруженной, в работе (Кириллова, 2012).

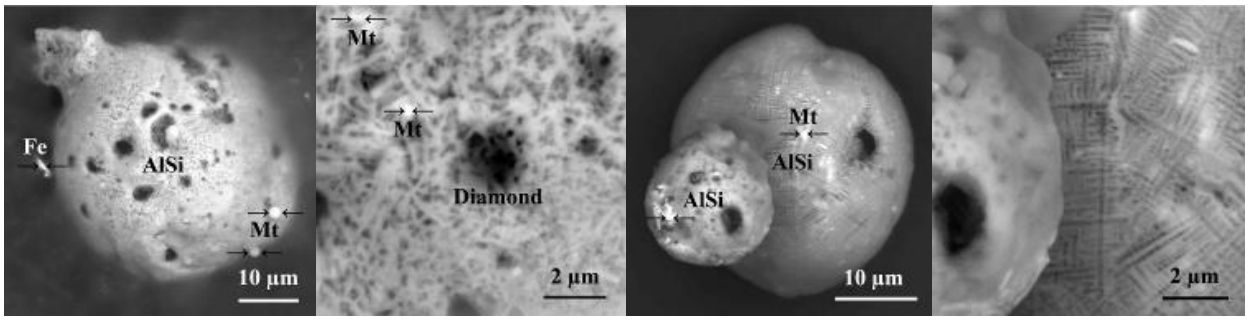


Рис.4. Многоуровневые сложноорганизованные системы AlSi–FeOx с наноструктурными выделениями, возникшими при сверхбыстром охлаждении после взрыва объекта.

Обсуждение. Проведенное в работе исследование выявило, что в извлечениях из проб, которые были отобраны в точке 1 «следа» ЧКТ, действительно имеются частицы, которые отличаются особой морфологией, микроструктурой, имеют необычный сложный состав. Среди выделенных из «следа» ЧКТ частиц обнаружены алюмосиликатные микросферы с уникальной микроструктурой, переходящей в наноструктурные особенности, которые не

наблюдаются в частицах, образованных при вулканических и техногенных процессах (Кириллова, 2012; Mintova et al., 2015; Tosheva et al., 2012). Исследование остаточной намагниченности насыщения Irs не выявило магнитных аномалий в виде всплесков Irs или иных. Этот факт свидетельствует о низкой плотности вещества ЧКТ и небольшого содержания в нем магнитных частиц, что также указывает на кометную природу ЧКТ.

В «следе» по траектории полета и при взрыве ЧКТ водяной лед не мог оставить следов, «следами» могут быть осевшие на поверхность нано- и микрочастицы КП. На основании комплекса отличий, обнаруженных в «следе» микрочастиц, авторы считают, что Чулымский болид, скорее всего, был фрагментом кометы, который имел твердофазное ледяное ядро и пылевое сопровождение.

Выводы. При изучении найденных в районе взрыва ЧКТ объектов, потенциально его фрагментов, по сумме признаков они не были отнесены к космогенным. Поиски микрочастиц в качестве «следов» болида привели к обнаружению микросфер с особой морфологией, с микроразмерными включениями, наноструктурами на их поверхности. Версия кометного происхождения найденных микрочастиц, как образовавшихся в результате взрыва ЧКТ при входе в плотные слои атмосферы, по мнению авторов, находит подтверждение. Поскольку именно микрочастицы, обнаруженные в пробах из «следа», а не макрообъекты, указывают на возможную кометную природу ЧКТ, то такой подход следует сделать рабочим в дальнейших исследованиях и поисках материальных доказательств «кометности» Чулымского болида. Обнаруженные нами на микросферах микропористые образования и наноразмерные кристаллы-включения являются отличительными особенностями на микро- и нано- уровне, соответственно, их можно рассматривать как отличительные и диагностические при оценке принадлежности к кометному материалу.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН (№ FMWU-2022-0026, FMWU-2022-0027).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войцеховский А.И. Виновница земных бед? Знак вопроса 1990. 48 стр.
2. Кириллова С.А., Альмяшев В.И. Формирование сложноорганизованных наноструктур на основе системы FeOx–SiO_2–TiO_2//Наносистемы: физика, химия, математика, 3:6 (2012), с. 98–104.
3. Levasseur-Regourd Anny-Chantal, Agarwal Jessica, Cottin Hervé, Engrand Cécile, Flynn George, Marco Fulle, Tamas Gombosi, Yves Langevin8, Jérémie Lasue, Thurid Mannel, Sihane Merouane, Poch Olivier, Thomas Nicolas, Westphal Andrew. Cometary Dust //Space Sci Rev (2018) 214:64 https://doi.org/10.1007/s11214-018-0496-3
4. Mintova Svetlana, Jaber Maguy and Valtchev Valentin. Nanosized microporous crystals: emerging applications // ***Chem. Soc. Rev.,*** 2015, **44**, 7207 **DOI:**10.1039/C5CS00210A
5. Tosheva L.,† Brockbank A.,† Mihailova B.,‡ Sutula J.,† Ludwig J.‡ Potgiete H.,† and Verran J. Micron and nanosized FAU-type zeolites from fly ash for antibacterial applications. //Journal of Materials Chemistry, September 2012, 22(33):16897 – 16905 DOI:10.1039/C2JM33180B
6. Tselmovich V.A., Amelin I.I., Gusiakov V.K., Kirillov V.E., Kurazhkovskiy A.Y. On the Possible Cometary Nature of the Uchur Cosmic Body (Fall 3.08. 1993) //Advances in Geological and Geotechnical Engineering Research, 2023. *V*ol. 05, Issue 03, P.16–24, https://doi.org/10.30564/agger.v5i3.5705 https://journals.bilpubgroup.com/index.php/agger/article/view/5705/4918

MICROSCOPIC TRACES OF THE CHULYM BOLIDE (FALL OF 1984, POINT 1, MINAEVKA)

Tselmovich V.A.[1], Shelmin V.G.[2], Maxe L.P.[3], Kurazhkovskii A.Yu.[1]
[1]GO "Borok", IPE RAS, Yaroslavl region, village Borok, 142, Russia,
[2]Tomsk region, village Kislovka, st.Mira, 3-7, Russia,
[3]ALC «STRIM», Mogilev region, Mogilev, Gabrovskaya str.17, Belarus
tselm@mail.ru, chulymmb@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru

Abstract. On February 26, 1984, an explosion of a space object, the Chulymsky bolide, occurred in the Chulym River area on the border of the Krasnoyarsk Territory and the Tomsk Region. The study of the first fragments found in the area of the explosion did not give encouraging results regarding their belonging to meteorites. The comet version of the nature of the Chulymsky bolide was adopted as a priority in the work with the intention of finding "traces" of the comet-bolide – microscopic cosmic particles that are well preserving in swamps. An initiative expedition was undertaken to collect samples with suspected "traces" of cometary matter. The particles extracted from the samples taken at point 1 of the CCT trace were examined. The authors attributed some of the detected particles to the substance of the bolide destroyed by the explosion and believe that the Chulymsky bolide is a fragment of a comet–like space object. Among the mass of particles isolated from the "trace" of the CCT, aluminosilicate microspheres with a unique microstructure were found, turning up into nanostructural features that do not occur in particles of volcanic emissions and are not formed in man-made processes.

Keywords: Chulym space body, traces, bolide, comet, microspheres

УДК 734.32

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЛУНЕ НА ПРИМЕРЕ КРАТЕРА ЭЙТКЕН

Шпекин М.И.[1], Феррейра Р.Т.[2], Шишкина В.С.[1]
[1]Казанский федеральный университет, г. Казань,
[2]Национальный университет Аргентины, г. Кордова
MichaelS1@yandex.ru

Аннотация. В докладе изучаются элементы рельефа днища кратера Эйткен, находящегося на северном крае гигантского бассейна «Южный Полюс-Эйткен (ЮПЭ)» на обратной стороне Луны. Главное внимание обращено на строение центральной горки кратера и сползающего с нее ледниково-подобного языка, а также других деталей дна кратера к востоку от центральной горки в районе так называемых "луковичных полей", где обнаружен небольшой кратер (D=4,3 км) с необычной структурой. Эти объекты впервые удалось детально рассмотреть на основе разработанной авторами 3D-модели, использующей орбитальные снимки Луны высокого разрешения, полученные космическими кораблями серии "Зонд" и "Аполлон". Обсуждаются гипотезы, объясняющие образование кратера Эйткен и рельефа его дна, свидетельствующего об очень молодом возрасте кратера и происходящих в кратере ударно-волновых процессах. Ударно-волновые процессы происходят на Луне постоянно и повсеместно, но в молодых кратерах они заметнее, чем на других участках ее поверхности.

Ключевые слова: кратер Эйткен, ударный кратер, молодой ударный кратер, ударная волна, ударник, центральная горка кратера, ледниково-подобный язык, лунные валуны, состояние вещества кратера, дно кратера, луковичные поля, избыточное давление

Кратер Эйткен в центральной части обратного полушария Луны известен тем, что снимки этого кратера были сделаны с лунной орбиты советскими космическими

кораблями “Зонд-6” и “Зонд-8” в 1968 и 1970 годах и впервые в истории космонавтики доставлены на Землю (Родионов, 1970; Родионов 1971_1; Родионов, 1976; Rodionov, 1971_2; Rodionov, 1977). Важной отличительной особенностью этой съемки является то, что она была проведена с помощью длиннофокусной метрической камеры на широкоформатной пленке, а сама пленка была обработана в лаборатории на Земле. Перечисленные особенности этой съемки позволили получить высокое качество изображения, а откалиброванные камеры названных космических кораблей обеспечили высокие измерительные свойства получаемых изображений.

Другой важной характеристикой кратера Эйткен является его выгодное селенографическое положение. Кратер образовался в результате ударного события прямо на краю обширной низменности обратной стороны Луны. Эта низменность, названная авторами своего открытия "Юго-Западной низменностью" (Родионов, 1970; Родионов, 1971_1), как показали дальнейшие исследования, оказалась гигантским ударным кратером, а сам этот кратер – центральной частью большого ударного многокольцевого бассейна, получившего название "Южный Полюс – Эйткен" (ЮПЭ). Следует отметить, что приведенные выше названия низменности и бассейна являются неофициальными названиями этих объектов (Шпекин, 2020).

Авторы многочисленных публикаций уже обращались к изучению кратера Эйткен. Например, в ЦНИИГАиК была построена фотограмметрическая сеть лунных координат, охватывающая участок экваториальной зоны обратной стороны Луны в диапазоне долгот от моря Восточного до кратера Эйткен (Алексашин, 1989). Впоследствии эта сеть была сгущена на территории Эйткена и его окрестностей (Ситдикова, 2008). Топографические карты LTO (NASA LTO 1976_1, NASA LTO 1976_2) масштаба 1:100 000 были составлены на двух листах в районе расположения кратера Эйткен и его окрестностей на основе снимков с космических кораблей "Аполлон", полученных в 1971 и 1972 годах их экипажами. Территория кратера Эйткен была использована в качестве своеобразного полигона для сравнения высот элементов лунного рельефа, найденных методом орбитальной фотограмметрии и методом орбитальной лазерной альтиметрии [Shpekin 2007]. Высокое качество орбитальных снимков, полученных с космических кораблей "Зонд" и "Аполлон", позволило начать изучение кратера путем построения 3D-моделей самого кратера, а также его отдельных элементов. Так авторам (Mukhametshin, 2018, Shpekin, 2021) удалось с помощью технологии 3D-моделирования изучить рельеф центральной горки (ЦГ) кратера и, в частности, впервые обнаружить похожий на ледник язык, "выползающий" с юго-западного склона центральной горки на дно кратера, исследовать и изучить его строение. В работе (Shpekin, 2023) были изучены элементы рельефа кратера Эйткен к востоку от его центральной горки в районе так называемых "луковичных полей". В результате обследования данного района был обнаружен небольшой кратер (D=4,3) с необычной структурой. Авторы (Shpekin, 2023) пришли к выводу, что причиной образования этого кратера мог быть упавший астероид, энергии которого было достаточно, чтобы проникнуть в лавовое озеро Эйткена на глубину 2-4 км. Но не хватило на то, чтобы привести к образованию взрывного процесса со значительным нагревом вещества в месте контакта и выбросом вещества вокруг кратера.

Еще одно направление в изучении кратера Эйткен связано с оценкой возраста лунной поверхности. Авторы публикации 2011 года (Barenbaum, 2011), основанной на анализе планет Солнечной Системы, показали, что возраст Луны и возраст лунной поверхности следует рассматривать как две существенно разные категории. Если возраст самой Луны отсчитывается от ее рождения, то возраст лунной поверхности, а также различных геологических структур на ней зависит от активности ударных процессов, интенсивность

которых меняется со временем. Наиболее детально эта зависимость изучена с позиций галактоцентрической парадигмы, изложенной в монографиях (Баренбаум, 2002; Баренбаум, 2010). Так, в (Barenbaum, 2013, Shpekin, 2013, Barenbaum, 2020_1) рассматриваются последствия галактоцентрической парадигмы применительно к формированию современного облика Луны и, в частности, оценки возраста ударных кратеров Эйткен и Циолковский, а также оценки объемов остаточной воды в этих двух кратерах, принесенной ледяными ядрами галактических комет в периоды периодических кометных бомбардировок.

В рамках этого подхода также предложена гипотеза (Баренбаум, 2020; Barenbaum, 2020_2), объясняющая кометное происхождение самой крупной импактной структуры на Луне – бассейна “Южный Полюс – Эйткен (ЮПЭ)”, размерами 2500×2050 км. По этой гипотезе кратер Эйткен расположен на материале выбросов из бассейна ЮПЭ на его северном брустверe. Оценки времени образования этого гигантского бассейна дают значение его возраста 65 млн лет. Поскольку кратер Эйткен, как и уникальный бассейн Восточный диаметром 900 км, располагаются на породах, выброшенных из бассейна ЮПЭ (Баренбаум, 2022), его возраст оказывается порядка 1 млн лет.

Это обстоятельство делает кратер Эйткен очень перспективным объектом для изучения с использованием 3D-модели, поскольку только молодые кратеры имеют элементы днища, хорошо сохранившиеся с момента их образования. Эти элементы специально выделены на приведенных ниже рисунках. На рис. 1 показан общий вид центральной горки и ее окрестностей, на рис. 2 в удобном ракурсе представлено построенное с помощью 3D-модели объемное изображение “ледниково-подобного языка”, а на рис. 3 показано тесное расположение трех малых кратеров в самой центральной горке с ее северной стороны.

Ранее в публикациях (Mukhametshin, 2018; Shpekin, 2021) мы рассматривали возможные гипотезы происхождения ледникового языка и образования центральной горки специфической формы. Развивается гипотеза, которая связывает образование этих структур с ударно-волновыми процессами, инициированными малыми ударниками, которые, как мы полагаем, выпали в кратер Эйткен после его образования. Падениями этих тел мы также объясняем образование 5 малых кратеров к востоку от центральной горки в районе «луковичных полей» на рис. 1.

Заключение. На примере кратера Эйткен показано, что фотограмметрия орбитальных снимков Луны высокого разрешения с использованием авторской 3D-модели позволяет выявлять в кометных кратерах элементы рельефа очень молодого возраста. В нашем случае это ледниково-подобный язык центральной горки, сама центральная горка, область луковичных полей на дне Эйткена к востоку от его центральной горки, лавовые трубки между кратерами «луковичных полей» и внутренним склоном восточного сектора кратера Эйткен. Все эти структуры, по нашей гипотезе, созданы вторичными ударно-волновыми процессами, которые происходят на Луне постоянно и повсеместно, но в молодых кратерах они заметнее, чем на других участках лунной поверхности. Важным аспектом ударно-волновых процессов на Луне являются свойства и характеристики самой ударной волны (Ferreyra, 2019). Это направление заслуживает дополнительных исследований.

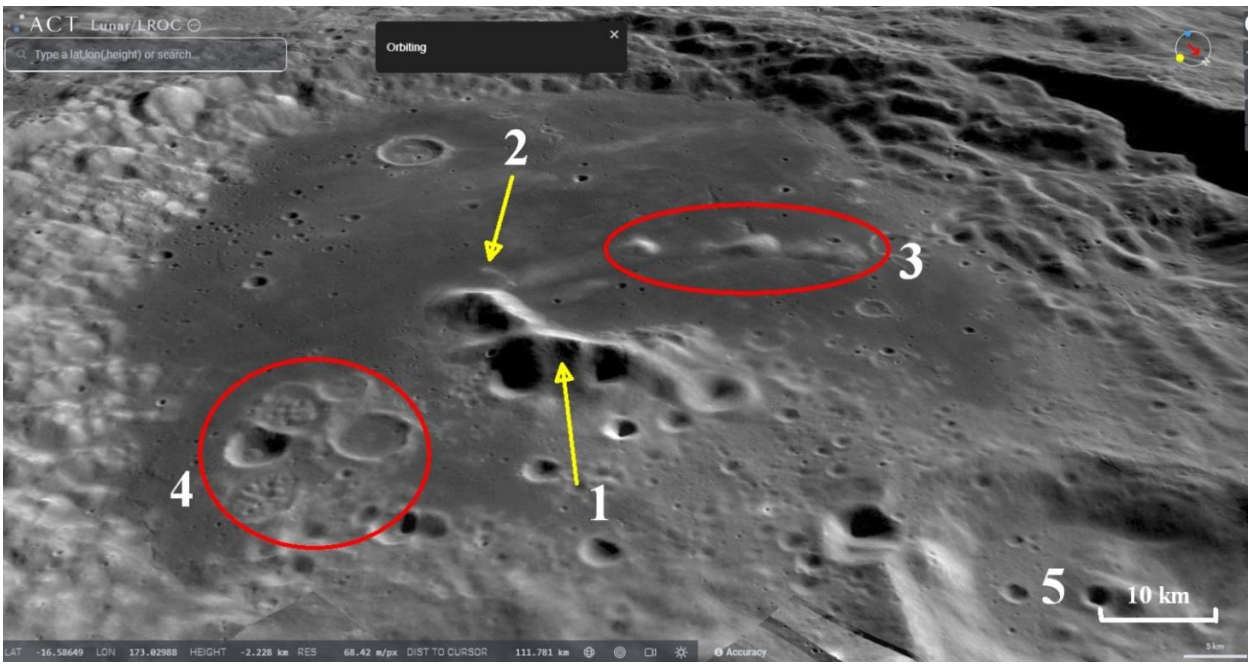


Рис. 1. Вид дна кратера Эйткен с северо-востока на карте LQM в 3D-режиме. Желтая стрелка 1 указывает на центральную горку кратера, желтая стрелка 2 – едва заметный “ледниково-подобный язык”, обнаруженный нами в 2018 году, красный овал 3 - отдельные изолированные вершины, красный круг 4 – область "луковичных полей" (~ 20 х 16 км), 5 – большой кратер Эйткен Z. Север – в правом нижнем углу рисунка.

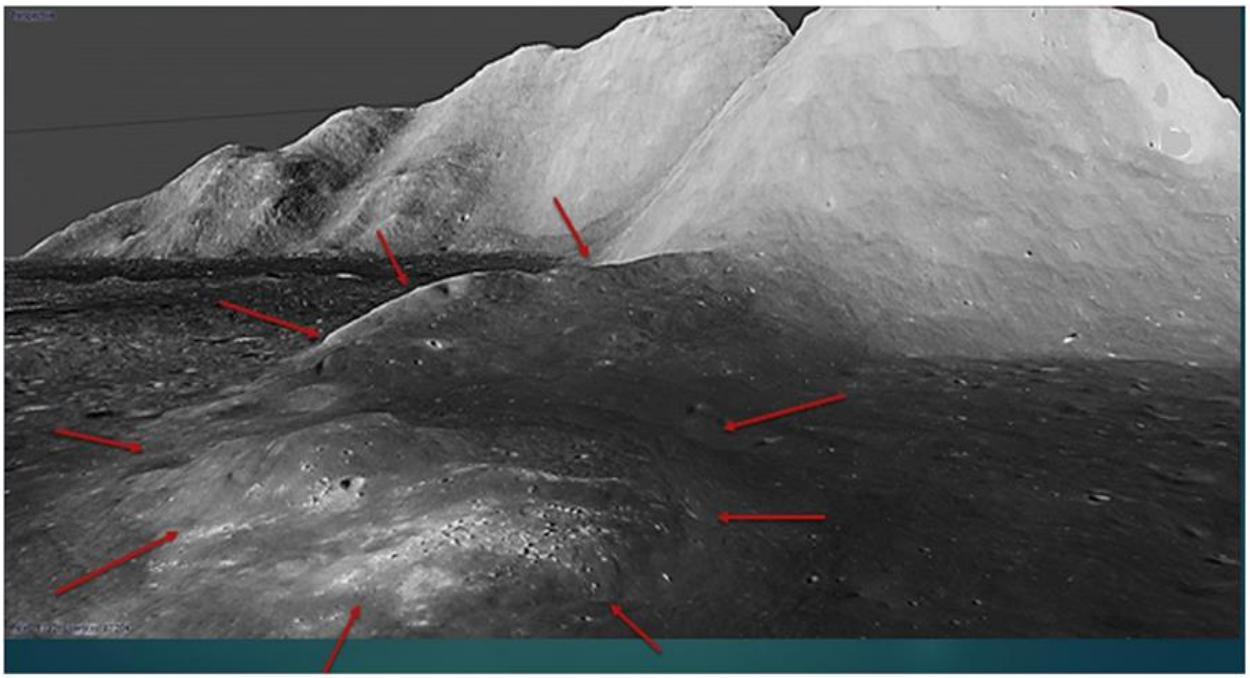


Рис. 2. Вид "языка, похожего на ледник", на фрагменте 3D-модели, построенной в Казанском федеральном университете (Shpekin, 2020) на основе орбитальных снимков кратера Эйткен, доставленных на Землю экипажем космического корабля “Аполлон-17”. Очертания языка показаны красными стрелками. Верхняя часть рисунка занята вершинами центральной горки Эйткена, которые в масштабе 3D-модели кажутся высокими горами. Справа и слева от языка находятся темные участки дна Эйткена, покрытые небольшими ударными кратерами. Передняя часть языка содержит множество лунных валунов, которые хорошо видны на модели с высоким разрешением.

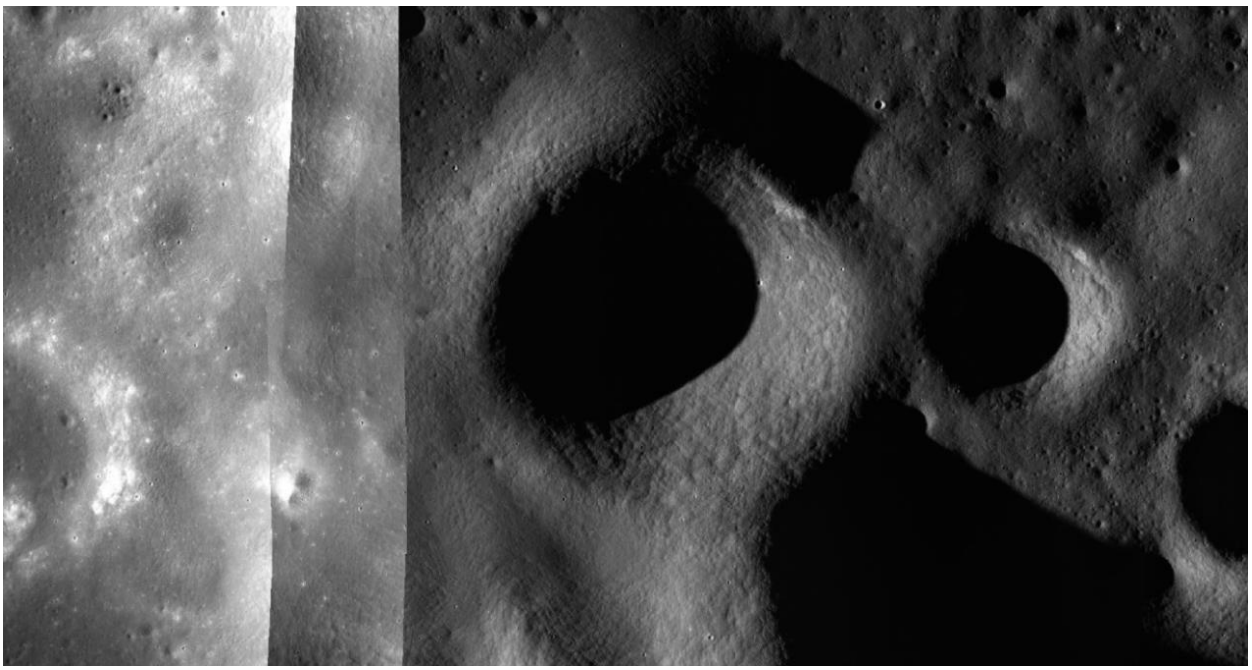


Рис. 3. Изображения трех кратеров в северной части центральной горки Эйткена на карте LQM. Состояние вещества ЦГ четко отражено в характере рельефа, сформированного на гребне кратера в центре рисунка. Здесь структура поверхности создает впечатление рыхлого, пористого, вязкого материала. Нет даже четкого края кратера, который обычно появляется в результате удара при падении ударника на твердую поверхность.

Источники финансирования: Госзадание Казанского Федерального Университета.

Благодарности: Мы благодарны за использование изображений с краткой карты Луны, (https://quickmap.lroc.asu.edu, карта Lunar QuickMap - LQM), сотрудничеству с НАСА, Университетом штата Аризона и корпорацией прикладных когерентных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексашин Е.П., Тимофеев Ю.С., Ширенин А.М. Селеноцентрическая система координат «Зонд-8». Методы построения и каталог координат опорных точек // Сборник научных трудов. ЦНИИГАиК, Москва, ГУГК СССР, 1989, 89 с.
2. Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция Москва: ГЕОС, 2002, 393с.
3. Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. Москва. РН: ЛИБРОКОМ, 2010, 546 с.
4. Баренбаум А.А., Шпекин М.И. О кумулятивном образовании на луне бассейна Южный Полюс–Эйткен галактическими кометами // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2020./Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2020, 345 с., стр. 216-219. ISBN 978-5-905049-24-8.
5. Баренбаум А.А., Шпекин М.И. Бассейн Восточный на Луне: его происхождение и возраст // Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022) ГЕОХИ, Москва, 2022, 420 стр., стр. 265-268. ISBN 978-905049-28-6.
6. Родионов Б.Н. et al., Препринт-41 ИКИ АН СССР, 34, 1970.
8. Родионов Б.Н. et al., Косм. Исслед., 9, 450, 1971_1.

9. Родионов Б.Н. et al., Косм. Исслед., 14, 624, 1976.
10. Ситдикова Р.А. Топографическое обследование кратера Эйткен на обратной стороне Луны // Дипломная работа, Казанский государственный университет 2008, 48 с.
11. Шпекин М.И. Бассейн «Южный Полюс - Эйткен» от первых измерений («Зонд-6», 1968) до посадки первого лунохода («Чанъэ-4», 2019) //Научные труды Института астрономии РАН – 2020, Том 5, стр. 157-162 — М.: Изд-во Янус-К. DOI: 10.26087/INASAN.2020.5.3.014
12. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. About Age of the Lunar Surface // Proceedings of Annual Conference on Experimental Petrology, Mineralogy and Geochemistry April 19-20, 2011, Moscow, Russia, GEOKHI RAS. 5p. http://onznews.wdcb.ru/publications/v03/asempg11en/2011NZ000141.pdf
13. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Galactic comet falls as a source of water on the Moon // Experiment in Geoscience 2013, vol. 19, n 1, p. 10-13. http://www.iem.ac.ru/experiment/pdf/2013/p1.pdf
14. Barenbaum A.A, Shpekin M.I. Problem of “South Pole-Aitken” basin formation // The Eleventh Moscow Solar System symposium 11M-S3 October 5-9, 2020_2. Space research institute of RAS, Moscow, Russia, pp. 223-226.
15. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Cumulative hypothesis of formation on the moon of the south pole-aitken basin by galactic comets UDC: 550.2: 523.4-1/-8 //Experiment in Geosciences 2020_1, Volume 26, Number 1 p.11-15. ISSN: 0869-2904 (Print); 2542-1522 (Online)
16. Ferreyra R.T., Shpekin M.I. A fluid dynamical model to shape complex craters // XXXIV Intern. Conf. on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (EOS-2019) Book of Abstracts, Moscow & Chernogolovka & Nalchik, March 1-6, (2019) 397 pages. ISBN 978-5-6040595-9-3.
17. NASA LTO -86D4 LPI Resources, Aitken Borealis, 1976_1.
17. NASA LTO-104A1 LPI Resources, Aitken Australis, 1976_2.
18. Mukhametshin Ch.R, Semenov A.A, Shpekin M.I., Experience of modeling relief of impact lunar crater Aitken based on high resolution orbital images // Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol.1015, Is.3. - Art. № 032131.
19. Rodionov B.N. et al., Cosmic Research, 9, 410, 1971_2.
20. Rodionov B.N. et al., Cosmic Research, 14, 624, 1977.
21. Shpekin M.I., Barenbaum A.A. Impact craters Tsiolkovsky and Aitken as objects of search for residual water on the Moon. //The fourth Moscow Solar System Simposium 14-18 October 2013, Space Research Institute, Moscow, 3 pages.
22. Shpekin M.I., Sitdikova R.A. Topographical survey of Aitken crater on the far side of the Moon // Microsymposium 46Vernadsky-Brown 2-3 October 2007, Moscow, Russia, Program and Abstracts, Abstract № 46-64.
23. Shpekin M.I., Salimov R.R., Semenov A.A. Orbital photogrammetry of selected relief elements with evidences of geological activity in Aitken crater on the far side of the Moon // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Vladivostok, 06–09 октября 2020 года. – Vladivostok, 2021. – P. 062020. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 666 062020. 12 p. – DOI 10.1088/1755-1315/666/6/062020.
24. Shpekin M.I., Shishkina V.S. The structure features of young impact craters in the area of “bulbous fields” on the Aitken crater floor. //The fourteenth Moscow Solar System symposium 14M-S3 October 9-13, 2023. Space research institute of russian academy of sciences Moscow, Russia. Book of Abstracts pp. 143-145 ISBN: 978-5-00015-061-0.

SHOCK WAVE PROCESSES ON THE MOON USING THE EXAMPLE OF THE AITKEN CRATER

Shpekin M.I.[1], Ferreira R.T.[2], Shishkina V.S.[1]
[1]Kazan Federal University, Kazan, [2]National University of Argentina, Cordoba
MichaelS1@yandex.ru

Annotation. The report examines the relief elements of the Aitken crater floor, located on the northern edge of the giant South Pole-Aitken basin on the far side of the Moon. The main attention is paid to the structure of the central peak of the crater and the glacier-like tongue sliding down from it, as well as other details of the crater floor east of the central peak in the area of the so-called "bulbous fields", where small crater (D =4.3 km) with an unusual structure was found. For the first time, these objects were examined in detail on the basis of 3D-model developed by the authors using high-resolution orbital images of the Moon obtained by the Zond-6 and Zond-8 spacecraft. Hypotheses explaining the formation of Aitken crater and the relief of its bottom, which indicates the very young age of the crater and the shock wave processes occurring in the crater, are discussed. Shock wave processes occur on the Moon constantly and everywhere, but they are more noticeable in young craters than in other parts of its surface.

Keywords: Aitken crater, impact crater, young impact crater, shock wave, impactor, central crater peak, glacier-like tongue, lunar boulders, crater substance state, crater floor, bulbous fields, overpressure

УДК 552.63:536.423

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ ВНЕШНИХ ЗОН CA–AL–ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ

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

Аннотация. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение CAIs подтипа B2. Показано, что при температурах выше 2200 K наблюдается полное исчезновение магния при сохранении в CAIs-расплаве кремниевого компонента. Такому наблюдению соответствует исчезновение шпинели и других, содержащих магний, минералов при кристаллизации остаточного расплава на каймах CAIs подтипа B1. В свою очередь увеличение содержания Al_2O_3 в остаточном расплаве вследствие распада шпинели и испарения магния приводит к росту содержания геленита в мелилите, что также наблюдается на краях высокотемпературной зоны каймы CAIs подтипа B1.

Ключевые слова: Ca–Al–включения хондритов, испарение, масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена

Ca–Al–включения хондритов (CAIs) являются уникальным объектами метеоритики. Они образовались в результате сложных процессов конденсации и испарения вещества предположительно Солнечного состава. Выделяют несколько различающихся по составу типов включений (A, B, C). Тип B по строению подразделяется на подтипы B1 и B2.

Подтип B1 содержит зоны центрального ядра и мантийного мелилита, состоящие, в основном, из шпинели ($MgAl_2O_4$), мелилита (минерала ряда акерманит $Ca_2MgSi_2O_7$ – геленит $Ca_2Al_2SiO_7$) и фассаита (диопсид с высоким содержанием Al_2O_3 и TiO_2), и внешней мономинеральной каймы, состоящей из мелилита, богатого геленитом (Рис. 1).

Типичный профиль акерманита и δ^{25}Mg между зонами ядра и каймы в CAI подтипа B1 (Allende 5241) по данным работы (Kerekgyarto et al., 2016) приведен на рис. 1. Подтип B2 по минеральному составу аналогичен зоне ядра подтипа B1.

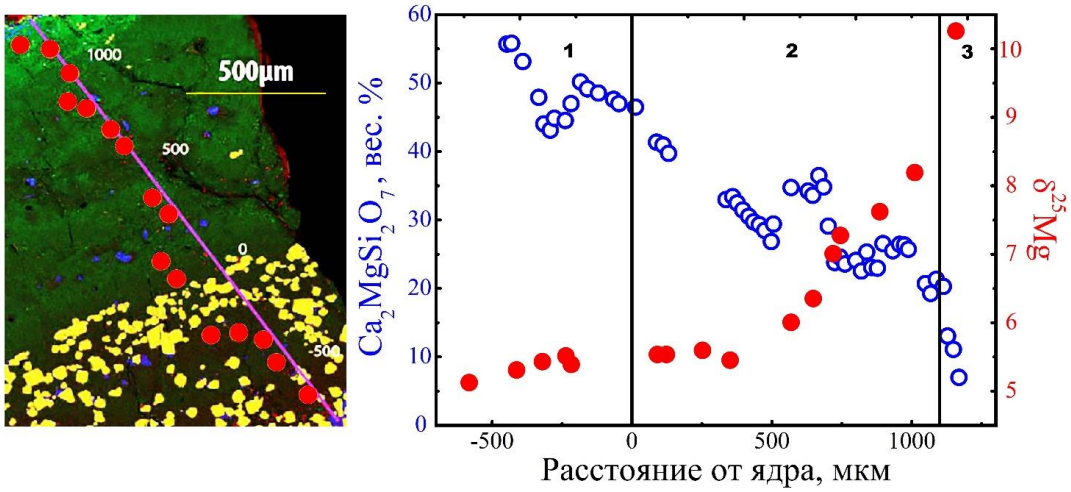


Рис. 1. Экспериментальные профили акерманита и δ^{25}Mg в зонах ядра (1), мантийного мелилита (2) и каймы (3) в CAI типа B1 (Kerekgyarto et al., 2016).

Как следует из рис. 1, содержание акерманита в зоне ядра включения составляет приблизительно 50 вес. %, в зоне мантийного мелилита содержание акерманита падает до 20 вес. % и в зоне каймы – до 7 вес. %. Уменьшению содержания акерманита в рассматриваемом профиле соответствует возрастание тяжелого изотопа ^{25}Mg, что свидетельствовало о протекании испарительных процессов.

Опираясь на экспериментальные данные, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена по испарению вещества CAIs типа B (Шорников, Яковлев, 2022), можно предположить, что причина структурного различия CAIs подтипов B1 и B2 состоит в преимущественном испарении и удалению из расплава магния при температурах выше 2200 K при сохранении в расплаве кремниевого компонента, что следует из температурных зависимостей парциальных давлений преобладающих в газовой фазе молекулярных форм, отвечающих содержанию в остаточном расплаве MgO и SiO_2 – p_{Mg} и p_{SiO} (Рис. 2A).

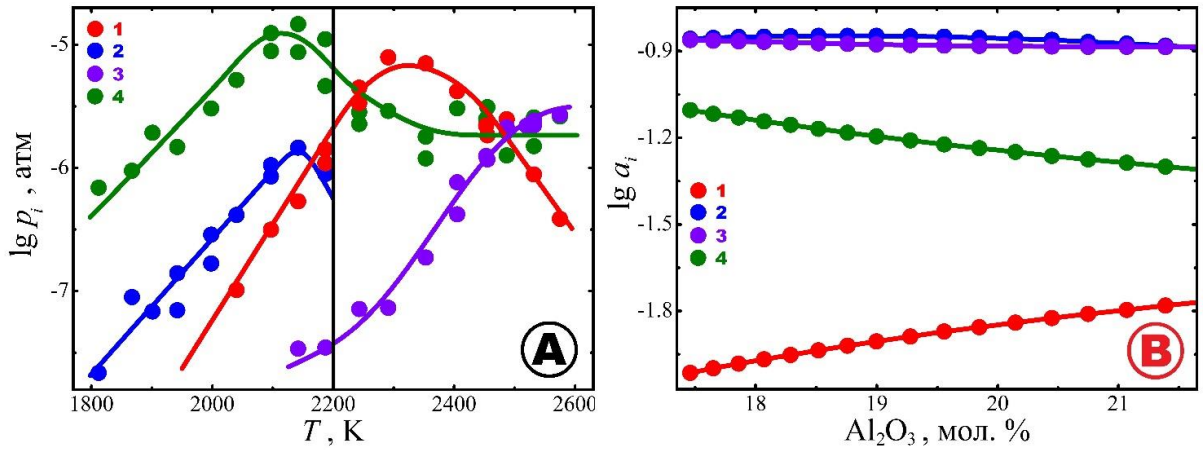


Рис. 2. Парциальные давления газообразных Ca (1), Mg (2), Al (3) и SiO (4) над расплавом CAI типа B при испарении из эффузионной ячейки Кнудсена (A) и активности CaO (1), MgO (2), Al_2O_3 (3) и SiO_2 (4) в остаточном расплаве CAI типа B при испарении (B).

Исходя из определенных активностей оксидов (a_i) в остаточном расплаве CAI типа B при испарении (Рис. 2B) можно рассчитать активности шпинели, акерманита и геленита в расплаве. Активности оксидов в расплавах «чистых» соединений были взяты из данных, полученных в работах (Шорников и др., 1996; Bale et al., 2016; Shornikov, 2017).

На основании соотношений Льюиса (Lewis & Randall, 1923) можно записать следующие выражения для активностей соединений в остаточном расплаве:

$$a^{melt}_{MgAl_2O_4} = \frac{p^{melt}_{MgAl_2O_4}}{p^{spin}_{MgAl_2O_4}} = \frac{a^{melt}_{MgO} a^{melt}_{Al_2O_3}}{a^{spin}_{MgO} a^{spin}_{Al_2O_3}} \quad (1)$$

$$a^{melt}_{Ca_2MgSi_2O_7} = \frac{p^{melt}_{Ca_2MgSi_2O_7}}{p^{aker}_{Ca_2MgSi_2O_7}} = \frac{(a^{melt}_{CaO})^2 a^{melt}_{MgO} (a^{melt}_{SiO_2})^2}{(a^{aker}_{CaO})^2 a^{aker}_{MgO} (a^{aker}_{SiO_2})^2} \quad (2)$$

$$a^{melt}_{Ca_2Al_2SiO_7} = \frac{p^{melt}_{Ca_2Al_2SiO_7}}{p^{gehl}_{Ca_2Al_2SiO_7}} = \frac{(a^{melt}_{CaO})^2 a^{melt}_{Al_2O_3} a^{melt}_{SiO_2}}{(a^{gehl}_{CaO})^2 a^{gehl}_{Al_2O_3} a^{gehl}_{SiO_2}} \ , \quad (3)$$

где активности и давления оксидов с индексом «*melt*» отвечают таковым в остаточном расплаве, а активности и давления оксидов с индексами «*spin*», «*aker*» и «*gehl*» – соответствуют таковым в расплавах шпинели, акерманита и геленита (при той же температуре).

Из рис. 3A можно заметить тенденции уменьшения активностей шпинели и акерманита при увеличении активности геленита в процессе испарения расплава (характеризуемого увеличением содержания Al_2O_3), что становится заметным при сопоставлении их отношений (Рис. 3B). Сделанное наблюдение подтверждает распределение содержащих магний минеральных форм в профиле, представленном на рис. 1 (Kerekgyarto et al., 2016).

Селективное испарение магния приводило к исчезновению из внешней расплавленной зоны вещества Ca–Al–включения содержащих магний минералов – шпинели и фассаита. При этом в расплаве происходило увеличение труднолетучих Al_2O_3 и CaO и, соответственно, геленита в мелилите. Плавление и испарение во внешней зоне подтипа B1 могло произойти в протосолнечной системе во время так называемого процесса «flash heating».

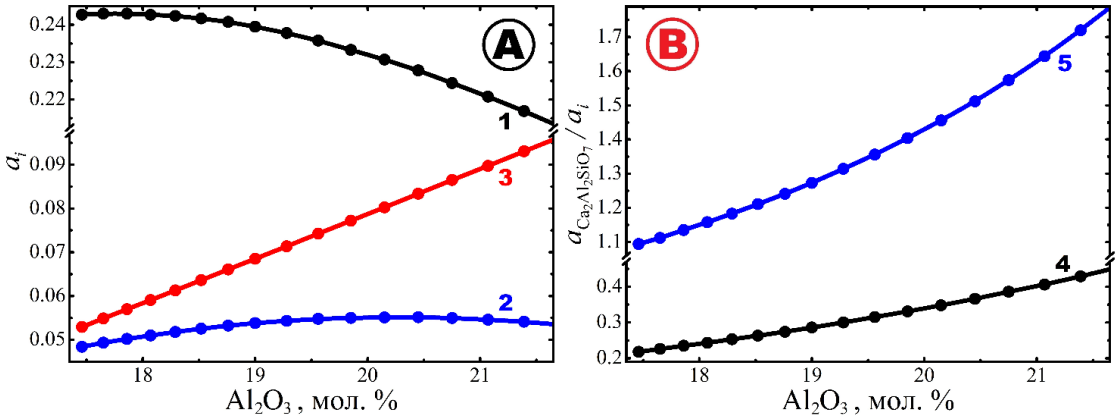


Рис. 3. Активности (A) $MgAl_2O_4$ (1), $Ca_2MgSi_2O_7$ (2) и $Ca_2Al_2SiO_7$ (3), а также их отношения (B) $Ca_2Al_2SiO_7$ / $MgAl_2O_4$ (4) и $Ca_2Al_2SiO_7$ / $Ca_2MgSi_2O_7$ (5) в остаточном расплаве CAIs типа B при испарении, определенные в настоящей работе.

Таким образом, при испарении CAIs типа B при температурах выше 2200 K наблюдается полное исчезновение магния при сохранении в расплаве кремниевого компонента. В этом случае в остаточном расплаве при кристаллизации происходит исчезновение шпинели и других, содержащих магний, минералов, что и наблюдается в зоне каймы CAIs подтипа B1. В остаточном расплаве за счет распада шпинели и испарения магния увеличивается содержание Al_2O_3, что, в свою очередь, приводит к росту содержания геленита в мелилите, что также наблюдается на краях высокотемпературной зоны каймы CAIs подтипа B1.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ // Техника и технология силикатов. 1996. Т. 3. № 1–2. С. 8–22.
2. Шорников С.И., Яковлев О.И. Масс-спектрометрическое исследование испарения расплавов CAIs (типы A и B) метеорита Ефремовка // XXIII междунар. конф. *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле*. М.: ИГЕМ РАН, 2022. С. 320–323.
3. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon C., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M-A. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. P. 35–53.
4. Kerekgyarto A.G., Jeffcoat C.R., Lapen T.J., Andreasen R., Righter M., Ross D.K., Simon J.I. Al-Mg isotope study of Allende 5241 // 47th Lunar & Planet. Sci. Conf. 2016. Abs. #3041.
5. Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances / N. Y.: McGraw-Hill, 1923. 653 p.
6. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of spinel $MgAl_2O_4$: a mass spectrometric study // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 2. P. 287–294.

EVAPORATION FEATURES OF THE OUTER ZONES OF Ca–Al–INCLUSIONS OF CHONDRITES

Yakovlev O.I., Shornikov S.I.
V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow
sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. The evaporation of CAIs subtype B2 was studied using the Knudsen effusion mass spectrometric method. It is shown that a complete disappearance of magnesium components is observed at temperatures above 2200 K, while the silicon components remains in the CAIs melt. This observation corresponds to the disappearance of spinel and other magnesium-containing minerals during crystallization of the residual melt on the rims of CAIs subtype B1. In turn, an increase of the Al_2O_3 content in the residual melt due to spinel decay and magnesium evaporation leads to an increase of the content of gehlenite in melilite, which is also observed at the edges of the high-temperature zone of the rims of the CAIs subtype B1.

Key words: Ca–Al–inclusions of chondrites, evaporation, Knudsen effusion mass spectrometric method

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

УДК 550.8.01

ОТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ ВОЛН, КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПРИЗНАК КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ И КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЕ

Кузин А.М.
ИПНГ РАН. Москва
amkouzin@ya.ru

Аннотация. В статье рассматриваются причины относительно низких значений отношения скоростей продольных и поперечных волн (Vp/Vs) в геологической среде. Содержание флюида в газообразной фазе является более общим фактором влияния на Vp/Vs, чем содержание кремнезема. Эффективные значения Vp/Vs в газонасыщенных породах с жестким скелетом могут соответствовать отрицательным значениям коэффициента Пуассона меньше -1. В общем случае, пониженные значения Vp/Vs характеризуют массивы пород как более газонасыщенные. Значения Vp/Vs в рудных интервалах залежей ниже, чем в вмещающих породах, подтверждают факт преимущественного переноса рудных элементов в составе газовых растворов.

В прогнозировании рудной минерализации пониженные значения Vp/Vs могут служить одним из признаков присутствия залежи. Приведён перечень основных сейсмических признаков, установленных для методов отраженных и преломленно-рефрагированных волн. Эти признаки справедливы для прогнозирования залежей углеводородов.

Ключевые слова: скорости продольных и поперечных волн, рудные элементы, прогноз, фазовый состав флюида

В методологии сейсмических исследований существенное значение имеет создание общих подходов к интерпретации параметров и характеристик сейсмического поля для различных геологических сред. Критерием справедливости таких подходов нередко является их инвариантность по отношению к масштабам изучения геологической среды. Одним из наиболее сложных вопросов в интерпретации сейсмических данных можно назвать выявление последствий преобразования геологической среды под воздействием процессов флюидизации. Для консолидированной коры в методе глубинных сейсмических зондирований (ГСЗ) по-прежнему основное внимание уделяется определению вещественного состава, в методе общей глубинной или средней точки (ОСТ или ОГТ) влияние флюидизации /дегазации на волновую картину игнорировать невозможно (например, вертикальные зоны малоинтенсивной и интенсивной сейсмической записи). В ближайшие десятилетия прогноз рудной минерализации в осадочном чехле и фундаменте будет приоритетной задачей сейсмических исследований. Он основан на выделении зон и областей гидротермально-метасоматических изменений пород. Для их корректного прогноза необходимо знание эффективных значений скорости продольных (Vp) и поперечных (Vs) волн, и их отношения (Vp/Vs) по ГСЗ, а также тонкую структуру отражающих границ и картину распределения интенсивности отраженных волн по МОГТ.

Обобщение данных (ссылки на источники приведены в (Кузин, 2012)), определение Vp, Vs и Vp/Vs показало, что пониженные значения Vp/Vs наблюдаются преимущественно во всех типах рудной минерализации различного генезиса, магматического, гидротермального и осадочного (Кузин, 2012, 2022). Кроме того, было

показано, что значения Vp/Vs не различаются для массивных и вкрапленных руд. Результаты обобщения позволили оценить правомерность используемого в рудной сейсморазведке тектонофизического подхода, когда пониженные значения параметров Vp/Vs или коэффициента Пуассона (ν) соотносятся с более хрупкими породами. По скорости Vp и Vs могут быть рассчитаны значения коэффициента Пуассона:

$\nu=(V^2p/V^2s - 2)/2(V^2p/V^2s - 1)$

Хрупкие породы более легко подвергаются разрушению, образуя проницаемые для рудоносных растворов зоны в земной коре. На этой модели построены многие методики прогнозирования рудных месторождений в петрофизике и региональной геофизике (по многоволновой сейсморазведке и ГСЗ). При всей простоте и убедительности этой модели, связывающей пониженные значения Vp/Vs и рудоносность, имеется много фактических данных, свидетельствующих о локализации рудной минерализации в целом ряде случаев в обедненных кремнеземом породах, но с аномально низкими значениями Vp/Vs. Объяснение этому явлению обычно дается неопределенное - как особая структура среды и её анизотропия.

Положительные результаты объясняются тем, что эффективные значения коэффициента Пуассона при повышенном содержании включений газа могут превышать минимальное значение $\nu = -1$. Нужно заметить, что ещё более низкими значениями σ обладают высокопористые газонасыщенные, трещиноватые рифогенные известняки, в них σ колеблется от – 0,3 до 0,3 (Справочник геофизика, 1984). Эффект аномального поведения γ установлен в лабораторных наблюдениях, при нагревании гранита с искусственно вызванной трещиноватостью: в интервале температур от 450 до 600°С Vs/Vp достигает значения 0,74, для известняка - 0,70 (Туранк, Фурментро, Дени, 1994).

Присутствие газовой фазы флюида в определенной концентрации и при определенном вещественном составе породы, вероятно, является фактором, обеспечивающим увеличение сопротивления волнам напряжений и деформаций резервуара рудной залежи за счет сжимаемости пористого пространства. При малых напряжениях рудный резервуар становится более жестким включением относительно вмещающей среды, что будет способствовать в ней разрядке напряжений и сохранению рудного резервуара.

Аномально низкие значения Vp/Vs, рассчитанные по преломленным волнам от границы кристаллического фундамента, могут быть объяснены только повышенным содержанием газовой фазы в зонах трещиноватости (Кузин, 1999). В Кировоградском рудном районе (Украинский кристаллический щит) и на Кокчетавском массиве и его обрамлении (Северный Казахстан) на протяженных интервалах профилей значения $\gamma = Vs/Vp$ превышают пороговое - 0.707, что соответствует отрицательным эффективным значениям коэффициента Пуассона (σ). Эти области аномальных значений γ наблюдались не менее, чем в 1/15 – 1/17 части от общего числа пониженных зон γ. Более нескольких сотен метров области аномально высоких значений γ не могут быть интерпретированы только дилатансионным упрочнением, без присутствия газообразной фазы флюида. Такие аномально высокие значения γ на Украинском кристаллическом щите коррелируются с областями развития натриевых метасоматитов, к которым приурочены месторождения альбит-уранового типа.

Для натриевых метасоматитов и локализованных среди них урановых руд основным типом деформаций пород, является катаклаз, называемый «массовым» или «объемным» (Геол. структуры., 1986). Он отличается своеобразным характером хрупких деформаций, минералы и их обломки обычно практически не испытывают значительных перемещений или вращений относительно друг друга. Контуры участков проявления катаклаза укладываются в границы ореолов натриевых метасоматитов, а сами катаклазиты

контрастно выражены среди метасоматитов внутренней зоны (альбититов). Альбититы макроскопически представляют собой монолитную и очень прочную породу, сохранившую текстурные особенности исходных пород. Натриевые метасоматиты характеризуются: - протяженностью на десятки и сотни километров; принадлежностью к зонам глубинных разломов мантийного заложения; - содержанием в заметных количествах водорода и углеводородов; - отсутствием признаков существенных перемещений вдоль крупных рудоконтролирующих разломов в период рудообразования; - изометричной или эллипсовидной в плане и нередко воронкообразной (или каплевидной) в разрезе формой альбититовых тел; - резким выклиниванием альбититов вверх по восстанию, необъяснимое с тектонических позиций; - помимо того, Кировоградский тектонический блок УКЩ и Кочетавский массив являются также и алмазоносными и золотоносными территориями. Следовательно, 1 - образование зон с аномально высокими значениями γ не является исключением для урановой минерализации, а отражает общее свойство – перенос рудного вещества в составе флюида с газовой фазой; 2 - области с аномально низкими значениями γ могут присутствовать на разрезах ГСЗ.

К рудным зонам с пониженными значениями Vp/Vs относятся: медно-колчеданные месторождения на Урале, медно-молибденовые и золоторудные в Армении, медно-полиметаллические в Грузии, апатитовые в Хибинах. На полиметаллических месторождениях в северо-западной части рудного Алтая, рудоносная область повсеместно выделяется пониженными значениями Vp/Vs, достигающих значений 1,60; при средних значениях в неизмененных породах - 1,70-1,80. Рассмотрение результатов региональных сейсмических исследований ГСЗ в рудных районах показал, что рудные области характеризуются пониженными значениями Vp/Vs.

Среди газовых компонентов ведущую роль играет углекислота, обнаруженная в 90% флюидных включений минералов гидротермального генезиса, на втором месте метан, третье занимает азот, значительно реже обнаруживаются H_2S, C_nH_m, H_2, и CO встречаются еще реже (Наумов, Миронова, 2009). Состав и концентрации газов варьируют в широких пределах: концентрация CO_2 может достигать 8 моль/кг раствора; CH_4 - 3 моль/кг раствора (Прокофьев, 2004). В пределах Хибинского массива средняя плотность потока метана составляет 60-80 $см^3/м^2$ (Хитаров и др., 1979).

Данные о количестве выделяющихся из консолидированой коры газов свидетельствуют о принципиальной возможности образования крупных скоплений газа, достаточных для формирования на разрезах ГСЗ доменов с низкими значениями Vp/Vs.

Вынос рудных элементов из гранитной магмы существенным образом зависит от концентрации летучих, в первую очередь, Cl (Луканин, Дернов-Пегарев, 2009). Объём выделившегося газа может служить оценкой количества выноса рудных элементов. Газовыделение может осуществляется по различным механизмам. Одним из таких механизмов формирования аномалий Vp/Vs может являться газовая «дистилляция», когда в процессе двухфазной фильтрации происходит закономерное гидродинамическое расщепление фаз с обогащением фронтальных частей флюидных потоков газовой фазой (Кошемчук и др., 1998). С газовой «дистилляцией» может быть связано существование газовых струй, обогащенных инертными газовыми компонентами (азотом, гелием и т.п.). В верхних частях гетерофазных флюидных систем должна формироваться «газовая шапка», обогащенная слабо взаимодействующими с водой газами. В относительно закрытых флюидных системах со слабо проницаемыми 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 пород с поровым, преимущественно газового заполнения пространством.

Увеличение летучести минералов, а не их растворимости в воде в последовательности гидротермальных месторождений от глубинных к эпитермальным, позволяет рассматривать образование рудных месторождений в общем генетическом ряде с месторождениями углеводородов (Мерцалов, 2009). Это положение весьма существенно для развития общего методологического подхода в интерпретации сейсмических данных в нефтегазоносных и рудных провинциях. Безусловно, одного параметра Vp/Vs недостаточно для корректного прогнозирования. Необходимы другие сейсмические параметры и характеристики, позволяющие оценивать условия локализации, концентрации и сохранения. Ниже перечислены основные признаки, составленные на основе анализа и обобщения литературных, фондовых результатов и непосредственных исследований автора (Кузин, 1999, 2011, 2014, 2022).

ПРОГНОЗНЫЕ ПРИЗНАКИ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ.

Пониженные значения Vp/Vs в структурах и зонах данных МОГТ и ГСЗ относительно обрамляющих пород; 2. Промежуточные или медианные значения скорости продольных преломленно-рефрагированных волн в зонах разрывных нарушений; 3. Вертикальные зоны мало интенсивной сейсмической записи МОГТ, находящиеся в контакте с областями пониженных значений Vp/Vs ГСЗ; 4. Вертикальные зоны интенсивной сейсмической записи МОГТ, находящиеся в контакте с областями и зонами пониженных значений скорости продольных преломленно-рефрагированных волн в зонах разрывных нарушений; 5. Прогнозная область должна находится на механически жесткой структуре. 6. Прогнозная область должна находится в обрамлении листрических или наклонных отражающих границ - разрывных нарушений, образующих на разрезе лепестковую структуру.

Заключение

Интерпретация аномально низких значений Vp/Vs высоким содержанием кварца и, как следствие, повышенной трещиноватостью пород, которые могут заполняться рудной минерализацией, приводит к той же прогнозной оценки, как и в случае миграции рудных элементов в составе газовой фазы. Интерпретация областей пониженных значений Vp/Vs повышенной газонасыщенностью среды хорошо согласуется с результатами геологических, геохимических и геофизических исследований. Пониженные значения Vp/Vs в рудных интервалах разреза при относительно пониженных значениях Vp могут служить прогнозным признаком локализации и концентрации рудной минерализации.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (Рег. номер в Минобрнауки России FMME-2022-0004, Номер гос. Учёта НИОКТР в РОСРИД 122022800270-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологические структуры эндогенных урановых рудных полей и месторождений. М.: «Недра», 1986, 231 с.
2. Кошемчук С.К., Магомедов М.А., Алехин Ю.В., Лакштанов Л.З. 1998. Двухфазная фильтрация в системах вода-газ. Экспериментальное и теоретическое исследование// Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 553 с.
3. Кузин А.М. 1999. Некоторые особенности интерпретации волновых полей в зонах разрывных нарушений // Геофизика, № 5, 3 – 15 с.
4. 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.
5. Кузин А.М. О возможной природе относительно низких значений параметра Vp/Vs рудных залежах флюидного генезиса // Геофизика, № 2, 2012, 7-15 с.
6. Кузин А.М. О методологии геологической интерпретации // Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов: Часть I. Основные проблемы геологии и рудообразования, кластерная эволюционная минерагения и минеральные ресурсы. Часть II. Воспоминания, научно-популярные и литературные произведения: Научно-литературный альманах / Гл. ред. В.И. Старостин; Фонд имени академика В.И. Смирнова. – Москва: МАКС Пресс, 2022. (Смирновский сборник – 2022). С. 100-135. https://elibrary.ru/gvnrcr https://doi.org/10.29003/m3133.SC-2022
7. Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф. 2009. Флюидная экстракция некоторых рудных (ZN, PB) и редких (РЗЭ) элементов в процессе дегазации гранитных магм // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. Материалы конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика Д.С. Коржинского. Москва, ИГЕМ РАН, 7-9 октября 2009 г. – М.: ООО «Центр информационных технологий в природопользовании», 250-253 с.
8. Мерцалов И.М. 2009. Сепарация рассеянных в осадочных толщах углеводородов и рудных компонентов закрытыми гидросистемами//Доклады IX Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Том 1, М. 81 с.
9. Наумов Г.Б., Миронова О.Ф. 2009. Природа газов флюидных включений в минералах //Доклады IX Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Том 1, М. 207 с.
10. Прокофьев В.Ю. 2004, Состав гидротермальных рудообразующих флюидов в различных геохимических обстановках //Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН, 184-197 с.
11. Туранк К., Фурментро Д., Дени А. 1994. Распространение волн и границы раздела в породах // Механика горных пород применительно к проблемам разведки и добычи нефти / Под ред. В. Мори и Д. Фурментро. – М.: Мир, 416 с.
12. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика. 1984, М.: Недра, 455 с.
13. Хитаров Н.И., Кравцов А.И., Войтов Г.И., Ортенберг Н.А., Павлов А.С. 1979. Газы свободных выделений Хибинского массива // Советская геология, № 2, 62-73 с.

P-AND S-WAVE VELOCITY RATIO AS A POSSIBLE SIGN OF GAS PHASE CONCENTRATION IN THE SEDIMENTARY COVER AND CONSOLIDATED CRUST

Kouzin A.M.
IPNG RAS, Moscow
amkouzin@ya.ru

Abstract. The article discusses the reasons for the relatively low values of the P-wave to S-wave velocity ratios (Vp/Vs) in the geological environment. The fluid content in the gaseous phase is a more general influence on Vp/Vs than the silica content. Effective values of Vp/Vs in gas-saturated rocks with a rigid skeleton may correspond to negative Poisson's ratio values less than -1. In general, lower Vp/Vs values characterize rock masses as more gas-saturated. The Vp/Vs values in the ore intervals of the deposits are lower than in the host rocks, confirming the fact of the predominant transfer of ore elements in the composition of gas solutions. In predicting ore mineralization, reduced Vp/Vs values can serve as one of the signs of the presence of a deposit. A list of the main seismic characteristics established for the methods of reflected and refracted-diving waves is given. These signs are valid for predicting hydrocarbon deposits.

Keywords: P-wave and S-wave velocities, ore elements, forecast, phase composition of the fluid

УДК 550.4.41

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Родкин М.В.[1], Пунанова С.А.[1], Мартынова Г.С.[2]
[1]ИПНГ РАН, Москва,
[2]Институт Геологии и Геофизики Министерство науки и образования Азербайджана, Баку
rodkin@mitp.ru

Аннотация. В работе представлены результаты геохимических исследований продуктов деятельности грязевых вулканов и нефтей месторождений западного борта Южно-Каспийской впадины. Исследованы микроэлементный, углеводородный и компонентный составы нафтидов из Абшеронской, Шамаха-Гобустанской и Нижнекуринской областей Азербайджана. Сравнение содержаний микроэлементов (МЭ) в пробах нефтей и в нефтепроявлениях, а также изотопных характеристик и биомаркерных показателей свидетельствует о едином генезисе нафтидов. Отмечается, что в изучаемых регионах концентрации МЭ в нефтепроявлениях грязевых вулканов существенно выше, нежели, в среднем, в нефтях. Явление может быть связано с процессами гипергенного преобразования нефтепроявлений грязевых вулканов, потерей, улетучиванием легких фракций, процессами окисления и биодеградации и соответствующим повышением смолисто-асфальтеновых компонентов, содержаний в них МЭ и изменением биомаркерных показателей. Проанализированы составы углекислых и грязевулканических флюидов района Большого Кавказа, грязевулканических вод Восточной Грузии, Таманского полуострова. Показано на основе коэффициентов корреляции составов флюидов района Кавказа с составами земной коры разного уровня, что корни их потоков связаны с определенными этажами земной коры. Тенденции выявленных зависимостей металлогении месторождений углеводородов на примере крупных скоплений обусловлены тектонической активностью региона и соответственно влиянием общего уровня теплового поля, а также подтверждают полигенность источников МЭ в нафтидах.

Ключевые слова: корреляционный анализ; грязевулканические воды; углекислые воды; резервуары углеводородов; микроэлементный состав; полигенность; земная кора; биота

Исходные фактические данные, методические приемы исследования

Современными инструментальными методами (микроэлементный, углеводородный и компонентный анализы) исследованы составы продуктов выбросов грязевых вулканов в виде нефтепроявлений в Апшеронской, Шамаха-Гобустанской и Нижнекуринской областях Азербайджана, а также нефти из месторождений этих же регионов для установления генетической общности их онтогенеза. Микроэлементный состав (Mn, As, Co, Cr, Mo, Ti, Cu, Li, Ni, Pb, V, Zn, Fe) нафтидов изучен методом масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP/MS) на приборе *NexION-300 D* фирмы «Perkin Elmer» (Пунанова и др., 2023). Ранее исследованы корреляционные зависимости состава грязевулканических вод и глин Азербайджана, Таманского полуострова и Восточной Грузии с составом земной коры (Родкин, Пунанова, 2023). В качестве реперных моделей для сравнения использованы уточненные модели химического состава разных уровней земной коры (верхней, средней и нижней) по данным (Rudnick, Gao, 2003) и модели химического состава биоты, с детализацией на 4 типа – морские и наземные организмы, растения и животные (Bowen, 1966).

Результаты и обсуждение

На основании полученных данных представлен концентрационный ряд МЭ в нефтепроявлениях грязевых вулканов: Fe > Ti > Ni > Cr > Mn > Zn > Li >V > Cu > Co > Mo > Pb > As. Как видно, все пробы железистого типа, далее после Fe по количественному содержанию следуют Ti и Ni. Содержания элементов довольно высоки, достигая максимальных величин для Fe, Ti и Ni соответственно >5000, 190 и 172 г/т. Ni, как правило, преобладает над V (V/Ni<1), а концентрация V не превышает 51 г/т. Результаты сравнительного анализа МЭ составов грязевулканических нефтепроявлений и нефтей, отобранных из тех же нефтегазоносных областей, представлены на рис. 1, на котором последовательно сравниваются содержания Ni, V, Ti, Zn, Cr и Fe в пробах по трем областям: Абшеронской, Шамаха-Гобустанской и Нижнекуринской. Сравнение МЭ содержаний в пробах нефтей и нефтепроявлений грязевых вулканов свидетельствует о едином, в целом, концентрационном распределении металлов в нефтях и нефтепроявлениях данного региона, при более высоких концентрациях элементов в нефтепроявлениях по сравнению с нефтями из месторождений в тех же областях, а также существенном преобладании Ni над V. Так, концентрация V в нефтепроявлениях вулканической деятельности изменяется от 17,2 до 51,8, а Ni от 115 до 137 г/т (усредненные данные); в нефтях месторождений эти содержания заметно ниже и варьируют для V от 1,0 до 8,4, а Ni от 9,0 до 13,2 г/т. В соответствии с этими величинами меняются и отношения Ni/V (соответственно от 6,7 до 2,7; и от 9,0 до 1,5). Анализ МЭ состава азербайджанских нефтей по более широкой базе данных (около 40 элементов) согласуется с представленными результатами. Также выявлена железо-никелевая специфика нефтей Южно-Каспийского НГБ, содержание Fe и Ni в которых преобладает над содержанием ванадия (V/Ni < 1, V/Fe < 1) (Бабаев, Пунанова, 2014; Мартынова и др., 2022).

В Южно-Каспийской впадине прослеживается тесная связь распространения грязевого вулканизма и нефтегазоносности недр. Грязевые вулканы принято считать современными активно формирующимися нефтегенными структурами. Они, как правило, приурочены к зонам тектонических нарушений. От окружающих впадину орогенических элементов к ее внутренним частям наблюдается резкое погружение поверхности мезозоя и соответственно возрастание мощности кайнозоя, подошва которого, достигает 8-12 км на

Абшеронском полуострове, 8-10 км в Шамаха-Гобустанском и Нижнекуринском районах и даже 14-20 км на Абшеронском пороге и в Южном Каспии. На западном борту Южно-Каспийской впадины, на территории Азербайджана, более 80% известных нефтегазовых месторождений осложнены грязевыми вулканами. Отмечается, что корни грязевых вулканов приурочены к глубокозалегающим горизонтам осадочного разреза Южно-Каспийской впадины, которые характеризуются сверхвысокими пластовыми давлениями (80-100 МПа и более). Детальные пиролитические исследования на установке Rock-Eval образцов пород из грязевых вулканов Азербайджана, а также микронефти в выбросах грязевых вулканов подтвердили возможность процессов нефтегазообразования, протекающих на больших глубинах при высоких давлениях и температурах (Гулиев и др., 2017; Юсубов, Гулиев, 2022 и др.).

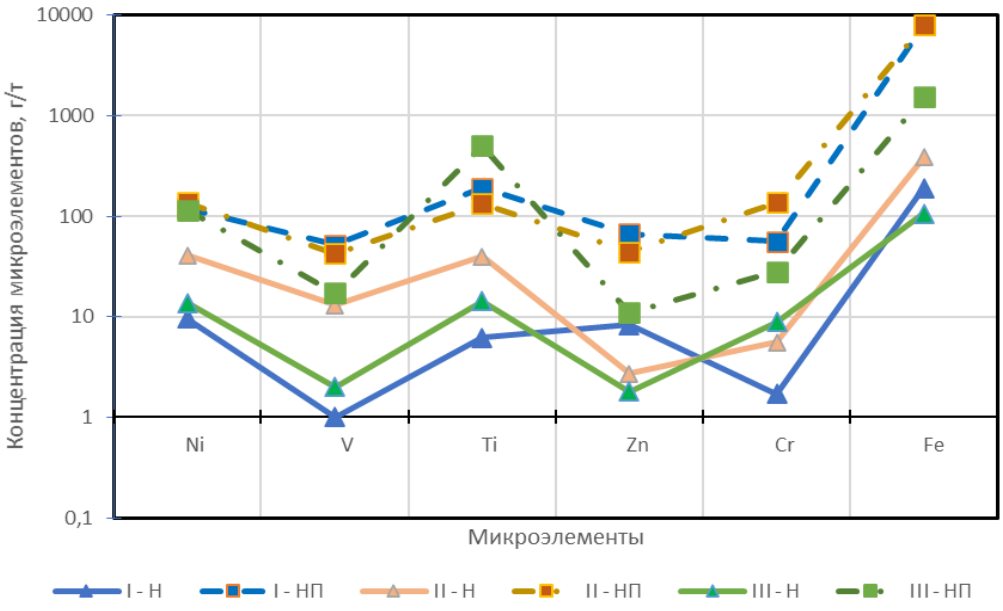


Рис. 1. Оценка содержаний микроэлементов в нефтях (Н) и нефтепроявлениях грязевых вулканов (НП) в различных областях Азербайджана: Абшеронской (I), Шамаха-Гобустанской (II) и Нижнекуринской (III).

Ранее авторами было показано, что по результатам анализа вод и глинистой фракции грязевых вулканов Тамани и Восточной Грузии и грязевулканических вод Азербайджана выявлены как общие черты их состава, свойственные также и составу углекислых вод мегантиклинория Большого Кавказа, так и отличия от углекислых гидротерм (Родкин, Пунанова, 2023). И для нафтидов, и для углекислых источников, наибольшая корреляция наблюдается с составом средней континентальной коры. При этом для глин выявлена весьма высокая и практически одинаковая корреляция с составами верхней и средней коры и заметно слабее – с составом нижней. Для вод грязевых вулканов коэффициенты корреляции заметно ниже, чем для глин и углекислых гидротерм, но тенденция максимума связи с составом средней коры сохраняется. Максимальная корреляция с химическим составом средней коры характеризует глубину заложения соответствующих флюидных потоков. Для гидротерм Большого Кавказа эта глубина отвечает глубине основных магматических камер, для грязевых вулканов – глубине корней этих вулканов. При этом, для грязевых вулканов Тамани, Азербайджана и Грузии, в отличие от углекислых вод области высокогорий Большого Кавказа, наибольшая корреляция

систематически наблюдается с химическим составом не наземных, а морских растений и животных (Табл. 1).

Результаты расчетов коэффициентов корреляции между содержаниями МЭ грязевулканических вод Азербайджана (по аналитическим данным (Лаврушин и др., 2015)) с модельным составом континентальной коры и биотой – морской и наземной (полученные ранее в комплексе с МЭ составом углекислых вод Большого Кавказа) свидетельствуют о перспективности глубинных отложений Южно-Каспийского НГБ. Наибольшая корреляция МЭ состава грязевулканических вод Азербайджана (по трем исследованным регионам) отмечается с составом средней коры по сравнению с составами верхней и нижней. Наблюдается также более высокая корреляция с химическим составом морской фауны, а не наземной. Это является указанием на сапропелево-гумусовый тип исходного ОВ, что согласуется с геохимической характеристикой процессов генерации УВ на территории бассейна.

Подчеркнем тот гипотетический пока момент, что результаты корреляционного анализа МЭ состава объектов, а именно высокая связь с составом средней коры, указывают на достаточно глубокое зарождение вод грязевых вулканов Азербайджана, что согласуется с сейсмологическими данными (Собисевич и др., 2008; Шнюков, Нетребская, 2013) о большой, до 15-20 км, глубине корней ряда грязевых вулканов Черного моря и Азербайджана и с данными о типичных глубинах основных магматических камер вулканов (здесь, Эльбруса и Казбека).

Таблица 1. Коэффициенты корреляции между составами вод, коры и биоты.

Район (число анализов)	Состав континентальной коры			Биота			
	верхняя	средняя	нижняя	Морские		Наземные	
				растения	животные	растения	животные
Абшерон (5)	0,42±0,04	**0,48**±0,04	0,44±0,04	0,72±0,04	**0,77**±0,02	0,67±0,02	0,65±0,03
Шемаха-Гобустан (23)	0,42±0,01	**0,48**±0,01	0,44±0,01	0,75±0.01	**0,76**±0,01	0,66±0,01	0,67±0,01
Р. Кура (12)	0,47±0,03	**0,55**±0,03	0,50±0,03	0,76±0,02	**0,79**±0,01	0,70±0,01	0,69±0,01

Примечание: дана погрешность оценки среднего коэффициента корреляции; жирным шрифтом выделены максимальные значения корреляции (для коры и биоты).

Заключение

Геохимическое изучение состава продуктов выбросов грязевого вулканизма и нефтей западного борта Южно-Каспийской впадины позволяет уточнить характер глубинных горизонтов земной коры, как вероятных источников УВ, уточнить характер онтогенеза УВ скоплений и, в конечном итоге, способствует лучшей оценке перспективности поисков скоплений нефти и газа на больших глубинах. Выявленная связь коэффициентов корреляции состава МЭ вод грязевых вулканов Азербайджана с составом средней коры может свидетельствовать о вовлеченности в процессы нефтегазообразования более глубинных горизонтов, и о возможно дополнительном источнике МЭ. О полигенном характере МЭ состава нефтей неоднократно указывалось во многих публикациях. Привлечение в исследование широкого комплекса МЭ (редкоземельных, платиноидов, радиоактивных) поможет более обоснованно решать спорные проблемы.

Финансирование. *Работа выполнена в рамках бюджетных планов ИПНГ РАН (темы «Научно-методические основы поисков и разведки скоплений нефти и газа, приуроченных к мегарезервуарам осадочного чехла», № 122022800253-3, «Фундаментальный базис энергоэффективных, ресурсосберегающих и экологически безопасных, инновационных и цифровых технологий поиска, разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений, исследование, добыча и освоение традиционных и нетрадиционных запасов и ресурсов нефти и газа; разработка рекомендаций по реализации продукции нефтегазового комплекса в условиях энергоперехода и политики ЕС по декарбонизации энергетики (фундаментальные, поисковые, прикладные, экономические и междисциплинарные исследования)», № 122022800270-0 и тематического плана ИГГ Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (тема «Флюидодинамика зоны конвергенции Черноморско-Каспийского сегмента Евразийской и Аравийской плит»).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А. Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. Под научной редакцией академика НАНА И.С. Гулиева. М.: ООО «Издательский дом Недра», 2014. 181 с.
2. Гулиев И.С., Керимов В.Ю., Осипов А.В., Мустаев Р.Н. Генерация и аккумуляция углеводородов в условиях больших глубин земной коры // SOCAR Proceedings. 2017. № 1, 004-0016.
3. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев А.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-геохимические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 3-29.
4. Мартынова Г.С., Нанаджанова Р.Г., Гулиев И.С. Закономерности распространения микроэлементов в нефтепроявлениях грязевых вулканов // East European Scientific Journal. 2022. 2(78). P. 21-26.
5. Пунанова С.А., Гусейнов Д.А., Мартынова Г.С., Нанаджанова Р.Г. Геохимические особенности нефтей и нефтепроявлений грязевых вулканов западного борта Южно-Каспийской впадины // Геология нефти и газа. 2023. № 6. С. 97–106. DOI: 10.47148/0016-7894-2023-6-97-106
6. Родкин М.В., Пунанова С.А. Корреляционные зависимости микроэлементного состава природных объектов // Геология нефти и газа. 2022. № 4. С. 99-107.
7. Юсубов Н.П., Гулиев И.С. Грязевой вулканизм и углеводородные системы Южно-Каспийской впадины (по новейшим данным геофизических и геохимических исследований). Баку, «Элм», 2022, 168 с.
8. Bowen H.J. Trace elements in biochemistry. London, New York: Acad. press, 1966. 241 p.
9. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Elsevier. 2003. № 3. P. 1–64.

TRACE ELEMENT COMPOSITION OF NATURAL OBJECTS

Rodkin M.V.[1], Punanova S.A.[1], Martynova G.S.[2]
[1]Oil and Gas Research Institute Russian Academy of Sciences, Moscow,
[2]Institute of Geology and Geophysics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan
rodkin@mitp.ru

Abstract. The paper presents the results of geochemical studies of the products of the activity of mud volcanoes and oil deposits on the western side of the South Caspian depression. The trace elements (TE), hydrocarbon and component compositions of naphthides from the Absheron, Shamakhi-Gobustan and Nizhnekura regions of Azerbaijan have been examined. Comparison of the TE contents in oils and in

oil mud volcanic fluids, as well as isotopic characteristics and biomarkers indicates a common genesis of naphthides. It is noted that in the studied regions, the concentrations of TEs in oil manifestations of mud volcanoes are significantly higher than, on average, in oils of corresponding regions. This feature can be connected with processes of hypergene transformation of oil seeps from mud volcanoes, loss, volatilization of light fractions, oxidation and biodegradation processescausing the corresponding increase in resinous-asphaltene components and the TE content and in biomarker indicators. The compositions of carbon dioxide and mud volcanic fluids of the Greater Caucasus region, mud volcanic waters of Eastern Georgia, and the Taman Peninsula were analyzed previously also. Based on the correlation coefficients of fluid compositions in the Caucasus region with the compositions of the Earth's crust at different levels, it is shown that the roots of the corresponding flows are associated with the Middle Earth's crust. The trends in the metallogeny of hydrocarbon deposits appear to be connected with the tectonic activity of the region and with character of the thermal regime; they confirm also the polygenic nature of the sources of trace elements in naphthides.

Key words: correlation analysis; mud volcanic waters; carbonated waters; hydrocarbon reservoirs; trace elements composition; polygenicity; earth's crust; biota

УДК 550.8:622.276

О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГЛУБИННЫХ ФЛЮИДОВ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ВЕРХНЕЙ, СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ И БИОТЫ

Родкин М.В.[1,2], Пунанова С.А.[2], Рукавишникова Т.А.[1]
[1]ИТПЗ РАН, Москва; [2]ИПНГ РАН, Москва
rodkin@mitp.ru

Аннотация.Составлена база данных из более 300 анализов микроэлементного (МЭ) состава различных каустобиолитов и углеводородных, грязевулканических и углекислых флюидов с определением большого числа элементов. Рассчитывались коэффициенты корреляции логарифмов концентрации, что позволяет учитывать данные по элементам как с высокими, так и с очень низкими содержаниями. Для проанализированных нефтей максимальна связь МЭ состава с составом нижней коры. Полученные результаты интерпретируются как указание на роль глубинного (с уровня нижней коры) флюидного режима в процессах нефтегенеза и как еще одно свидетельство реализации в земной коре активизированных областей восходящих флюидных потоков, существование которых выявляется также и по сейсмологическим данным.

Ключевые слова: микроэлементы, глубинные флюиды, корреляционный анализ, составы земной коры и биоты

Исходные фактические данные

Анализ микроэлементного (МЭ) состава различных флюидов – известный метод исследования. Однако. ранее не предпринималось систематической попытки сравнения МЭ состава различных глубинных флюидов с химическим составом основных георезервуаров: верхней, средней и нижней коры и разных типов биоты (растения и животные, морские водные и наземные). Для компиляции базы данных (БД) по МЭ составу глубинных флюидов использованы литературные данные разных авторов. Учитывая специфику дальнейшей обработки, учитывались только результаты анализов с определением большого (не менее 30) числа элементов, предпочтение отдавалось более поздним работам. Значительная часть БД характеризует МЭ состав углеводородных флюидов: собственно, нефтей, фракций и продуктов деградации нефти (Готтих и др., 2007; 2009; Маслов и др., 2010; Варфоломеев и др., 2011; Добрецов и др., 2015;

Михайлова, 2021; Ivanov et al., 2022; и др.). Кроме определений МЭ состава нафтидов Евразии в БД представлены мировые данные, а также, более подробно, данные по МЭ составу сырых нефтей Калифорнии и Тринидада (Yang Weihang, 2014; 2019; Yang Weihang et al, 2018). Также представлены данные по МЭ составу углеродсодержащих формаций предположительно нефтематеринских пород (преимущественно по данным для Западно-Сибирского и Волго-Уральского нефтегазоносных бассейнов (НГБ)). Результаты МЭ состава грязевулканических вод и грязевулканической брекчии представлены данными для Кавказского региона (бассейны Черного, Каспийского и Азовского морей). Кроме углеводородных флюидов в БД представлены данные МЭ состава углекислых, частично гидротермальных вод Большого Кавказа (Лаврушин, 2012). Всего БД включает более 300 результатов анализов. В целом БД позволяет достаточно уверенно охарактеризовать основные особенности МЭ состава глубинных флюидов, представленных как восстановленными (углеводородными, грязевулканическими), так и окисленными (углекислыми) компонентами.

В качестве реперных моделей для сравнения использованы модели химического состава основных разноглубинных этажей континентальной земной коры и химического содержания живых организмов. А именно, для корреляционного анализа МЭ составов глубинных флюидов в качестве типовых реперных моделей химического состава использовались уточненные модели химического состава разных уровней земной коры (верхней, средней и нижней) по данным (Rudnick, Gao, 2003) и модели химического состава биоты, с детализацией на морские и наземные растения и животные (Bowen, 1966; Ковальский, 1970).

Специфика расчетов коэффициентов корреляции

При представлении данных по МЭ анализу довольно часто используется вариант представления величин концентрации в логарифмическом масштабе. Но насколько известно авторам, расчетов корреляций с различными горизонтами земной коры и с разными типами биоты ранее не проводилось. При таких расчетах величины концентрации были представлены нами логарифмами концентрации. Причина перехода к логарифмам состоит в том, что это позволяет при расчетах учитывать данные и по концентрации элементов с очень низким содержанием; при обычном линейном масштабе эти концентрации были бы неотличимы от нуля и фактически не учитывались бы. Расчеты корреляций проведены для всего набора данных описанной выше БД.

Результаты и обсуждение

Характерные результаты расчетов для МЭ состава нафтидов и углеродсодержащего вещества горных пород представлены в табл. 1 (Родкин и др., 2016; Пунанова, Родкин, 2019; Rodkin, Punanova, 2023 и др.).

В приведенных в таблице случаях (и в других, не указанных по нехватке места) наблюдается общая закономерность, представленная и в предыдущих работах авторов (Родкин и др., 2016; и др.). Для заведомо приповерхностных по своему генезису типов пород (глины, угли, сланцы) максимальная корреляционная связь ожидаемо наблюдается с химическим составом верхней коры. Применительно к биоте сильнее связь с морскими растениями, что указывает, что доминирующим источником органического вещества являлись морские растения (обычно доминирующие по массе в осадочных бассейнах). Для МЭ состава рассмотренных нефтей ситуация в подавляющем числе случаев иная. Корреляционная связь сильнее с нижней корой, чем с верхней. При этом связь с биотой и рост связи с нижней корой по сравнению с верхней, растет в последовательности от углеродосодержащего вещества пород к нефти и к продуктам деградации нефти

(асфальты). Исключение составляют нефти и нефтеявления Камчатки, для них сильнее связь со средней или верхней корой.

Таблица 1. Средние значения коэффициентов корреляции для нафтидов; типичные примеры.

Объект, расположение	Земная кора			Биота			
	верхняя	средняя	нижняя	Растения морские	Растения наземные	Животные морские	Животные наземные
Угли, сланцы, глины (средние) (*Шпирт, Пунанова,* 2010)							
Угли	0.84	0.76	0.77	0.78	0.71	0.48	0.50
Горючие сланцы	0.84	0.76	0.79	0.76	0.74	0.54	0.55
Черные сланцы	0.82	0.83	0.80	0.78	0.75	0.57	0.56
Глины	0.90	0.85	0.83	0.77	0.72	0.53	0.46
Среднее	0.85±0.02	0.80±0.03	0.80±0.01	0.77±0.01	0.73±0.01	0.53±0.02	0.52±0.02
Битумы, битумоиды, асфальты (*Готтих и др.,* 2007, 2008)							
Углеродистое вещество	0.74±0.05	0.69±0.05	0.73±0.05	0.69±0.02	0.48±0.05	0.49±0.05	0.38±0.05
Битумоиды,	0.65±0.05	0.63±0.05	0.66±0.04	0.66±0.04	0.69±0.03	0.62±	0.56±0.03
асфальты, вмещающие породы (*Михайлова,* 2021)							
Асфальты	0.47±0.02	0.50±0.02	0.50±0.02	0.31±0.03	0.50±0.03	0.49±0.02	0.43±0.02
доманик	0.79±0.03	0.79±0.03	0.79±0.03	0.71±0.02	0.66±0.01	0.61±0.01	0.57±0.01
Нефти (*Готтих и др.,* 2016)							
Тимано-Печора	0.66±0.02	0.66±0.02	0.72±0.0.02	0.60±0.02	0.63±0.02	0.59±0.02	0.54±0.01
Нефти (*Вешев и др.,* 2000)							
Балтия	0.51±0.02	0.51±0.02	0.57±0.02	0.60±0.5	0.53±0.05	0.29±0.03	0.39±0.03
Нефти (*Маслов и др.,* 2010)							
Удмуртия	0.70±0.01	0.69±0.01	0.74±0.01	0.41±0.01	0.61±0.01	0.53±0.01	0.55±0.01

Для случая углекислых вод Большого Кавказа корреляция с составом нижней коры оказывается существенно ниже, чем со средней и верхней; при этом связь со средней корой чуть выше, чем с верхней. С составом биоты максимальна связь с наземными растениями, что хорошо согласуется с топографией и геологической историей Большого Кавказа. Для грязевулканических вод бассейнов Черного и Каспийского морей максимальна связь с составом средней коры и с водными организмами.

Заключение и выводы

Для подавляющего большинства нефтей характерны меньшие значения корреляции их микроэлементного состава с биотой и большие – с химическим составом нижней коры. Такая тенденция интерпретируется как отражение преобразования органического вещества погружающихся осадочных толщ под действием восходящего потока

нижнекоровых (возможно, и более глубинных) флюидов в соответствии с моделью нефтегенеза по схеме проточного неравновесного реактора (Родкин, Рукавишникова, 2015; Пунанова, Родкин, 2019). Специфика МЭ состава нефтей Камчатки объясняется более высокими глубинными температурами, при которых реакции дегидратации протекают на меньших глубинах, и восходящий флюидный поток несет менее глубинную метку. Наличие восходящих потоков глубинного флюида весомо подкрепляется анализом сейсмологических данных, а также различием в характере сейсмоионосферных связей у разноглубинных землетрясений (Rodkin, 2022; Родкин, Липеровская 2023). В совокупности эти данные позволяют полнее охарактеризовать основные особенности глубинного флюидного режима литосферы.

Финансирование. *Работа выполнена в рамках бюджетного плана ИПНГ РАН (темы «Научно-методические основы поисков и разведки скоплений нефти и газа, приуроченных к мегарезервуарам осадочного чехла», № 122022800253-3, «Фундаментальный базис энергоэффективных, ресурсосберегающих и экологически безопасных, инновационных и цифровых технологий поиска, разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений, исследование, добыча и освоение традиционных и нетрадиционных запасов и ресурсов нефти и газа; разработка рекомендаций по реализации продукции нефтегазового комплекса в условиях энергоперехода и политики ЕС по декарбонизации энергетики (фундаментальные, поисковые, прикладные, экономические и междисциплинарные исследования)», № 122022800270-0).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. Самая молодая нефть Земли // Докл. Академии наук. 2011. Т. 438, № 3. С. 345–347.
2. Виноградов А.П. Биогеохимия // БСЭ. Изд. 3-е. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1970. С. 329–330.
3. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Роль эндогенных флюидов в формировании углеродсодержащих пород в геологическом разрезе нефтегазоносных провинций // Докл. Академии наук. 2007. Т. 412, № 4. С. 524–529.
4. Готтих Р.П., Лукин А.Е., Писоцкий Б.И. Геохимические аспекты образования углеродистых веществ Днепровского грабена и юга Сибирской платформы // Докл. Академии наук. 2008. Т. 419, № 5. С. 665–669.
5. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Докл. Академии наук. 2009. Т. 425, № 2. С. 223–227.
7. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Малинина С.С., Черненкова А.И. Роль глубинных процессов в формировании углеводородных скоплений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Геология нефти и газа. 2016. № 3. С. 86–101.
8. Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. и др. Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 56-88. https://doi.org/10.15372/GiG20150103
9. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с. DOI:10.13140/2.1.2775.0088.
10. Маслов А.В., Пономарева С.А., Ронкин Ю.Л. РЗЭ-систематика сырых нефтей Карсовайского месторождения (Республика Удмуртия). Екатеринбург: УрГГУ, 2010. С. 242–253.

1. Михайлова А.Н. Влияние гидротермальных воздействий на эффективность извлечения углеводородов из высокоуглеродистых доманиковых пород. Дисс. … к.х.н. Казань, 2021. 148 с.
2. Пунанова С.А., Родкин М.В. Сравнение вклада разноглубинных геологических процессов в формирование микроэлементного облика каустобиолитов // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 14–24. DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.14–24.
3. Родкин М.В., Рукавишникова Т.А. Очаг нефтеобразования как неравновесная динамическая система – модель и сопоставление с эмпирическими данными // Геология нефти и газа. 2015. № 3. С. 63–68.
4. Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. Об относительной роли нижнекоровых верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей // Геохимия. 2016. № 11. С. 1025–1031.
5. Родкин М.В., Липеровская Е.В. О различии физических механизмов разноглубинных землетрясений и характера их ионосферного отклика // Физика Земли. 2023. № 3. С. 48–62.
6. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
7. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов // Химия твердого топлива. 2010. № 4, С. 57–65.
8. Bowen H.J. Trace elements in biochemistry. London; New York: Academic Press, 1966. 241 p.
9. Ivanov K.S., Erokhin Y.V., Kudryavtsev D.A. Inorganic geochemistry of crude oils of Northern Eurasia after ICP-MS data as clear evidence for their deep origin // Energies. 2022. V. 15, Iss. 1. Art. 48. https://doi.org/10.3390/en15010048
10. Rodkin M.V., Ngo Thi Lu, Punanova S.A. Correlation of trace element composition of oils and other caustobiolites with chemical content of different types of biota and the Upper, Middle and the Lower Earth's Crust // Vietnam Journal of Earth Sciences. 2021. V. 43. № 1. P. 23–31. http:/doi.org/10.15625/0866-7187/15573.
11. Rodkin M.V. The Variability of Earthquake Parameters with the Depth: Evidences of Difference of Mechanisms of Generation of the Shallow, Intermediate-Depth, and the Deep Earthquakes // Pure Appl. Geophys. 2022. https://doi.org/10.1007/s00024-021-02927-4
12. Rodkin M.V., Punanova S.A. Correlation Analysis of Trace Element Content in Caustobioliths: The Deep Fluid Involvement, Conjunction of Features of Organic and Inorganic Models of Oil Genesis // Progress Petrochem Sci. 2023. 5(2). PPS. 000608. DOI: 10.31031/PPS.2023.05.000608
13. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. 2003. V. 3. P. 1–64. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
14. Yang Weihang. High Precision Determination of Trace Elements in Crude Oils by Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. PhD diss., 2014.
15. Yang Weihang. A Method for High Precision Determination of Up to 57 Trace and Ultra-Trace Elements in Crude Oils Using Triple Quad-ICP-MS with Applications in Exploration, Production Allocation and Refining. 2019. University of Houston https://hdl.handle.net/10657/5850. Doctoral Thesis.
16. Yang W., Gao Y., Casey JF. Determination of trace elements in crude oils and fuel oils: A comprehensive review and new data. In: Xiong Y (Ed.), Solution chemistry: Advances in research and applications, Hauppauge, Nova Science Publishers, New York, 2018. USA, pp. 159–205.

ON THE RELATIONSHIP OF THE RARE ELEMENTS COMPOSITION OF THE DEEP FLUIDS WITH THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE UPPER, MIDDLE, AND THE LOWER CRUST AND BIOTA

Rodkin M.V.[1,2], Punanova S.A.[2], Rukavushnikova T.A.[1]

[1]Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics, Russian Academy of Sciences, Moscow; [2]Oil and Gas Research Institute Russian Academy of Sciences, Moscow

rodkin@mitp.ru

Abstract. A database of more than 300 analyzes of the trace elements (TE) composition of caustobioliths and hydrocarbons, mud volcanic, and carbonic fluids with the determination of a large number of elements has been compiled. The correlation coefficients of the concentration logarithms were calculated, which makes it possible to take into account data on elements with both high and very low concentration. For the analyzed oils the correlation between the TE composition and the composition of the lower crust is found to be strongest. The results are interpreted as an indication of the role of the deep (from the level of the lower crust) fluids in the processes of oil genesis and as another evidence of the implementation of uprising deep fluid flows in the Earth's crust, the existence of which was also revealed by seismological data.

Keywords: trace elements, deep fluids, correlation analysis, compositions of the Earth's crust and biota

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 621.039.743; 546.79; 552.523; 544.034; 544.72

ДОСТОВЕРНОСТЬ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ СОРБЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДАННЫМ СТАТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В.
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина
mark0s@mail.ru

Аннотация. При расчете численных значений коэффициентов распределения (K_d) элементов по данным статических сорбционных экспериментов в случае значительного изменения в ходе эксперимента их концентраций в растворе использование конечных значений концентраций является некорректным. В этих условиях не устанавливается равновесие между концентрациями элемента в твердой и жидкой фазах, а происходит накопление элемента на сорбенте в течение всего эксперимента, как при исходной высокой, так и при конечной низкой концентрациях в растворе. Для расчета достоверных значений K_d в случае значительного изменения концентрации элемента в течение сорбционных экспериментов предложен метод обработки их результатов на основе кинетических кривых, который проиллюстрирован расчетами K_d для сорбции Sr, Cs, U, Np, Pu, Am на глинистых материалах из выщелатов модельных боросодержащих стекол. Сравнение с результатами расчетов K_d по данным диффузионных экспериментов, проведенных с теми же материалами, показало хорошее соответствие, что подтверждает корректность предложенного метода.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, защитный барьер, глинистый материал, поровый раствор, сорбция, диффузия, боросиликатное стекло, выщелачивание

Одним из компонентов защитной системы сооружений для захоронения и консервации твердых радиоактивных отходов (РАО), обеспечивающих защиту окружающей среды от загрязнения радионуклидами, являются инженерные барьеры безопасности (ИББ) из барьерных глинистых материалов (БГМ). Глиняные ИББ ограничивают взаимодействие РАО с подземными и поверхностными водами – главным субъектом мобилизации и переноса радионуклидов, а также замедляют миграцию и обеспечивают задержку радионуклидов в контуре сооружения. Противомиграционные функции БГМ обеспечиваются благодаря их низкой проницаемости, ограничивающей конвективный и диффузионный перенос радионуклидов в поровой воде глиняных ИББ, а также благодаря сорбционной задержке радионуклидов глинистыми минералами. Поэтому сорбционные параметры БГМ являются их важнейшей характеристикой, необходимой для обоснования безопасности сооружений для изоляции твердых РАО.

Для описания сорбционных свойств материалов, в том числе БГМ, используют следующие характеристики: коэффициент сорбционного распределения (K_d, мл/г или $см^3/г$):

$$K_d = m_т / (C_р \cdot M_т) \quad (1)$$

или безразмерный коэффициент сорбционной емкости (α):

$$\alpha = K_d \cdot \rho_т + \varepsilon, \quad (2)$$

где $m_т$ (Бк) – это масса (активность) сорбированного радионуклида, $M_т$ (г) – масса сорбирующего материала, $C_р$ (Бк/мл) – концентрация (удельная активность) радионуклида в растворе, $\rho_т$ ($г/см^3$) – плотность скелета материала, ε – открытая пористость материала.

Концентрации радионуклида, сорбированного на твердых фазах ($C_т$, Бк/г) и находящегося в растворе ($C_р$), должны быть равновесны.

Существуют два главных экспериментальных метода для определения численных значений сорбционных характеристик БГМ. Чаще используется метод статических сорбционных экспериментов, осуществление которых проще и требует меньше времени. Эти эксперименты (Коневник и др., 2024) проводятся, как правило, в суспензиях при низких значениях отношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж, г/мл). Расчет K_d проводится по формуле

$$K_d = [(C_0 - C_к) \cdot V_р]/(C_к \cdot M_т), \quad (3)$$

где C_0 и $C_к$ – начальная и конечная концентрации радионуклида в растворе, $V_р$ – объем раствора.

Второй метод – это динамические диффузионные эксперименты, проведение которых требует гораздо больше времени, материалов и специального оборудования (диффузионные ячейки). Существует несколько разных вариантов проведения таких экспериментов, из которых наиболее эффективным является метод сквозной диффузии (Мартынов и др., 2023а). Он позволяет независимо определять значения эффективного (D_e, $см^2/с$) и действительного (D_a, $см^2/с$) коэффициентов диффузии, отношение которых равно α:

$$D_e / D_a = \alpha. \quad (4)$$

Поскольку для низких концентраций в растворах K_d является константой (изотерма Генри), его удобно использовать для характеристики сорбционных процессов при изучении миграции радионуклидов в природной среде. Значения K_d рассчитываются по формуле (2). Диффузионные эксперименты проводятся с уплотненными образцами БГМ, для которых $\rho_т$ и ε соответствуют их состоянию в ИББ.

Численные значения K_d зависят от условий проведения экспериментов. Кроме минерального состава и структурных особенностей БГМ на них влияют солевой состав и ионная сила раствора, концентрация элемента (за пределами изотермы Генри), значения pH и Eh, отношение твердой и жидкой фаз (плотность скелета). В одинаковых геохимических условиях главным различием в состоянии сорбционной и диффузионной экспериментальных систем является отношение Т:Ж, от которого зависит величина доступной для сорбции поверхности.

По результатам сорбционных (Коневник и др., 2024) и диффузионных (Мартынов и др., 2023а; Мартынов, Захарова, 2024) экспериментов были рассчитаны значения K_d для различных БГМ в модельный подземной воде и фосфатных растворах по отношению к разным нуклидам, в том числе цезию и урану. Разница в значениях K_d по результатам этих экспериментов, проведенных в одинаковых геохимических условиях, составила от нескольких раз для урана до двух порядков для цезия. Такая разница не могла возникнуть только из-за разных Т:Ж в этих экспериментах.

Для того, чтобы разобраться в причинах расхождения были проведены сорбционные и диффузионные эксперименты по взаимодействию радионуклидов (^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{233}U, ^{237}Np, ^{238}Pu, ^{241}Am) с дисперсным и уплотненным бентонитом месторождения 10-й Хутор, Хакасия (ХБ) и природным глинистым заполнителем (ТЗ) из зоны милонитизации в долеритах Енисейского участка (Красноярский край), отобранным из керна разведочной скважины с глубины рабочего горизонта проектируемого пункта глубинного захоронения РАО (Мартынов и др., 2023а). Эти эксперименты проводились в геохимической системе, отражающей выщелачивание боросодержащих стекол – в модельных растворах БС-1, БС-2, БФ (Мартынов и др., 2023б). Результаты расчета по уравнению (3) значений K_d по данным этих экспериментов приведены в табл. 1 (метод СЭ).

Таблица 1. Значения K_d (мл/г), рассчитанные разными методами.

Раствор/ материал	Метод	Элемент					
		Sr	Cs	U	Np	Pu	Am
БС-1/ХБ	СЭ	910	640	20	-	6990	-
	СЭ+К	78	71	13	-	130	-
	ДЭ	-	62	14	-	-	-
БС-2/ХБ	СЭ	740	10600	38	-	5990	-
	СЭ+К	78	131	21	-	140	-
	ДЭ	-	94	6.6	-	-	-
БФ/ХБ	СЭ	820	490	-	-	-	-
	СЭ+К	77	65	-	-	-	-
	ДЭ	-	50	-	-	-	-
БС-2/ТЗ	СЭ	580	1300	3.4	37	230	450
	СЭ+К	71	92	3.4	23	55	78
	ДЭ	20	7	2.8	-	-	-
БФ/ТЗ	СЭ	440	320	-	-	-	-
	СЭ+К	65	57	-	-	-	-
	ДЭ	-	20	-	-	-	-

Анализ методики сорбционных экспериментов с хорошо сорбирующимися радионуклидами показал, что при расчете по уравнению (3) не учитывается значительное понижение концентрации радионуклида в растворе в процессе экспериментов. Это понижение показано на рис. 1а на примере взаимодействия цезия и бентонита ХБ в модельном растворе БФ. Сорбция цезия на бентоните ($\Delta C_т$) на каждый момент времени происходила пропорционально его концентрации в растворе (Рис. 1б) на фоне ее понижения в течение всего эксперимента. Конечная низкая концентрация в растворе ($C_к$) не соответствовала концентрации всего сорбированного цезия ($C_т$, Рис. 1в). Таким образом, расчет K_d по формуле (3) не мог дать верный результат.

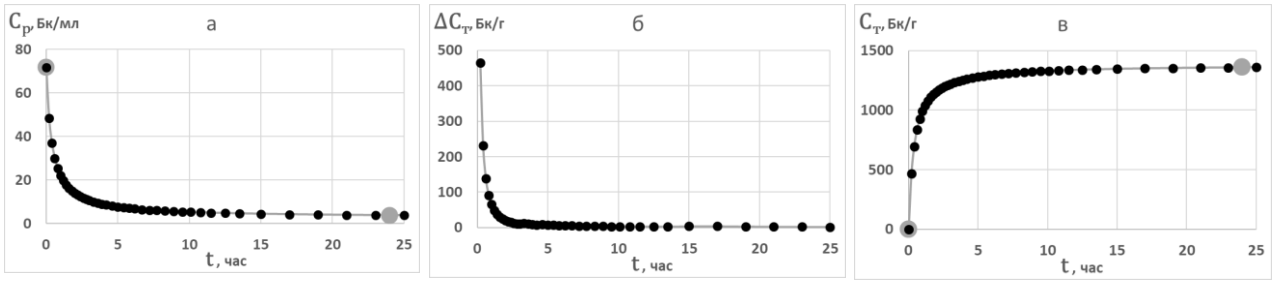


Рис. 1. Экспериментальные результаты (серые кружки – исходная концентрация и первая точка) и аппроксимация (линии и черные точки) сорбции ^{137}Cs из модельного раствора БФ на бентоните ХБ.

Таким образом, происходил необратимый процесс, результат которого не отвечал равновесию. При расчетах K_d было необходимо было учесть динамику этого процесса. Для этого одной точки по времени, как это показано на рис.1, недостаточно. Должна быть получена кинетическая кривая, отражающая процесс стабилизации какой-либо характеристики, например, степени сорбции (Рис. 2а):

$$S = (C_0\text{-}C_t)/C_t. \quad (5)$$

Эта характеристика удобна тем, что хорошо описывается моделью

$$S = (S_{max}\cdot k\cdot t)/(1+k\cdot t), \quad (6)$$

которая линейна в обратных координатах (рис. 2б):

$$1/S = a + b/t. \quad (7)$$

Поэтому ее параметры (S_{max} и k) легко рассчитать из коэффициентов линейного уравнения:

$$S_{max} = 1/a,\ k = a/b, \quad (8)$$

а по ним определить изменение C_p от t (C_t) и предельную массу, которая может сорбироваться на твердой фазе в условиях эксперимента:

$$C_t = C_0 \cdot [1-(S_{max} \cdot k \cdot t)/(1+k \cdot t)],\ m_{т\ max} = C_0 \cdot S_{max} \cdot V_p. \quad (9)$$

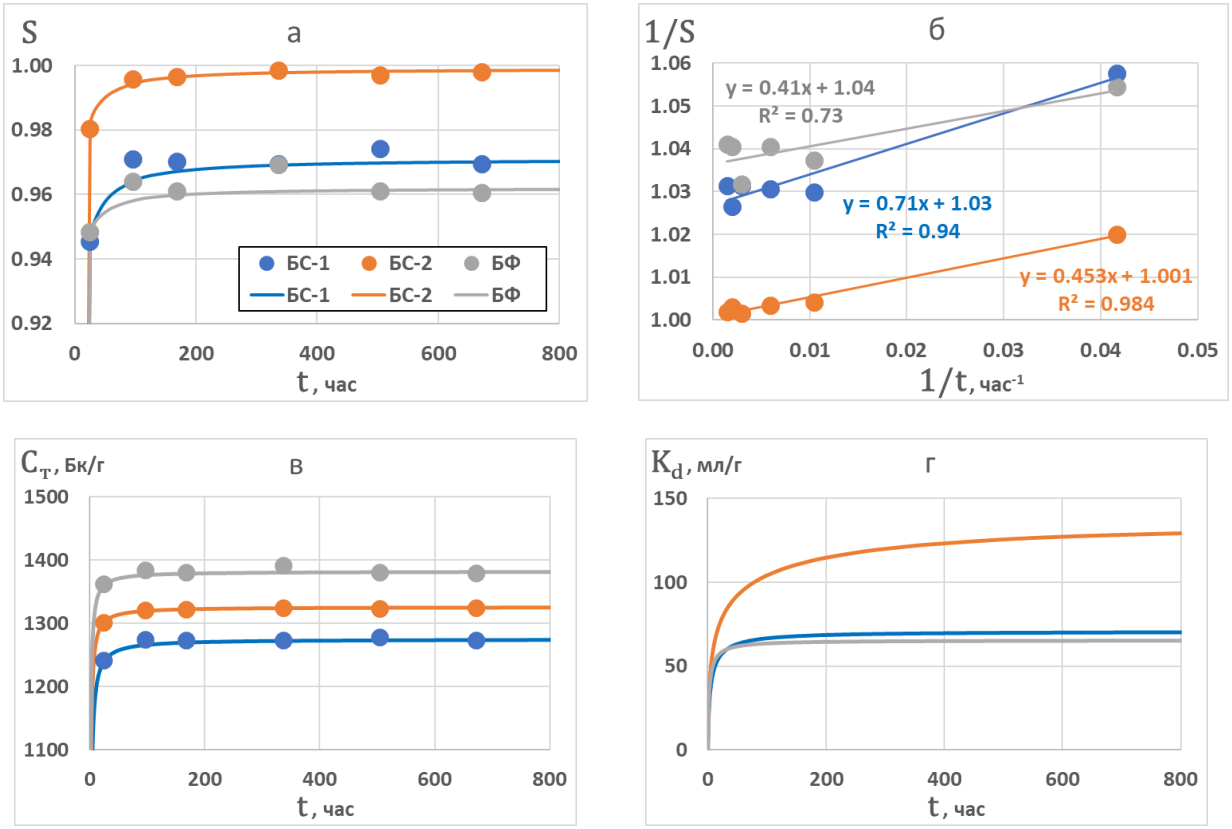


Рис. 2. Экспериментальные результаты (кружки) и аппроксимация (линии) сорбции ^{137}Cs из модельных растворов БС-1, БС-2 и БФ на бентоните ХБ.

После этого кривая C_t (Рис. 1а) может быть разбита по времени на n отрезков (шагов), и для каждого из них и для их суммы (t) рассчитана масса (активность) и концентрация на сорбенте ($C_т$) сорбированного элемента (Рис. 2в):

$$\Delta m_т^n = (C_t^n - C_t^{n-1}) \cdot V_p,\ m_т = \sum_1^n \Delta m_т^n, \quad (10)$$

а также коэффициент распределения (рис. 2г):

$$\Delta K_d^n = m_т^n/(C_{t_{ср}^n} \cdot M_т),\ K_d = \sum_1^n \Delta K_d^n, \quad (11)$$

где

$$t_{ср}^n = t^{n-1} + (t^n - t^{n-1})/2. \quad (12)$$

Суммарная продолжительность шагов по времени должна быть такой, чтобы значение $m_т$, рассчитанное по формуле (10) достигло значения $m_{т\ max}$ (9).

Результаты расчета K_d по кинетике сорбционных экспериментов описанным способом (метод СЭ+К) приведены в табл. 1. Там же приведены предварительные результаты экспериментов по сквозной диффузии ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{233}U с теми же растворами и материалами (метод ДЭ). Сравнение результатов показало, что значения K_d для сильно сорбирующихся элементов (Sr и Cs), рассчитанные методами СЭ+К и ДЭ получились близкими, в то время как значения, рассчитанные по методу СЭ, оказались выше на один-два порядка. Для урана (слабо сорбирующегося элемента) разница для всех методов расчета была незначительной. Результаты подтверждают корректность предложенного метода расчета K_d по данным сорбционных экспериментов с учетом кинетики (СЭ+К). Поэтому для актинидов, особенно сильно сорбирующихся (Pu и Am), диффузионные эксперименты с которыми провести за реальное время невозможно, следует использовать результаты сорбционных экспериментов, полученные этим методом (Табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коневник Ю.В., Мартынов К.В., Кулюхин С.А., Захарова Е.В. Влияние продуктов выщелачивания натрий-алюмофосфатного стекла на сорбционное поведение глин по отношению к радионуклидам // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. № С.
2. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. Диффузия трития, технеция, цезия и урана из выщелатов фосфатного стекла в поровом растворе глинистых материалов // Радиохимия. 2023а. Т. 65. № 4. С. 364–379.
3. Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Некрасов А.Н., Захарова Е.В. Синтез и выщелачивание боросодержащих стекол для РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023б. № 3. С. 44–64.
4. Martynov K.V., Zakharova E.V. Diffusion of Radioactive Waste Elements from Underground Water and Leachates of Phosphate Waste Forms in Pore Solution of Clay Materials // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. No. 2. P. 212–226.

RELIABILITY OF CALCULATION OF SORPTION DISTRIBUTION COEFFICIENTS ACCORDING TO STATIC EXPERIMENTS

Martynov K.V., Andryushchenko N.D., Zakharova E.V.
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
mark0s@mail.ru

Abstract. When calculating the numerical values of the distribution coefficients (K_d) of elements according to the data of static sorption experiments, in the event of a significant change in their concentrations in the solution during the experiment, the use of final concentration values is incorrect. Under these conditions, no equilibrium is established between the concentrations of the element in the solid and liquid phases. The element accumulates on the sorbent throughout the experiment, both at the initial high concentrations and at the final low ones in the solution. To calculate the reliable K_d values in case of significant change in the concentration of the element in the solution during sorption experiments, a method of processing their results based on kinetic curves is proposed. This method is illustrated by calculations of K_d for sorption of Sr, Cs, U, Np, Pu, Am on clay materials from leachates of model boron-containing glasses. Comparison with the results of K_d calculations from diffusion experiments performed with the same materials showed a good correspondence, which confirms the correctness of the proposed method.

Keywords: radioactive waste, protective barrier, clay material, pore solution, sorption, diffusion, borosilicate glass, leaching

УДК 550.4.02 550.41 550.42

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНО-ГЕЛЕВОГО МАТЕРИАЛА В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ РТУТИ (II) В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, г. Москва, Россия
salavatova-jamilya2012@yandex.ru

Аннотация. Изучены адсорбционные свойства песчано-гелевого материала (ПГМ) в отношении ионов ртути (II). Показано, что изучение адсорбции в статических условиях является некорректным, поскольку при контакте с сорбентом в раствор переходят оксалаты, образующие устойчивые комплексы с ртутью, не способные к сорбции. Оценена эффективность поглощения ртути ПГМ в присутствии никеля, меди, цинка и свинца. Экспериментально показано, что величина адсорбции ртути на ПГМ достигает 0,4 мг/г. Адсорбция металлов уменьшается в порядке Hg > Pb > Cu > Zn > Ni. Поглощающая способность сорбента для ионов ртути (II) составляет 0,67 мг/см^3. Установлено, что изученный материал эффективно поглощает ионы ртути (II), а значит может применяться для очистки сточных вод при ртутных загрязнениях.

Ключевые слова: адсорбция, ртуть, искусственные сорбенты

Проблемы защиты окружающей среды от различных загрязнителей не теряют своей актуальности по сей день. Ртуть – один из самых токсичных металлов. Ртутьсодержащие отходы относятся к I классу опасности во всех средах. Некорректное обращение со ртутью и ее соединениями привело к нескольким экологическим трагедиям, повлекшим за собой массовые заболевания и гибель людей.

Проблема ртутного загрязнения довольно остро стоит и в городе Усолье-Сибирское. За время работы комбината «Усольехимпром» суммарные выбросы ртути превысили 1700 т. Большая часть отработанной ртути накоплена под корпусами цеха ртутного электролиза и в шламонакопителе предприятия. В поверхностном (до 25 см) слое почв и грунтов на промплощадке «Усольехимпром» и прилегающих к ней территорий сосредоточено около 24 т ртути, сбросы ее со сточными водами превысили 37 т, в донных отложениях Братского водохранилища находится 63 т технической ртути (Коваль и др., 2004). Несмотря на то, что цех ртутного электролиза на предприятии «Усольехимпром» был закрыт в 1998 г., стоки комбината продолжают влиять на состав воды и донных отложений р. Ангара и Братского водохранилища, так как водоотводная система и очистные сооружения предприятия заражены ртутью (Алиева и др., 2011). Для переработки накопленных на промышленной площадке «Усольехимпром» химических веществ, в частности ртути, необходимо принять меры по ликвидации урона, нанесенного окружающей среде. Созданию адекватных природных и искусственных геохимических барьеров посвящено огромное количество работ, в том числе и наших (Фяйзуллина и др., 2020; Салаватова и др., 2023 и проч.). Однако загрязненная территория довольно большая по площади, около 600 гектаров, поэтому барьер должен быть проницаемым во избежание заболачивания местности.

В Лаборатории охраны геологической среды (ЛОГС) геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова был разработан сорбент, представляющий собой песчано-гелевый материал (ПГМ) на базе щавелево-алюмосиликатного гелеобразующего раствора. Повышение проницаемости ПГМ достигается путем его механического разрушения после перехода щавелево-алюмосиликатного раствора в гелеобразное состояние (Сергеев и др.,

2021). Данный материал подходит для очистки территории в промышленных масштабах, т.к. он дешевый, имеет высокую проницаемость и существует возможность его производства непосредственно в месте загрязнения.

Схема изготовления предложенного сорбента включает в себя два этапа: первоначально песок помещается в смесь, состоящую из жидкого стекла, растворов щавелевой кислоты и сернокислого алюминия. А затем, спустя несколько часов, гелеобразная масса перемешивается и доводится до воздушно-сухого состояния (Кулешова, Данченко, 2019).

Настоящая работа посвящена изучению адсорбционных свойств ПГМ в отношении ионов ртути (II) из полиэлементного раствора, содержащего, помимо ртути, медь, никель, цинк и свинец.

Концентрации ионов ртути (II) определялись атомно-абсорбционным методом на спектрометре РА-915М с беспламенным типом атомизации («Люмэкс», Россия). Для реализации метода «холодного пара» использована приставка РП-92 («Люмэкс», Россия). Содержание меди, никеля, цинка и свинца определялось методом ICP-MS на приборе Thermo Element-2 (аналитик научный сотрудник кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Николаева И.Ю.).

Сорбция ртути на ПГМ определялась двумя способами – в статическом и динамическом режимах. Для изучения кинетики адсорбции ртути в статических условиях было поставлено 2 серии экспериментов. В первой навеска сорбента составила 0,2 г, а время экспозиции – от 1 до 24 часов. Во второй серии масса ПГМ – 0,6 г; время экспозиции – от 15 минут до 4 суток. В обеих сериях концентрация ртути (II) в каждой пробе составила 500 нг/г, объем растворов доводился до 50 мл бидистиллированной водой. Пробирки перемешивались вручную 4 раза в день.

Выяснилось, что в серии с большей массой сорбента наблюдается меньшая величина адсорбции по сравнению с меньшей массой ПГМ, что парадоксально. Исходя из этого, было высказано два предположения о том, что: а) существует зависимость сорбции от соотношения твердого и жидкого веществ; б) существует зависимость от пробирок, поскольку 2 серии эксперимента проводились в пробирках разных производителей. Для проверки был поставлен эксперимент с двумя параллельными сериями в пробирках фирм Ningbo Greetmed и Jet Biofil (Китай) с разными соотношениями твердого и жидкого веществ. Масса навески варьировала от 0,1 до 1 г, исходная концентрация ртути – 500 нг/г, время экспозиции составило 18 часов.

По результатам сравнения полученных данных как совокупностей с попарно связанными замерами выяснилось, что отклонение значений величины адсорбции в параллельных сериях не значимо (Табл. 1). Однако есть явная зависимость сорбции от соотношения твердого и жидкого веществ. Это связано с тем, что при контакте с ПГМ в раствор переходят оксалаты (соли щавелевой кислоты), которые в свою очередь образуют устойчивые комплексы со ртутью – константа устойчивости Hg(II)-оксалат составляет $4{,}6\times10^{9}$ (Pehkonen, Lin, 1998), поэтому изучение адсорбции ртути на данном материале в статических условиях является некорректным. В связи со сложным поведением сорбента, было решено определить емкость поглощения ртути данным сорбентом в динамических условиях. В таком случае на начальном этапе прокачки произойдет полное вымывание оксалатов и комплексообразование не будет влиять на дальнейшую сорбцию ртути.

В динамическом эксперименте осуществлялась прокачка раствора, содержащего ионы меди, никеля, цинка, свинца и ртути, через колонку, набитую сорбентом, при помощи перистальтического насоса с регулируемой скоростью Masterflex C/L. Масса ПГМ составила 47 г, его высота – 4 см, а площадь сечения колонки – 7,07 $см^2$. Скорость

прокачки в среднем была равной 120 мл/сут. Исходная концентрация ртути, меди, никеля и свинца в растворе составила 10 мкг/г, а цинка – 30 мкг/г. Отбор проб из выходной пробирки на анализ производился 1-2 раза в день. Всего в ходе эксперимента было отобрано 48 проб. Температура воздуха в лаборатории на протяжении эксперимента составила 26,8±4,2°С.

Таблица 1. Результат экспериментов с разными соотношениями ПГМ и объема раствора (S – пробирки производителя Ningbo Greetmed; Z – пробирки Jet Biofil).

№ пп	Масса ПГМ, г	Исходная концентрация ртути, нг/г	Равновесная концентрация ртути, нг/г	Величина адсорбции ртути, мкг/г	Время экспозиции, час
S-0,1г	0,101	521	436	42,1	18,0
S-0,3г	0,301	521	422	16,4	18,1
S-1г	1,002	521	447	3,70	18,3
Z-0,1г	0,100	521	423	48,9	18,5
Z-0,3г	0,298	519	413	17,9	18,6
Z-1г	0,997	520	434	4,34	19,0

По результатам эксперимента рассчитывалась суммарная величина адсорбции в каждой точке для каждого элемента (Рис. 1). На графике видно, что сорбция металлов уменьшается в порядке Hg > Pb > Cu > Zn > Ni. Следует отметить, что в момент значительного изменения значений pH из щелочной области в кислую наблюдается небольшая десорбция ртути. На всех же остальных этапах прокачки происходит адсорбция ртути, в пределе достигающая 0,4 мг/г. Учитывая, что масса ПГМ в колонке 47 г, количество поглощенной сорбентом ртути составило 18,8 мг. Зная объем сорбента в колонке (28,3 см^3), несложно вычислить поглощающую способность ПГМ в отношении ионов ртути (II), которая составила 0,67 мг/см^3.

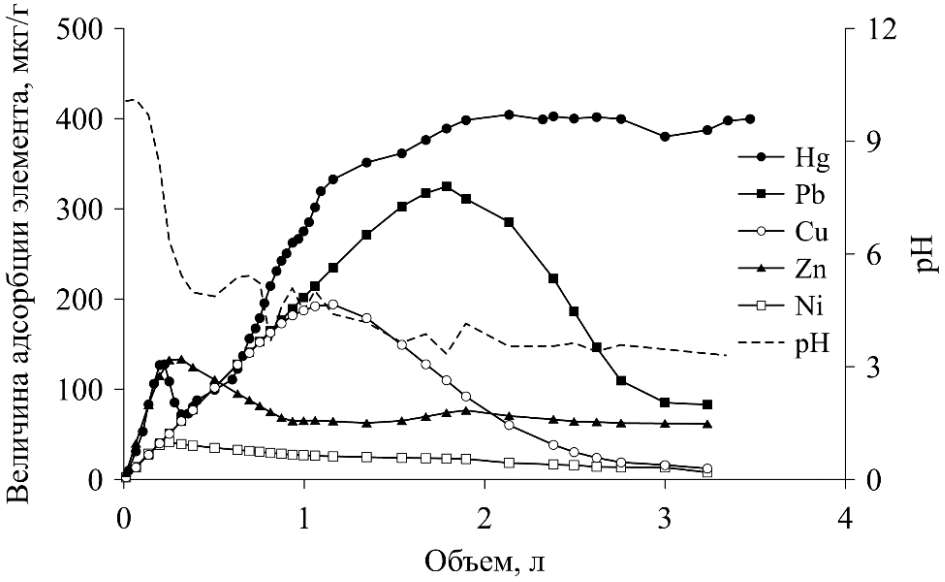


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции металлов от объема раствора, прокачанного через ПГМ, и кривая изменения pH.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают эффективность ПГМ в отношении ртути. Сорбент может использоваться в качестве горизонтального и вертикального геохимического барьера для очистки жидких промышленных отходов от ртути в том числе в присутствии меди, цинка, никеля и свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева В.И., Бутаков Е.В., Пастухов М.В. и др. Особенности техногенного загрязнения и формы переноса ртути в Братском водохранилище //Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2011. № 5. С. 431-438.
2. Коваль П.В., Руш Е.А., Удодов Ю.Н. и др. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья // Инженерная экология, 2004. № 4. С. 18-45.
3. Кулешова М.Л., Данченко Н.Н. Экспериментальное исследование песчано-гелевого материала как геохимического барьера для кадмия //Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 2019. С. 383-386.
4. Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В. Адсорбция ртути (II) на минералах пород майкопской серии и грязевулканических глинах // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2023. № 6. С. 100-108.
5. Сергеев В.И., Авилина И.В., Кулешова М.Л. и др. Геохимический барьер высокой проницаемости в песчаных грунтах // Новые идеи и теоретические аспекты инженерной геологии / Под ред. В. А. Королёва. М., 2021. С. 78-83.
6. Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбция ртути из водного раствора на синтетическом кремнийорганическом сорбенте // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2020. № 3. С. 75-80.
7. Pehkonen S.O., Lin C.J. Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids // J Air Waste Manag Assoc., 1998. Vol. 48(2). P. 144-150.

ADSORPTION PROPERTIES OF SAND-GEL MATERIAL IN RELATION TO MERCURY (II) IONS IN THE PRESENCE OF OTHER METALS

Salavatova D.S., Bychkov D.A., Fiaizullina R.V.
Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia
salavatova-jamilya2012@yandex.ru

Abstract. The adsorption properties of sand-gel material (SGM) with respect to mercury (II) ions were studied. It has been shown that studying adsorption under static conditions is incorrect, since upon contact with the sorbent, oxalates pass into the solution, forming stable complexes with mercury that are not capable of sorption. The efficiency of mercury absorption by SGM in the presence of nickel, copper, zinc and lead was assessed. It has been experimentally shown that the adsorption value of mercury on SGM reaches 0.4 mg/g. Metal adsorption decreases in the order Hg > Pb > Cu > Zn > Ni. The absorption capacity of the sorbent for mercury (II) ions is 0.67 mg/cm^3. It has been established that the studied material effectively absorbs mercury (II) ions, and therefore can be used for wastewater treatment with mercury contamination.

Key words: adsorption, mercury, synthetic sorbents

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 542.61

ГИДРОДИФТОРИДНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ РОССЫПЕЙ УЛЬТРАБАЗИТОВ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ)

Молчанов В.П.[1], Медков А.И.[2], Иванников С.И.[2]
[1]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
[2]Институт химии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток
vpmol@mail.ru

Аннотация. В титаноносных рудах и россыпях интрузий ультрабазитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса выявлены промышленные концентрации золота. Приведены результаты исследования возможности извлечения золота из россыпей одной из таких интрузий, Ариадненской, с применением гидродифторида и сульфата аммония. Показано, что при нагревании с указанными реагентами в интервале температур до 200°С происходит фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием простых и комплексных фторидов, дальнейшее повышение температуры приводит к их конверсии в растворимые двойные сульфаты. При этом золото концентрируется в виде нерастворимого осадка. Полученный опыт глубокой переработки россыпей позволит наметить пути промышленного освоения дальневосточных комплексных месторождений.

Ключевые слова: Приморье, ультрабазиты, ильменитовые россыпи, золото, технология переработки, гидродифторид аммония, сульфат аммония

В последние годы все большее внимание уделяется гидродифторидной технологии вскрытия горных пород (O'Hara et al., 2017; Zhang et al., 2019), основанной на их обработке гидродифторидом аммония с последующим полным растворением продуктов фторирования азотной кислотой. Гидродифторид аммония NH_4HF_2 - кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность (реакционная способность NH_4HF_2 близка к безводному HF) и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств (Медков и др., 2022). Кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки (Крысенко и др. 2022; Dmitriev et al., 2022). Очевидно, что в этих условиях золото не должно переходить в раствор и, следовательно, будет концентрироваться в нерастворимом остатке. В то же время гидродифторид аммония, который можно было бы использовать для концентрирования золота, является относительно дорогим реагентом, влияющим на рентабельность процесса, определяемого, главным образом, его удельным расходом. Ранее (Медков и др., 2022) для вскрытия минералов была предложена смесь гидродифторида и сульфата аммония, который значительно дешевле гидродифторида аммония и является отходом ряда производств. Использование этой смеси позволяет с одной стороны вскрывать минералы за счет разрыва связей Si-O в процессе фторирования, а с другой стороны регенерировать основную массу гидродифторида аммония в результате взаимодействия полученных фторидов с сульфатом аммония.

Для решения поставленных задач был выполнен комплекс технологических и химических исследований. В пределах титаноносных россыпей Ариадненского массива

ультрабазитов (Приморье) были отобраны крупнообъемные пробы общим весом до 2000 кг. Технологические исследования были выполнены по традиционной для обогащения титансодержащих песков схеме с предварительным гравитационным обогащением и последующей электромагнитной сепарацией. Полученный концентрат посредством электромагнитной сепарации был разделен на магнитную и немагнитную фракции. Основу магнитной фракции составляет ильменит. Немагнитная фракция, в сущности, представляет собой смесь анортита, кварца, роговой обманки, сфена и циркона. Концентрации золота при этом достигают промышленных кондиций, что и предопределило выбор материала немагнитной фракции в качестве предмета исследований. В процессе химических исследований изучались возможности вскрытия минерального сырья гидродифторидом аммония и сульфатом аммония.

Исследование взаимодействия ариадненского шлиха со смесью гидродифторида и сульфата аммония показало, что при этом в интервале температур до 200°С протекает процесс фторирования компонентов минерального сырья NH_4HF_2 с разрушением кристаллической структуры минералов и образованием, согласно данным рентгенофазового анализа, простых фторидов металлов или их комплексных фтороаммониевых соединений составов: $(NH_4)_2TiF_6$, CaF_2, $(NH_4)_3FeF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$. Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с образованием кислого сульфата NH_4HSO_4 (>250°С), который при температурах 300-390°С вступает в реакцию взаимодействия с образовавшимися фторидами с получением согласно данных рентгенофазового анализа растворимых в воде двойных сульфатов составов: $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$. Присутствие в пробе алюминия при температурах до 200°С приводит к появлению комплексной фтороаммониевой соли алюминия $(NH_4)_3AlF_6$. Взаимодействие последней с NH_4HSO_4 заканчивается образованием растворимой в воде двойной соли $NH_4Al(SO_4)_2$.

Гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ не вступает в реакцию взаимодействия с NH_4HSO_4, а переходит в газовую фазу и сублимирует ($T_{суб}$=319°С). Кроме того, при этих температурах в газовую фазу переходят NH_3 и HF, сублимат которых может быть собран в виде фторидов аммония. Анализ собранных возгонов показал, что при сублимации гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ собирается в более горячей зоне конденсатора, а NH_4HF_2 – в более холодной. Разделить эти два продукта можно путем аммиачного гидролиза с осаждением SiO_2 («белая сажа») и получением раствора NH_4F, либо путем селективной отгонки NH_4HF_2 ($t_{кипения}$ = 239.5°С) из этой смеси, и в дальнейшем использовать его в обороте.

Водное выщелачивание продукта взаимодействия шлиха со смесью NH_4HF_2 и $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 340-360°С позволяет перевести в раствор значительную массу исследуемого концентрата в форме хорошо растворимых в воде двойных сульфатов аммония. Следует отметить, что избыток NH_4HSO_4, не вступивший в реакцию при вскрытии минерального сырья, остается в полученном продукте и при водном выщелачивании переходит в раствор вместе с сульфатами компонентов-примесей, обеспечивая pH раствора выщелачивания, равный 1-2. При небольшом нагревании (до 50-60°С) раствор выщелачивания мутнеет и образуется осадок белого цвета, появление которого обусловлено процессом гидролиза соли титана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ с образованием диоксида титана в форме анатаза. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания.

Результаты нейтронно-активационного анализа содержания золота на различных стадиях переработки показали, что металл при выщелачивании не переходит в раствор, а

полностью остается в нерастворимой фракции. Так, обработка шлиха гидродифторидом аммония при температуре 190°С с выщелачиванием профторированного продукта водой и последующей обработкой нерастворимого остатка сульфатом аммония при 350°С позволяет значительно сконцентрировать золото в нерастворимом остатке. Дополнительная обработка этого остатка азотной кислотой еще более увеличивает концентрацию золота, указывая на возможность объединения операции фторирования и обработки сульфатом аммония. Обработка исходного немагнитного концентрата смесью гидродифторида и сульфата аммония с последующим водным выщелачиванием позволила сконцентрировать золото в нерастворимом осадке уже на порядок. Повторная обработка нерастворимого остатка смесью гидродифторида и сульфата аммония в тех же условиях позволяет еще более увеличить степень концентрирования золота еще на два порядка. При этом следует отметить, что кислотное выщелачивание нерастворимого остатка может быть заменено повторной обработкой смесью этих реагентов. Увеличение содержания NH_4HF_2 в смеси, используемой для вскрытия шлиха, заметно сказывается на степени концентрирования золота в нерастворимом остатке.

Полученный нерастворимый остаток представляет собой порошок черного цвета, являющийся, согласно данным рентгенофазового анализа, смесью фаз циркона и золота.

Необходимо отметить, что предлагаемый способ концентрирования золота с использованием смеси гидродифторида и сульфата аммония позволяет доизвлечь из растворов выщелачивания титан, частично перешедший из магнитной фракции, а также выделить из возгонов гексафторосиликат аммония и вернуть в оборот основную массу гидродифторида аммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093 (https://rscf.ru/project/23-17-00093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Меркулов Е.Б., Иванников С.И., Николаев А.И. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С.422-428.
2. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э. // Химическая технология. 2022. № 10, С. 444-450. https://doi:10.31044/1684-5811-2022-23-10-444-450.
3. Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. // Steel in Translation. 2022. V. 52. № 1. pp. 81–86.
4. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. // Chemical Geology. 2017. V. 466. P. 341–351. https://doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023.
5. Zhang W. and Hu Z. // Spectrochimica Acta Part B. 2019. №.160.105690. https://doi: 10.1016/j.sab.2019.105690.

HYDRODIFLUORIDE EXTRACTION OF GOLD FROM PLACERS OF ULTRABASITES OF SIKHOTE-ALIN (PRIMORYE)

Molchanov V.P.[1], Medkov M.A.[2], Ivannikov S.I.[2]
[1]Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia,
[2]Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
vpmol@mail.ru

Abstract. Industrial concentrations of gold have been detected in titanium-bearing ores and placers of intrusions of ultrabasites of the Sikhote-Alin orogenic belt. The results of a study of the possibility of

extracting gold from placers of one of such intrusions, Ariadne, using hydrodifluoride and ammonium sulfate are presented. It is shown that when heated with these reagents in the temperature range up to 200°C, the components of the mineral raw materials are fluorinated to form simple and complex fluorides, a further increase in temperature leads to their conversion into soluble double sulfates. At the same time, gold is concentrated in the form of an insoluble precipitate. The experience gained in deep processing of placers will allow us to outline ways of industrial development of Far Eastern complex deposits.

Keywords: Primorye, ultrabasites, ilmenite placers, gold, processing technology, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate

УДК 550.42

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПЛАВЛЕНИЮ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД ПРИ ПОВЫШЕННОМ ПАРЦИАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ CO_2

Чевычелов В.Ю., Котельников А.Р.
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область
chev@iem.ac.ru

Аннотация. Для проведения экспериментов по низкобарическому высокотемпературному плавлению природной карбонатно-силикатной породы в условиях повышенного парциального давления CO_2 была использована специальная методика создания такого давления внутри ампул с исследуемым веществом. Эксперименты были проведены при давлении от 7 до 17 МПа и температуре 1250—1300ºС на «газовой бомбе». При этом наружное давление на ампулу создавалось инертным газом Ar. Внутри ампулы давление создавалось CO_2, выделяющимся в результате разложения оксалата серебра в процессе экспериментов. Давление H_2O было ничтожным, вследствие ее отсутствия в исходной шихте. После опыта определяли вес газовой фазы внутри ампулы.

Ключевые слова: разложения оксалата серебра; плавление карбонатно-силикатной породы; повышенное парциальное давление CO_2; эксперимент

Химический состав, использованной в экспериментах карбонатно-силикатной породы (мас. %): 16.3 SiO_2, 0.3 TiO_2, 9.1 Al_2O_3, 0.8 Fe_2O_3, 0.4 FeO, 0.1 MnO, 1.9 MgO, 39.9 CaO, 2.6 Na_2O, 0.3 K_2O, 0.2 P_2O_5, 26.2 CO_2, 1.5 H_2O^+, 0.5 H_2O^-, 0.2 S_{tot}, 0.2 SrO, 100.6 Σ. Минеральный состав этого образца следующий: кальцит (≈ 59.5 мас.%), агрегаты мелилит + клинопироксен + нефелин, реже встречаются кварц, альбит-анортоклаз, плагиоклаз, циркон и др. (Peretyazhko et al., 2021).

Эксперименты были проведены при давлении от 7 до 17 МПа и температуре 1250—1300ºС в платиновых ампулах (Табл. 1). Большинство опытов осуществлялось в два этапа. Для экспериментов была использована установка ИЭМ РАН “Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом СВГД-7” («газовая бомба»). На этой установке наружное давление на ампулу создавалось инертным газом Ar. Внутри ампулы давление определялось парциальным давлением углекислого газа, выделяющегося в процессе проведения опыта. Давление, создаваемое внутри ампулы водой, было резко подчиненным, вследствие практического ее отсутствия, за исключением двух опытов PRT-1b и PRT-1c. Фугитивность кислорода fO_2 внутри ампулы соответствовала

приблизительно (Ni-NiO) + 3.5, согласно оценке, приведенной в (Berndt et al., 2005; Чевычелов, Корнеева, 2018). Кроме установки СВГД-7, на первом этапе в опытах PRT-3 и PRT-4 использовали «Лабораторный сушильный шкаф», в котором ампулы выдерживались при T = 130—140°C от 3-х до 4.5 ч.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов и полученные результаты.

Номер опыта	Исходный состав опыта (m_{charge}; $m_{Ag2C2O4(H2O)}$)	Первый этап опыта [1]			Второй этап опыта [2]				После опыта [3]		
		T°, C	$P_{total} = P_{CO2}$, МПа	Длительность, ч	P, МПа [4] при T = 700°C при выводе в режим	T°, C	$P_{total} = P_{CO2}$, МПа	Длительность, ч	Вес газовой (m_g) /жидкой (m_l) фаз в ампуле, мг	Количество разложившегося кальцита ($Cal_{decomposed}$) в шихте, мг	Количество карбонат содержащих фаз в продуктах (Cal_1), мг/мас. %
PRT-1a	Шихта [5] (50.19 мг)	-	-	-	9.0	1300	9.8	5.9	10.7/0.1	24.4	5.5/18.3
PRT-1b	Шихта [5] (50.54 мг); H_2O (5.42 мг)	-	-	-	9.0	1300	9.8	5.9	10.5/5.0	23.9	6.2/20.6
PRT-1c [6]	Шихта [5] (50.44 мг); $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ (24.67 мг)	-	-	-	9.5	1300	9.8	5.75	-	-	-
PRT-2a	Шихта [5] (49.19 мг); $Ag_2C_2O_4$ (30.78 мг)	150—160	4.3	0.9	5.5	1300	7.0—9.7	5.4	18.7/0.65	22.2	7.0/24.0
PRT-2b	Шихта [5] (20.36 мг); $Ag_2C_2O_4$ (39.70 мг)	115—160	7.75	1.4	9.4	1300	12.3	5.8	15.5/0.5	9.1	3.0/25.2
PRT-3	Шихта [5] (55.93 мг); $Ag_2C_2O_4$ (50.65 мг)	130—140 140—180	<3—5 4.3	4.5 1.9	5.5	1300	7.0	6.5	26.54/1.0	27.0	6.3/18.9
PRT-4	Шихта [5] (21.33 мг); $Ag_2C_2O_4$ (42.13 мг)	130	<3—5	3.3	15.0	1250	17.3	6.1	16.56/1.1	9.9	2.8/22.0

Примечания.

[1] В опытах PRT-1a, PRT-1b и PRT-1c первый этап отсутствовал. В опытах PRT-2a и PRT-2b первый этап проводился в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом, СВГД-7, предшествуя второму этапу. В опыте PRT-3 первый этап проводился сначала в сушильном шкафу, а затем еще раз в сосуде высокого газового давления, а в опыте PRT-4 первый этап проводился только в сушильном шкафу.

[2] Второй этап всех опытов проводился в сосуде высокого газового давления.

[3] (Cal_1) – это все карбонат содержащие фазы, диагностированные в продуктах опыта, включая сохранившийся кальцит и четыре образовавшихся в опыте карбонатных и карбонатно-силикатных расплава. Подробные объяснения даны ниже в тексте статьи.

[4] Давление приводится по показаниям манометра во время вывода экспериментов в режим. Величины давления приведены при T = 700°C, так как, по данным термогравиметрии пробы шихты, разложение кальцита на CaO и CO_2 происходит при более высокой температуре около 700—815°C. (см. пояснения в тексте).

[5] Порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы.

[6] Данный опыт был вскрыт без определения содержаний газовой и жидкой фаз внутри ампулы.

Подготовка опытов осуществлялась следующим образом. В одну малую ампулу (наружный диаметр 4 мм, толщина стенок 0.2 мм и длина 18—20 мм) помещали порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы, шихты (20—56 мг), а в другую такую же ампулу загружали свежеприготовленный оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$ (31—51 мг) (Табл. 1). Оксалат серебра был предварительно синтезирован по реакции $2AgNO_3 + Na_2C_2O_4 \rightarrow Ag_2C_2O_4\downarrow + NaNO_3$ путем сливания растворов солей и последующего высушивания многократно промытого осадка. Затем обе малые ампулы пережимали на 2/3 длины, но не заваривали, и помещали внутри большой ампулы (10 мм × 0.2 мм × 50 мм), которую заваривали. Все операции контролировались взвешиванием с точностью до 10^{-4}—10^{-5} г.

Собранную таким образом конструкцию их трех ампул выдерживали в диапазоне температуры от 115° до 180°С в течение 1—6 ч (первый этап опыта) для разложения оксалата серебра по реакции $Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2\uparrow$. В дальнейшем, в процессе проведения опыта давление внутри ампулы создавалось выделившимся по реакции CO_2. По показаниям манометра во время вывода экспериментов в режим второго этапа при T = 700°С это давление составляло от 5.5 до 15.0 МПа (Табл. 1). Величины давления приведены при T = 700°С, так как, по данным термогравиметрии пробы шихты, разложение кальцита в шихте на CaO и CO_2 происходит при более высокой температуре около 700—815°С. Таким образом, при достижении температуры разложения кальцита в процессе вывода опыта в режим парциальное давление CO_2 внутри ампул было значимым, в опытах PRT-2a и PRT-3 оно превышало 5.5 МПа, в опыте PRT-2b > 9.4 МПа, а в опыте PRT-4 > 15.0 МПа.

Для сравнения, были проведены опыты PRT-1a, PRT-1b и PRT-1c без добавления оксалата серебра, первый в «сухих» условиях, второй с добавлением воды, третий с добавлением щавелевой кислоты $H_2C_2O_4{\times}2H_2O$ (табл. 1). Эти три опыта сразу нагревали до температуры 1300°С (первый этап отсутствовал). Во всех других опытах высокотемпературный второй этап следовал после первого низкотемпературного. Длительность второго этапа составляла 5.5—6.5 ч. Закалка опытов проводилась так: после выключения нагрева печи, в результате постоянного охлаждения внешнего сосуда установки проточной холодной водой, происходило быстрое падение температуры и связанное с этим уменьшение давления. Первоначальная скорость снижения температуры была не менее 70—80 град/мин.

После опыта большая ампула была «раздута» за счет избыточной газовой фазы внутри. Опыт вскрывали следующим образом: (1) ампулу взвешивали, затем ее замораживали в жидком азоте в течение 3 мин, потом прокалывали в ампуле несколько отверстий и выдерживали 3 мин на воздухе для нагрева до комнатной температуры, при этом из ампулы через отверстия удалялась избыточная газовая фаза, (2) затем ампулу снова взвешивали, нагревали при 100°С в сушильном шкафу в течение 3 мин, при этом из ампулы через отверстия удалялась жидкая фаза, потом ампулу выдерживали 3 мин на воздухе для охлаждения до комнатной температуры и взвешивали еще раз. В таблице 1 приведены содержания газовой и жидкой фаз, выделившихся из ампул при вскрытии каждого опыта. Использование полученных данных рассматривается ниже.

После опыта твердые продукты, извлеченные из малой ампулы с карбонатно-силикатной породой, под бинокуляром представляли собой агрегат светлых беловато-серых зерен и их обломков с разной степенью прозрачности и гомогенности. Другая малая ампула была пустой, так как исходно загруженный в нее оксалат серебра полностью разлагался в условиях опыта. На внутренних стенках ампулы наблюдались мелкие

наросты, как мы полагаем, представленные наросшим на платине серебром, образовавшимся при разложении оксалата.

Вес газовой фазы, выделившейся из ампулы при вскрытии, изменялся от 10.5 мг до 26.5 мг в зависимости от веса исходной шихты и оксалата серебра (Табл. 1). Избыточная газовая (флюидная) фаза была представлена CO_2, выделившимся в результате разложения оксалата серебра и кальцита. Частично газовая фаза образовывалась во время первого низкотемпературного этапа опыта за счет разложения оксалата серебра, а остальная часть на втором высокотемпературном этапе за счет разложения кальцита из исследуемой карбонатно-силикатной породы (шихты). Вес выделившейся из ампулы жидкой фазы, представленной H_2O, как и ожидалось, был крайне малым от 0.1 до 1.1 мг и только в опыте PRT-1b, содержащем около 5.4 мг исходной H_2O, при вскрытии выделилось 5.0 мг жидкости.

Зная вес газовой (m_g) и жидкой (m_l) фаз, выделившихся из ампул при вскрытии каждого опыта, мы можем оценить возможное количество как разложившегося кальцита ($Cal_{decomposed}$), так и всех карбонат содержащих фаз после опыта (Cal_1), включая сохранившийся кальцит и четыре образовавшихся в опыте карбонатных и карбонатно-силикатных расплава. Расчет проводился следующим образом. Содержание кальцита в исходной шихте приблизительно составляет 59.47 мас. %, исходя из того, что содержание CO_2 в шихте равно 26.15 мас. %, а кальцит $CaCO_3$ содержит 43.97 мас. % CO_2. В каждом опыте, зная массу шихты (m_{charge}) (Табл. 1), мы можем рассчитать массу исходного кальцита ($m_{charge} \times 0.5947$). Для опытов с исходным оксалатом серебра можно рассчитать количество CO_2, выделившегося при полном разложении оксалата ($m_{Ag2C2O4} \times 0.29$). Тогда возможное количество разложившегося кальцита рассчитываем по формуле $Cal_{decomposed} = (m_g - (m_{Ag2C2O4} \times 0.29)): 0.4397$, а количество всех карбонат содержащих фаз после опыта по следующей формуле $Cal_1 = (m_{charge} \times 0.5947) - Cal_{decomposed}$. В опытах PRT-1a и PRT-1b, которые не содержали исходного оксалата серебра, вся газовая фаза, выделившаяся из ампулы, образовалась при разложении кальцита шихты.

Во всех шести проведенных при разных условиях экспериментах (при варьировании веса шихты, оксалата серебра и соотношений этих весов, при использовании оксалата серебра и без его использования, при изменении температуры от 1300° до 1250°С, общего давления от 7 до 17 МПа и др.) было получено примерно одинаковое количество всех карбонат содержащих фаз после опыта (Cal_1) примерно 18—25 мас. % (Табл. 1). Разница между опытами с предварительно созданным в ампуле повышенным давлением CO_2 и без такового совсем небольшая: в первом случае 19—25 мас. %, а во втором 18.3—20.6 мас. %. Это показывает, что использованная нами методика предварительного создания в ампуле повышенного давления CO_2 за счет разложения оксалата серебра, к сожалению, не предотвращает разложения кальцита в шихте в ходе проведения опытов и большая часть исходного кальцита (75—82 мас. %) разлагается. Причем такое разложение кальцита происходило при различных условиях вывода опыта в режим, а именно при $T > 700$°С в опытах PRT-2a и PRT-3 при $P_{total} = P_{CO2} > 5.5$ МПа, в опыте PRT-2b при $P_{total} = P_{CO2} > 9.4$ МПа, а в опыте PRT-4 при $P_{total} = P_{CO2} > 15.0$ МПа.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А. Оценка величины фугитивности кислорода (f_{O2}) в экспериментах на установках высокого газового давления с внутренним нагревом (IHPV) // 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. 456-459.
2. Berndt J., Koepke J., Holtz Fr. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa // J. Petrol. 2005. V. 46. № 1. P. 135—167.
3. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (> 4 MPa) and high-temperature (> 1250°C) incongruent melting of marly limestone: formation of carbonate melt and melilite-nepheline paralava in the Khramaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // Contrib. Mineral. Petrol. 2021. V. 176: 38. P. 1—28.

METHODS OF CONDUCTING EXPERIMENTS ON THE MELTING OF CARBONATE-SILICATE ROCKS AT ELEVATED CO_2 PARTIAL PRESSURE

Chevychelov V.Yu., Kotelnikov A.R.
Korzhinskii Institute of Experiment Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district
chev@iem.ac.ru

Abstract. To conduct experiments on low-pressure high-temperature melting of natural carbonate-silicate rock at conditions of elevated CO_2 partial pressure, a special methods was used to create such pressure inside capsules with the carbonate-silicate charge. The experiments were carried out at pressures from 7 to 17 MPa and temperatures of 1250-1300°C on a “gas bomb”. At our experiments, external pressure on the capsule was created by the inert gas Ar. Inside the capsule pressure was created by CO_2 released as a result of the decomposition of silver oxalate at these experiments. The H_2O pressure was negligible due to its absence in the initial charge. After the experiment, the weight of the gas phase inside the capsule was determined.

Keywords: decomposition of silver oxalate; melting of carbonate-silicate rock; elevated CO_2 partial pressure; experiment

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Александрович О.В..... 198
Алексеев В.А. 105
Алферьева Я.О..... 52, 100
Ананьев В.В. 46
Андрющенко Н.Д. 319
Аносова М.О. 55
Антоновская Т.В. 148
Аранович Л.Я. 67, 80
Асавин А.М..... 55, 60
Ахмеджанова Г.М. 162, 165

Бабкин Д.Н. 142
Базилевский А.Т. 217
Балицкий В.С. 154
Баренбаум А.А..... 221
Безмен Н.И. 230
Белозерова О.Ю..... 142
Белохин В.С. 105
Бенделиани А.А..... 5
Бобров А.В. 5
Бровченко В.Д. 14
Бубликова Т.М..... 154
Бухтияров П.Г..... 67, 80
Бушмин С.А. 198
Бычков А.Ю. 85
Бычков Д.А. 41, 324

Ван К.В..... 71
Варламов Д.А. 158
Верещагин О.С. 174
Вирюс А.А. 35
Воробей С.С..... 60

Глазовская Л.И. 226
Гнучев Я.Ю..... 41
Горбачев Н.С. 9, 14
Горбачев П.Н. 9, 139, 230
Горелова Л.А. 174
Григорьева Е.И. 52
Громяк И.Н. 105
Гувер Р.Б. 283
Гудкова Т.В..... 243
Гусева Е.Н..... 233

Дамдинов Б.Б..... 92, 114, 118
Дамдинова Л.Б..... 92, 114, 118
Демидова С.И. 248
Дрожжина Н.А..... 154, 162, 165
Дунаева А.Н. 238

Еремин Н.Н..... 5
Ермолаева В.Н. 158

Жариков А.В. 110

Захарова Е.В. 319
Захарченко Е.С. 19
Зиновьева Н.Г. 85, 100

Иванников С.И. 328
Иванов М.А..... 233, 259
Иванов М.В. 179, 184
Ионов А.М. 170

Ковальская Т.Н..... 158
Ковальский Г.А. 158
Коптев-Дворников Е.В. 41
Корепанов В.И..... 19
Корепанов Я.И..... 189
Коржинская В.С. 71, 126
Королева О.Н..... 75
Косова С.А. 67
Костюк А.В. 9, 14
Котельников А.Р.46, 71, 92, 96, 100, 114, 118, 162, 165, 331
Котельникова З.А..... 118, 165
Котова Н.П..... 123, 126
Криночкин Л.А..... 46
Криночкина О.К. 46
Криулина Г.Ю 19
Кронрод В.А. 238
Кузин А.М..... 192, 303
Кузюра А.В. 19
Кулик Е.А..... 243
Куражковский А.Ю..... 288
Кусков О.Л..... 238

Лаптев Ю.В..... 131
Лахманова Л.А. 248
Липко С.В. 142

Максе Л.П. 254, 288
Малышев Д.Г. 259
Мальковский В.И. 110
Мамыкина М.Е. 198
Мартынов К.В. 319
Мартынова Г.С. 308
Медков А.И. 328
Микшин А.В. 52
Мироненко М.В. 135
Мисюра М.А. 198
Можчиль Р.Н. 170
Молчанов В.П. 328
Мохов А.В. 105
Мухамеджанова А.Э. 263

Неволина Л.А. 75
Некрасов А.Н. 9, 14, 67, 80, 154, 170
Новиков М.П. 14, 139

Осадчий В.О. 189
Осадчий Е.Г. 189

Павлова Т.А. 272
Персиков Э.С. 67, 80
Пирязев А.А. 226
Подображных А.Д. 170
Портнов А.М. 268
Пунанова С.А. 308, 313

Редькин А.Ф. 170
Родкин М.В. 308, 313
Рукавишникова Т.А. 313
Русак А.А. 85

Савва Е.В. 198
Салаватова Д.С. 324
Семенова Л.Ф. 272
Сеткова Т.В. 154, 174
Скрябина А.В. 19
Смагунов Н.В. 142
Сорокин Е.М. 278
Спивак А.В. 19, 174
Сук Н.И. 46, 71, 92, 96, 114, 118, 162, 165
Султанов Д.М. 9

Таусон В.Л. 142

Федькин В.В. 24, 30
Феррейра Р.Т. 293
Фисенко А.В. 272
Фронтасьева М.В. 283
Фяйзуллина Р.В. 324

Хисина Н.Р. 278
Хубанов В.Б. 92

Цельмович В.А. 283, 288

Чайчук К.Д. 158
ЧареевД.А. 189
Чевычелов В.Ю. 35, 331
Чистякова Д.А. 174
Чуканов Н.В. 158

Шапошникова О.Ю. 80
Шельмин В.Г. 288
Шишкина В.С. 293
Шорников С.И. 203, 208, 212, 299
Шпекин М.И. 293

Щекина Т.И. 85, 100
Щербаков В.Д. 226
Щипанский А.А. 30

Эрнст Р.Э. 259

Юань Ли 217
Юдинцев С.В. 110

Яковлев О.И. 299

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ PT ПАРАМЕТРАХ

ТИТАН- И ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ФЛОГОПИТЫ ПРИ 1-7 ГПА И 373-1573К
Бенделиани А.А., Еремин Н.Н., Бобров А.В. 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ C-O-H-S ФЛЮИДА НА ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ–(FES+FE): МЕТАЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ FES+FE-C РАСПЛАВА, МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. 9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА С S–СОДЕРЖАЩИМИ НЕФТЕ-ГАЗОНАСЫЩЕННЫМИ ПОРОДАМИ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)
Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Бровченко В.Д., Новиков М.П..... 14

ОСТАТОЧНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗЕ ИЗ ТРУБКИ ЗАПОЛЯРНАЯ ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ
Кузюра А.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Криулина Г.Ю., Скрябина А.В., Корепанов В.И. 19

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ГРАНАТА И РАЗНООБРАЗИЕ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ
Федькин В.В..... 24

КОГЕРЕНТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВНИЯ И ЭКСГУМАЦИИ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
Федькин В.В., Щипанский А.А..... 30

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНО-АЛЮМОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КАРБОНАТНО-ПЕЛИТОВОЙ ПОРОДЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ CO_2
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А. 35

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

ЕДИНЫЙ ДЛЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ И БЕЗВОДНЫХ СИСТЕМ ПЛАГИОКЛАЗОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ КОМПОЗИТОМЕТР
Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. 41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАББРО-ДОЛЕРИТОВ КОСМОЗЕРА (ЗАОНЕЖЬЕ, КАРЕЛИЯ)
Котельников А.Р., Ананьев В.В., Сук Н.И., Криночкина О.К. Криночкин Л.А. 46

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

ПЕРЕНОС W И MO ПРИ КОНТАКТОВО-РЕАКЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТА ПРИ 750°С И 1 КБАР
Алферьева Я.О., Григорьева Е.И., Микшин А.В..... 52

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЙ ПАРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ -ZR/HF NB/TA В РАВНОВЕСИЯХ С РАСПЛАВОМ МЕЛИЛИТОВОГО НЕФЕЛИНИТА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ
Асавин А.М., Аносова М.О. 55

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЛИТОФИЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАВНОВЕСИЯХ ГРАНАТ-КЛИНОПИРОКСЕН ИЗ МАНТИЙНЫХ НОДУЛЕЙ В КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБКАХ, КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ РЕДКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПРИ МАНТИЙНОМ МЕТОСОМАТОЗЕ
Асавин А.М., Воробей С.С. 60

МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ВОДОРОДОМ В УСЛОВИЯХ НИЗОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)
Бухтияров П.Г., Персиков Э.С., Аранович Л.Я., Некрасов А.Н., Косова С.А. 67

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $ZR_{0.5}HF_{0.5}SIO_4$ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ($T = 800^{O}$, $1000^{O}C$, P – 400 МПА)
Коржинская В.С., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ван К.В. 71

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ NA И CS
Королева О.Н.[1,2], Неволина Л.А.[2] 75

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО БАЗАЛЬТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ НА ГРАНИЦЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ С ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. 80

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛИТИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ 800°С, 1 И 2 КБАР
Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю. 85

РАСТВОРИМОСТЬ ФЕНАКИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ
Сук Н.И., Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Дамдинова Л.Б., Хубанов В.Б. 92

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАССИТЕРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ
Сук Н.И., Котельников А.Р. 96

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА С ДОЛОМИТОМ ПРИ 700ºС, P_{H2O} = 1 КБАР И 800ºС, P_{H2O} = 4,5 КБАР В ПРИСУТСТИИ ФТОРА
Щекина Т.И., Котельников А.Р., Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г. 100

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ БАЗАЛЬТА
Алексеев В.А., Белохин В.С., Мохов А.В., Громяк И.Н. 105

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД - ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛЛОИДНОЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ
Жариков А.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. 110

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА РУДНОГО ВЕЩЕСТВА И ОБРАЗОВАНИЯ РУДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ
Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б. 114

ФЛЮИДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ИХ РОЛЬ В ТРАНСПОРТЕ ВЕЩЕСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ)
Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинов Б.Б., Котельникова З.А., Дамдинова Л.Б. 118

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ NB_2O_5 В РАСТВОРАХ LIF ПРИ 550°C, 50 – 500 МПА
Котова Н.П. 123

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ ВО ФТОРИДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Котова Н.П., Коржинская В.С. 126

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ФЛЮИДАХ С УГЛЕКИСЛОТОЙ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)
Лаптев Ю.В. 131

GEOCHEQ – КОМПЛЕКС ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ: СТРУКТУРА И СОДЕРЖИМОЕ БАЗЫ ДАННЫХ, РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ
Мироненко М.В. 135

ВЛИЯНИЕ P-T ПАРАМЕТРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ РАБДОФАНИТА (РАБДОФАНА)
Новиков М.П., Горбачев П.Н. 139

ГЕНЕЗИС AU-AG МИНЕРАЛИЗАЦИИ В СФАЛЕРИТОВЫХ РУДАХ ПО ДАННЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ZNS-AG-AU И ZNS-AG-AU-SN
Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю. 142

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

РОЛЬ ГЛУБИННЫХ ГАЗОВЫХ ФЛЮИДОВ В ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕГАЗОМАТЕРИНСКИХ ТОЛЩ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА
Антоновская Т.В. 148

СИНТЕЗ ТОНКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАЛАХИТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА
Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Некрасов А.Н., Дрожжина Н.А. 154

СИНТЕЗ ЦИРКОНО- И ТИТАНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ
Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Чайчук К.Д. 158

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (RB, BA)-ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ
Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А. 162

ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ (K,RB)-ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ
Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А., Дрожжина Н.А. 165

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЛАТИНЫ И СУРЬМЫ
Редькин А.Ф., Ионов А.М., Некрасов А.Н., Подображных А.Д., Можчиль Р.Н. 170

ВЫРАЩИВАНИЕ НА ЗАТРАВКУ V-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА
Сеткова Т.В., Верещагин О.С., Спивак А.В., Горелова Л.А., Чистякова Д.А. 174

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР 50-350°C И ДАВЛЕНИЙ 0.2-3.5 КБАР НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ЛААРА
Иванов М.В. 179

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТРОЙНЫХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ H_2O-CO_2-NACL И H_2O-CO_2-$CACL_2$ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР 150-350°С И ДАВЛЕНИЙ 0.2-1.4 КБАР
Иванов М.В. 184

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $AGPD_3SE$ ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭДС МЕТОДОМ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 373 - 773 К
Корепанов Я.И., ЧареевД.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г. 189

МОДЕЛЬ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ВЕП И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ В ЭНЕРГИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
Кузин А.М. 192

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ H_2O-LICL-NACL ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ: РАСЧЕТ ПО УРАВНЕНИЯМ ПИТЦЕРА, СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ
Мисюра М.А., Бушмин С.А., Александрович О.В., Мамыкина М.Е., Савва Е.В. 198

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ NA_2O–P_4O_{10}
Шорников С.И. 203

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ K_2O–P_4O_{10}
Шорников С.И. 208

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ FEO–P_4O_{10}
Шорников С.И. 212

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОСТОЯННО ТЁМНЫХ ДНИЩ ЮЖНОПОЛЯРНЫХ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ ХАУВОРТ, ШУМЕЙКЕР И ФАУСТИНИ
Базилевский А.Т., Юань Ли 217

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С.Э. ШНОЛЯ: ОБНАРУЖЕНИЕ КОРПУСКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ОКОЛОЗЕМНОГО ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ
Баренбаум А.А. 221

ПРЕОБРАЗОВНИЕ ЦИРКОНА В ИМПАКТИТАХ ЛОГОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ (БЕЛОРУССИЯ)
Глазовская Л.И., Пирязев А.А., Щербаков В.Д. 226

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТОВ
Горбачев П.Н., Безмен Н.И. 230

ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ КОРОН-ИСТОЧНИКОВ ВУЛКАНИЗМА И ВУЛКАНОВ ВЕНЕРЫ
Гусева Е.Н., Иванов М.А. 233

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕПЛОВЫХ МОДЕЛЯХ ЖЕЛЕЗОКАМЕННОГО ЯДРА ТИТАНА
Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. 238

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ В МАНТИИ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ МАРСА
Кулик Е.А., Гудкова Т.В. 243

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ В ЛУННЫХ МАТЕРИКОВЫХ МЕТЕОРИТАХ DHOFAR 025, 311 И NWA 11828
Лахманова Л.А., Демидова С.И. 248

ФОРМА И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ – ПРОЯВЛЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО СДВИГА
Максе Л.П. 254

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ВУЛКАНА САМОДИВА МОНС НА ВЕНЕРЕ
Малышев Д.Г., Эрнст Р.Э., Иванов М.А. 259

ДОЛИННЫЙ РЕЛЬЕФ СЕВЕРО-ВОСТОКА ЗЕМЛИ КИММЕРИЯ НА МАРСЕ
Мухамеджанова А.Э. 263

ТРЕЩИННО-ШОКОВАЯ МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАРСА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЕГО МАГНИТНОГО И ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЕЙ
Портнов А.М. 268

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНО ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОБОГАЩЕННОЙ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИИ МЕТЕОРИТА MURCHISON CM2
Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А. 272

ВНЕЗЕМНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИДЕРИТА В УДАРНОМ РАСПЛАВЕ (ЖЕЛЕЗНЫЙ МЕТЕОРИТ ЭЛЬГА)
Хисина Н.Р., Сорокин Е.М. 278

ДИАГНОСТИКА ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ В АРКТИЧЕСКИХ МХАХ
Цельмович В.А., Фронтасьева М.В., Гувер Р.Б. 283

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СЛЕДЫ ЧУЛЫМСКОГО БОЛИДА (ПАДЕНИЕ 1984 ГОДА, ТОЧКА 1, МИНАЕВКА)
Цельмович В.А., Шельмин В.Г., Максе Л.П., Куражковский А.Ю. 288

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЛУНЕ НА ПРИМЕРЕ КРАТЕРА ЭЙТКЕН
Шпекин М.И., Феррейра Р.Т., Шишкина В.С. 293

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ ВНЕШНИХ ЗОН CA–AL–ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ
Яковлев О.И., Шорников С.И. 299

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

ОТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ ВОЛН, КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПРИЗНАК КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ И КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КОРЕ
Кузин А.М. 303

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
Родкин М.В., Пунанова С.А., Мартынова Г.С. 308

О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГЛУБИННЫХ ФЛЮИДОВ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ВЕРХНЕЙ, СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ И БИОТЫ
Родкин М.В., Пунанова С.А., Рукавишникова Т.А. 313

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

ДОСТОВЕРНОСТЬ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ СОРБЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДАННЫМ СТАТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В. 319

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНО-ГЕЛЕВОГО МАТЕРИАЛА В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ РТУТИ (II) В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ
Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В. 324

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ГИДРОДИФТОРИДНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ РОССЫПЕЙ УЛЬТРАБАЗИТОВ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ)
Молчанов В.П., Медков А.И., Иванников С.И. 328

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПЛАВЛЕНИЮ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД ПРИ ПОВЫШЕННОМ ПАРЦИАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ CO_2
Чевычелов В.Ю., Котельников А.Р. 331

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 337

Научное издание

ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ (ВЕСЭМПГ-2024)

Москва, 2024 г.

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. О.А. Луканин.

Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественный редактор В.Е. Куликовский.
Технический редактор Е.Л. Тихомирова.
Корректор: О.Б. Вереина.

Компьютерная верстка произведена
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 10.10. 2024 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 40.
Тираж 40 экз. Заказ № 24-2.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.