

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ ИМ. АКАДЕМИКА
Д.С. КОРЖИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИЭМ РАН)**

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«XIX РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ»

посвященного 90-летию Первого совещания по экспериментальной
минералогии и петрографии и проводимого в рамках 300-летия
Российской академии наук

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

**23-26 сентября 2024 г.
Черноголовка**

УДК 550.4.02

Научная конференция «XIX Российское Совещание по экспериментальной минералогии»: Сборник материалов, ИЭМ РАН, Черноголовка, 2024 г., 71с.

В сборнике представлены материалы XIX Российского Совещания по экспериментальной минералогии. Совещание организовано на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (г. Черноголовка, 23-26 сентября 2024 г.). В сборнике обсуждаются общие и частные проблемы экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Уделяется внимание условиям зарождения и эволюции магм, минеральным равновесиям в силикатных и рудных системах, исследованиям гидротермальных и флюидных систем, синтезу минералов и их синтетических аналогов, технике и аналитическому обеспечению экспериментальных исследований, а также экспериментальным исследованиям в области планетологии, метеоритики, космохимии и геоэкологии.

Все материалы представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-6051043-1-5

ISBN 978-5-6051043-1-5



©ИЭМ РАН

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	3
<i>П.Я. Азимов, А.В. Степанова</i> РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ ВЫСОКОХЛОРИСТЫХ МЕТАГАББРО ПЕЧНОГО МАССИВА (БЕЛОМОРЬЕ)	9
<i>Я.О. Алферьева, Т.И. Щекина, Н.Г. Зиновьева, Е.И. Григорьева, А.В. Микшин</i> ПЕРЕНОС ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.....	10
<i>Л.Я. Аранович, А.А. Борисов</i> ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ ПО МАГМАТИЧЕСКОМУ ЦИРКОНУ: НОВЫЕ УРАВНЕНИЯ И СТАРЫЕ ПРОБЛЕМЫ.....	11
<i>Л.Я. Аранович, Э.С. Персигов, П.Г. Бухтияров</i> ПРИРОДА ПЕРВОГО СИАЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ: РОЛЬ ВОДОРОДА?	12
<i>А.А. Арискин, Д.Д. Еремин, Д.А. Бычков, А.В. Сапегина</i> ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОБАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАФИТ- УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАГМ.....	13
<i>Д.Д. Бадюков, А.М. Молодец, А.А. Голышев, С.И. Демидова, Л.А. Лахманова</i> ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЛУННЫХ ШПИНЕЛЕВЫХ АНОРТОЗИТОВ В УДАРНОМ ПРОЦЕССЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ.....	14
<i>А.А. Бенделиани, А.В. Бобров, Л. Бинди, Т. Ирифуне</i> ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ.....	15
<i>В.Г. Бутвина, Е.В. Лиманов, О.Г. Сафонов, М.А. Якушик, А.А. Давыдов</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ- ИНДИКАТОРОВ МЕТАСОМАТОЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ.....	16
<i>Ю.Г. Виноградова, А.Ф. Шацкий</i> СИСТЕМА ДИОПСИД-ЖАДЕИТ-СО ₂ ПРИ 3-6 ГПа И ЕЕ ВКЛАД В УСТОЙЧИВОСТЬ СО ₂ С ЭКЛОГИТАМИ.....	17
<i>М.В. Воронин</i> МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕТЕХТИНИТА.....	18
<i>К.А. Гавриличева, О.И. Баркалов, А.М. Ионов, Э.Ю. Докучиц</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЧАРОИТИТАХ.....	19
<i>Л.И. Глазовская, В.Д. Щербаков, А.А. Пирязев</i> ВЫСОКОБАРНЫЕ МИНЕРАЛЫ В ИМПАКТИТАХ ЛОГОЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ.....	20

Н.С. Горбачев, А.В. Костюк, П.Н. Горбачев, А.Н. Некрасов, Д.М. Султанов МЕТАЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ Fe-S-C РАСПЛАВОВ В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ГЕОЛОГИЧЕСКИ ДАННЫМ)	21
Д.Д. Еремин, А.А. Арискин, С.Н. Соболев, Н.Н. Коротаева ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ МАГМЫ МОНЧЕГОРСКОГО КОМПЛЕКСА.....	22
П.В. Зинин, К.М. Булатов, Ф.С. Хоробрых, Н. Храмов, И.Б. Кутуза ЛАЗЕРНЫЙ НАГРЕВ В АЛМАЗНОЙ НАКОВАЛЬНЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ.....	23
И.Ю. Зливко, М.Е. Тарнопольская, Д.Б. Петренко КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ПАЛЛАДИЯ В ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ.....	24
Д.В. Камашев ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА. ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА.....	25
Е.В. Кислов, В.Ф. Посохов, И.С. Гончарук ПОЧЕМУ У АПОДОЛОМИТОВОГО НЕФРИТА ВИТИМСКОЙ ПРОВИНЦИИ ЛЕГКИЙ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА?	26
Т.Н. Ковальская, В.Н. Ермолаева, Г.А. Ковальский, Д.А. Варламов, Н.В. Чуканов, К.Д. Чайчук ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	27
Т.Г. Конарева, А.В. Константинова ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ХЛОРИДНО-СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ.....	28
О.Н. Королева СТРУКТУРА ПОЛИЩЕЛОЧНОГО СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.....	29
А.В. Костюк, Н.С. Горбачев, В.Д. Бровченко, П.Н. Горбачев, А.Н. Некрасов, М.П. Новиков ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ С-О-Н-S ФЛЮИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БАЗАЛЬТА С НЕФТЕ-ГАЗОНАСЫЩЕННЫМИ ОСАДОЧНЫМИ ПОРОДАМИ.....	30
А.Р. Котельников, Н.И. Сук, Т.И. Щекина, З.А. Котельникова ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И ФЕЛЬДШПАТОИДЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
А.Н. Крук, А.Г. Сокол, А.Ф. Хохряков	

РАСТВОРИМОСТЬ АРАГОНИТА В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ ПРИ P-T ПАРАМЕТРАХ СУБДУКЦИИ.....	32
---	----

Н.А. Куровская, О.А. Луканин

ВЛИЯНИЕ f_{O_2} И f_{H_2} НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (1.5 ГПа и 1400°C)	33
---	----

О.А. Луканин, Е.В. Жаркова

ОЦЕНКА РЕДОКС СОСТОЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД.....	34
--	----

К.В. Мартынов, Н.Д. Андриященко, Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова

ДИФфуЗИЯ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ФОСФОР- И БОРОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.....	35
--	----

Л.А. Неволлина, О.Н. Королева

СТРУКТУРА И СПОСОБНОСТЬ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$	36
--	----

М.П. Новиков

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $La_2O_3-P_2O_5-SiO_2-H_2O$	37
---	----

И.Д. Новоселов, Ю.Н. Пальянов

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛМАЗА И ГРАФИТА В СИСТЕМЕ СИЛИКАТ- H_2O - CO_2 -УГЛЕРОД ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ.....	38
--	----

Е.Г. Осадчий, М.В. Воронин, Е.А. Бричкина

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ.....	39
---	----

Ю.Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, И.Н. Куприянов, Д.В. Нечаев, И.Д. Новоселов

ВЛИЯНИЕ МЕТАНОВО-ВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛМАЗА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ МАНТИИ.....	40
---	----

Ю.Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, И.Н. Куприянов, А.Ф. Хохряков

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА С ИНДИКАТОРНЫМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ.....	41
---	----

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Ni, Co) В ЗЕМНОЙ КОРЕ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.....	42
---	----

А.Л. Перчук, А.В. Сапегина, А.А. Сердюк, В.С. Захаров, Е.В. Пересецкая

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЛЕРЦОЛИТ И ЛЕРЦОЛИТ-ВОДА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ.....	43
---	----

С. А. Пунанова, М. В. Родкин

ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....	44
---	----

И.Т. Расс, А.Г. Полозов

ЭКСПЕРИМЕНТ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ С ДОБАВЛЕНИЕМ ВОДНО- УГЛЕКИСЛОГО ФЛЮИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ Т,Р.....	45
--	----

А.Ф. Редькин, Н.П. Котова Н.П., Ю.Б. Шаповалов, Н.Н. Акинфиев

РАСТВОРИМОСТЬ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА В НАДКРИТИЧЕСКИХ ВОДНО- ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ.....	46
--	----

А.Ф. Редькин, А.Н. Некрасов, А.М. Ионов, С.И. Божко, Р.Н. Можчи́ль

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЛАТИНЫ И СУРЬМЫ (ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ).....	47
---	----

В.Н. Реутский

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЛМАЗА ПРИ ВАРИАЦИЯХ СКОРОСТИ РОСТА.....	48
--	----

Е.А. Рубцова, А.В. Зотов, М.Е. Тарнопольская, Б.Р. Тагиров

ФОРМЫ РАСТВОРЕННОГО ЗОЛОТА В КИСЛЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.....	49
--	----

А.А. Русак, Т.И. Щекина

КРИОЛИТ КАК РЕПЕРНЫЙ МИНЕРАЛ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ.....	50
---	----

А.В. Сапегина, А.Л. Перчук

ПЛАВЛЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОГО БАЗАЛЬТА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ.....	51
---	----

О.Г. Сафо́нов, Л.И. Ходоревская, С.А. Косова, А.В. Спивак

ЭКСПЕРИМЕНТ В РЕШЕНИИ ВОПРОСА О ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКАХ CO_2 ПРИ АНАТЕКСИСЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА.....	52
---	----

**Т.В. Сеткова, В.С. Балицкий, А.В. Спивак, А.В. Кузьмин, Е.Ю. Боровикова, Л.В. Балицкая,
А.Н. Некрасов, Е.С. Захарченко, Д.Ю. Пуцаровский**

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ ТОПАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ.....	53
--	----

Т.В. Сеткова, О.С. Верещагин, А.В. Спивак, Л.А. Горелова

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СОСТАВ И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ V-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА.....	54
--	----

Д.Е. Сидько, А.Ф. Шацкий

СИСТЕМЫ Fe-S И Ni-S ПРИ 6 ГПа и 450-1550°C.....	55
---	----

А.Г. Симакин, О.Ю. Шапошникова, В.Н. Девятова

РАСТВОРИМОСТЬ ЭПГ И ЗОЛОТА В МАЛОВОДНОМ ВОССТАНОВЛЕННОМ ФЛЮИДЕ
С ХЛОРОМ И ПРОЦЕССЫ СОВРЕМЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ ПОД КГВ
(КАМЧАТКА)56

С.К. Симаков, Ю.Б. Стегницкий

РАСЧЕТНЫЕ СОСТАВЫ ФЛЮИДА КАК ИНДИКАТОР ВОЗМОЖНОГО ПРИСУТСТВИЯ В
КИМБЕРЛИТАХ ГИГАНТСКИХ АЛМАЗОВ.....57

А.В. Спивак, Т.В. Сеткова, Л.А. Горелова, О.С. Верещагин, В.Н. Ковалев, Е.С. Захарченко

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ β -Ga₄GeO₈ И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ
ТЕРМИЧЕСКИХ И БАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....58

А.В. Спивак, Т.В. Сеткова, В.Н. Ковалев, В.С. Балицкий, Е.С. Захарченко

ПОВЕДЕНИЕ Si_{1-x}Ge_xO₂ ПРИ БАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДО 30 ГПа ПО ДАННЫМ КР-
СПЕКТОСКОПИИ.....59

А.Г. Сокол, О.А. Козьменко, А.Н. Крук

ТРАНСПОРТ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ В СУБДУЦИРУЕМЫХ В МАНТИЮ
МЕТАОСАДКАХ.....60

Е.Н. Старкова, Г.В. Калинина, Н.С. Коновалова, Н.М. Окатьева, Н.Г. Полухина, Ж.Т. Садыков, Н.И. Старков, Д.М. Стрекалина, М.М. Чернявский, Т.В. Щедрина

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
ТРЕКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ.....61

Н.И. Сук, А.Р. Котельников

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ КАК МЕХАНИЗМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНОГО
ВЕЩЕСТВА В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.....62

А.А. Тарасов, С.П. Дёмин

РОСТ КРИСТАЛЛОВ МЕДНОГО ТУРМАЛИНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ.....63

М.Е. Тарнопольская, А.В. Колоколова, Н.Н. Акинфиев, Б.Р. Тагиров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАССИТЕРИТА ПРИ 25-250°C
ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ.....64

О.В. Фурман, Ю.В. Баталева, Ю.М. Борздов, Ю.Н. Пальянов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ
ВЗАМОДЕЙСТВИИ СИДЕРИТА И АНКЕРИТА С СУЛЬФИДАМИ И СЕРОЙ ПРИ Р,Т-
ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ.....65

А.Ф. Хохряков, Ю.М. Борздов, Д.В. Нечаев, Ю.Н. Пальянов

РЕЗОРБЦИЯ АЛМАЗА МЕЖЗЕРНОВЫМ ОКИСЛЕННЫМ СОМ ФЛЮИДОМ.....66

А.Ф. Шацкий

СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ/ЭКЛОГИТ-CO₂-H₂O ПРИ 3-6.5 ГПа И 850-1500 °C.....67

А.А. Ширяев, А.Н. Жуков, В.В. Якушев, В.О. Япаскерт, А.А. Аверин, О.Г. Сафонов, И.В. Ломоносов

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЦИРКОН-РЕЙДИТ В ХОДЕ
ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....68

С.И. Шорников

ФРАКЦИОННОЕ ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В
ХОНДРИТАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ.....69

Т.И. Щекина, Н.Г. Зиновьева, А.Р. Котельников, Я.О. Алферьева, А.А. Русак

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В МОДЕЛЬНОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ
СИСТЕМЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА, ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ И
ТЕМПЕРАТУРЫ.....70

Т.М. Бубликова, Т.В. Сеткова, А.А. Терентьев, В.А. Мумятова, В.С. Балицкий

СИНТЕЗ ТОНКО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ ОКСИДА И ОСНОВНОГО
КАРБОНАТА МЕДИ.....71

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ ВЫСОКОХЛОРИСТЫХ МЕТАГАББРО ПЕЧНОГО МАССИВА (БЕЛОМОРЬЕ)

П.Я. Азимов^{1, *)}, А.В. Степанова²⁾

¹⁾ИГГД РАН, Санкт-Петербург

²⁾ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск

* pavel.azimov@mail.ru

Хлор является важным компонентом метаморфических флюидов, но несовместимым элементом для большинства минералов. Чаще всего он входит в гидроксилсодержащие минералы, но в незначительных количествах. Поэтому данные о его распределении между минералами весьма ограничены.

В Беломорской провинции Фенноскандинавского щита нами выявлен массив палеопротерозойских метагаббро с аномально высоким содержанием Cl – до 11 тыс. ppm [1]. Этот массив, названный Печным, представляет собой дифференцированный силл, внедрившийся в габбронориты более раннего Амбарнского массива [2]. Метагаббро Печного массива богаты Na₂O, CaO, Fe₂O₃ и TiO₂ и бедны Al₂O₃ и SiO₂. Архейские гнейсы и амфиболиты, вмещающие массивы, метаморфизованы во время палеопротерозойского Лапландско-Кольского орогенеза (~1.9 млрд лет) в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации повышенных давлений и интенсивно мигматизированы. Габброиды Амбарнского и Печного массивов также метаморфизованы, но сохраняют реликты магматических структур и магматических минералов. Метагаббро Печного массива сложены Crx (Di с примесью Aeg компонента), кислым Pl (Olg, реже Ab), Na-Scp, гастингсит-паргаситовым Amp и титанистым Vt. Иногда отмечается метаморфический Орх. Все минералы метагаббро низкоглинозёмистые. Qtz и Grt отсутствуют. Типичные акцессорные минералы – Ilm и Ap. Amp в метагаббро развивается по Crx, образуя вокруг него каймы. В центре реликтовых зёрен магматического Pl, по краям нередко замещаемых метаморфическим Pl, часто встречаются реликтовые зёрна первично-магматического Scp. В породах обычен также метаморфический Scp, сосуществующий с Pl и темноцветными минералами. Признаков замещения какого-либо плагиоклаза скаполитом не наблюдалось. Оценки температуры метаморфизма метагаббро по паре Орх + Crx совпадают со значениями, полученными по вмещающим гнейсам.

Высокие концентрации и характер распределения Cl в породах Печного массива, существенно превышающие содержания Cl во вмещающих габброноритах и гнейсах, указывают, что Cl присутствовал в исходном расплаве, а не был привнесён в результате контаминации или наложенного позднее метасоматоза [1]. Концентраторами Cl в метагаббро являются Scp (0.60–0.99 а.ф.е. Cl; наибольшие содержания Cl в реликтовом магматическом Scp), Ap (0.6–0.7 а.ф.е. Cl; F отсутствует), Vt (до 0.25 а.ф.е. Cl) и Amp (до 0.5 а.ф.е. Cl). Наиболее богаты хлором Scp и Ap, но последний, будучи акцессорным, играет второстепенную роль в общем балансе Cl в породах массива. Несмотря на значительно более высокие молярные содержания Cl в формуле амфибола по сравнению с Vt, весовые доли Cl в Vt и Amp сопоставимы. Однако из-за гораздо большего содержания в породе амфибол является главным концентратором Cl. Значимой является роль Scp, который наиболее богат Cl среди породообразующих минералов. Несмотря на меньшие концентрации Cl в метаморфическом Scp по сравнению с реликтовым магматическим Scp, большие содержания метаморфического Scp в метагаббро Печного массива делают его более значимым для общего баланса хлора в породе.

Работа выполнена за счет средств тем НИР ИГГД РАН № FMUW-2022-0002 и ИГ КарНЦ РАН № FMEN-2023-0009.

1. Stepanova A.V., Azimov P., Samsonov A.V., et al. // Lithos, 2021, V. 400–401, A. 106377.
2. Сальникова Е.Б., Степанова А.В., Азимов П.Я., и др. // Петрология, 2022, т. 30, с. 596–622.

ПЕРЕНОС ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Я.О. Алферьева^{1, *)}, Т.И. Щекина, Н.Г. Зиновьева, Е.И. Григорьева, А.В. Микшин

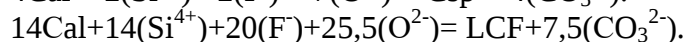
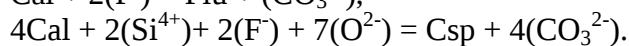
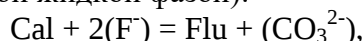
¹⁾Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

*YanaAlf@bk.ru

С помощью экспериментального моделирования показана возможность взаимодействия фторсодержащего гранитного расплава и кальцита при 750°C и давлении 1 кбар. В ходе взаимодействия происходит перераспределение компонентов системы и образование новых фаз.

Опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах диаметром 5 мм. В нижнюю часть ампулы загружалась смесь химических реактивов, соответствующая модельному составу глубоко дифференцированного фторсодержащего гранитного расплава. Содержание фтора в ней составило 4 масс.%, содержание оксидов WO₃ и MoO₃ -- по 0,3 масс.% каждого. В верхнюю часть ампулы помещался химический реактив карбоната кальция. Соотношение масс силикатного и карбонатного материала составило 2/1. В ампулу добавлялась вода в количестве 10% от массы навески. Опыты проводились на установке высокого газового давления ИЭМ РАН (г. Черноголовка). Продолжительность экспериментов составила 7 дней.

В полученных образцах на контакте силикатной и карбонатной частей отмечается зональная колонка взаимодействия. Границы между зонами колонки резкие, обусловлены появлением или исчезновением одной или нескольких фаз. Исходный кальцит замещается волластонитом, куспидином, флюоритом и фазой LCF. Замещение проходит в соответствии с реакциями (в скобках представлены компоненты, которые переносятся водным флюидом или другой жидкой фазой):



Рудные W и Mo перераспределяются из силикатного расплава и отлагаются в виде молибдошеелита в приконтактной области апокарбонатной части образца.

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 [1]. Возможно, эта фаза принимает непосредственное участие в транспорте и концентрации рудного вещества.

Полученные результаты могут быть полезны при моделировании процессов скарнового редкометального рудообразования.

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.

1. 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.

ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ ПО МАГМАТИЧЕСКОМУ ЦИРКОНУ: НОВЫЕ УРАВНЕНИЯ И СТАРЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Л.Я. Аранович^{1*)}, А.А. Борисов¹⁾

¹⁾ИГЕМ РАН, Москва

^{*}lyaranov@igem.ru

Три геотермометра были предложены для оценки температуры (T) кристаллизации циркона (Zrn) в магматических породах: (1) индекс насыщения цирконом, когда T рассчитывается по валовому составу породы в отношении главных оксидов и Zr [1]; (2) Ti-в- Zrn , основанный на содержании микропримеси TiO_2 в Zrn [2]; (3) Zr-Hf геотермометр, где T рассчитывается по коэффициенту распределения этих элементов между породой и Zrn [3]. Новые экспериментальные данные получены для методов (1) и (3) (Рис.1), а также по растворимости TiO_2 в силикатных расплавах [4]. Эти данные легли в основу новых уравнений, которые позволяют более точно описать температурную и композиционную зависимость геотермометров (1)-(3). Однако эти уточнения не решают проблем, возникающих при использовании геотермометров для реконструкции термального режима природных объектов. При подходе (1) необходимо иметь в виду, что валовой состав породы зачастую не отражает состав расплава на момент начала кристаллизации Zrn . Наиболее ярко об этом свидетельствует состав расплавных включений в Zrn из океанских габброидов. Тот же недостаток должен быть присущ подходу (2), дополнительным осложнением которого является необходимость корректного учета изменяющейся при кристаллизации активности TiO_2 в расплавах. Подход (3) наиболее точно отражает T начала кристаллизации Zrn , но требует правильного учета возможной неоднородности зерен в отношении содержания HfO_2 , а также присутствия в породе зерен/участков зерен Zrn различного происхождения: ксенокристов, антекристов и автокристов.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 22-17-00052.

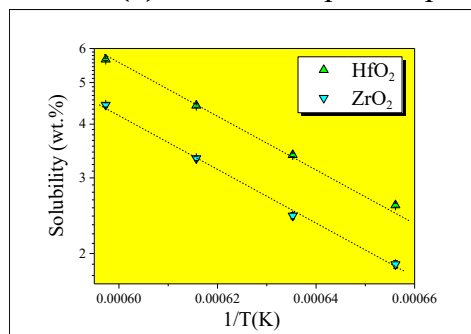


Рис. 1. Зависимость растворимости Zrn и Hfn в расплаве габбролита от обратной температуры

1. Watson E.B., Harrison T.M. // Earth Planet. Sci. Lett. 1983. V. 64. P. 295-304.
2. Ferry J.M., Watson E.B. // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 154. P. 429–437.
3. Аранович Л.Я., Бортников Н.С. // Петрология. 2018. Т. 26. С. 109–115.
4. Borisov A., Aranovich L. // Chem. Geol. 2020. V. 556:11981

ПРИРОДА ПЕРВОГО СИАЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ: РОЛЬ ВОДОРОДА?

Л.Я. Аранович^{1,2 *}, Э.С. Персиков²⁾, П.Г. Бухтияров²⁾

¹⁾ИГЕМ РАН, Москва

²⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

*lyaranov@igem.ru

Происхождение самых древних сиалических расплавов Земли, из которых кристаллизовались гадейские цирконы с возрастом 4.4-4.2 млрд. лет [1], остается дискуссионным [2, 3]. Мы провели опыты по плавлению модельных составов базальтового коматиита (*БК*) и энстатитового хондрита (*ЕСН*) при $T = 1300^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 100$ МПа, которые моделируют взаимодействие магматического океана с водородной атмосферой ранней Земли [4]. Продукты опытов состоят из силикатного стекла (закаленных расплавов), заметно обедненного FeO , но обогащенного литофильными оксидами и водой, и металлического железа с небольшими примесями Si и O . Равновесная летучесть кислорода в опытах примерно на 2 лог. ед. ниже буфера Fe-FeO . Расчет фракционной кристаллизации расплавов показал, что продуктами полной кристаллизации являются гранодиорит, состоящий из двух полевых шпатов, клинопироксена и кварца с небольшой примесью черной слюды (с исходным составом, полученным в опыте *БК*) или кварц-двуполевошпатовый гранит с небольшой примесью биотита и мусковита (с исходным составом, полученным в опыте *ЕСН*). Показано, что в ходе дифференциации расплава *ЕСН* при $T = 730\text{--}750^{\circ}\text{C}$ возможна кристаллизация циркона. Впервые предложена модель, которая объясняет образование богатых кремнеземом и водой расплавов внутренними процессами планетарной эволюции и не требует предварительного формирования гидратированной верхней коры для генерации первого сиалического вещества Земли.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 22-17-00052.

1. Harrison T.M. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2009. V. 37. P. 479–505.
2. Borisova A.Y., Zagrtzenov N.R., Toplis M.J., et al. // Front. Earth Sci. 2021. V. 9. doi: 10.3389/feart.2021.640464
3. Laurent O., Moyaen J-F., Wotzlaw J-F., et al. // Geol. 2022. V. 50. P. 437–441.
4. Olson P.L., Sharp Z.D. // PEPI. 2019. V. 294. 106294.

ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОБАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАГМ

А.А. Арискин^{1,2,*}, Д.Д. Еремин¹⁾, Д.А. Бычков¹⁾, А.В. Сапегина¹⁾

¹⁾МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²⁾ГЕОХИ РАН, Москва

*ariskin@rambler.ru

Важным элементом реконструкций мафит-ультрамафитовых магм является построение траекторий их кристаллизации в магматических очагах и камерах разной глубинности. Для решения этих задач используются современные модели – термодинамические [1,2] и полуэмпирические [3,4]. При этом исследователи обычно приводят расчетные траектории кристаллизации различных котектик, оставляя за рамками вопрос о точности и реалистичности модельных линий эволюции состава расплава. Мы провели системный анализ этой проблематики, который включал (1) компиляцию экспериментальных данных по плавлению важнейших компонентов породообразующих минералов при разных давлениях (визуализацию “P-T melting curves”) и (2) построение ликвидусных кривых для ряда представительных составов (коматитит, пикрит, разновидности MORB, бонинит) при помощи четырех современных моделей – R-MELTS [1], PERPLE_X [2], КРИМИНАЛ [3] и КОМАГМАТ-5.3 [4]. Первые три модели позволяют проводить построение P-T диаграмм стабильности главных силикатных фаз базальтовых систем. Актуальная версия программы КОМАГМАТ-5.3 допускает полуэмпирические аппроксимации барических эффектов [4].

Сравнение экспериментально установленных зависимостей ликвидусных температур от давления для компонентов оливина (Fo, Fa), плагиоклаза (Ab, An), клино- (Di) и ортопироксена (En) с модельными расчетами выявило заметные расхождения с некоторыми из ЭВМ-программ, а также между “термодинамическими” [1,2] и “полуэмпирическими” [3,4] моделями. Важным результатом этой работы явилось представление системы уравнений зависимости температур ликвидуса породообразующих минералов от давления, которая адаптирована к программе КОМАГМАТ-5.3 в виде поправочных коэффициентов при проведении высокобарных расчетов – см. демонстрационные графики на рис. 1.

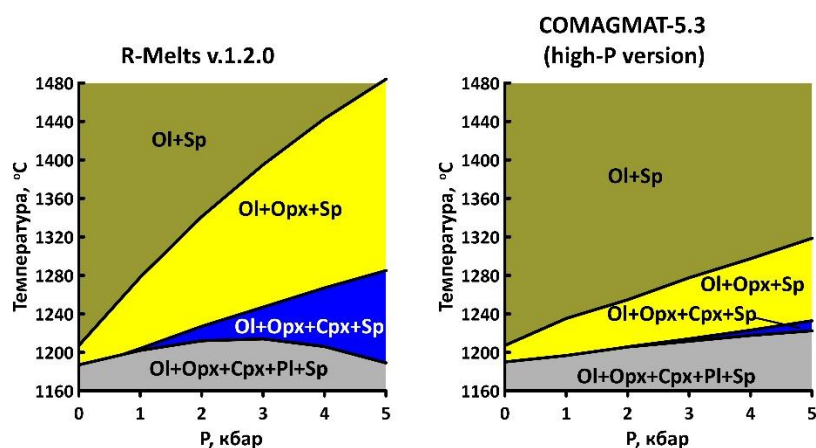


Рис. 1. P-T диаграмма ликвидусных соотношений породообразующих минералов для среднего состава ультрамафитов из скв. М1 на границе Мончетундровского массива и Мончеплутона [5]. Расчеты при помощи программы [1] и пробной высокобарной версии модели КОМАГМАТ-5.3 [4]

1. Gualda et al. // J. Petrology, 2012, V. 53, No 5, P. 875-890.
2. Holland et al. // J. Petrology, 2018, V. 59, No 5, P. 881-900.
3. Бычков Д.А. // Автореферат кандидатской диссертации, 2023, МГУ им. М.В. Ломоносова.
4. Арискин и др. // Петрология, 2023, Т. 31, № 5, С. 552-569.
5. Еремин и др. // Этот том, 2024.

ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЛУННЫХ ШПИНЕЛЕВЫХ АНОРТОЗИТОВ В УДАРНОМ ПРОЦЕССЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Д.Д.Бадюков^{1,*}, А.М.Молодец², А.А.Гольшев², С.И. Демидова¹, Л.А.Лахманова^{1,3)}

¹⁾ГЕОХИ РАН, Москва

²⁾ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

³⁾МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

*badyukov@geokhi.ru

Существование шпинелевых анортозитов на Луне было установлено по данным высокоточного минералогического картирования (M^3) [1]. Спектральные характеристики указывают на присутствие значительного количества Fe-Mg шпинели (20-30%) и плагиоклаза (либо стекла плагиоклазового состава), при этом количество мафических минералов не превышает 5 % [1]. Полагают, что на Луне возникновение подобных насыщенных шпинелью расплавов связано с ассимиляцией анортозитов пикритовыми или троктолитовыми магмами в коре, либо на границе кора-мантия [2]. Однако шпинель-нормативные расплавы могут возникать при ударном плавлении троктолитов или троктолитовых анортозитов [3], что подтверждается находкой шпинель-содержащих ударных стекол в лунном метеорите Dhofar 025 [4].

Для проверки ударной гипотезы возникновения шпинелевых анортозитов на Луне были проведены два ударно-взрывных эксперимента в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка) на порошкообразной смеси, состоящей из 30 мас.% оливина (For_{90-91}) из троктолита Йокондовыренского массива (Забайкалье) и 70 мас.% плагиоклаза (An_{87-88}) из анортозита массива Кивакка (Северная Карелия). Такая смесь представляет собой аналог лунного реголита анортозитового троктолитового состава. Ударно-взрывная плоская волна позволила достичь следующих параметров в системе: 60 ГПа и 1000°C в Т-эксперименте и 140 ГПа и >2000°C в L-эксперименте.

В ходе Т-эксперимента первичная смесь была литифицирована с локальным образованием ударных прожилков и расплавных карманов, но минералы группы шпинели не обнаружены.

L- эксперимент привел к плавлению и перемешиванию исходного материала, сохранившего лишь реликты нерасплавленного оливина. В ходе эксперимента образовались две зоны ударно-преобразованного материала: светлая, не содержащая значительных примесей расплавленного вольфрама и контейнера из нержавеющей стали; темная, характеризующаяся локальным присутствием капель металла, состоящих в основном из W с различным содержанием Fe, Cr, Ni. Ударно-образованные минералы представляют собой в основном скелетные кристаллы оливина, растущие на реликтовых зернах оливина. Однако в некоторых участках встречается стекло анортозитового состава, насыщенное скоплениями крошечных (<1 мкм) кристаллов хромшпинели. Хотя состав хромшпинели не соответствует ожидаемому в лунных шпинелевых анортозитах, тем не менее экспериментально показано, что подобные породы могут возникать в ходе высокоскоростных ударных событий на поверхности Луны, если материал реголита имеет состав троктолитов либо троктолитовых анортозитов.

Работа выполнена за счет средств Госзаданий ФИЦ ПХФ и МХ РАН и ГЕОХИ РАН.

1. Pieters C.M., Besse S., Boardman J., et al. // J. Geophys. Res., 2011. V. 116. E00G08.
2. Gross J., Isaacson P.J., Treiman A.H., et al. // Am. Min. 2014. V. 99. P. 1849-1859.
3. Treiman A.H., Maloy A.K., Shearer C.K., Jr., Gross J. // Meteoritics and Planet. Sci. 2010. V. 45. P. 163–180.
4. Демидова С.И., Назаров М.А., Рязанцев К.М., Аносова М.О., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. // Петрология. 2017, том 25, № 2, с. 1–13.

А.А. Бенделиани^{1,2*)}, А.В. Бобров^{1,3)}, Л. Бинди⁴⁾, Т. Ирифуне⁵⁾

¹⁾Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

²⁾ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва

³⁾ИЭМ им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка

⁴⁾Университет Флоренции, Флоренция, Италия

⁵⁾Университет Эхиме, Мацуяма, Япония

*a.bendeliani@outlook.com

В работе рассмотрены фазовые ассоциации, формирующиеся при погружении океанических осадков на глубины переходной зоны и нижней мантии Земли в условиях предельно высоких концентраций воды, а также состав минеральных фаз, которые могут рассматриваться в качестве индикаторов корового протолита на различных глубинах.

Эксперименты, направленные на исследование фазовых превращений осадков (система GLOSS – Global Subducted Sediment [Plank, Langmuir, 1998]) и результата взаимодействия кора-мантия (система GLOSS-перидотит) проведены с использованием многопуансонных аппаратов высокого давления при 7, 12, 18 и 24 ГПа в диапазоне температур 900-1400°C, что соответствует условиям верхней мантии, переходной зоне и самой верхней части нижней мантии Земли, соответственно. В системе GLOSS в условиях верхней мантии кианит в ассоциации с гранатом, жадеитовым пироксеном и коэситом дает начало цепочке преобразований глиноземистых водосодержащих фаз с давлением: $Egg+Grt+Px+Sti$ (12 ГПа) $\rightarrow D+\delta+Sti+Px+Grt$ (18 ГПа) $\rightarrow D+\delta+Mws+Sti+CaPrv+K-Holl$ (24 ГПа). Взаимодействие мантийного перидотита с материалом океанического осадка в ходе субдукции приводит к исчезновению полиморфных модификаций $(Mg,Fe)_2SiO_4$, образованию стишовита, карбоната и широкого спектра высокоплотных водосодержащих высокоглиноземистых фаз (D , δ , $Mg-Egg$, суперводной фазы B): $Px+Grt+Cb+Wds$ (12 ГПа) $\rightarrow$ фаза $D+SuB+Rwd+Cb+Grt$ (18 ГПа) $\rightarrow$ фаза $D+CaPrv+Cb+SuB+Sti+Mws$ (24 ГПа). Таким образом, осуществление наиболее водонасыщенного сценария поступления воды на глубину возможно за счет смены фазовых ассоциаций высокоплотных водосодержащих силикатов и сопровождается расширением набора этих фаз и увеличением их общей емкости по содержанию воды в сравнении с менее глубинными мантийными горизонтами. Само появление некоторых фаз, в частности, фазы Egg , обнаруженной в виде включения в природном алмазе [], и полученной только в экспериментальных системах ASH, пелита и GLOSS, указывает на коровую природу протолита.

Показано, что твердые растворы, наблюдаемые в фазах высокого давления (бриджманит, D и Egg), дают представление о составе протолита на различных глубинах мантии. Помимо низкого отношения Cr/Ti , участие корового вещества в мантийных породах может быть установлено с учетом роли отдельных компонентов минералов: присутствия $(Mg,Fe)TiO_3$, $(Mg,Fe,Al)(Al,Si)O_3$ в бриджманите, $(Na_2Ca)Ti_2Si_3O_{12}$ в гранате высокого давления, $NaAlSi_2O_6$, $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$, $CaTi^{4+}Al_2O_6$ в пироксене, $MgAlSiO_3(OH)_3$ в фазе D . Особого внимания заслуживают слюды, состав которых в верхнемантийных фазовых ассоциациях может указывать на степень вовлеченности корового субстрата в мантийные петрогенетические процессы.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ 24-77-00031.

1. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chemical Geology. 1998. V. 145, P. 325-394.
2. Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brasil) // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 259. P. 384-399.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ-ИНДИКАТОРОВ МЕТАСОМАТОЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

В.Г. Бутвина^{1,*)}, Е.В. Лиманов¹⁾, О.Г. Сафонов^{1,2)}, М.А. Якушик¹⁾, А.А. Давыдов^{1,2)}

¹⁾ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского, Черноголовка

²⁾МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

*butvina@iem.ac.ru

Данная работа направлена на экспериментальное изучение некоторых специфических реакций минералов перидотитов и их ассоциаций, характерных для верхней мантии, с водными и водно-углекислыми флюидами, содержащими соли К в различных концентрациях и соотношениях. Эти реакции и соответствующие им преобразования минеральных ассоциаций, могут быть спрогнозированы на основе модельных термодинамических расчетов [1], которые позволяют, однако, определять только относительные вариации активности К. При наличии же экспериментальных данных по зависимости таких реакций от активности К во флюидах различного анионного состава, эти расчеты способны предсказывать состав флюидов, метасоматизирующих породы верхней мантии. Разнообразие реакций модального мантийного метасоматоза [1] создает перспективное направление в экспериментальной петрологии мантии. Начальные этапы преобразования перидотитов характеризуются реакциями граната с ортопироксеном с образованием флогопита: $1/2\text{Prp} + 1/2\text{Grs} + 6\text{En} + [\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}] = 2\text{Phl} + 3/2\text{Di}$, которые выражаются в трансформации гранатовых лерцолитов и гарцбургитов, через флогопит содержащие разности с гранатом или без него во флогопитовые верлиты и пироксениты, где гранат нацело замещен флогопитом [напр. 2].

Последующие стадии метасоматических преобразований перидотитов выражаются в образовании совместно с флогопитом иных калиевых фаз. Одной из типичных фаз, характеризующих наиболее метасоматизированные разности ксенолитов перидотитов, является К-рихтерит $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – бедный Al амфибол, стабильный в широком диапазоне температур и давлений. Его образование требует особых соотношений активностей К, Na, H_2O , которые определяются концентрациями солевых компонентов во флюидах или расплавах. Отношение К/Na в рихтерите является функцией давления, благодаря замещению Na на К в позиции М4 структуры амфибола и формированием конечного члена твердого раствора $\text{K}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ при давлениях более 6-7 ГПа, а также зависит от отношения К/Na во флюиде [3].

Дальнейший рост активности калия в минералообразующей среде приводит к формированию минералов, где калий имеет сродство к Cr, Ti, Fe^{3+} . Среди них особо выделяются К-Ва титанаты групп магнетоплюмбита (хоторнеит-имэнгит), кричтонита (линдслейит-матиасит) и голландита (редледжеит-прайдерит). Эти минералы стабильны в широком диапазоне Р-Т условий [4,5], а их ассоциации с флогопитом и К-рихтеритом знаменуют наиболее высокие активности калия в ходе продвинутых или многостадийных проявлений метасоматоза перидотитов верхней мантии. Экспериментальному изучению вышеперечисленных индикаторных реакций модального мантийного метасоматоза посвящена данная работа.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ № 23-27-00065, <https://rscf.ru/project/23-27-00065>

1. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) // *Геохимия*, № 10, стр. 893-908.
2. van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J. (2001) // *Contrib.Min.Petrol.*, V.141, P.397-414.
3. Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G., et al. (2024) // *Geoc. Int.*, V. 62, P. 356-365.
4. Konzett J., Yang H., Frost D.J. (2005) // *J. Petrol.*, V. 46, P. 749-781.
5. Foley S., Hofer H., Brey G. (1994) // *Contrib.Min.Petrol.*, V. 117, P. 164-174.

СИСТЕМА ДИОПСИД-ЖАДЕИТ-СО₂ ПРИ 3-6 ГПа И ЕЕ ВКЛАД В УСТОЙЧИВОСТЬ СО₂ С ЭКЛОГИТАМИ

Ю.Г. Виноградова^{*)}, А.Ф. Шацкий

ГЕОХИ РАН, г. Москва

*vinogradova@geokhi.ru

В данной работе были изучены фазовые взаимоотношения в системе диопсид-жадеит-СО₂ (включая подсистему диопсид-СО₂) при 3-6 ГПа и 900-1500°C. Эксперименты проводили на многопуансонном прессе с использованием стартовых смесей двух типов: оксид-карбонатной смеси и пироксенового стекла с добавкой оксалата серебра. Было уточнено положение линии карбонатизации диопсида, а также установлена реакция карбонатизации для омфацитов, которая приводит к образованию клинопироксена с высокой долей жадеитового минала (90-97 мол. %).

Показано, что карбонатизация диопсида сопровождается резким снижением температуры солидуса в результате стабилизации легкоплавкого Са-Mg карбоната аналогично системе лерцолит-СО₂ [1-2]. При этом температуры инвариантных точек в обеих системах составляют 1200 °С, но инвариантная точка в системе диопсид-СО₂ расположена на 2 ГПа выше. Субсолидусная ассоциация в системе диопсид-жадеит-СО₂ представлена жадеитом, коэситом, доломитом и СО₂ флюидом. При повышении давления от 2.5 до 6.5 ГПа температура солидуса системы возрастает от 1000 до 1100°C. Полученная линия наиболее близка к солидусу карбонатизированного эклогита из работы Dasgupta et al. [3].

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

1. Wyllie, P.J., and Huang, W.L. Influence of mantle CO₂ ingeneration of carbonatites and kimberlites // Nature, 1975, 257(5524), P. 297-299.

2. Dalton, J.A., Presnall, D.C. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 131(2-3), P. 123-135.

3. Dasgupta R, Hirschmann MM, Withers AC (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth Planet Sci Lett 227(1-2):73-85.

М.В. Воронин

*ИЭМ РАН, Черноголовка
voronin@iem.ac.ru*

Бетехтинит – сульфид меди и свинца, со стабилизирующей структурой примесью железа – достаточно редкий минерал, встречающийся в гидротермальных рудных месторождениях. Минерал является низкотемпературным и выше 150°C распадается [1] на смесь галенита и халькозина с образованием “мирмекитовых” сростаний [2]. Уточнение кристаллической структуры на образце из месторождения Джезказган (Казахстан), приведенное в работе [3] показало, что бетехтинит принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа *Immm*, $a = 3.9047(6)$, $b = 14.796(2)$, $c = 22.731(3)$ Å, $V = 1313.3(3)$ Å³. Согласно работе [3] железо локализуется в одной из тринадцати позиций меди (Cu2) в структуре, которая имеет тетраэдрическую координацию. Железо занимает около половины этой позиции.

С целью проверки рентгеноструктурных данных, а также вследствие того, что в литературе отсутствует информация о валентном состоянии железа в бетехтините, было проведено мессбауэровское исследование. Изучался природный образец бетехтинита из месторождения Джезказган, состав которого, определенный на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450, пересчитывается на формулу: $Pb_{1.85}(Cu_{21.91}Fe_{1.0}Ag_{0.23})_{\Sigma 23.14}S_{15}$. Также зафиксирована микропримесь цинка.

Мёссбауэровский спектр снят при комнатной температуре (25°C) на спектрометре MS-1104Em (ЮФУ, Ростов-на-Дону) с источником ⁵⁷Co в матрице из родия. В качестве стандарта использовалось α-Fe. Определение параметров спектра выполнено по программе Univem MS (ЮФУ, Ростов-на-Дону). Измерения проводились на порошковой пробе бетехтинита весом 125 мг, смешанной с парафином и спрессованной в таблетку диаметром 18 мм.

Несмотря на небольшое содержание железа и наличие сильнопоглощающих элементов в структуре, что сказалось на качестве полученного спектра, анализ показал, что спектр содержит одиночный дублет, со следующими параметрами (в мм/с): изомерный сдвиг (IS) 0.424, квадрупольное расщепление (QS) 0.248 и ширина на полувысоте (FWHM) 0.257. Полученная величина изомерного сдвига занимает промежуточное значение между данными, характерными для двухвалентного (Fe²⁺) и трехвалентного (Fe³⁺) железа в тетраэдрической координации в сульфидах, что указывает на переменновалентное (Fe^{2.5+}) состояние железа [4]. Таким образом, согласно результату мессбауэровского исследования формула бетехтинита записывается следующим образом: $Pb^{2+}_{1.85}(Cu^{1+}_{20.25}Cu^{2+}_{1.66}Fe^{2.5+}_{1.0}Ag^{1+}_{0.23})_{\Sigma 23.14}S_{15}$.

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

1. Славская А.И., Рудниченко В.Е., Богословская Е.И. // Геология рудных месторождений, 1963, Т. 5, С. 97-100.
2. Kouzmanov K. // Geokhim. Miner. Petrol., 2004, V. 41, P. 17-30.
3. Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. // Геология и геофизика, 2017, Т. 58, №. 8, С. 1200-1207.
4. Goodenough J.B., Fatseas G.A. // J. Solid State Chem., 1982, V. 41, No. 1, P. 1-22.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЧАРОИТИТАХ

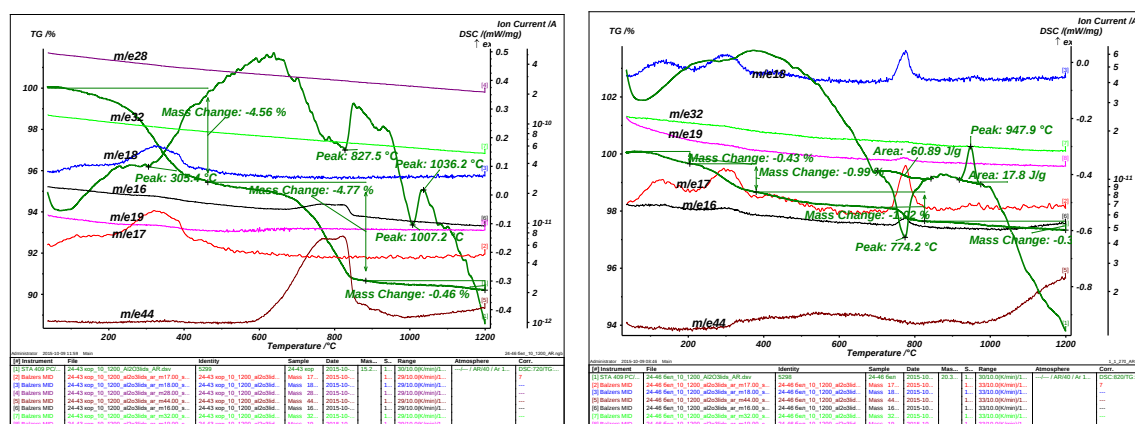
К.А. Гавриличева^{1, *)}, О.И. Баркалов¹⁾, А.М. Ионов¹⁾, Э.Ю. Докучиц²⁾

¹⁾ИФТТ РАН им. Ю.А. Осипьяна

²⁾Государственная лаборатория геологических процессов и минеральных ресурсов, Китайский университет геонаук, Ухань 430074, Китай

*xenia.gavrilicheva@issp.ac.ru

Проведены исследования превращений, происходящих при нагреве в чароите и чароититах, методами масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-ТГ), рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Нагрев до 500°C приводит к потере кристаллизационной воды, при 500–800°C происходит разложение карбонатной составляющей минералов с выделением CO₂. При температурах выше 800°C начинается превращение чароита в псевдоволластонит [1], завершающимся плавлением псевдоволластонитной фазы при температуре около 1100°C.



Однофазное состояние исходного чароита и плавленого образца было подтверждено рентгеновской дифракцией и КРС спектроскопией. В спектрах КРС как исходного, так и конечного состояний наблюдалась полоса 2300–3000 см⁻¹ ($\lambda \sim 610$ nm), вызванная люминесценцией элементов, входящих в состав чароита и псевдоволластонита.

В спектрах коричневого чароитита обнаружены похожие линии КРС и полосы люминесценции. Спектр асбест-чароита отличается сильным люминесцентным фоном ($\lambda \sim 580$ nm), затрудняющим выделение и анализ КРС пиков.

1. M. V. Marchuk et al., Geodynamics & Tectonophysics 2016 Volume 7 Issue 1 Pages 105–118

ВЫСОКОБАРНЫЕ МИНЕРАЛЫ В ИМПАКТИТАХ ЛОГОЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Л.И. Глазовская^{1, *)}, В.Д. Щербаков¹⁾, А.А. Пирязев^{2,3)}

¹⁾Геологический факультет МГУ, Москва,

²⁾Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

³⁾Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

*Liudmilaglazov@yandex.ru

Логойская астроблема (Белоруссия) имеет диаметр 17 км, образовалась падением хондрита диаметром 400 м. 30 миллион лет назад [1]. В импактитах Логойского кратера доказаны высокобарные фазы кремнезема коэсит, стишовит и рейдит–высокоплотная модификация циркона (доказана нами методом микрорамановской спектроскопии и методом EBSD картирования) [2]. Рейдит был получен при экспериментальных исследованиях при давлении 12 ГПа и температуре 900°C в 1969г. Он был найден в метеоритах и 7 импактных структурах [2]. Рейдит стабилен до температуры 1100°C, при более высоких температурах переходит обратно в циркон. В результате ударного процесса в цирконе образуются гранулярные текстуры. 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 [3]. Присутствие ZrO₂ (бадделеита) в гранулярном цирконе Логойского кратера предполагает давление 65–70 ГПа и постударную температуру выше 1675°C. Плавление циркона по экспериментальным данным происходит при температуре выше 1673°C [3]. Нами получены петрологические доказательства плавления циркона в импактитах Логойской структуры. Распад циркона на ZrO₂ и SiO₂ происходит при температуре выше 1673°C. Поскольку в стекле зювита Логойского кратера в одном и том же зерне нами был доказан рейдит (температура не превышала 1100°C), в краевой части зерна бадделеит (температура превышала 1675°C) и присутствие планарных элементов в центральной части зерна с признаками распада циркона, мы делаем вывод о неравномерном распределении давления и постударной температуры в зерне циркона. Данные по условиям преобразования циркона в импактитах можно использовать в экспериментах по ударному метаморфизму которых очень мало. Циркон является самым информативным минералом в ударном процессе поскольку его преобразование охватывает широкий интервал температур от 500°C до 2376°C (соответствует образованию ZrO₂ кубической сингонии).

1. Фельдман В.И., Глазовская Л.И.. Импактитогенез 2018// КДУ. 154 стр.
2. Glazovskaya L.I., Shcherbakov V.D., Piryazev A.A// *Meteoritics and Planetary Science*, 2024 v. 59, № 1, p. 88-104
3. Timms, N. E., Erickson, T. M., Cavosie, A. J., et al. // *Earth-Science Reviews*. 2017 165: 185–202.

МЕТАЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ Fe-S-C РАСПЛАВОВ В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

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

ИЭМ РАН, Черноголовка

**gor@iem.ac.rul*

Плавление и фазовые соотношения в системе силикат–Fe–S–C представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, а также формированием магматических железо-сульфидных месторождений. Этот интерес обусловлен тем, что при контаминации сульфидного расплава углеродом наблюдается расслоение сульфидного расплава на Fe–металлический (Mc) и Fe–сульфидный (Ms) расплавы, несмешиваемые с силикатным расплавом (L).

Обобщены экспериментальные данные по фазовым соотношениям и распределению Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt, S между Mc и Ms расплавами системы Fe-S-C для P-T условий верхней мантии и земной коры. Эти элементы в равновесиях Mc-L обладают сидерофильными, в равновесиях Ms-L – халькофильными свойствами с коэффициентами разделения $D_{Mc/L}$ и $D_{Ms/L}$ каждого из элементов 103–105. Ms расплав расслаивается на Mss (Fe-Ni) и Iss (Fe-Cu) сульфидные расплавы, стабильность которых ограничена 1250°C. В Mc расплаве при насыщении Re выделялась Fe-Re металлическая фаза.

Для Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt определены коэффициенты разделения D (Mc/Ms) каждого из элементов и коэффициенты распределения 2-х элементов Kd (Mc/Ms) между Mc и Ms расплавами. D (Mc/Ms) служили индикаторами сидерофильных и халькофильных свойств этих элементов, а Kd (Mc/Ms) характеризовали межэлементные их соотношения при фракционировании. При 4 ГПа, 1400°C в ряду Fe-Os-Co-Re с D (Mc/Ms) > 1 преобладают сидерофильные свойства, которые возрастают с увеличением D (Mc/Ms). В ряду Ni-Pt-S с D (Mc/Ms) < 1 преобладают халькофильные свойства, которые возрастают с уменьшением D (Mc/Ms). Значения Kd (Mc/Ms) Re/Os (8,4) и Kd (Mc/Ms) Pt/Os (0,4) свидетельствуют о фракционировании Re и Pt относительно Os, смещению Re/Os и Pt/Os отношений и связанных с ними систем $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ и $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$ изотопов.

По существующим представлениям взаимодействие Fe-металлического и силикатного расплава является главным механизмом формирования металлического ядра и силикатной мантии (модель МО), а взаимодействие Fe-сульфидного расплава с силикатным расплавом – магматических сульфидных месторождений (МСМ). В то же время нельзя исключить Fe-S-C состав рудной фракции и ее Mc-Ms расслоение в этих процессах, для модели МО – учитывая хондритовый состав протовещества при аккреции планеты, а для формирования МСМ – геологическую обстановку формирования рудоносных интрузивов и существование геохимических признаков Mc-Ms расслоения, таких как Re/Os отношения в сульфидах рудоносных интрузивов и в экспериментальных Mc и Ms компонентах, продуктов расслоения Fe-S-C расплава. В пользу этого предположения свидетельствует также существование трапповых интрузивов (Джальтульский, Хунгтукунский, Хининдинский, Маймечинский, Чуйский) с полупромышленными концентрациями магматогенного самородного железа, содержащего Au, платиновые металлы. Интересно, что Re/Os отношение рудоносных интрузивов верхне-Норильского типа сходно с Re/Os отношением Ms компоненты, а сульфидов безрудных интрузивов Нижне-Норильского типа – с Re/Os отношением Mc компоненты. Однако, эти данные не могут служить однозначным доказательством существования генетической связи между формированием безрудных и рудоносных интрузивов и Mc-Ms расслоения родоначального сульфидного расплава Fe-S-C состава.

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

ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ МАГМЫ МОНЧЕГОРСКОГО КОМПЛЕКСА

Д.Д. Еремин^{1,*}, А.А. Арискин^{1,2)}, С.Н. Соболев²⁾, Н.Н. Коротаева¹⁾

¹⁾МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²⁾ГЕОХИ РАН, Москва

*yeryomin2689@gmail.com

Cu-Ni-ЭПГ месторождения Кольского региона занимают важное место в ресурсной базе Российской Федерации, при этом наиболее перспективным остается Мончегорский рудный район, включающий две крупные интрузии – Мончегорский плутон (“Мончеплутон”, ~65 км²) и Мончетундровский массив (~130 км²) [1]. Последовательность пород Мончеплутона представляют дуниты, гарцбургиты, ортопироксениты, нориты, габбронориты и анортозиты. Информация о параметрах исходной магмы Мончегорского комплекса “записана” в составах минералов из наиболее примитивных пород, в том числе вскрытых структурной скважиной М1 (глубиной 2,5 км), которая пробурена на границе Мончеплутона и габбро-анортозитового массива Мончетундры. В интервале 2037-2377 м она пересекла тело ультрабазитов, которое рассматривается как фрагмент подводящего канала Мончеплутона [2]. Мы провели детальные исследования составов пород и породообразующих минералов из 21 образца по разрезу этого 340-м тела. Полученные данные показывают, что наиболее магнезиальные фемические минералы (Ol, Орх, Срх с mg# до 91) характерны для гарцбургитов, слагающих его центральную часть. Распределение магнезиальности и хромистости шпинели выглядит аналогично.

Используя 11 популярных термобарометрических моделей, предложенных разными авторами с 1977 по 2022 гг., мы получили оценки вероятного давления и температуры при кристаллизации примитивной исходной магмы. Они представляют два подхода, основанных на данных по составу клинопироксена (“Срх-only” термобарометрия) и применении двупироксеновых (Орх-Срх) термобарометров. Большинство получено традиционными методами МНК-оптимизации данных по составам продуктов экспериментальных плавок в условиях заданных температур и давлений; два геобарометра представляют разработки на основе методов машинного обучения [3,4]. В отношении давления оценки варьируют от 2 до 5 кбар при стандартных отклонениях примерно от 0,4 до 3 кбар. Большинство данных указывают на относительно малоглубинные условия 2-2,5 кбар, включая результаты с использованием модели [3] с машинным обучением. Геобарометр [4], который является актуальной версией [3], демонстрирует бимодальность оценок с двумя отчетливыми максимумами – около 2 кбар и 4,5 кбар. Причины этой неопределенности представляют предмет исследований. Пока можно отметить, что реконструкция поля стабильности клинопироксена на Р-Т диаграмме ликвидусных соотношений в системе, отвечающей среднему составу ультрамафитов М1 (с использованием высокobarной версии КОМАГМАТ-5.3 [5]), согласуется с минимальной оценкой давления порядка 2-3 кбар.

1. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение, 2004, Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, Часть 1. 177 с.
2. Смолькин В.Ф., Мокрушин А.В., Баянова Т.Б., Серов П.А., Арискин А.А. // Записки Горного института, 2022, Т. 255, С. 405-418.
3. Petrelli M., Caricchi L., Perugini D. // J. of Geophysical Research: Solid Earth, 2020, V. 125, №9, e2020JB020130.
4. Jorgenson C., Higgins O., Petrelli M., Bégue F., Caricchi L. // J. of Geophysical Research: Solid Earth, 2022, V. 127, №4, e2021JB022904.
5. Арискин А.А., Бычков К.А., Николаев Г.С., Бармина Г.С. // Петрология, 2023, Т. 31, №5, С. 552-569.

ЛАЗЕРНЫЙ НАГРЕВ В АЛМАЗНОЙ НАКОВАЛЬНЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

П.В. Зинин*, К.М. Булатов, Ф.С. Хоробрых, Н. Храмов, И.Б. Кутуза
Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва
*zosimpvz@mail.ru

В Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН была создана лаборатория спектроскопии экстремального состояния вещества, основными направлениями деятельности которой являются разработка новых приборов и методов исследований вещества при высоких давлениях и температурах. В лаборатории создана установка для лазерного нагрева веществ, находящихся в ячейках высокого давления (Рис. 1-2).

На основе этой установки был разработан впервые метод измерения распределения температуры и излучательной способности веществ, находящихся при высоких давлениях и температурах. Основным новшеством разработанного метода и установки является использование двойного акустооптического фильтра (АО), состоящего из двух сопряженных АО кристаллов, соединённых с видеокамерой высокого разрешения [1-2]. Интенсивность каждой точки спектрального изображения пропорциональна интенсивности излучения соответствующей точки нагретого тела. Набор спектральных изображений, полученных в диапазоне 650-750 нм, позволяет вычислить зависимость интенсивности излучения каждой точки нагретого объекта от длины волны. Распределение температуры и излучательной способности поверхности нагретого тела получается путём подгонки экспериментальной спектральной зависимости интенсивности излучения в каждой точке нагретого объекта к распределению Планка с использованием метода наименьших квадратов.

В докладе будут представлены результаты экспериментов, по изучению фазовых переходов в минералах и функциональных материалах при высоких давлениях и высоких температурах [3-4].

Исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FFNS-2022-0008). Экспериментальная часть статьи выполнена с использованием оборудования уникальной научной установки «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН [http://ckp-rf.ru/usu/507563/]

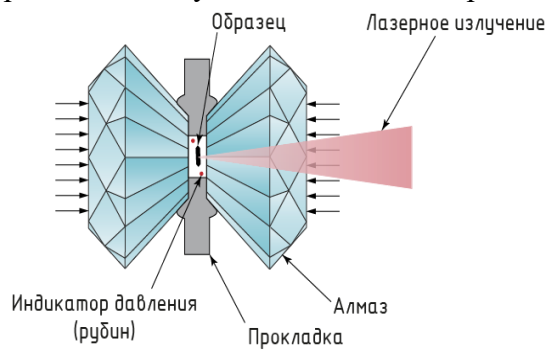


Рис. 1. Схема лазерного нагрева в алмазной наковальне.



Рис. 2. Фотография установки лазерного нагрева веществ в ячейках высокого давления

1. Зинин, П.В., Булатов К.М., Быков А.А., Мантрова Ю., Кутуза И.Б. // УФН, 2022, Т. 192, №8, С. 1-13.
2. Zinin, P.V. Machikhin A.S., Troyan I.A., et al. *High Pres. Res.* 2019, V. 39, P.139-141.
3. Khorobrykh F., Bulatov K., Kutuza I., et al. *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 308, P. 128312.
4. Bulatov, K. M., Zinin P.V., Bykov A.A. *J. Surf. Invest.* 2020, V.14, P. 1092–1096.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ПАЛЛАДИЯ В ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

И.Ю. Зливко^{1, *)}, М.Е. Тарнопольская¹⁾, Д.Б. Петренко²⁾

¹⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук. Москва

²⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук. Москва

* zlivkoirina@yandex.ru

Аналитическое обеспечение эксперимента по исследованию состояния палладия во флюидно-магматических системах требует адаптации и доработки методики подготовки проб для его количественного определения на уровне 10–100 мкг/дм³ спектральными методами в растворах с содержанием NaCl до 200 мг/дм³ и до 40% царской водки. Наличие мешающих компонентов в растворах ухудшает точность полученных данных и приводит к повышенному износу дорогостоящего аналитического оборудования [1]. Для отделения матричных компонентов за основу была взята известная методика по концентрированию элементов группы платины и золота с помощью их соосаждения на теллуре [2].

Целью настоящей работы явилась оценка возможности применения метода концентрирования палладия из высокосолевых растворов путем соосаждения на теллуре для его последующего определения методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Исследования проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой SUPES 7000.

Поскольку из растворов, содержащих азотную кислоту, не происходит осаждения теллура действием дихлорида олова, царскую водку удаляли путем упаривания растворов с 1 М соляной кислотой. К полученному раствору последовательно добавляли раствор соли теллура, а затем дихлорида олова, в результате чего образовывался осадок элементного теллура, обогащенный палладием. Осуществляли многократную промывку образовавшегося осадка 1 М раствором соляной кислоты, что позволило отделить хлорид натрия. Результаты анализа модельных растворов по предлагаемой методике приведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание палладия в исследуемых модельных растворах, мкг/дм³

№ образца	Концентрация Pd в модельном растворе,	Измеренная концентрация Pd,	Относительная погрешность измерения, %
1	8,0	7,7	4,2
2	20,0	19,4	2,7
3	86,0	89,1	3,6
4	100,0	102,6	2,6

Примечание: содержание NaCl на 100 см³ модельного раствора составляло 20 мг, содержание царской водки в модельном растворе – 40%.

Таким образом, использование метода концентрирования палладия путем его соосаждения на теллуре в сочетании с анализом концентрата методами АЭС-ИСП и МС-ИСП позволяет надёжно определять низкие концентрации палладия в растворах сложного состава.

Работа выполнена за счет средств Минобрнауки №075-15-2024-641.

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 273 с.
2. Николаева И.Ю. и др. Методы геохимических исследований. Часть 1. М.: Книга-Мемуар, 2019. - 94 с.
3. Бычкова Я.В. и др. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2016. – № 6. – С. 56-63.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА. ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА

Д.В. Камашев

*ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kamashev@geo.komisc.ru*

Исследование процессов формирования сферических частиц кремнезема, а также надмолекулярно упорядоченных структур на их основе имеет важное значение как для изучения процессов образования благородного опала в природе, так и для создания теоретических основ синтеза нанокompозитных материалов на их основе.

При этом одна из основных проблем, мешающих их широкомасштабному синтезу связана с нестабильным поведением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в процессе его гидролиза и как следствие в плохой воспроизводимости размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях.

На основании проведенных нами комплексных исследований исходных компонентов синтеза, а также образцов надмолекулярных матриц, на содержание в них различных примесей как по элементному составу, так и по структуре, полученных различными физико-химическими методами анализа, нами был предложен ряд решений, позволяющих в значительной степени решить эту проблему:

1. Предложена процедура ультрафильтрация исходных компонентов через гидрофобные фильтры с диаметром пор 50 нм. На примере тетраэтоксисилана (ТЭОС) различных производителей показано, что применение ультрафильтрации значительно снижает наличие твердофазных примесей, что приводит как к значительному увеличению монодисперсности получаемых частиц кремнезема, так и повышению воспроизводимости их размеров. [1].

2. В результате исследования различных образцов исходного ТЭОС методами ИК-Фурье, рамановской спектроскопии, а также газовой хроматомасс-спектрометрии было показано, что наличие ди- и трисилоксанов не оказывают значительного влияния на размеры формирующихся частиц кремнезема, при этом значительно ускоряя скорость образования сфер кремнезема. Более того, присутствие в исходном силане метоксильных групп, а также незначительное содержание этанола в системе также не влияет на стабильность размеров формирующихся частиц. В то же время замена части этоксильных групп в исходном ТЭОС на метильные или этильные, как не способные участвовать в реакции гидролиза, привносит значительный вклад в наблюдаемое отклонение размеров формирующихся частиц кремнезема [2].

3. Исследование элементов примесей в исходном ТЭОС методом ICP-MS показало, что содержание элементов в исходном ТЭОС коррелирует с отклонениями размеров формирующихся частиц кремнезема. Проведенные эксперименты по синтезу сферических частиц с введением добавок ряда определенных ранее элементов подтверждают полученную зависимость. Более того, обнаружено что наличие в системе некоторых элементов примесей повышает монодисперсность размеров формирующихся частиц кремнезема, что является принципиально важным шагом в решении проблемы получения частиц кремнезема заданного размера с высокой воспроизводимостью результатов.

Учет и применение всех выше приведенных решений позволяет значительно повысить воспроизводимость размеров частиц кремнезема, а также их монодисперсность, с использованием ТЭОС из различных источников, и, как следствие, структурное совершенство надмолекулярных матриц на их основе.

Все определения размеров частиц кремнезема, как и значения их стандартных отклонений получены на спектрометре динамического светорассеяния Photocor Complex:

1. Камашев Д. В. // Вестник Геонаук. 2022. № 11. С. 25–34.
2. Камашев Д.В. // Вестник Геонаук. 2023. № 6. С. 37–47.

ПОЧЕМУ У АПОДОЛОМИТОВОГО НЕФРИТА ВИТИМСКОЙ ПРОВИНЦИИ ЛЕГКИЙ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА?

Е.В. Кислов^{1,*}, В.Ф. Посохов¹⁾, И.С. Гончарук^{1,2)}

¹⁾Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Улан-Удэ

²⁾Бурятский госуниверситет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ

*evg-kislov@ya.ru

16 анализов нефрита Кавоктинского месторождения показали $\delta^{18}\text{O}$ $-21,50 \div -15,80$ ‰, тремолитит $-11,30$ ‰. 7 анализов кальцит-тремолитового скарна: $-21,50 \div +8,90$ ‰. 8 анализов эпидот-тремолитового скарна: $-20,70 \div +5,00$ ‰. Эпидозит $-13,33$, $-6,94$ ‰, кварц-калишпатовая порода $-7,60$, $-7,38$, форстеритовый скарн $+9,20$ ‰. 3 пробы гранита и гранодиорита $-7,51 \div -0,71$ ‰, 3 пробы амфиболита $-8,38 \div +9,60$ ‰, доломитовый мрамор $+20,80$, $+24,10$ ‰. На Нижне-Олломинском месторождении значение 6 образцов нефрита $-21,01 \div -18,14$ ‰; кальцит-тремолитового скарна $-19,66$ ‰; эпидот-тремолитового скарна $-1,01$ ‰. На Воймаканском месторождении значение 4 образцов нефрита $-18,8 \div -18,5$ ‰; кальцит-тремолитового скарна $-17,4$ ‰; эпидот-тремолитового скарна $-4,4$, $2,6$ ‰; доломита $+26,1$ ‰.

Аномально изотопно легкий О фиксируется в нефрите, в меньшей мере в связанных с ним метасоматических породах. Во вмещающих породах он гораздо более тяжелый. Источник флюида не связан с вмещающими породами. Он не может быть связан и с морской водой, содержащейся в исходных для доломитов и амфиболитов осадках: океанская вода имеет $\delta^{18}\text{O}$ около нуля. Интенсивно метаморфизованный доломитовый мрамор не мог содержать морскую воду в достаточном количестве. Аномально низкий изотопный состав О нефрита не связан с гранитами. Гранит – не источник флюида, он не контактирует с нефритовыми телами Витимской провинции непосредственно. Гранит обеспечивает региональный разогрев, активизирующий поровые флюиды. Таким образом, источник флюида – не доломит, амфиболит, морская вода или гранит. Предположить иной ювенильный источник, кроме как интрузия гранита, затруднительно. Поэтому предположение [1], что нефритообразующий флюид имел метеорное происхождение, выглядит убедительно. В работе [2] с использованием данных [1] вычислен изотопный состав О во флюиде, равновесном при температуре 350°C по уравнению для тремолита: -19 ‰ $\delta^{18}\text{O}$. Но современные метеорные воды имеют состав $-16 \div -14$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$, не достигающий значений гипотетического флюида.

Нами было проведен эксперимент – разложение кальцита и доломита концентрированной соляной кислотой с последующим измерением изотопного состава воды, образовавшейся в результате реакции. Предположено, что изотопный состав воды в составе кислоты находится в пределах значений изотопного состава воды региона, в котором эта кислота производится: $-16 \div -10$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$. Изотопный состав О воды после реакции как с кальцитом, так и доломитом -28 ‰ $\delta^{18}\text{O}$. Эти очень низкие значения объясняются тем, что при реакции соляной кислоты с карбонатом выделяется CO_2 , в результате изотопного обмена с водой обогащающаяся более тяжелым О и выносящаяся из раствора.

Аналогично происходит удаление углекислоты при метасоматической декарбонатизации доломита с образованием силикатных минералов – форстерита, диопсида, тремолита в процессе образования нефрита. При этом происходит формирование аномально легкого изотопного состава кислорода нефрита.

Материалы предоставлены АО «Забайкальское горнорудное предприятие», персонально А.П. Суздальниким, С.А. Халтановым, Е.В. Раевской и Д.Б. Шаракишиновой. Анализы выполнены по гранту РНФ № 22-27-20003 в ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (Улан-Удэ). Тезисы и доклад подготовлены по теме НИР ГИН СО РАН АААА-А21-121011390003-9.

1. Бурцева М.В., Рипп Г.С., Посохов В.Ф. и др. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 516-527.
2. Gao K., Fang T., Lu T. et al. // Gems & Gemology. 2020. V. 56. P. 266–280.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Т.Н. Ковальская^{1, *)}, В.Н. Ермолаева^{1,2)}, Г.А. Ковальский¹⁾, Д.А. Варламов^{1,3)}, Н.В. Чуканов³⁾,
К.Д. Чайчук¹⁾

¹⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка

²⁾ГЕОХИ РАН, г. Москва

³⁾ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

*tatiana76@iem.ac.ru

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 – концентраторов титана. С целью реконструкции физико-химических условий формирования постмагматических образований ультраагпаитовых комплексов (Ловозерский и Хибинский массивы) были проведены эксперименты по синтезу титано- и цирконосиликатов с различной концентрацией щелочей во флюиде. В качестве стартовых материалов были использованы золь-гели эвдиалитового, аллуайвитового и ловенитового составов; в ряде опытов добавлялась затравка (1-2% от массы навески природного эвдиалита из Северного карьера рудника Умбозеро (Ловозерский массив)). Опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах на установке высокого газового давления (УВД) и гидротермальных установках (УВД-10000) конструкции ИЭМ РАН, при температуре 500 – 600 °С и давлении 2 кбар. В качестве флюидов применялись растворы NaCl, NaF, NaOH, Na₂CO₃ различной концентрации. Соотношение навеска : раствор составляло 10:1. Длительность опытов варьировалась от 10 до 21 суток. Продукты опытов изучались методами электронно-зондового микроанализа, РФА и ИК-спектроскопии.

По данным электронно-зондового микроанализа в результате синтеза цирконосиликатов с использованием смеси 1М NaF с 5% NaOH образовались паракелдышит, ловенит (или его Fe-доминантный аналог), эгирин и гематит. При использовании смеси 1М NaF с 10% NaOH образовались паракелдышит, ловенит, бурпалит, тефроит, эгирин, нефелин, циркон, пирофанит, сидерит, гематит (магнетит?), кварц. При добавлении смеси 1М раствора NaF с 20% раствором NaOH в качестве флюида образовались луешит, F аналог лакаргиита CaZrF₆, гематит (магнетит?) и кварц. При синтезе цирконосиликатов в среде растворов 1М NaF с 10% Na₂CO₃ образовались паракелдышит, Mn аналог пектолита, йохансенит, пирофанит, эгирин, циркон, гематит (магнетит?). В результате синтеза титаносиликатов с добавлением раствора 1М NaCl образовались титанит, луешит, серандит, пектолит и лоренценит. В случае с добавлением смеси 1М раствора NaCl с 15% раствором NaOH образовались лоренценит, титанит и луешит. В случае использования смеси 1М раствора NaCl с 10% раствором Na₂CO₃ образовались лоренценит, шизолит. Результаты проведенных опытов свидетельствуют о влиянии флюидного режима на состав кристаллизующихся фаз при одинаковых условиях по температуре и давлению. При кристаллизации цирконосиликатов в менее щелочном растворе (1М NaF, 1М NaCl с 0-10% NaOH) наблюдается рост цирконосиликатов (эвдиалит, паракелдышит, ловенит и его Fe-аналог, бурпалит, циркон), а в более щелочном растворе (1М NaF с 20% NaOH) образуется луешит и фторид (F аналог лакаргиита CaZrF₆). При синтезе титаносиликатов добавление 15% раствора NaOH и 10% раствора Na₂CO₃ к 1М раствору NaCl существенно не влияет на кристаллизацию минеральных фаз (везде наблюдается совместный рост лоренценита и луешита с некоторыми вариациями других ассоциирующих фаз – титанита, пектолита и серандита в первом случае, титанита во втором случае и шизолита, натисита (в третьем)).

Работа выполнена за счет средств тем НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, FMUF-2022-0003.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ХЛОРИДНО-СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Т.Г. Конарева^{*}, А.В. Константинова

ХФИЦ ИГД ДВО РАН, Хабаровск

**konar_tat@mail.ru*

В настоящее время негативное воздействие отходов горного производства (ОГП) на окружающую среду ограничивается их рекультивацией. Однако данный метод не применим к сульфидным кекам ввиду относительно высокого остаточного содержания в них благородных металлов. Сульфидные кеки цианирования, являются достаточно специфическими образованиями, отличающихся от других ОГП высоким содержанием сульфидных минералов – более 30%. Несмотря на большую сложность переработки данного вида сырья, перспективность вовлечения его в технологический цикл и доизвлечение из них благородных металлов представляет стратегический интерес, т.к. возможность его дальнейшей утилизации позволит решить одновременно целый ряд экономических, социальных и экологических проблем. Однако, существующие технологические процессы в силу значительных капитальных и эксплуатационных затрат, не могут быть использованы при переработке высокосульфидного техногенного минерального сырья.

В работе приведены результаты экспериментальных исследований процессов электрохимического окисления сульфидных минералов для подготовки к выщелачиванию из них дисперсного золота. Показано, что электрохимическая обработка растворов с определенной концентрацией применяемых реагентных комплексов позволяет осуществить микроструктурную трансформацию сульфидных минералов, содержащих дисперсные формы золота и соответственно решить проблему повышения эффективности его последующего выщелачивания. При этом, такой поллютант как мышьяк переходит в миграционно-пассивную форму, а медь извлекается в продуктивный раствор как ценный компонент.

Было изучено в лабораторных условиях, влияние параметров электролиза исходного низкоконцентрированного раствора NaCl, осуществляемого с использованием электролизной установки «САНЕР-5-30», на активность выходного раствора, оцениваемую по изменению поверхности сульфидных минералов. Микроструктуры поверхностных слоев сульфидных минералов изучали с применением микроскопов Semi 2000, Stereo Discovery V8 (ZEISS). Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Jeol (Япония) с энергодисперсионной приставкой JCM-6000 PLUS.

Наиболее перспективным является использование в подготовительных рабочих растворах соединений хлора в качестве основных окислителей, обеспечивающих окисление сульфидных минеральных матриц с дисперсным золотом и соответственно подготовку их к выщелачиванию. Синтез таких окислителей осуществляется в электрохимических реакторах. Приводятся варианты состава используемых реагентов для подготовки упорного высокосульфидного техногенно-трансформированного минерального сырья к выщелачиванию и собственно выщелачивания из них наноразмерного дисперсного золота.

Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования ХФИЦ ИГД ДВО РАН.

1. Секисов А.Г., Конарева Т.Г. // Использование перкарбонатно-цианидных и перкарбонатно-хлоридных кластерных комплексов для выщелачивания «упорного» золота. // Вестник Забайкальского государственного университета, 2020, Т. 26, №4, С. 34-41.

2. Лаврик А.В., Лаврик Н.А., Рассказова А.В., Литвинова Н.М., Конарева Т.Г. // Исследование комплексной золотосодержащей руды месторождения Делькен и оценка ее технологических свойств. // Проблемы недропользования, 2020, №2 (25), С. 17-23.

СТРУКТУРА ПОЛИЩЕЛОЧНОГО СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

О.Н.Королева^{1, 2)}

¹⁾Институт Минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Миасс, Россия;

²⁾ Институт геохимии и аналитической химии РАН им. Вернадского, Москва, Россия
*olgankoroleva@gmail.com

Структура силикатных расплавов общего состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ была изучена методом физико-химического моделирования. В результате были определены особенности кислотно-основного взаимодействия силикатных полианионов и катионов-модификаторов. Выявлено упорядоченное распределение щелочных катионов между кремний-кислородными структурными единицами различной степени полимеризации (Рисунок 1). Кроме того, продемонстрировано отклонение от аддитивности зависимостей распределений структурных единиц от соотношения различных катионов-модификаторов при их смешивании. Показано, что при остывании расплава происходит упорядочение фаз согласно кислотно-основным принципам.

Расчетные данные сопоставимы с результатами прямых спектроскопических исследований стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были изучены образцы, полученные быстрой закалкой из расплавов, содержащих 33, 40, 50 и 67 мол. % оксидов щелочных катионов в равных долях. Определены основные структурные единицы стекол, как и зависимости их соотношений от содержания и типа катиона-модификатора. Кристаллизация стекол содержащих в равных соотношениях катионы лития и калия проведена в остывающей естественным путем муфельной печи. Методом рентгенофазового анализа определены кристаллические фазы и их соотношение в образцах ди- и метасиликата. Для пиро- и ортосиликатного состава определены качественные характеристики кристаллизованных фаз. Исходя из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа, можно определить влияние режима остывания на фазовый состав и структуру образцов, полученных в результате охлаждения расплава.

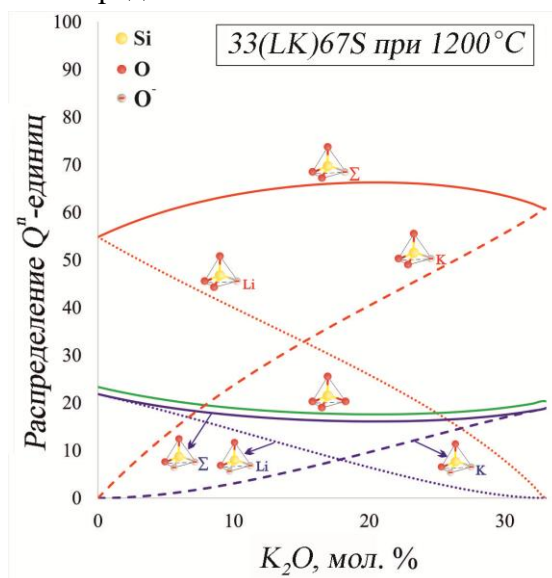


Рис. 1. Распределение структурных единиц в расплаве состава 33($\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) SiO_2 при 1200 °C.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ С-О-Н-S ФЛЮИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БАЗАЛЬТА С НЕФТЕ-ГАЗОНАСЫЩЕННЫМИ ОСАДОЧНЫМИ ПОРОДАМИ

А.В. Костюк^{1, *)}, Н.С. Горбачев¹⁾, В.Д. Бровченко²⁾, П.Н. Горбачев¹⁾, А.Н. Некрасов¹⁾, М.П. Новиков¹⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ИГЕМ РАН, Москва

*nastya@iem.ac.ru

Исследования физико-химических условий ассимиляции базальтовым расплавом серы и углерода при взаимодействии с С-О-Н-S флюидом нефте-газонасыщенных осадочных пород платформенного чехла представляют интерес в связи с проблемой рудообразования магматических сульфидных месторождений. Такие исследования могут помочь выявить не только 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.

Проведена серия экспериментов при 1250°C и 1 атм без участия флюида в муфельной печи и при 3 кб в присутствии С-О-Н-S флюида на УВГД. В качестве стартовых составов использовали: стекло базальта Мокулаевской свиты, пирротин-содержащий песчаник, доломит битуминозный и аргиллит Норильского района (образцы предоставлены В.А. Радько). Источником С-О-Н-S флюида служила S-содержащая нефть артинского яруса.

Результаты экспериментов показали, что при 1 атм в результате взаимодействия базальта с пирротин-содержащим песчаником наблюдалась сульфидно-силикатная ликвация с образованием в базальтовом расплаве сульфидных капель FeS состава. В случае с доломитом и аргиллитом сульфидные фазы отсутствовали. В опытах при 3 кб в присутствии нефтяных углеводородов во всех образцах на контакте базальта с породой наблюдались расслоенные метал-сульфидные капли (рис. 1).

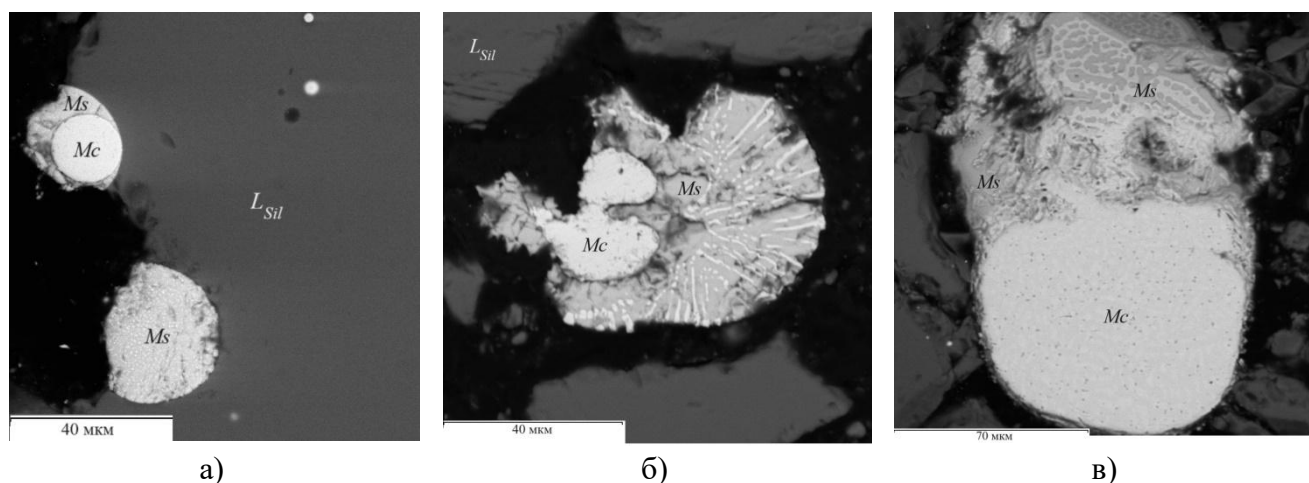


Рис. 1. Микрофотографии в отраженных электронах расслоенных метал-сульфидных выделений при 3кб, 1250°C в системах: а) базальт-песчаник-нефть; б) базальт-доломит-нефть; в) базальт-аргиллит-нефть. Mc – металлическая (FeC) фаза, Ms – сульфидная (FeS) фаза, L_{Sil} – силикатный расплав.

Нефтяных углеводородов оказалось достаточно для образования сульфидного расплава даже в безрудных системах, что подтверждает важную роль С-О-Н-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.

Работа выполнена за счет средств РНФ гранта №24-27-00356

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И ФЕЛЬДШПАТОИДЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

А.Р. Котельников^{1,*}, Н.И. Сук¹⁾, Т.И. Щекина²⁾, З.А. Котельникова³⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

³⁾ИГЕМ РАН, Москва

*kotelnik1950@yandex.ru

Каркасные алюмосиликаты – полевые шпаты, скаполиты, фельдшпатоиды широко распространены в породах земной коры. Отсутствие термодинамических моделей (или их неадекватность), а также экспериментальных данных для их построения, сдерживает развитие физико-химических расчетов минеральных реакций с участием каркасных алюмосиликатов (КА). Известно, что количественный подход к изучению эволюции земной коры базируется на минеральных геотермометрах и геобарометрах, основанных на распределении ряда петрогенных элементов между сосуществующими фазами (или неэквивалентными позициями структуры). Некоторые КА (скаполиты, содалиты, канкриниты) содержат анионные группы, представляющие собой не только простые анионы галогенидов, но и комплексные – сульфаты, карбонаты, гидроксил-ионы и др. Изучение закономерностей распределения этих анионов между минералами и равновесным флюидом позволяет создать систему определения анионных соотношений в минералообразующих растворах (при известных РТ-параметрах минералогенеза). Для решения этой задачи также необходимы экспериментальные данные. В последнее время перед человечеством со всей остротой встали задачи, диктуемые необходимостью охраны окружающей среды от вредного воздействия техногенных процессов. Одной из актуальных проблем является безопасное захоронение технологических (в том числе и радиоактивных) отходов. Как минералы, устойчивые в условиях петро- и минералогенеза оптимальными для фиксации радионуклидов могут стать КА. Перечисленные задачи определили цели настоящей работы: (1) экспериментальное и теоретическое изучение изоморфизма в каркасных алюмосиликатах для построения термодинамических моделей; (2) изучение распределения главных, малых (примесных) элементов и изотопов между сосуществующими фазами (и неэквивалентными позициями кристаллической структуры) для построения геотермометров; (3) изучение анионного изоморфизма; (4) оценка возможности применения твердых растворов КА для фиксации элементов РАО. Методом ионообменных реакций получены изотермы распределения катионов для систем КА – флюид. На основе оригинальных и литературных данных рассчитаны значения избыточных функций смешения (ФС) для свыше 20 твердых растворов КА. Показана количественная связь величин избыточных ФС с кристаллохимическими параметрами. На основании данных по степени упорядочения плагиоклазов получены зависимости для оценки температуры минералогенеза. Изучение анионного изоморфизма в твердых растворах содалита позволило рассчитать уравнения для оценки состава минералообразующего флюида. На основании данных о распределении изотопов серы по неэквивалентным позициям структуры нозеана рассчитан геотермометр для оценок параметров образования содалитов. Для фиксации элементов РАО нами предложены оригинальные методы синтеза минеральных матричных материалов (в том числе и КА) на основе реакций сорбции и метасоматических реакций замещения, протекающих при комнатной температуре и давлении. Последующая фазовая трансформация превращает данные материалы в высокоустойчивые минеральные матричные материалы, геохимически совместимые с горными породами предполагаемых полигонов размещения матриц с радионуклидами.

Работа выполнена при поддержке средств темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002.

РАСТВОРИМОСТЬ АРАГОНИТА В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ ПРИ Р-Т ПАРАМЕТРАХ СУБДУКЦИИ

А.Н. Крук^{1,*}, А.Г. Сокол¹, А.Ф. Хохряков¹

¹⁾ ИГМ СО РАН, Новосибирск

*KrukAN@igm.nsc.ru

Субдукция океанической коры и литосферы обеспечивает ежегодный транспорт около 80 млн тонн углерода в мантию, преимущественно в форме карбонатов. Этот процесс является важной частью углеродного цикла, что делает изучение стабильности карбонатов в субдуцируемых слэбах чрезвычайно актуальным. Эффективность транспорта карбоната в мантию при температурах «холодной» и «промежуточной» субдукции контролируется растворением карбонатов в водных флюидах, а при горячей субдукции, реакциями декарбонатизации.

Растворимость карбонатов в водном флюиде с использованием стандартных методов закалочных экспериментов определена при давлении 1,6 ГПа [Caciagli and Manning, 2003], для более высоких давлений имеются лишь оценочные значения [Lan et al., 2023]. Нами экспериментально при Р,Т- параметрах, характерных для усредненной субдукционной геотермы, получены количественные данные о растворимости арагонита в водном флюиде с разным содержанием NaCl. Установлено, что при давлении 3.0 ГПа и температуре 750°C растворимость арагонита в водном флюиде составляет 2.4 (±0.2) мас.%. Впервые показано, что при давлении 5.5 ГПа и температуре 850 °С растворимость арагонита кратно увеличивается, достигая 12.0 (±0.6) мас.% (Рис. 1). Причем, увеличение в водном флюиде концентрации NaCl до 9 мас.% не оказывает, в пределах погрешности измерений, влияния на растворимость арагонита. Полученные при 5,5 ГПа и 850 °С значения растворимости арагонита в 1,5-2 раза превышают имеющиеся расчетные значения, полученные с использованием модели Deep Earth Water [Lan et al., 2023]. Полученные данные позволили сделать вывод, что водный флюид, образующийся при давлении более 5,5 ГПа в ходе дегидратации серпентинизированных пород океанической литосферы, может обеспечить растворение и вынос из слэба в окружающую мантию существенной доли субдуцируемых карбонатов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-17-00005)

1.Lan, L., Kolesnikov, A., Kozai, Y., Iizuka, R., & Sunagawa, I. // Geochim. Cosmochim. Acta., 2023, V. 318, pp. 96–114.

2.Caciagli, N.C., & Manning, C.E. //Contrib. Mineral. Petr., 2003, V. 146, pp. 275–285.

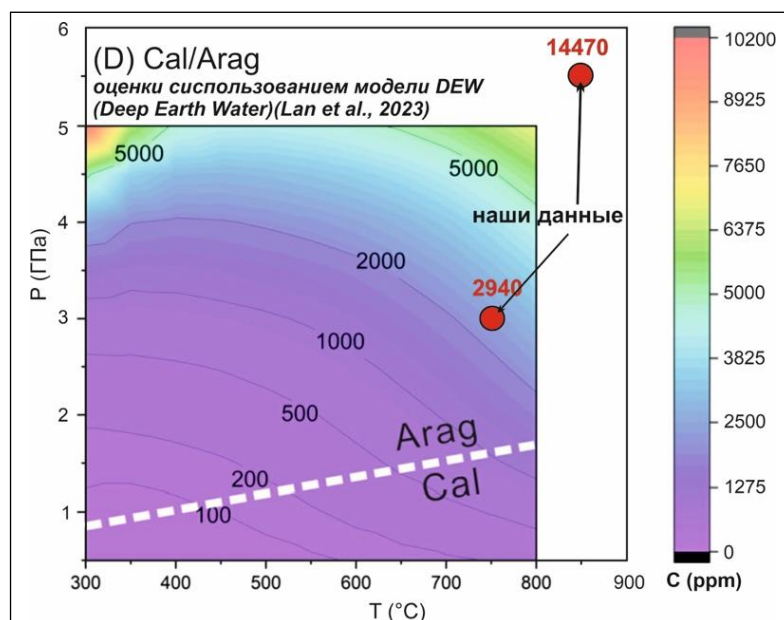


Рис. 1. Сопоставление полученных экспериментально значений растворимости арагонита в водном флюиде при 3,0 ГПа и 750°C, а также при 5,5 ГПа и 850°C, с значениями, полученными расчетной моделью Deep Earth Water (Lan et al., 2023).

ВЛИЯНИЕ fO_2 И fH_2 НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (1.5 ГПа и 1400°С)

Н.А. Куровская*, О.А. Луканин

ГЕОХИ РАН, Москва

*kurovnina@mail.ru

Обобщены экспериментальные данные авторов [1-4] по содержанию воды в продуктах закалки расплавов после экспериментов по изучению растворимости C-H-O-N- летучих в расплавах модельной системы FeO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Ab+FeO) и природных Fe-базальтов (Fb), равновесных с жидкими сплавами Fe и графитом при 1.5 ГПа и 1400°С, $\Delta \lg fO_2(IW) = -1.2 \div -3.4$, $\lg fH_2 = 1.7 \div 3.7$. Ряд экспериментов был проведен в условиях контролируемой fH_2 с использованием кислородных буферов FeFeO, WWO₂, CoCoO, NiNiO [3,4]. Цель исследования - выяснение влияния fO_2 и fH_2 на содержание воды и других летучих соединений в силикатных расплавах в сильно восстановительных условиях, характерных для мантии ранней Земли. Содержание воды в закалочных стеклах определялось методом ионного зонда и Фурье-ИК спектроскопии. Для оценки содержаний в стеклах «общей» воды (ОН⁻+H₂O) использовалась полоса поглощения ИК спектра ~3500 см⁻¹, для молекулярной воды – полоса ~1630 см⁻¹.

Полученные результаты демонстрируют существенную зависимость содержания воды в расплавах от fO_2 (рис.1). При относительно окислительных условиях ($\Delta IW = -1.5 \div -1.25$) содержание «общей» воды $C_{(OH+H_2O)}$ в расплавах базальта и модельной системы достигает 4.3 и 7.5 мас. % соответственно. С уменьшением fO_2 содержание воды в расплавах резко падает. При $\Delta IW = -2 \div -2.5$ $C_{(OH+H_2O)}$ становится меньше 2.5 мас. %. При этом во всех экспериментах вода в расплавах находится преимущественно в виде ОН⁻ групп. Многократное повышение fH_2 в системе не оказывает значительного влияния на fO_2 в системе. Увеличение $\lg fH_2$ от 1.8 до 3.7 приводит к уменьшению ΔIW от -1.25 до -1.45 и от -1.85 до -1.96 в модельной и базальтовой системах соответственно. Это связано, очевидно, с протеканием редокс реакций восстановления FeO с образованием металлического железа, выделением кислорода и формированием окисленных форм Н и С. Вместе с тем даже такое относительно незначительное уменьшение fO_2 (~на 0.2 лог. ед.) вызывает существенное понижение содержания воды с 7.5 до 2.2 и 4.3 до 2 мас. % соответственно. В целом полученные данные показывают, что взаимодействие силикатных расплавов с водородом при сильно восстановительных условиях сопровождается формированием в них относительно высоких концентраций воды. При этом четко проявляется тенденция понижения содержания воды с увеличением fH_2 и уменьшением fO_2 .

Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН

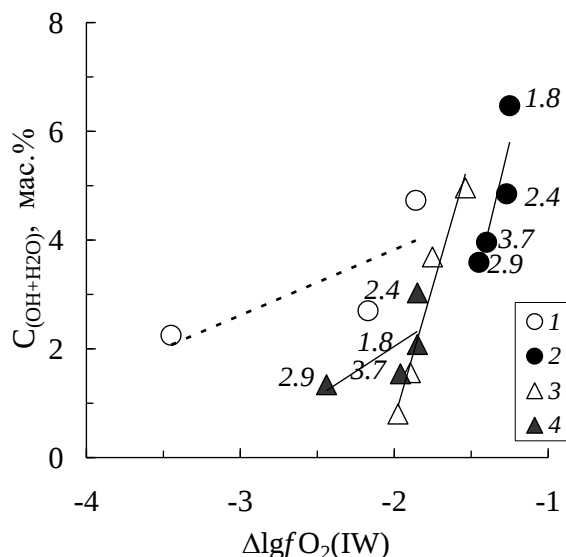


Рис. 1. Содержание суммарной воды в закалочных стеклах в зависимости от fO_2 (fH_2): 1 – (Ab+FeO), ионный зонд; 2 – (Ab+FeO+буферы), ИК; 3 – Fb, ИК; 4 – (Fb+буферы), ИК; цифры – величины $\lg fH_2$.

1. Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатъев Ю.А. и др. // Геохимия, 2011, №5, С. 451–461.
2. Кадик А.А., Куровская Н.А., Луканин О.А. и др. // Геохимия, 2017, №2, С. 115–126.
3. Куровская Н.А., Игнатъев Ю.А. и др. // Труды ВЕСЭМПГ- 2018. С. 120–124.
4. Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А. и др. // Труды ВЕСЭМПГ- 2019. С. 76–79.

ОЦЕНКА РЕДОКС СОСТОЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД

О.А. Луканин*, Е.В. Жаркова**

ГЕОХИ РАН, Москва

*lukanin@geokhi.ru, **zharkova@geokhi.ru

Летучесть кислорода (fO_2) - важный термодинамический параметр, влияющий на фазовые отношения и поведение многовалентных элементов (Fe, Cr, V, S и др.) при формировании и эволюции магм. В работе представлены экспериментальные данные по электрохимическому измерению собственной fO_2 для базальтов действующих вулканов Камчатки и стекол океанических толеитов в сравнении с определениями fO_2 для этих типов пород расчетными методами - по минеральным оксидометрам и соотношению Fe^{2+}/Fe^{3+} . Измерения проводились на установке с двумя твердыми электролитами (ТЭ) в интервале температур от 750 до 1120°C при 1 атм (подробней о процедуре см. в [1]). Для исследования были взяты образцы базальтов Толбачинского извержения 1975-1976 гг. высоко-Mg (Т-6) и высоко-Al (ТЛ-10) состава, образец высоко-Mg базальта влк. Ключевской (Л-21), а также базальтовые стекла из Индийского (хр. Карлсберг) и Атлантического (центр. часть) океанов.

Температурная зависимость fO_2 для всех образцов подчиняется закону Нернста и описывается линейным уравнением $\lg fO_2 = A - B/T, K$, где А и В константы. В качестве примера, результаты определения fO_2 для базальтов Камчатки представлены на рис. 1. Значения $\lg fO_2$ исследованных образцов в диапазоне 800-1100°C располагаются в области между буферными равновесиями вюстит-магнетит (WM) и кварц-фаялит-магнетит (QFM), приближаясь с повышением температуры к линии буфера QFM. Экстраполяция к температурам кристаллизации субликвидусных минеральных фаз (1150-1250°C) показывает, что fO_2 для базальтов Л-21 и ТЛ-10 становится близкой или равной QFM, а для базальта Т-6 может превышать QFM на 0.5-1 лог. ед. ($\Delta QFM = 0.5 \div 1$) (рис.1, табл. 1). Полученные субликвидусные значения fO_2 для Толбачинских базальтов и океанических стекол в пределах погрешностей используемых методов согласуются с оценками fO_2 для этих базальтов с применением Cr-шпинель-оливиновых (Sp-Ol) оксидометров [2] (табл. 1). Вместе с тем для базальтов Камчатки имеются значительные расхождения с оценками fO_2 , сделанными по соотношению Fe^{2+}/Fe^{3+} в этих породах, используя уравнение, предложенное в [4]. Наблюдаемая неопределенность в оценках fO_2 океанических стекол по соотношению Fe^{2+}/Fe^{3+} , главным образом, связана с точностью методов определения Fe^{2+}/Fe^{3+} [3 и др.] и эмпирических уравнений для расчета на этой основе fO_2 .

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

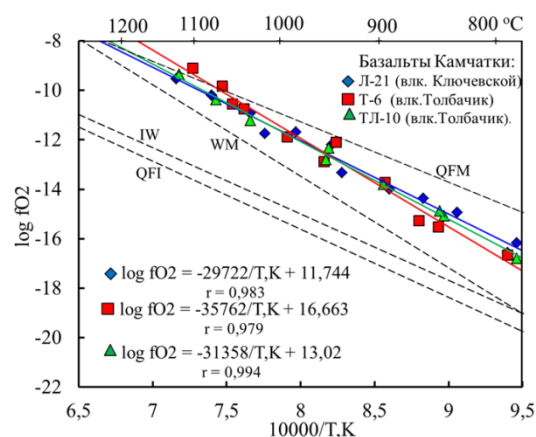


Рис.

1. Зависимость $\lg fO_2$ vs T, K для базальтов Камчатки.

Таблица 1. Оценки fO_2 различными методами

Образец	ΔQFM (1200°C), источник		
	ТЭ (± 0.15)	Sp-Ol	Fe^{3+}/Fe^{2+}
Л-21	-0.16	-	+3.5 [4]
ТЛ-10	+0.03	+0.40 $\pm$ 0.45	+1.3 [4]
Т-6	+0.69	[2]	+2.7 [4]
Инд. ок.	-0.09	-1 $\pm$ 0.5 [2]	-0.1 $\pm$ 0.7 [3 и др.]
Атл. ок.	-0.39		

1. Кадик А.А., Жаркова Е.В. и др. // Геохимия, 1988, № 6, С.783-793.
2. Миронов Н.Л., Портнягин М.В. // Петрология, 2018, Т.26. № 2. С. 140-162.
3. Cottrell E., Kelley K.A. // Earth Planet. Sci. Lett., 2011, V. 305, P. 270–282.
4. Borisov A., Behrens H. and Holtz F. // Contrib. Mineral. Petrol., 2018. V. 173, Article 98.

ДИФФУЗИЯ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ФОСФОР- И БОРОСОДЕРЖАЮЩИХ ТЕХНОГЕННО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

К.В. Мартынов*, Н.Д. Андрющенко, Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова

ИФХЭ РАН, Москва

**mark0s@mail.ru*

Методом сквозной диффузии при комнатной температуре с помощью радиохимических (^{137}Cs , ^{233}U) и стабильных (P, Se, Mo, Cs, U) трассеров была изучена диффузия элементов радиоактивных отходов (РАО) в поровом растворе глинистых материалов различного минерального состава и плотности из модельных сред – подземной воды (ПВ) и выщелатов модельных стекол для РАО: фосфатных (ФС), боросиликатных (БСС) и борофосфатных (БФС). Модельный раствор ПВ имел преимущественно натрий-гидрокарбонатный состав суммарным солесодержанием <0.3 г/л и средним значением $\text{pH}=8$. Натрий-фосфатный выщелат ФС содержал 0.4-0.7 г/л солей и имел значения $\text{pH}=8.1-8.6$. Выщелат БСС (натрий-боратный) содержал 0.2-0.6 г/л солей и имел значения pH около 10. Выщелат БФС (натрий-борофосфатный) содержал 0.5-2.5 г/л солей и имел среднее значение $\text{pH}=8.1$.

По результатам экспериментов были определены эффективные коэффициенты диффузии (D_e , $\text{см}^2/\text{с}$) элементов РАО в глинистых материалах. Для каждого из элементов выявлены закономерности диффузионного переноса в зависимости от общего фактора диффузии (F_D , б/р), который определялся сочетанием частных факторов: пористости материала (ϵ , б/р), доли набухающей минеральной фазы ($C_{\text{см}}$, б/р), концентрации элемента в поровом растворе ($C_{\text{пор}}$, мг/л). Уравнения для расчета численных значений F_D и D_e для элементов РАО в поровых растворах глинистых материалов в изученных солевых системах приведены в таблице.

Таблица. Численные модели зависимости общего фактора (F_D , б/р) от частных факторов диффузии и эффективных коэффициентов диффузии (D_e , $\text{см}^2/\text{с}$) от F_D для элементов РАО в поровом растворе глинистых материалов для разных модельных сред

Элемент	Модельная подземная вода	Модельный выщелат ФС	Модельные выщелаты БСС и БФС
P	-	$F_D^{\text{P}} = \epsilon (1 - 0.2C_{\text{см}}) + 0.002C_{\text{пор}}^{\text{P}}$ $D_e^{\text{P}} = 5.90 \cdot 10^{-8} (F_D^{\text{P}})^{0.48} (R^2=0.52)$	
Se(IV)	$F_D^{\text{Se}} = \epsilon (1 - 0.7C_{\text{см}}) + 0.5C_{\text{пор}}^{\text{Se}}$ $D_e^{\text{Se}} = 2.29 \cdot 10^{-7} (F_D^{\text{Se}})^{1.36} (R^2=0.51)$	$F_D^{\text{Se}} = \epsilon (1 - 0.2C_{\text{см}}) + 0.25C_{\text{пор}}^{\text{Se}}$ $D_e^{\text{Se}} = 1.23 \cdot 10^{-7} (F_D^{\text{Se}})^{1.29} (R^2=0.46)$	
Mo	$F_D^{\text{Mo}} = \epsilon (1 - 0.7C_{\text{см}}) + 0.33C_{\text{пор}}^{\text{Mo}}$ $D_e^{\text{Mo}} = 1.09 \cdot 10^{-7} (F_D^{\text{Mo}})^{0.38} (R^2=0.22)$		
Cs	$F_D^{\text{Cs}} = \epsilon (1 - 0.1C_{\text{см}}) + 0.1C_{\text{пор}}^{\text{Cs}}$ $D_e^{\text{Cs}} = 7.82 \cdot 10^{-7} (F_D^{\text{Cs}})^{1.99} (R^2=0.68)$		
U(VI)	$F_D^{\text{U}} = 2\epsilon (1 - 0.7C_{\text{см}}) - 0.33C_{\text{пор}}^{\text{U}}$ $D_e^{\text{U}} = 6.53 \cdot 10^{-8} (F_D^{\text{U}})^{0.48} (R^2=0.41)$	$F_D^{\text{U}} = 1.5\epsilon (1 - 0.6C_{\text{см}}) + 0.5C_{\text{пор}}^{\text{U}}$ $D_e^{\text{U}} = 1.80 \cdot 10^{-6} (F_D^{\text{U}})^{7.11} (R^2=0.57)$	

Из изученных элементов молибден и цезий оказались не чувствительны к типу солевой системы и содержанию солей в растворе. Данных по диффузии фосфора из модельной подземной воды не получено, но с большой вероятностью диффузионное поведение этого элемента ожидается таким же. Соответственно, эффективные коэффициенты диффузии для P, Mo и Cs во всех изученных геохимических системах могут быть описаны одними численными эмпирическими моделями. Диффузионные модели для селена и урана в модельной подземной воде с низким содержанием солей и в более концентрированных растворах выщелатов модельных стекол требует разных численных решений. В то же время на диффузию селена и урана не влияет преобладающий в растворе анионный компонент: фосфат, борат или их смесь.

Предложенные численные модели диффузионного переноса элементов РАО в поровых растворах глинистых материалов могут быть использованы для расчетов миграции радионуклидов через искусственные защитные глиняные барьеры и вмещающие глинистые породы объектов захоронения и консервации РАО.

СТРУКТУРА И СПОСОБНОСТЬ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Л.А. Неволлина*, О.Н. Королева

Институт Минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Миасс

*nevolina@mineralogy.ru

Многофазные материалы, состоящие из стекла с кристаллическими включениями в настоящее время считаются перспективным способом для иммобилизации радиоактивных отходов [1]. Стеклокерамику обычно получают двумя способами: контролируемым охлаждением расплава или спеканием стеклообразующих добавок и высокоактивных радиоактивных отходов [2]. Если рассматривать стекла как прекурсоры стеклокерамических материалов, то определяющим фактором в формировании кристаллической фазы является структура исходных стекол. В данной работе были синтезированы стекла $30(\text{Na}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}) - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 50\text{SiO}_2$ с различным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$. Для получения стеклокерамики сформованные стекла измельчались и повторно плавилась в кварцевых тиглях и затем медленно охлаждались до температуры 600°C с последующей выдержкой в течение 1 суток.

Структура исходных стекол исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Замена натрия на цезий приводит к существенным изменениям в структуре боросиликатного стекла. Увеличение содержания цезия способствует снижению интенсивности полосы, характерной для колебания кремнекислородных тетраэдров с двумя немостиковыми связями (Q^2 -единицы). При этом доля четырехкоординированного бора в составе различных надструктурных групп, уменьшается. Встраивание цезия в решетку стекла происходит в основном за счет разрыва связей В-О-В, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полос в высокочастотной области спектров КР. При увеличении концентрации Na^+ в составе стекла наблюдается обратная зависимость: число боратных треугольников уменьшается, а координация бора увеличивается, как и соотношение структурных единиц Q^2/Q^3 .

Термическое воздействие с повторным плавлением и медленным остыванием приводит к кристаллизации составов с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ равному 1/3 и 1/1 (Рис. 1). Методом сканирующей электронной микроскопии определено, что кристаллическая фаза представлена боросиликатом цезия [3].

Результаты проведенного исследования показали, что структура полученного Na-Cs боросиликатного стеклокерамического материала определяются составом исходных стекол. Образование ромбического боросиликата цезия наблюдается в образцах смешанно-щелочного состава с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O} \leq 1$.

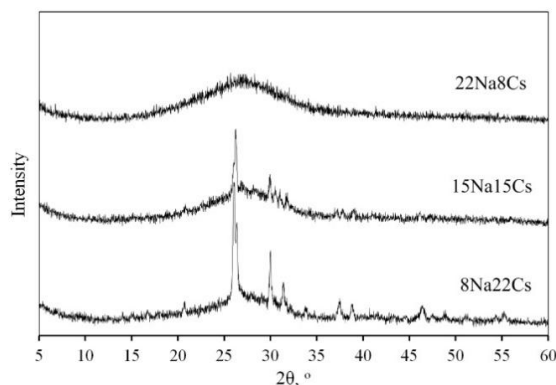


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после термического воздействия

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

1. Donald I.W., Metcalfe B.L., Taylor R.N.J. // J. Mater. Sci. V. 32, P. 5851-5887.
2. Bréhault A., Patil D., Kamat H., Youngman R., Thirion L., Mauro J., Corkhill C., McCloy J., Goel A. // J. Phys. Chem. B. V. 122, P. 1714-1729.
3. Nevolina L.A., Shtenberg M.V., Gladkochub E.A., Koroleva O.N. // Materialia. V. 36, P. 102134.

М.П. Новиков

¹⁾ ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Исследование данной системы выполнено нами впервые. При изучении использована методика построения концентрационных диаграмм. Эксперименты проводились в изобарических условиях при температурах 200-500°C, с соблюдением постоянства отношения массы воды к сумме масс компонентов. Для каждой температуры было отработано два сечения по воде со значениями $\alpha = 79.5$ и 11.4 ($\alpha = m_{\text{H}_2\text{O}} : m_{\text{K}}$; $m_{\text{K}} = m_{\text{L}} + m_{\text{S}} + m_{\text{P}}$, где m_{L} , m_{S} , m_{P} и $m_{\text{H}_2\text{O}}$ соответственно массы La_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 и H_2O). Результаты изучения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ изображены в виде диаграмм состав системы – состав твёрдых фаз для двух сечений по воде при $t=400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}=101.3$ МПа (рис. 1). При заданных условиях в системе устойчивы 5 фаз: $\text{La}(\text{OH})_3$ – гидроксид лантана, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – силикат лантана, $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ – бритолит, LaPO_4 – монацит, SiO_2 – аморфный кремнезем.

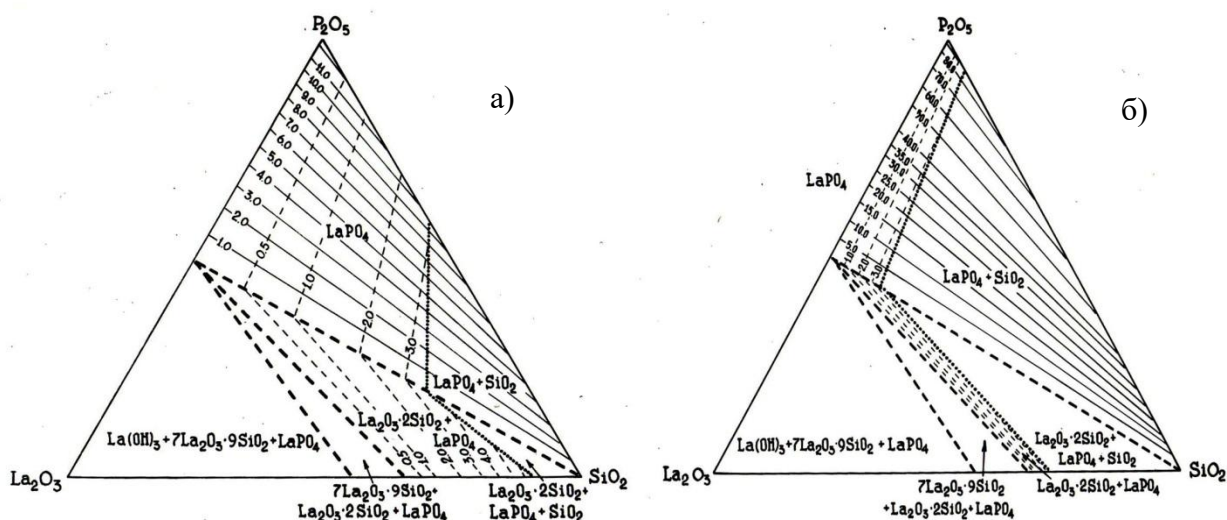


Рис.1. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $T=400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}=101.3$ МПа.

а) - $\alpha = 79.5$. б) - $\alpha = 11.4$.

— — — — — Изоконцентраты SiO_2

————— Изоконцентраты P_2O_5

Нетрудно заметить, что построенные на основании экспериментальных данных изотермо-изобарические сечения для системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ свидетельствуют, что специфику диаграмм состав системы – состав твердых фаз составляет отсутствие смешанных силико-фосфатных соединений. При всех изученных параметрах (температуре, давлении и концентрации реагирующих масс) ни силико-фосфатных, ни редкоземельно-силико-фосфатных фаз не обнаружено. Это обстоятельство заставляет, очевидно, пересмотреть вопрос об изоморфизме кремний-фосфатных радикалах в природных минералах.

Таким образом, на основании экспериментального исследования модельной системы, а также изучения природных образцов, следует заключить, что кремний в монацитах носит неструктурный характер.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛМАЗА И ГРАФИТА В СИСТЕМЕ СИЛИКАТ-Н₂O-CO₂-УГЛЕРОД ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

И.Д. Новоселов^{1,2,*}, Ю.Н. Пальянов^{1,2)}

¹⁾ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

²⁾Новосибирский государственный университет

*novoselovid@igm.nsc.ru

Результаты, полученные при изучении мантийных пород и включений в алмазах, свидетельствуют о том, что CO₂- и H₂O-содержащие флюиды играют ключевую роль в процессах кристаллизации алмаза. В данной работе смоделированы процессы кристаллизации фаз элементарного углерода в системах гранат-(H₂O)-CO₂-C, наиболее близких природным алмазообразующим средам. Эксперименты длительностью от 5 до 100 часов проведены с использованием многопуансонной беспрессовой аппаратуры высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °С.

Установлено, что в системе гранат-CO₂-C рост алмаза на затравку реализуется только в диапазоне 1250-1550 °С с формированием треугольных вициналей на {111} и октаэдрических вершинников на {100}. Средой кристаллизации фаз элементарного углерода является углекислый флюид с растворёнными компонентами. На гранях {111} и {100} затравочных кристаллов алмаза зафиксировано нарастание метастабильного графита.

В системе гранат-H₂O-CO₂-C в интервале 1150-1550 °С на затравочных кристаллах алмаза установлен рост, а при 950 и 1050 °С признаки роста или растворения отсутствуют. Средой кристаллизации является обогащённый летучими карбонатно-силикатный расплав. При температурах 1150 и 1250 °С на {111} отмечено нарастание кристаллов графита. В температурном диапазоне 1350-1550 °С на {111} зафиксировано образование ростовых треугольных вициналей. Для граней куба характерен рельеф, сформированный тетрагональными пирамидами. Нарастание пластинчатых кристаллов графита установлено как на {111}, так и на {100}. В экспериментах при температурах 1450 и 1550 °С под гранями октаэдра обнаружены близповерхностные расплавные включения. Спонтанная нуклеация алмаза отмечена только на контакте графита с платиновой капсулой в диапазоне 1350-1550 °С. Кристаллы имеют октаэдрический габитус, часто с блочным строением граней.

Стабильной формой роста алмаза для обеих систем является октаэдр. Толщина выросшего слоя на затравочных кристаллах определена при помощи оптического микроскопа Axio ImagerZ2m (производство Carl Zeiss Microscopy). Установлено, что скорости роста алмаза на {111} в системе гранат-CO₂-C увеличиваются с повышением температуры от 0,015 мкм/час при 1250 °С до 0,4 мкм/час при 1550 °С, в системе гранат-H₂O-CO₂-C – от 0,017 мкм/час при 1250 °С до 0,6 мкм/час при 1550 °С. Исходя из определённых скоростей роста, формирование октаэдрического кристалла алмаза весом 1 карат из углекислого флюида займёт от 15,2 лет при 1250 °С до 7 месяцев при 1550 °С, а из карбонатно-силикатного расплава - от 13,5 лет при 1250 °С до 4,5 месяцев при 1550 °С.

Таким образом, определены граничные условия роста алмаза при P,T-параметрах литосферной мантии в системах, приближенных по составу к природным. Индикаторными признаками алмазов, кристаллизовавшихся из CO₂-флюида или карбонатно-силикатного расплава являются треугольные вицинали на {111}, регенерация по схеме {100}→{111} и отпечатки кристаллов графита на {111} и {100}. Специфичными признаками роста алмаза из карбонатно-силикатного расплава являются близповерхностные включения расплава.

Работа выполнена за счёт средств проекта РНФ № 24-17-00032.

*Е.Г. Осадчий**, *М.В. Воронин, Е.А. Бричкина*

ИЭМ РАН, Черноголовка

**euo@iem.ac.ru*

В докладе представлены наиболее значимые результаты, полученные в Лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН методом высокотемпературной гальванической ячейки (ЭДС метод).

Геохимические процессы в ранней Солнечной системе моделируются, в основном, на результатах изучения метеоритного вещества. Наиболее распространенными и значимыми являются каменные метеориты – хондриты. Основными минералами в них являются оливин, ромбический пироксен и Fe-Ni сплав, представляющие собой твердые растворы и, следовательно, каждый хондрит будет иметь свою индивидуальную зависимость парциального давления кислорода от состава и температуры. Методом твердотельной ЭДС ячейки возможно определить $pO_2(T)$ над валовой пробой хондрита. Таким образом, химико-петрологическая классификация хондритов может быть дополнена количественной термодинамической [1].

Для интересов петрологии этим же методом определена температурная зависимость $pO_2(T)$ для равновесия (парагенезиса) пирротин – магнетит. Если температура определена каким либо петрологическим термометром, то определено и соответствующее ей парциальное давление кислорода [2].

Состав газов высокотемпературных фумарол вулканов дает уникальную информацию о процессах в магматической камере. Обычно состав газа определяется методом пробоотбора специальными пробоотборниками, заряженными растворами сложного состава, реагирующими с отобраным газом. Из последующего анализа определяется качественный и количественный состав фумарольного газа. Наибольшую трудность представляет определение pO_2 из химических равновесий. На вулкане Кудрявой (о. Итуруп, Курильские острова) pO_2 в фумаролах определялось ЭДС методом. В наиболее высокотемпературную фумаролу была введена труба из кварцевого стекла для отвода газа без контаминации атмосферой и перемещения кислород селективного электрохимического сенсора. Таким образом, впервые была получена зависимость $pO_2(T)$ и при последующих измерениях подтверждена ее стабильность [3].

В широком диапазоне температуры и давления определены термодинамические свойства фаз и фазовые отношения в системах Zn-S-O, Ag-Fe-S, Ag-Te, Ag-Au-S, Ag-Au-Se, Ag-Au-Te. Опыты при гидростатическом давлении аргона до 0.7 ГПа проводились в сосудах высокого газового давления разработки ИЭМ РАН [4, 5, 6, 7, 8, 9].

Стандартная энтальпия образования Sb_2Se_3 и других аналогов минералов определены на уникальном вакуумно-блочном калориметре собственной конструкции [10 с цитированной литературой].

1. Osadchii V.O. et al. // Meteorit. Planet. Sci., 2017, V. 52, No. 10. P. 2275-2283.
2. Осадчий Е.Г., Федькин М.В., Котова А.А. // Петрология, 2002, Т. 10, № 6, С. 645-655.
3. Rosen E., Osadchii E., Tkachenko S. // Chemie der Erde, 1993, V. 53, No. 3, P. 219-226.
4. Osadchii V.O., Fedkin M.V., Osadchii E.G. // J. Alloys Compd., 2015, V. 636, P. 368-374.
5. Osadchii E.G., Chareev D.A. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, V. 70, No. 22, P. 5617-5633.
6. Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г. // ГПМ, 2009, V. 51, No. 3, P. 276-288.
7. Osadchii E.G., Rappo O.A. // Am. Mineral., 2004, V. 89, No. 10, P. 1405-1410.
8. Voronin M.V. et al. // Phys. Chem. Miner., 2017, V. 44, P. 639-653.
9. Osadchii E.G., Polyakov V.B., Osadchii V.O. // J. Alloys Compd., 2021, V. 855, 157407.
10. Osadchii E. et al. // Thermochim. Acta, 2020, V. 691, 178706.

ВЛИЯНИЕ МЕТАНОВО-ВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛМАЗА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ МАНТИИ

Ю.Н. Пальянов^{1,*}, Ю.М. Борздов¹⁾, И.Н. Куприянов¹⁾, Д.В. Нечаев¹⁾, И.Д. Новоселов¹⁾

¹⁾ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

*palyanov@igm.nsc.ru

По существующим представлениям алмаз образуется в широком диапазоне Р-Т параметров, составов и значений фугитивности кислорода. Учитывая очевидную полигенность природного алмаза, экспериментальное моделирование условий его образования и выявление индикаторных характеристик в зависимости от параметров кристаллизации, представляется актуальным. Современное состояние экспериментальных исследований по проблеме генезиса алмаза [1] показывает, что одним из нерешенных вопросов является роль углеводородов и водорода в глубинных минералообразующих процессах, сопряженных с алмазообразованием. Прежде всего, это относится к природным алмазам, генезис которых непосредственно связано с кристаллизацией из металл-углеродных расплавов [2, 3]. Экспериментальная часть исследований выполнена на многопуансонной аппаратуре высокого давления «разрезная сфера». В качестве исходных материалов использовали никель, железо в соотношении, Ni_7Fe_3 , графит и антрацен $C_{14}H_{10}$. В первой серии экспериментов по кристаллизации алмаза в металл-углеродной системе с добавками антрацена ($C_{14}H_{10}$) при давлении 5.5 GPa и температуре 1400°C установлено, что увеличение содержания антрацена в системе Ni_7Fe_3-C от 0 до 2,06 wt% приводит к снижению степени трансформации графита в алмаз от 100% до нуля, что свидетельствует о ингибирующей роли добавленной примеси. При изучении включений в алмазах в качестве основных фаз установлены металл, графит, метан и водород, что предполагает разложение антрацена при параметрах экспериментов по реакции $C_{14}H_{10} \rightarrow 12C + 2CH_4 + H_2$. В качестве примесей, оказывающих сильнейшее ингибирующее действие на кристаллизацию алмаза, рассматриваются метан и водород, растворенные в расплаве металлов. Увеличение содержания антрацена в системе в интервале от 0 до 0,72 вес.% не изменяет октаэдрическую морфологию алмаза, но приводит к существенному увеличению количества металлических включений в кристаллах, полученных TGG методом. Дальнейшее повышение содержания антрацена приводит к существенным изменениям морфологии алмаза, заключающемся в формировании антискелетных и ромбододекаэдрических кристаллов, а также дендритов и агрегатов. При $C_{C_{14}H_{10}} \geq 2$ вес % установлена полная блокировка процессов кристаллизации алмаза. В этих условиях из раствора углерода в расплаве металлов кристаллизуется исключительно метастабильный графит.

Вторая серия экспериментов проведена при давлении 7,5 ГПа, содержании антрацена 2 вес % в интервале температур 1400-1700°C. Повышение давления при $T=1400$ и $1500^\circ C$ привело к образованию алмаза вместе с метастабильным графитом, а при температурах 1600 и 1700°C установлена кристаллизация алмаза без метастабильного графита.

Таким образом, экспериментально установлены три основных фактора, контролирующих процессы кристаллизации алмаза и метастабильного графита в металл-углеродных системах с метаново-водородным флюидом: концентрация CH_4-H_2 флюида, давление и температура. Индикаторными признаками алмазов являются антискелетные кристаллы и ромбододекаэдры, а также включения металла, графита, метана и водорода.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 24-17-00032.

1. Luth R., Palaynov Yu., Bureau H. // Rev. in Mineral. & Geochem., 2022, V. 88, P. 755–808.
2. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al. // Science, 2016, V. 354, P.1403–1405.
3. Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M. et al. // Lithos, 2020, V. 364-365, Art.105514.

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА С ИНДИКАТОРНЫМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Ю.Н. Пальянов^{1, *)}, Ю.М. Борздов¹⁾, И.Н. Куприянов¹⁾, А.Ф. Хохряков¹⁾

¹⁾ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

*palyanov@igm.nsc.ru

Современные концепции и модели генезиса алмаза предполагают очень широкие вариации условий его образования в мантии Земли, включая различные среды кристаллизации, а также значительные диапазоны Р-Т параметров и фугитивности кислорода. К настоящему времени накоплен огромный массив данных по детальным комплексным исследованиям природных алмазов, образовавшихся в различных геодинамических обстановках, который в большинстве своем пока не может быть генетически интерпретирован из-за отсутствия однозначно установленных связей в системе «условия-свойства». Экспериментальное определение закономерностей образования различных дефектно-примесных центров (тип, концентрация, характер распределения по зонам и секторам роста) в зависимости от условий роста и отжига необходимо не только для обоснования индикаторных характеристик алмаза, но и для получения функциональных кристаллов.

Эксперименты по кристаллизации алмаза, направленные на обоснование генетической информативности дефектно-примесных в алмазе, проведены на многопуансонной аппаратуре высокого давления «БАРС» в широком диапазоне Р-Т параметров и составов, включая металлические, сульфидные, карбонатные, хлоридные, карбонатно-силикатные расплавы, флюидсодержащие среды и флюиды. В результате установлены среды, в которых кристаллизуется алмаз с высоким, умеренным или низким содержанием азота. Экспериментально обосновано, что кремний-вакансионные центры являются индикаторами ультра-восстановленных безазотных сред. Водородсодержащие центры (3107 см^{-1}) не являются индикаторами восстановительных условий, а характерны преимущественно для алмазов, образованных в неметаллических расплавах. Кислородсодержащие дефектно-примесные центры (1065 см^{-1}) установлены в алмазах, кристаллизовавшихся в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$ и являются индикаторами окислительных условий.

Различные тенденции изменения содержания азота в природных алмазах также потенциально могут быть индикаторами эволюции условий кристаллизации. Для выявления связи характера распределения азота по зонам роста от центра к периферии с условиями кристаллизации проведены специальные эксперименты. Установлено, что рост алмаза из насыщенного углеродом металлического расплава в системе Ni-Fe-C в режиме снижения температуры сопровождается повышением содержания азота в кристаллах. Добавление серы в расплав Ni-Fe-C с образованием металл-сульфид-углеродного расплава напротив приводит к снижению содержания азота в алмазе, вплоть до образования безазотных кристаллов.

Для получения функциональных кристаллов алмаза с заданным набором дефектно-примесных центров существенно расширен диапазон составов сред кристаллизации, что позволило не только воспроизвести основные типы кристаллов, существующих в природе, но и синтезировать алмазы, не имеющие природных аналогов, в том числе кристаллы, легированные фосфором, германием, оловом и другими примесями. Полученные результаты позволяют оценить реальную перспективность высокотехнологических применений полученных монокристаллов алмаза.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 24-17-00032.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Ni, Co) В ЗЕМНОЙ КОРЕ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Э.С. Персиков^{1,*}, П.Г. Бухтияров¹, Л.Я. Аранович^{1,2}, О.Ю. Шапошникова¹, А.Н. Некрасов¹

¹⁾ ИЭМ РАН имени Д.С. Коржинского, Черноголовка persikov@iem.ac.ru

²⁾ ИГЕМ Москва, chivonara47@yandex.ru.

Обнаруженные в конце XIX в. на юго-западном побережье о. Диско (Западная Гренландия) железные валуны были первоначально описаны как метеориты. Однако, дальнейшие исследования привели к выводу об их земном происхождении. Ксенолиты железа в базальте острова Диско, скорее всего, были перенесены вместе с извергающимся базальтом. (Bird et al., 1977). А результаты исследования интрузивов траппов на Сибирской платформе с масштабным проявлением самородных металлов и прежде всего железа, позволили выявить объединяющие их черты. Самородное железо формирует желвакообразные сегрегации, в которых активно концентрируются Ni, Co, Au и PGE (Томшин и др., 2023). Установленный экспериментально процесс формирования металлических обособлений в базальтовом расплаве при его взаимодействии с водородом в полном диапазоне Т,Р – параметров земной коры, вплоть до границы с мантией в восстановительных условиях, вполне согласуется с природными данными (Рис. 1; Персиков и др. 2023).

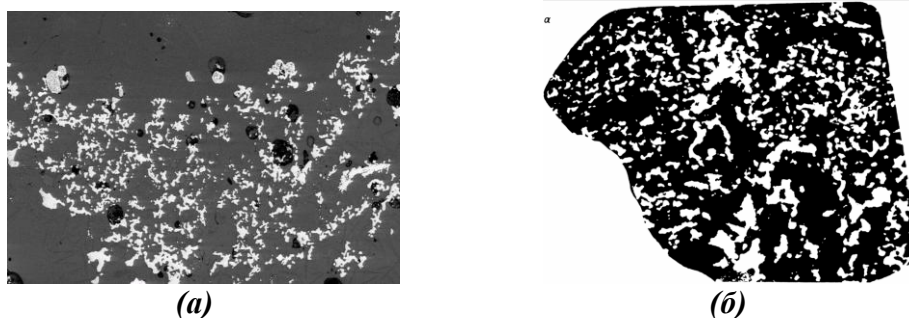


Рис. 1. Сравнение структуры экспериментальных и природных образцов.— (а) - Растровая микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава с водородом (Персиков и др., 2023), белый цвет-металлическое железо; черный цвет-базальтовое стекло; (б) – вкрапленная руда самородного железа в габбро-долерите интрузии горы Озерной, белый цвет-самородное железо, черный цвет- габбро-долерит, натуральная величина (Томшин и др. 2023).

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН имени Д.С. Коржинского.

1. Bird J.M., Weathers M.S. (1977) Native iron occurrences of Disko Island. Greenland. J. Geol. V. 85. P. 359–371.
2. Томшин М.Д., Копылова А.Г., Васильева А.Е. Самородное железо в траппах Сибири. (2023) Петрология, Т. 31, №2, С. 202-216.
3. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. (2023) Экспериментальное исследование процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами в условиях земной коры и при вулканических процессах. Геология и Геофизика, Т. 64(8). С. 1156-1170, doi: 10.15372/GiG2023121.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЛЕРЦОЛИТ И ЛЕРЦОЛИТ-ВОДА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

А.Л. Перчук^{1,2 *}, А.В. Сапегина^{1,2)}, А.А. Сердюк²⁾, В.С. Захаров³⁾, Е.В. Пересецкая¹⁾

¹⁾ Кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²⁾ Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка

³⁾ Кафедра динамической геологии, Геологический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

*alp@geol.msu.ru

Минеральные парагенезисы в ультраосновных породах верхней и переходной зон мантии зависят прежде всего от химического состава пород, Р-Т условий, присутствия (отсутствия) флюида и его состава. Основным источником информации долгие годы являлись экспериментальные исследования и природные данные (ксенолиты, офиолитовые комплексы). Современные методы термодинамического моделирования позволяют с высокой степенью надежности предсказывать минеральные парагенезисы, составы минералов, плавление пород и составы расплавов в широком диапазоне Р-Т условий, тем самым расширяя сведения о глубинных процессах в мантии.

В данной работе приводятся результаты моделирования фазовых равновесий для состава ксенолита шпинелевого лерцолита KLB-1, приближенного к примитивной мантии Земли. Моделирование выполнялось с помощью программного комплекса Perple_X в диапазоне температур 200-2000°C и давлений до 30 ГПа в сухой и водной системах (6.5 масс. % H₂O).

Расчётная фазовая диаграмма для сухих условий демонстрирует хорошее согласование модельных данных для состава KLB-1 с опубликованными ранее экспериментальными данными и позволяет выявить особенности мантийных парагенезисов для природных Р-Т условий, где экспериментальных данных недостаточно или таковые отсутствуют. В частности, фазовая диаграмма с наложенными на неё континентальной и океанической геотермами показала, что наиболее распространенной породой верхней мантии является гранатовый верлит (Grt+Ol+Cpx) – довольно редкая порода среди мантийных ксенолитов и офиолитов. Современная континентальная геотерма, наложенная на фазовую диаграмму, объясняет наличие этого парадокса. А архейская геотерма показывает, что распространение гранатовых верлитов в архейской мантии было ещё более масштабным. Кроме того, моделирование показывает, что в нижней части переходной зоны мантии в архее (и наиболее горячих фанерозойских и протерозойских плюмах) исчезает рингвудит и стабилен парагенезис феррипериклаз+гранат+Са-перовскит. С появлением этого парагенезиса связано изменение наклона границы между нижней мантией и переходной зоной на Р-Т диаграмме (наклон Клапейрона) с отрицательного на положительный, что, вероятно, стимулировало прохождение нижнемантийных плюмов через переходную зону мантии в архее, сдерживая преодоление этой границы для большинства фанерозойских (и протерозойских) плюмов.

Фазовая диаграмма для лерцолита KLB-1 в водной системе и наложенные на нее геотермы для границы Мохо в слэбе для современной холодной зоны субдукции показывают, что гидратированная литосферная мантия, которая находится непосредственно под океанической корой, погружаясь, лишается молекулярной воды после распада хлорита при ~5.5 ГПа. Следующий водный минерал - фаза А, Mg₇Si₂O₈(OH)₆, появляется в гранатовом лерцолите при давлении около 6 ГПа. Много глубже при давлении ~13 ГПа ему на смену приходит фаза Е, Mg_{2.3}Si_{1.25}O_{3.6}(OH)_{2.4}, а при давлении выше ~18 ГПа водные минералы представлены только фазой D, MgSi₂O₄(OH)₂. Р-Т условия в более глубоинной (от Мохо) части слэба обеспечивают стабильность алфавитных фаз в верхней и переходной зонах мантии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-17-00066.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

С. А. Пуланова^{1,*}, М. В. Родкин^{1, 2)}

¹⁾Институт проблем нефти и газа РАН, Россия, Москва, ²⁾Институт теории прогноза
землетрясений и математической геофизики РАН, Россия, Москва

*punanova@mail.ru

Изложены результаты анализа данных по микроэлементному (МЭ) составу гидротермальных углеводородных систем нефтегазоносных бассейнов (НГБ) Камчатки, нефтяных выходов кальдеры вулкана Узон. Это скопления и проявления углеводородных (УВ) флюидов, образующихся из органического вещества осадочных пород под воздействием восходящих горячих водных растворов магматического происхождения. Рассматриваются взаимосвязи МЭ состава нефтей с окружающими и контактирующими с ними породами и флюидными системами. Физико-химические свойства, УВ и МЭ-составы рассматриваемых нефтей свидетельствуют о их принадлежности к классу раннекатагенетических флюидов, характеризующихся высоким удельным весом, повышенным содержанием гетероатомных соединений и серы, нефтеновой УВ системой химического типа Б и никелевой металлогенией. Отмечается пониженное содержание ряда МЭ в нефтепроявлениях кальдеры вулкана Узон; показаны интервалы их концентраций. Сравняются коэффициенты корреляции между МЭ составом перечисленных объектов, типичным МЭ составом континентальной коры разного уровня и МЭ составом нефтей других регионов. В отличие от нефтей других регионов (рис. 1) [1, 2], для нефтей и нефтепроявлений Камчатки более тесная корреляция МЭ состава имеет место с химическим составом средней и верхней, а не нижней коры, что определяет подошву данной флюидной системы. Эта специфика объясняется тем, что в условиях повышенных глубинных температур Камчатки образующиеся при дегидратации пород восходящие флюидные потоки формируются на меньших глубинах.

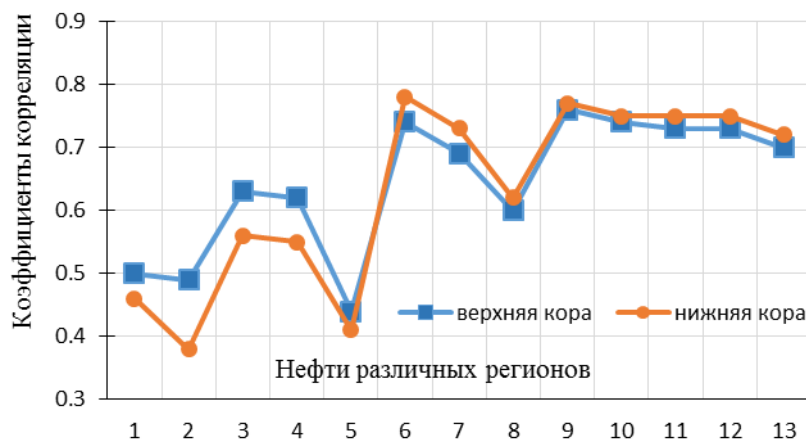


Рис. 1. Изменение корреляции между МЭ составом нефтей различных НГБ и усредненным составом верхней и нижней континентальной коры. Нефти месторождений: 1-5 – Камчатки; 6-8 – Шаймского района Западно-Сибирского НГБ; 9-13 – Ромашкинской группы Волго-Уральского НГБ.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам: "Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)". АААА-А19-119013190038-2 и «Научно-методические основы поисков и разведки скоплений нефти и газа, приуроченных к мегарезервуарам осадочного чехла». № 122022800253-3.

1. Пуланова С.А., Родкин М.В. Нефти Камчатки – перспективный объект геохимических исследований // Нефтяное хозяйство. № 1. 2021. С. 18-22.
2. 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.

ЭКСПЕРИМЕНТ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ С ДОБАВЛЕНИЕМ ВОДНО-УГЛЕКИСЛОГО ФЛЮИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ Т,Р

И.Т. Расс^{1*)}, А.Г. Полозов¹⁾

¹⁾ИГЕМ РАН, Москва

*rass@igem.ru

Происхождение уникальных концентраций редких элементов в карбонатитах щелочно-ультраосновных комплексов традиционно связывают с несмесимостью силикатных и карбонатных расплавов на некоторой стадии дифференциации первичной щелочно-ультраосновной магмы в земной коре. Но коэффициенты распределения Nb, Ta, Zr, Hf между карбонатной и силикатной жидкостями существенно меньше единицы, а при несмесимости фосфатных и силикатных расплавов эти элементы, наряду с REE, концентрируются в фосфатных [1]. Опубликованные экспериментальные исследования не рассматривали вопросов распределения редких элементов между возможными фосфатно-карбонатными и щелочно-фосфатно-карбонатными магмами. В продуктах первого(!) экспериментального исследования [2] распределения редких элементов в системе $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \pm \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 100 МПа между карбонатитовым расплавом и новообразованными фазами при выбранных авторами параметрах не содержится апатита. Для выявления закономерностей распределения редких элементов в карбонатитах, всегда содержащих апатит, было экспериментально изучено [3] распределение Ti, Zr, Nb, La, Sm, Yb, Y между фосфатно-карбонатными расплавами, с различными содержаниями Ca и Na, и сосуществующими фазами. Эксперименты проводили на установках высокого давления с внутренним нагревом при давлении 500 МПа и температуре 1000-650°C в системе $\text{CaCO}_3 + \text{NaPO}_3 + \text{NaF}$ с различным соотношением P_2O_5 и CO_2 , с добавлением H_2O , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и смеси окислов редких элементов. Мольная доля P_2O_5 в исходных смесях проведенных экспериментов составляла от 6.3 до 78 мол.%. В продуктах опытов мы получили 2 типа расплавов: 1) при мольной доле P_2O_5 в исходных смесях до 30, закаленный существенно кальциево-карбонатный расплав с 20 мол.% Na_2O , с флюидными включениями, заполненными содой, и 2) при мольной доле P_2O_5 в исходных смесях выше 30 – фосфатно-натриево-карбонатный, который закаливался в стекло, и в котором концентрации Ti, Zr, Nb были значимо выше, чем в кальцитовом.

Это совпало с выявленными закономерностями распределения этих элементов между существенно фосфатными магматическими породами - фоскоритами, нерасторжимо ассоциированными с карбонатитами в обособленных образованиях [4,5], в массиве Ковдор на Кольском п-ве. А при мольной доле P_2O_5 в исходных смесях, равной 11.7, в карбонатно-фосфатной системе $\text{CaCO}_3 + \text{Ar} + \text{NaOH}$ при 500 МПа и температуре 1100-750°C, мы совместно с К.И.Шмуловичем (2015), получили фосфатно-щелочно-карбонатный закаленный расплав, состоящий из апатита, щелочного карбоната и соды, с мелкими, меньше 5 микрон, редкометальными минералами, в равновесии с закалочным кальцитом, не содержащим редких элементов, в какой-то мере моделирующий щелочной карбонатит, известный в единственном в мире вулкане Олдоиньо-Ленгаи.

1. Veksler I.V. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, V. 79, P. 20-40.
2. Chebotarev D.A. et al. // Contrib. Mineral. Petrol. 2019, 174:4.
3. Rass I.T. et al. // Lithos, 2023, 440-441, 107053.
4. Wall F., Zaitsev A.N. (Eds.) // Phoscorites and carbonatites from..., London: 2004, 492 p.
5. Расс И.Т. и др. // Геохимия, 2020, Т. 65, 7, с. 627-653.

РАСТВОРИМОСТЬ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА В НАДКРИТИЧЕСКИХ ВОДНО-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

А.Ф. Редькин^{1,*}, Н.П. Котова Н.П.¹⁾, Ю.Б. Шаповалов¹⁾, Н.Н. Акинфиев²⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ИГЕМ РАН, Москва

*redkin@iem.ac.ru

Пирохлоры являются важнейшими ниобий и тантал -содержащими рудными минералами, поэтому комплексные экспериментальные и термодинамические исследования, оценка влияния температуры, давления, фугитивности кислорода, концентраций солевых (NaF, LiF, KF) и кислотных (HCl, HF) компонентов в растворах на их растворимость имеет важное значение для генезиса соответствующих редкометальных месторождений [1].

Особый интерес представляют растворы фторида натрия, поскольку натрий является доминирующим катионом большинства гидротермальных растворов магматогенного генезиса, и в надкритических водно-фторидных растворах имеет место явление флюидной несмесимости – распад гомогенного раствора на флюидные фазы L_1 и L_2 , существенно отличающиеся по плотности, содержанию солей и растворимости в них рудных компонентов.

Систематизированы экспериментальные данные по растворимости минералов субгруппы пирохлора: микролита (Mic) $(\text{CaNa})\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ [2], пирохлора (Pcl) $(\text{CaNa})\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ [3] и ромеита (Rom) $(\text{CaNa})\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ [4] в системе NaF-H₂O P-Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF) при 800°C, 170-230 МПа (рис. 1).

Установлено, что Pcl имеет более высокую растворимость в растворах NaF, чем Mic. Согласно проведенным исследованиям установлено, что концентрация ниобия, равновесная с Pcl + Flu, в 10^{-2} – 10 m NaF-растворах, в 10–50 раз выше, чем концентрация тантала в равновесии с микролитом и флюоритом. В области флюидной несмесимости отмечается обратная зависимость $m\text{Nb}$ и $m\text{Ta}$ от $m\text{NaF}$.

Согласно полученным данным, растворимость Rom ($m\text{Sb}$) в растворах NaF значительна (0.03 в L_1 и 0.24 моль/кг H₂O в L_2 фазе). В отличие от Nb и Ta, в области флюидной несмесимости наблюдается прямая зависимость $m\text{Sb}$ от $m\text{NaF}$. Высокое содержание Sb в растворах NaF может изменить (расширить) границы флюидной несмесимости. Изменение окислительно-восстановительной среды приводит к разрушению ромеита и восстановлению Sb^{5+} .

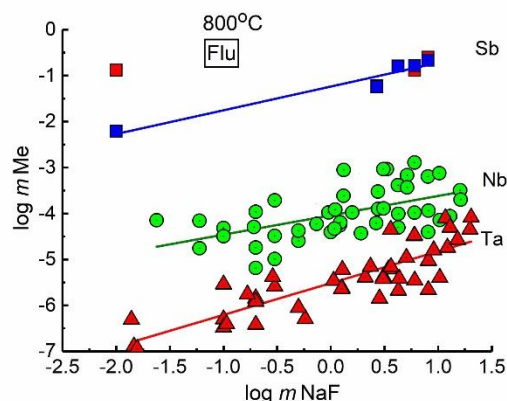


Рис. 1. Сравнение данных по растворимости пирохлоров в NaF растворах при 800°C, 170-230 МПа. Система насыщена в отношении флюорита (Flu).

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

1. Zraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. // Mineral. Petrol., 2010, V. 99, № 3–4, P. 287–300.
2. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. // ДАН, 2016, Т. 469, № 2, С. 210–214.
3. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. // ДАН, 2022, Т. 507. № 1, С. 42–45.
4. Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B., Nekrasov A.N. // Geochem. Inter., 2024, V. 62, No. 4, P. 384–392.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЛАТИНЫ И СУРЬМЫ (ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ)

А.Ф. Редькин^{1,*}, А.Н. Некрасов¹⁾, А.М. Ионов²⁾, С.И. Божко²⁾, Р.Н. Можчиль²⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ИФТТ РАН, Черноголовка

*redkin@iem.ac.ru

Устойчивость интерметаллидных соединений в системе Pt-Sb изучалась, как экспериментальными, так и термодинамическими методами. Фазовая диаграмма системы Pt-Sb, построенная [1], на основе методов дифференциального термического анализа, рентгеноструктурного анализа и электронной микросондовой диагностики сотен сплавов, принята [2; 3], как наиболее полная. Как правило, синтез интерметаллидов Pt и Sb проводили в «сухих» условиях. Нами [4] в результате гидротермальных экспериментальных исследований при 800°C, общем давлении 200 МПа и $f_{O_2} = 10^{-10.21}$ Па (Co-CoO буфер) на поверхности Pt ампулы установлено образование соединения $Pt_{82.8 \pm 1.3}Sb_{17.2}$ ($\sim Pt_5Sb$) (рис. 1) гексагональной структуры и исследованы его свойства методами XRD, SEM, XPS, AFM.

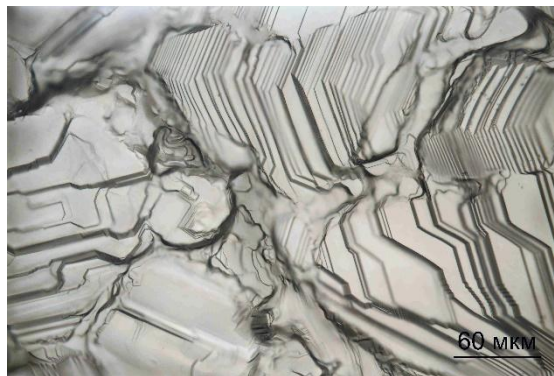


Рис. 1. Микрофотография внутренней поверхности Pt ампулы после опыта по растворению ромеита $(CaNa)Sb_2O_6F$ при 800°C, 200 МПа, в растворе 4 мас. % NaF.

Методом XPS исследована электронная структура и валентные состояния Pt и Sb в полученных образцах. Спектры Pt4f линий и Sb3d демонстрировали форму линий и энергии связи характерные для интерметаллических соединений Pt-Sb.

AFM-изображение рельефа демонстрирует ступени и террасы на поверхности Pt_5Sb . Высота ступеней находится в диапазоне 0.2-0.7 мкм, а наблюдаемая ширина террасы составляет 1-50 мкм. Наблюдаемая ступенчатая структура является аргументом в пользу слоистой структуры образца.

Наряду с указанным соединением, относящимся к типу интерметаллидов, отмечено образование соединения $Pt_{90.3 \pm 0.8}Sb_{9.7}$ ($\sim Pt_{10}Sb$), кубической сингонии и расплава $Pt_{69.2 \pm 4.4}Sb_{30.8}$. Снижение температуры синтеза до 750°C и 700°C приводит к образованию на поверхности платины соединений, близких по составу $Pt_{5-x}Sb$ кубической сингонии.

Предложен механизм глубокого проникновения Sb в стенки Pt ампулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России № проекта 13.1902.24.44, № соглашения 075-15-2024-641, тем НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, FMUF-2022-0003 и гос. задания ИФТТ РАН.

1. Durussel Ph., Feschotte P. // J Alloy Compd, 1991, V. 176(1), P. 173-181.
2. Okamoto H. // J. Phase Equilibria, 1992, V. 13(5), P. 580-581.
3. Itkin V.P., Alcock C.B. // JPE, 1996, V. 17, P. 356-361.
4. Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B., Nekrasov A.N. // Geochem. Inter., 2024, V. 62(4), P. 384-392.

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЛМАЗА ПРИ ВАРИАЦИЯХ СКОРОСТИ РОСТА

В.Н. Реутский

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

*reutsky@igm.nsc.ru

В настоящем докладе рассматривается механизм, который может генерировать поступательные изменения $\delta^{13}\text{C}$ и N_{ppm} в направлении роста монокристаллов алмаза, растущих из флюида постоянного состава. Увеличение размера кристалла приводит к уменьшению линейной скорости роста и изменению коэффициентов распределения примесей и изотопов. Данный процесс поддаётся моделированию для монокристалльного роста в рамках модели Бартона-Прима-Слихтера (БПС) [1].

Согласно БПС, величина эффективного разделения примесей при кристаллизации из раствора определяется отношением произведения величины диффузионного слоя и линейной скорости кристаллизации к коэффициенту диффузии примеси ($\delta V/D$). Влияние V на изотопное фракционирование углерода между растущим алмазом и Ме-С расплавом экспериментально продемонстрировано нами ранее для V от 10^{-8} до 10^{-5} м/с. При более низких V эффект может быть проявлен, если δ значительны. Учитывая, что транспорт рассеянных элементов в мантии осуществляется преимущественно диффузионным путём, величины δ для углерода и азота могут составлять метры и километры. Рассчитанные постепенные изменения $\delta^{13}\text{C}$ и N_{ppm} в направлении кристаллизации достигают нескольких промилле и сотен ppm, что доступно для изучения современными методами. Эти изменения не требуют изменения температуры, давления и состава флюида.

Для апробации предлагаемого механизма рассчитаны параметры формирования неоднородности состава для двух природных кристаллов, содержащих флюидные включения: кристалл MAR06b содержит микровключения графита и углероводородов [2], а в кристалле 1P включения представлены карбонатами [3]. Моделирование изотопного фракционирования углерода проведено для случая кристаллизации идеального объёмного октаэдра при $D = 3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\delta = 0,01$ м и V от 10^{-9} до 10^{-7} м/с. Коэффициенты равновесного фракционирования углерода k_{eq} составляют 1,001 и 0,9975, что эквивалентно $\delta^{13}\text{C}$ раствор-кристалл +1,0‰ и -2,5‰ для восстановленного и окисленного флюида, соответственно. Расчёт разделения примеси азота проведён при $D = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $\delta = 0,01$ -0,03 м. Результаты моделирования хорошо соответствуют результатам прямых изменений. При тех же скоростях роста коэффициенты разделения азота составили 0,38-0,47 для восстановленной системы и 0,03 для окисленной.

Изменение скорости роста формирует тренды $\delta^{13}\text{C}$ и N_{ppm} , противоположные трендам рэлеевского фракционирования в закрытой системе при тех же окислительно-восстановительных условиях. Во всех случаях примесь азота демонстрирует не совместимое с алмазом распределение.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИГМ СО РАН

1. Reutsky V.N., Borzdov Y.M. // Diam. Relat. Mater. 2023. V. 135. P. 109865
2. Smit K.V., Shirey S.B., Stern R.A., Steele A., Wang W. // Lithos. 2016. V. 265. P. 68–81.
3. Титков С.В., Ширяев А.А., Зудина Н.Н., Зудин Н.Г., Солодова Ю.П. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56(1-2). С. 455-466.

ФОРМЫ РАСТВОРЕННОГО ЗОЛОТА В КИСЛЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

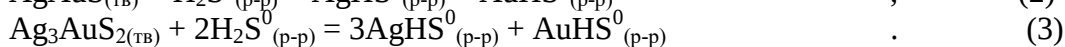
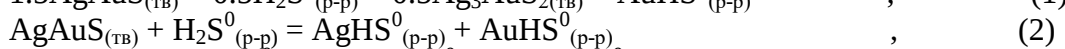
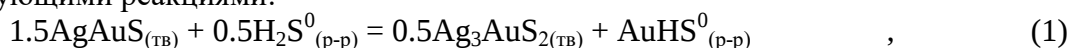
Е.А. Рубцова^{1,*}, А.В. Зотов¹⁾, М.Е. Тарнопольская¹⁾, Б.Р. Тагиров¹⁾

¹⁾ИГЕМ РАН

*rkata@mail.ru

В образовании гидротермальных месторождений золота активное участие принимают сульфидные гидротермальные флюиды. Известно, что золото переносится в виде комплексов $\text{AuHS}^0_{(\text{p-p})}$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, однако данные об устойчивости $\text{AuHS}^0_{(\text{p-p})}$, полученные в разных исследованиях, не согласуются между собой. Цели настоящей работы - установить состав комплексов золота и определить ключевые значение констант устойчивости комплексов в системе без необходимости контроля редокс потенциала.

Для решения этой задачи была использована смесь сульфидов AgAuS - Ag_3AuS_2 , которые устойчивы при температурах до 178.15°C и термодинамические свойства которых надежно определены [1,2]. Растворение сульфидов с образованием $\text{AuHS}^0_{(\text{p-p})}$ можно описать следующими реакциями:



Эксперименты проводились при температуре 175°C и давлении насыщенного пара в титановых автоклавах объёмом ~20 мл. Твёрдая фаза - смесь синтетических AgAuS + Ag_3AuS_2 в соотношении 3/1 по массе, помещалась в верхней части автоклава, который заполнялся экспериментальным раствором. Концентрация HCl в растворах составляла 0.01 - 0.1м, H_2S – 0.1 - 3м. Сероводород получали в ходе опыта из навески синтетического Al_2S_3 . Давление задавали степенью заполнения автоклава. Автоклавы помещали в заранее разогретую печь и выдерживали в течение 14 дней. По окончании опыта автоклавы закачивали в холодной воде, извлекали конденсат, автоклавы заполняли царской водкой и выдерживали на электрической плитке в течение 20 минут. Конденсат и смыв объединяли, содержание Au и Ag определяли методом ИСП-МС.

Установлено, что золото в условиях эксперимента переносится в виде комплексов $\text{AuHS}^0_{(\text{p-p})}$, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и $\text{AuHS}(\text{H}_2\text{S})^0_{3(\text{p-p})}$. Растворимость золота в экспериментальных растворах составляет 0.01 - 33.6 ppm. Среди комплексов серебра преобладают $\text{AgHS}^0_{(\text{p-p})}$, $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ и $\text{AgHS}(\text{H}_2\text{S})^0_{3(\text{p-p})}$. Растворимость серебра в экспериментальных растворах составляет 0.07 - 9.5 ppm. Растворение сульфидов с образованием $\text{AuHS}(\text{H}_2\text{S})^0_{3(\text{p-p})}$ можно описать следующей реакцией:

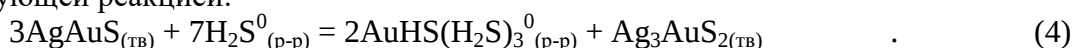


Таблица 1. Константы реакций растворения смеси сульфидов.

	$\lg K^{\circ}_{175^{\circ}\text{C}, P_{\text{нас}}}$ (наши данные)	$\lg K^{\circ}_{175^{\circ}\text{C}, P_{\text{нас}}}$ (литературные данные)
Реакция 1	-6.3 ± 0.2	-6.4
Реакция 2	-11.8 ± 0.2	-12.1
Реакция 3	-22.9 ± 0.2	-23.6
Реакция 4	-11.0 ± 0.3	-6.8

Полученные нами данные будут использованы для расчёта значений термодинамических свойств гидросульфидных комплексов золота и серебра.

Работа выполнена за счет средств РНФ (грант 23-17-00090)

1. Osadchii E.G., Rappo O.A. // Am. Miner., 2004, V. 89, № 10, P. 1405–1410.
2. Гуревич В.М. и др. // Геохимия, 2011, Т. 49, № 4, С. 442-448.

КРИОЛИТ КАК РЕПЕРНЫЙ МИНЕРАЛ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ

А.А. Русак^{1,*}, Т.И. Щекина²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

*rusak@geokhi.ru

Криолит – минерал редкометальных гранитов, который кристаллизуется совместно с главными породообразующими (плагиоклаз, кварц, ортоклаз, полилитинит, эгирин, рибекит и др.) и рудными минералами (циркон, пироксенол, колумбит, гагаринит, бастнезит и др.).

В экспериментах, моделирующих фазовые равновесия в гранитной системе на поздних стадиях дифференциации и, следовательно, обогащенной летучими и солевыми компонентами (до 10 мас. % H_2O , 5-10 мас. % F, 1,5 мас. % Li), одним из главных образующихся минералов является криолит. Он кристаллизуется из солевого щелочно-алюмофторидного расплава, возникающего на магматической стадии вследствие силикатно-солевой несмесимости при высоких содержаниях фтора в расплаве в интервале температур 700-800°C и давлении 1 и 2 кбар. При дальнейшем охлаждении системы в интервале температур 500-600°C криолит или Na-K-Li алюмофториды, отвечающие по стехиометрии криолиту (эльпасолиту, симмонситу или криолитиониту в зависимости от состава системы), выделяются и из алюмосиликатного расплава, нередко совместно с кварцем и полилитинитом или внутри крупных кристаллов кварца. Подобные отношения кварца и криолита описываются в работе [1]. Важнейшей особенностью солевого расплава системы является его способность концентрировать ряд редких элементов, в особенности REE, Y, Sc, W, U, Th. Полученные экспериментальные данные могут быть применены при интерпретации генезиса редкометальных гранитов, содержащих в своем составе криолит как породообразующий минерал. С такими гранитами, как правило, связаны рудопроявления или месторождения редких элементов. Существование солевого расплава доказывают расплавные включения в кварце из онгонитов массива Ары-Булак.

Детальное изучение редкометальных гранитов Катугинского месторождения в последние годы [2, 3] методами геологических и минералого-петрографических исследований привело авторов к выводу, что линзовидные крупные образования криолита на контакте с гранитным телом могли образоваться путем силикатно-солевой несмесимости [2, 3]. Небольшие округлые («эмульсионные») солевые образования со временем могли отделяться от гранитного расплава в интервале температур 700-800°C и формировать линзы и жилы. В образцах наблюдается пространственная тесная связь ассоциаций алюмофторидов щелочей (криолит, томсенит) с рудными аксессуарными минералами [2]. Это позволяет предполагать их генетически связанными, кристаллизующимися в ходе единого процесса при формировании гранитов. Представляется вполне реальным предположение о важной роли алюмофторидного солевого расплава в формировании криолита, возникающего в процессе дифференциации богатого фтором гранитного расплава, и связанного с ним месторождения редких элементов [4]. Таким образом, можно предполагать, что криолит может служить репером редкоземельной минерализации, так как образуется из остаточного солевого расплава, который накапливает редкоземельные элементы на последних стадиях дифференциации гранитов.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ГЕОХИ РАН.

1. Lenharo S.L.R., Pollard P.J., Born H. // Lithos, 2003, V. 66, P. 37–61.
2. Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Луканин О.А. // Геохимия, 2024, (в печати).
3. Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. // Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. М.: Научно-электронное издание, 2020, С. 227-230.
4. Перетяжко И.С., Савина Е.А. // Геология и геофизика, 2010, Т. 51, № 10, С. 1423-1442.

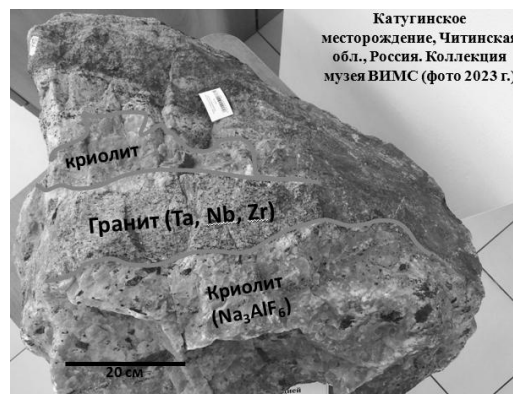


Рис. 1. Блоковый криолит на контакте с редкометальным гранитным телом (Катугинское месторождение, музей ВИМС).

ПЛАВЛЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОГО БАЗАЛТА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ

А.В. Сапегина^{1,2 *}, А.Л. Перчук^{1,2)}

¹⁾ Кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²⁾ Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка

* ann.sapegina@gmail.com

Зоны субдукции являются областями масштабной магмагенерации. В них помимо пород мантийного клина, плавлению могут подвергаться гидратированные базальты субдуцирующей океанической коры. Образованные таким образом вулканические породы называются адакитами, имеющими геохимические характеристики близкими к гранитоидам раннедокембрийским ТТГ-формации. Последние, слагают значительные объемы кислой континентальной коры, генезис которой долгие годы остается дискуссионным. В связи с проблемой генезиса кислой коры было выполнено немало экспериментов по плавлению пород основного состава в водной системе. Однако эксперименты не позволяют подробно охарактеризовать изменения степеней плавления пород особенно при Р-Т условиях близ линии водного солидуса. В тоже время, метод моделирования фазовых равновесий позволяет получать количественные данные по плавлению пород в слэбе (степени плавления, состав расплава и проч.) при предельно малом шаге по Р-Т условиям, в том числе в неохваченным экспериментами.

Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в погружающейся плите мы использовали средние составы неизменённого и гидратированного базальтов срединно-океанического хребта (MORB). Фазовые Р-Т диаграммы были рассчитаны с использованием программного комплекса Perple_X в диапазоне температур 600-1600°C и давлений 0-3 ГПа для водной (2.78 мас. % H₂O) системы. Полученные линии солидуса и ликвидуса, а также супрасолидусные фазовые отношения для неизменённого MORB хорошо соответствуют имеющимся в литературе экспериментальным данным. Для гидратированного изменённого MORB экспериментальные данные, опубликованные лишь в одной работе, также совпадают с результатами расчётов.

$T' = \frac{|T - T_{sol}|}{|T_{liq} - T_{sol}|}$ С помощью моделирования были сначала рассчитаны степени плавления

(F) базальта от температуры солидуса до температуры ликвидуса при фиксированном давлении от 0.0001 до 3 ГПа в обеих системах. На основе этих данных была выполнена параметризация плавления, связывающая степень плавления, с температурой и давлением через безразмерный параметр T' (Katz et al., 2003), имеющий вид:

где T – температура, T_{sol} – температура солидуса; T_{liq} – температура ликвидуса (все температуры в °C). Расчетные кривые $F(T')$ для обоих выбранных составов в водной системе характеризуются резким нарастанием объема расплава возле линии солидуса и следующим далее более пологим монотонным участком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №23-17-00066.

1. Katz R. F., Spiegelman M., Langmuir C. H. // *Geochem Geophys Geosyst*, 2003, V. 4., № 9.

ЭКСПЕРИМЕНТ В РЕШЕНИИ ВОПРОСА О ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКАХ CO₂ ПРИ АНАТЕКСИСЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА

О.Г. Сафонов^{1,2}, Л.И. Ходоревская¹, С.А. Косова¹, А.В. Спивак¹

¹ИЭМ РАН, г. Черноголовка ²МГУ, г. Москва

*oleg@iem.ac.ru

Плавление субстратов, изначально содержащих карбонатные фазы и/или графит, т.е. внутренние источники углерода [1], является одним из механизмов, объясняющих сосуществование богатых CO₂ флюидов и гранитоидных магм в условиях высокотемпературного метаморфизма в коре. Доклад обобщает природные данные о роли углерода в коровом анатексисе и результаты экспериментальных исследований по плавлению метаморфических пород, содержащих карбонатные фазы и графит.

В ходе плавления карбонат-биотитового гнейса при давлениях 6, 10 и 15 кбар и температурах 800–950°C [2] первые порции расплава вблизи солидуса представлены бедными SiO₂ (44–50 мас. %) расплавами, формирующимися при участии карбонатных фаз в реакциях плавления. С повышением температуры расплавы, сосуществующие с пироксенами и ильменитом при 6 и 10 кбар или с клинопироксеном, кальциевым гранатом и рутилом при 15 кбар, приобретают тоналитовый состав. С расплавами сосуществует водно-углекислый флюид, в котором растворены Ca-Mg-Fe карбонатные компоненты. Сравнение результатов экспериментов с литературными данными по частичному плавлению ассоциации плагиоклаз+биотит+кварц [3] без участия карбонатов позволяет сделать предварительный вывод о том, что Ca-Mg-Fe карбонаты способствуют понижению температуры плавления.

При плавлении гранат-двуслюдяного сланца, содержащего графит, при 900°C и 5 кбар CO₂ генерировался, предположительно, за счет окисления графита при разложении слюд: (1) 2Fe₂O₃ (в биотите) + C → 4FeO (в Fe-Mg силикатах) + CO₂ [4] и (2) 2C + 2H₂O (в слюдах) = CO₂ + CH₄ [5]. Закономерное уменьшение отношения Fe³⁺/ΣFe в ильмените, герцинит-магнетитовой шпинели и ортоамфиболе - продуктах реакций перитектического плавления, сосуществующих с расплавами гранитного состава, подтверждает реакцию (1). Спектры КР стекол содержат полосы валентных колебаний в группах CO₃²⁻, но признаки CO₂ в КР-спектрах стекол отсутствуют. Стекла содержат пузыри CO₂. Пузыри с плотностью до 0.86 г/см³ (метод [6]), близкой к плотности CO₂ при параметрах опытов, по-видимому, представляют реликты флюида, сосуществовавшего с расплавом в ходе опытов. Меньшие значения плотности CO₂ отвечают пузырям, отделившимся от расплава при декомпрессии в ходе неизобарической закалки.

Эксперименты продемонстрировали совместное образование гранитных магм и водно-углекислых флюидов в протолитах, содержащих карбонаты или графит, в условиях высокотемпературного метаморфизма. CO₂, образующийся при разложении карбонатов или окислении графита, растворялся в расплавах в виде карбонатных комплексов Ca, Mg, K, так и аккумулировался во флюидной фазе, сосуществующей с расплавами, что отражает транспортировку CO₂, либо совместно с расплавом, либо через него.

Работа выполнена за счет средств гос. задания ИЭМ РАН FMUF-2022-0004

1. Nicoli G., Borghini A., Ferrero S. // Chem. Geol., 2022, V. 608, P. 121025.
2. Митяев А. С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., ван Ринен Д.Д. // Петрология, 2022, Т. 30, С. 281-308.
3. Patiño Douce A.E., Beard J.S. // J. Petrol., 1995, V. 36, P. 707–738.
4. Cesare B., Meli S., Nodari L., Russo U. // Contrib. Mineral. Petrol., 2005, V. 149, P. 129-140.
5. Whitney D. L. // J. Metamorph. Geol., 1992, V. 10, P. 715-725.
6. Wang X., Chou I. M., Hu W., Burruss R. C., Sun Q., Song Y. // Geochim. Cosmochim. Acta., 2011, V. 75, P. 4080-4093.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ ТОПАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ

Т.В. Сеткова^{1,*)}, В.С. Балицкий¹⁾, А.В. Спивак¹⁾, А.В. Кузьмин^{1,2)}, Е.Ю. Боровикова³⁾, Л.В. Балицкая¹⁾, А.Н. Некрасов¹⁾, Е.С. Захарченко¹⁾, Д.Ю. Пушчаровский³⁾

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

²⁾Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка

³⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

* setkova@iem.ac.ru

Кристаллы топаза обладают уникальными оптическими, термолюминесцентными, пиро- и пьезоэлектрическими характеристиками, которые возможно улучшить за счет вхождения в их структуру более крупных катионов (Ga^{3+} и Ge^{4+}). В связи с этим, синтез и характеристика топаза с новыми составами, являются актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Ga-, Ge- и Ga,Ge-содержащие топазы были выращены на природной затравке термоградиентным гидротермальным методом в интервале температур 600-650 °С, при давлении 100 МПа с использованием фторидного раствора [1]. Химический состав и кристаллическую структуру выращенных топазов, а также распределение галлия и германия в выросшем слое изучали методами электронного микрозондового, рентгеноструктурного анализов и КР- спектроскопии.

Полученные кристаллы массой до 20 г и толщиной выросшего слоя до 5 мм имеют светло серо-голубую окраску. Габитус кристаллов характеризуется гранями, известными для природного топаза: пинакоид {001}, призмы {110}, {011} {120}, бипирамиды {111}, {112} [2], при этом максимальная скорость роста кристаллов наблюдается в направлении пинакоида $\langle 001 \rangle$, а минимальная – в направлении призмы $\langle 110 \rangle$. Химический состав топазов зависит от состава шихты, в частности от содержания галлия и германия, и их соотношения. В полученных экспериментальных образцах Ga-содержащего топаза, предел вхождения Ga в структуру топаза составляет 2.45 мас.% или 0.05 ф.ед. В выросших слоях Ge- и Ga,Ge-содержащих топазов наблюдается резкое зональное распределение элементов, при этом выделяются две зоны, соответствующие составу топаза $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ и кризелита $(Al,Ga)_2GeO_4(F,OH)_2$. Максимальное содержание германия в кристаллах составляет до 43.54 мас.% GeO_2 или 0.91 ф.ед. в зоне кризелита примыкающей к затравке. Для Ga,Ge-содержащего топаза максимальное содержание GeO_2 составляет до 41.42 мас.% или 0.98 ф.ед., а Ga_2O_3 – 33.95 мас.% или 0.90 ф.ед., что соответствует зоне обогащенного галлием кризелита. Содержание Ga в топазе невелико, а в кризелите может достигать почти половины октаэдрической позиции. Таким образом, вхождение катионов германия в структуру топаза увеличивает изоморфную емкость октаэдрической позиции относительно катионов галлия с 0.05 до 0.90 ф.ед.

Уточнены кристаллические структуры трех образцов из зон с разным соотношением Ga/Ge. Структурные и спектроскопические исследования показали линейную зависимость параметров элементарной ячейки и комбинационного сдвига от содержания германия и галлия, что подтверждает существование полного ряда твердого раствора топаз-кризелит.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №24-27-00078.

1. Setkova T.V., Balitsky V.S., Spivak A.V., Kuzmin A.V., Borovikova E.Yu., Kvas P.S., Balitskaya L.V., Nekrasov A.N., Zakharchenko E.S., and Pushcharovsky D.Yu. // J. Crystal Growth, 2024, 637-638, 127723.
2. Wise M.A. // Rocks Miner., 1995, 70, 16–25.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СОСТАВ И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ V-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА

Т.В. Сеткова^{1,*}, О.С. Вережагин², А.В. Спивак¹, Л.А. Горелова²

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

*²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
setkova@iem.ac.ru

Турмалины, содержащие значительные количества ванадия (4.41 – 32.03 мас.% V_2O_3) обнаружены в метаморфических породах Слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье [1]. К настоящему моменту выделяют три минерала в надгруппе турмалина с видоопределяющим 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.

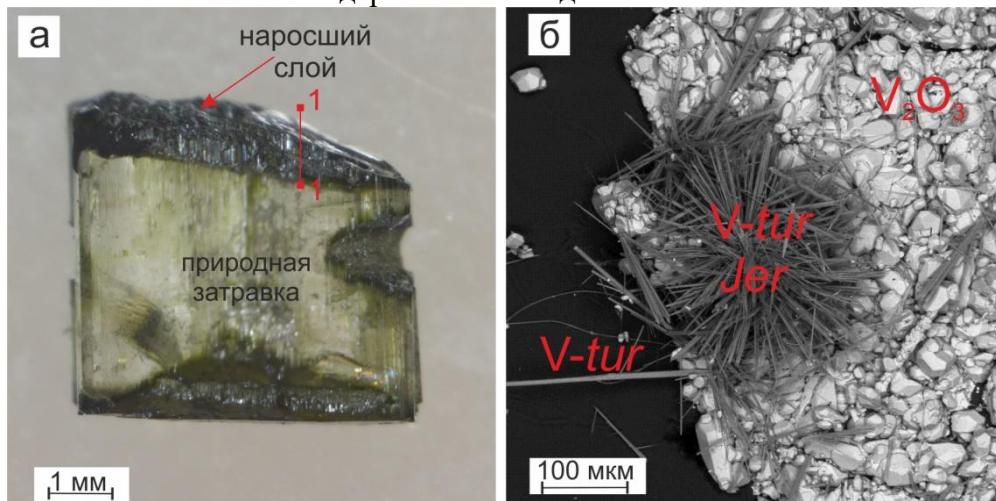


Рис. 1. (а) Нарост V-содержащего турмалина на природной затравке в направлениях $\langle +0001 \rangle$ и $\langle -0001 \rangle$ пинакоида; (б) РЭМ изображения V-содержащего турмалина спонтанного зарождения (V-tur) и побочных фаз Jer-еремеевита ($Al_6(BO_3)_5(F,OH)_3$) и карелианита (V_2O_3).

Эксперименты осуществляли гидротермальным методом температурного перепада при 600/650°C и 100 МПа в золотых ампулах объемом 2 мл в растворах борной кислоты по разработанной ранее методике [2]. Диагностику фаз проводили с использованием порошковой рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеивания.

В результате работы, впервые на затравке эльбаита выращены кристаллы турмалина, обогащенного ванадием. Новообразованный слой V-содержащего турмалина обладает темно-зеленым цветом, и в направлении пинакоида достигает толщины 700 мкм (Рис.1а). 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 (Рис.1б). Сравнение КР-спектров природного и синтетического турмалина показало смещение основных полос в зависимости от состава.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

1. 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.
2. Сеткова, Т. В., Балицкий, В. С., Шаповалов, Ю. Б. Экспериментальное изучение устойчивости и синтез минералов группы турмалина // Геохимия, 2019, 64, 10, 1064–1078.

Д.Е. Сидько^{1, *)}, А.Ф. Шацкий¹⁾¹⁾ГЕОХИ РАН, Москва

* danilasidko@yandex.ru

Широкая распространённость сульфидов во включениях в алмазах, в мантийных ксенолитах, а также в метеоритах обуславливает интерес к изучению систем Fe-S и Ni-S при мантийных давлениях и температурах. В данной работе были изучены фазовые взаимоотношения в системах Fe-S и Ni-S при 6 ГПа в интервале 400-1700 °C с использованием многопуансонного пресса.

В системе Fe-S установлено два промежуточных соединения: дисульфид железа (FeS_2) и моносульфидный твердый раствор (Fe_{1-x}S). Эвтектика Fe-FeS установлена при 1000 °C и 33 мол% S. Fe_{1-x}S не испытывает плавления по меньшей мере до 1500 °C. Эвтектика Fe_{1-x}S - FeS_2 расположена при 1350 °C и 63 мол% S. FeS_2 плавится конгруэнтно при 1375 °C. В интервале 450-1100 °C растворимость Fe в S не превышает 0.5 мол % и возрастает до 10 мол % при 1300 °C. При 1400 °C фиксируется непрерывный переход от расплава серы к сульфидному расплаву.

В системе Ni-S установлено пять промежуточных соединений: Ni_3S , Ni_3S_2 , твердый раствор $\text{Ni}_{4-x}\text{S}_{3-x}$, твердый раствор Ni_{1-x}S и вазсит - NiS_2 . Фаза Ni_3S разлагается при 450 °C, с образованием Ni и Ni_3S_2 . Эвтектика Ni- Ni_3S_2 расположена при S# 31 и 525 °C. Ni_4S_3 плавится инконгруэнтно при температуре 700 °C с образованием NiS и расплава с 39 мол% S. NiS плавится конгруэнтно при 1375 °C. Эвтектика NiS- NiS_2 расположена при 1300 °C и 54 мол% S. NiS_2 плавится конгруэнтно при 1425 °C.

Считается, что появление металлической фазы контролирует окислительно-восстановительные условия в мантии на глубинах ≥ 250 км на уровне кислородного буфера Fe-FeO. Наличие Ni в составе перидотитовой мантии подразумевает, что первые порции металлической фазы, содержат порядка 60 мол% Ni. Учитывая установленные нами температуры эвтектики Fe-FeS, 1000 °C, и Ni- Ni_3S_2 , 550 °C, и содержания серы в мантии на уровне 600 г/т, стабилизация металлической фазы в мантии на глубинах порядка 250 км будет сопровождаться образованием Fe-Ni-S расплава при температурах, порядка 700-800 °C, характерных для зон субдукции. Последнее может оказывать влияние на окислительно-восстановительные условия в мантии на этих глубинах.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ № 24-17-00253.

РАСТВОРИМОСТЬ ЭПГ И ЗОЛОТА В МАЛОВОДНОМ ВОССТАНОВЛЕННОМ ФЛЮИДЕ С ХЛОРОМ И ПРОЦЕССЫ СОВРЕМЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ ПОД КГВ (КАМЧАТКА).

А.Г. Симакин^{1, *)}, О.Ю. Шапошникова¹⁾, В.Н. Девятова¹⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

*simakin@iem.ac.ru

Проведена экспериментальная работа по изучению растворимости Pt, Pd, Au в восстановленном ($fO_2 \approx QFM-2$) маловодном флюиде с хлором и в равновесном с ним расплаве NaCl при $T=950-1000^\circ C$ и $P=200$ МПа. Активными компонентами, обеспечивающими растворимость самородных металлов, являются CO (карбонилы) и Cl_2 (хлориды, смешанные комплексы). Фугитивность хлора задавалась буферами Ag-AgCl (AAC) и $FeCl_2-FeCl_3$ (FFC). Хлориды железа образуются в эксперименте при реакции NaCl с шпинелью (магнетитом и хромитом) как и в природе. Высокая fCl_2 может быть обеспечена при высокой летучести кислорода ($\geq NNO$) в водном флюиде с HCl (также рассол) и при низкой летучести ($< QFM$) буфером $FeCl_2-FeCl_3$ [1]. В маловодном флюиде с хлором (буфер FFC) растворимость платины (250-300 ppm) больше, чем палладия (около 150 ppm). В расплаве NaCl ($fCl_2 \approx AAC$) растворимость палладия (61 ppm) выше, чем платины (23 ppm). Растворимость золота в маловодном восстановленном флюиде без хлора ничтожно мала (0.3 ppm). Тогда как при $fCl_2 = FFC$ она достигает 20-30 ppm, что, однако, много меньше, чем в рассоле при $fO_2 \approx NNO+1.4$ по [3] (см. Рис.1).

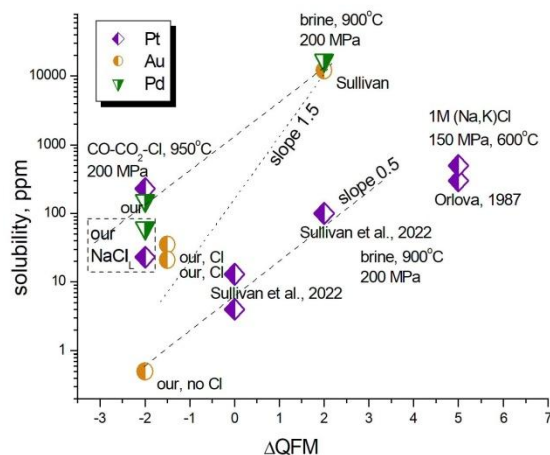


Рис. 1. Сводка растворимости Pt, Pd, Au во флюидах разного состава (маловодном и растворах солей) при высокой T по нашим и литературным данным [2,3].

Полученные экспериментальные данные позволяют подойти к проблеме современного рудогенеза в активных вулканических областях. Зеленским и др. [4] были найдены редкие кристаллы оливина из лавы извержения вулкана Толбачик, 1941 год с сульфидными включениями, обогащенными ЭПГ и золотом. Происхождение этих сульфидов мы связываем с пересечением магмой ультрабазитовых кумулатов под вулканом и попадание рудного маловодного флюида из кумулатов в магму. Характерная летучесть кислорода магмы Толбачика составляет $NNO+0.5 \div 1$. При реакции с флюидом ($fO_2 < QFM$) происходит восстановление серы и железа в расплаве, окисление флюида, частичная дегидратация расплава. В результате повышения содержания S^{2-} достигается порог ликвации сульфидного расплава, растворенные благородные металлы частично выделяются из флюида, за счет дегидратации происходит быстрая кристаллизация оливина с захватом сульфидных микрокапель, образующихся одновременно с оливином. Как показывают расчеты, достаточно содержание нескольких десятков ppm растворенных во флюиде металлов для обеспечения наблюдаемых концентраций ЭПГ и золота в сульфиде. Высокое содержание золота во многих проанализированных сульфидах свидетельствует о высокой активности хлора во флюиде. Также встречаются капли сульфидов, содержащие только повышенные содержания платины и палладия ($Pt/Pd = 1.4-2.7$), которые могут отвечать флюиду CO-CO₂ (H₂O) с низким содержанием хлора.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ № 23-27-00252.

1. Simakin A.G et al. // Doklady Earth Sciences, 2024, V. 515, P. 423-429.
2. Sullivan N.A. et al. // G. C. A., 2022, V. 316, P. 253-272.
3. Sullivan N.A. et al. // G. C. A., 2022, V. 316, P. 230-252.
4. Zelenski M. et al. // Lithos, 2017, V. 290-291, P. 172-188.

РАСЧЕТНЫЕ СОСТАВЫ ФЛЮИДА КАК ИНДИКАТОР ВОЗМОЖНОГО ПРИСУТСТВИЯ В КИМБЕРЛИТАХ ГИГАНТСКИХ АЛМАЗОВ

С.К. Симаков^{1,*}, Ю.Б. Стегницкий¹⁾

¹⁾ Вилуйская ГРЭ АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Санкт-Петербург

*SimakovSK@alrosa.ru

В настоящее время генезис гигантских алмазов (или как еще их называют «CLIPPIR diamonds») не ясен. В данной работе представлен петрологический критерий для оценки возможности их присутствия в кимберлитах по флюидной модели. Он разработан на основе представленного на предыдущей конференции метода оценки алмазоносности кимберлитов по пироповой оксибарометрии [1]. Основными минералого-геохимическими особенностями гигантских алмазов являются отсутствие силикатных и окисных включений (практически единственным включением является графит), обогащенность облегченным изотопом углерода, практически полное отсутствие азота и приуроченность к участкам с низкой алмазоносностью [2]. При этом отмечено, что высокий % обычных алмазов типа Па в африканских трубках может служить признаком возможности наличия в них крупных кристаллов [2]. Для якутских алмазов отмечено, что количество азота и водорода в них уменьшается с увеличением их крупности. По флюидным мантийным моделям О-Н-N-C азот может входить в алмаз из аммиака, который устойчив в условиях восстановленного флюида, и не устойчив в условиях окисленного [3,4]. Таким образом наиболее азотистые алмазы должны образовываться в условиях восстановленных, а безазотистые - в окисленных флюидов. Подтверждением этому являются расчеты проведенные для эклогитовых включений в алмазах тр. Премьер с известными содержаниями азота [5]. Алмазы с наиболее восстановленными условиями образования имеют максимальные содержания азота.

Известно, что абсолютное большинство гигантских и крупных алмазов, найденных за последнее столетие, приурочены в основном к Африкано-Аравийской платформе [6]. Источником 41% всех наиболее крупных алмазов (> 400 карат) являются Африканские кимберлитовые трубки Карове, Премьер (Куллинан) и Летсенг, 88 % этих алмазов относятся к типу Па. Расчеты составов С-Н-О флюидов были проведены и для южно-африканские кимберлитовых трубок методом, описанным в [7]. Тр. Карове, Премьер (Куллинан), Летсенг, содержащие максимальное количество безазотных алмазов-гигантов, соответствуют водно-двууглекислым составам. В то время как высокоалмазоносная тр. Кимберли, где алмазы-гиганты типа Па отсутствуют, соответствует водно-метановым составам. Были также оценены средние составы флюидов для ряда кимберлитовых трубок Якутии с известным средним содержанием азота в алмазах. Наиболее восстановленные флюиды имеют высокоалмазоносные тр. Интернациональная, Мир и XXIII съезд с высокими средними содержаниями азота в алмазах, где крупные алмазы отсутствуют. Тр. Юбилейная, Деймос, Новинка и Заполярная, где встречается максимальное количество крупных алмазов, соответствуют более окисленным водно-двууглекислым флюидам и имеют более низкие содержания азота.

1. Симаков С.К., Стегницкий Ю.Б. // Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского. Москва, 7-9 октября 2019 г. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, С. 205-207.
2. Moore AE. // S. Afr. J. Geol. 2009. V. 112. P.23–38
3. Simakov SK (2006) // Contrib Mineral Petrol. 2006. V.151. P.282–296.
4. Sokol AG, Tomilenko AA, Bul'bak TA, et al. // Earth Plan Sci Lett. 2017. V. 460. P.234–243.
5. Simakov SK, Scribano V, Melnik N et al. // Nano and Micro Diamond Formation in Nature Ultrafine Carbon Particles on Earth and Space. Springer Briefs in Earth Sciences. 2023. 132 p.
6. Ferraris R. // Presentation at Kimberley International Diamond Symposium (KIDS 2023), 2023. 24-25 August. 34 P.
7. Simakov SK, Stegnitskiy Yu. // Ore Energ Res Geol. 2021..V. 7. 100013.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ β -Ga₄GeO₈ И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ И БАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А.В. Спивак^{1, *)}, Т.В. Сеткова¹⁾, Л.А. Горелова²⁾, О.С. Верецагин²⁾, В.Н. Ковалев¹⁾, Е.С. Захарченко¹⁾

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

²⁾Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

*spivak@iem.ac.ru

Германаты галлия могут рассматриваться как структурные аналоги силикатов и алюмосиликатов, имеющих большое значение в науках о Земле. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, германаты галлия представляют интерес и для материаловедения. Порошки β -Ga₄GeO₈, легированные ионами Tb³⁺ или Cr³⁺, могут быть использованы как передовые люминесцентные материалы [1, 2]. Важной характеристикой для практического применения материалов, в том числе люминесцентных, является стабильность их кристаллической структуры в экстремальных термических и барических условиях. В данной работе сообщается о разработке гидротермального метода синтеза монокристаллов β -Ga₄GeO₈, уточнении кристаллической структуры, изучении термической и барической стабильности этого соединения методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Синтез кристаллов осуществляли в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа. Для изучения полученных кристаллов применялся комплекс аналитических методов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, КР-спектроскопия при нормальных и высоких температурах (до 600 °С) с использованием высокотемпературной приставки, КР-спектроскопия при высоких давлениях (до 30 ГПа) с использованием ячейки с алмазными наковальнями.

В результате проведенных экспериментов были получены бесцветные кристаллы размером до 200 мкм высокотемпературной модификации β -Ga₄GeO₈ [3]. Галлиевый германат формировался в виде отдельных кристаллов, двойников, тройников и их сростков. Морфология кристаллов характеризуется псевдотетрагональным габитусом. Методом Ритвельда установлено, что синтезированное соединение относится к структурному типу Fe₃Ge₂O₈ (пр.гр. $P2_1/c$) с параметрами решетки $a = 8.2714(2)$, $b = 8.2402(2)$, $c = 9.0900(2)$ Å, $\beta = 117.676(1)^\circ$, $V = 548.67(2)$ Å³ ($R_{wp} = 2\%$). Данные КР-спектроскопии в интервале температур 25 – 600 °С для соединения β -Ga₄GeO₈ показали, что полиморфных переходов в исследованном диапазоне температур не происходит. КР-спектроскопия β -Ga₄GeO₈ при давлении до 30 ГПа показала, что целостность материала хорошо сохраняется до ~11 ГПа, а возможные структурные изменения возникают в два этапа при ~11 и ~17 ГПа. После завершения барического и термального воздействия и последующих декомпрессии и охлаждения КР-спектры β -Ga₄GeO₈ повторяет исходный спектр при стандартных условиях с незначительным смещением основных полос на 1-3 см⁻¹.

Полученные результаты показывают, что кристаллы β -Ga₄GeO₈ могут быть перспективны для применения в условиях повышенных температуры и давления. Это делает кристаллы β -Ga₄GeO₈ привлекательными в качестве люминесцентных термометров в широком спектре приложений.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №24-27-00078.

1. Fu, X., Liu, Y., Meng, Y., & Zhang, H. J. // Luminesc., 2021, 237, 118149.
2. Yao L., Shao Q., Shi M., Shang T., Dong Y., Liang C., He J., and Jiang J // Adv. Optical Mater., 2022, 10, 2102229.
3. Agafonov V., Michel D., Kahn A., Perez Y Jorba M. // J Cryst. Growth., 1985, 71, 12-16.

ПОВЕДЕНИЕ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ПРИ БАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДО 30 ГПа ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Спивак^{1, *)}, Т.В. Сеткова¹⁾, В.Н. Ковалев¹⁾, В.С. Балицкий¹⁾, Е.С. Захарченко¹⁾
¹⁾Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка
* spivak@iem.ac.ru

Химическое и структурное сходство кремнезема SiO_2 и оксида германия GeO_2 приводит к образованию твердого раствора состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$. Кристаллы $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ обладают более высокими пьезоэлектрическими характеристиками (по сравнению с крайними членами твердого раствора) [1]. Важной характеристикой материалов, в том числе и пьезоэлектрических, является устойчивость их кристаллической структуры при высоких давлениях и/или температурах. Кристаллы $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ хорошо изучены методами высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [2] и дифференциального термического анализа [1]. Вместе с этим твердые растворы слабо изучены при высоких давлениях [3]. В связи с этим представляется интересным изучение фазовых переходов твердого раствора $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ при высоких давлениях.

Кристаллы $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ синтезированы с использованием комплекса методик выращивания кристаллов: гидротермальной ($X_{\text{Ge}} = 0.09, 0.20$), раствор-расплавной ($X_{\text{Ge}} = 0.45, 0.70$) и рециркуляционной ($X_{\text{Ge}} = 0.96$). Рентгенофазовые и спектроскопические исследования показали линейные зависимости структурных параметров и рамановского сдвига от содержания германия и подтвердили существование полной серии твердых растворов $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$. Синтезированные образцы твердого раствора впервые исследованы методом КР-спектроскопии при давлениях до ~ 30 ГПа. Полученные результаты свидетельствуют о наличии фазового перехода " α -кварц $\rightarrow$ посткварц" для $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ в исследованном диапазоне давлений. Для $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ с $X_{\text{Ge}} = 0.09, 0.20$ и 0.45 обнаружено образование возможной промежуточной фазы (кварц-II) при 11, 10 и 7.5 ГПа соответственно. Установлены линейные зависимости величины давления фазовых переходов от содержания германия. При декомпрессии посткварцевая фаза оставалась стабильной, что было определено по спектрам комбинационного рассеяния для всех составов твердого раствора.

Полученные экспериментальные результаты выявили корреляцию химического состава, спектроскопических характеристик и структурных деформаций при стандартных условиях и при высоких давлениях.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №24-27-00078.

1. Balitsky V. et al. // 2007 IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 21st European Frequency and Time Forum. IEEE, 2007. P. 704–710.
2. Ranieri V. et al. // Phys Rev B. 2009. V. 79. № 22. P. 224304.
3. Prakapenka V. P. et al // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. V. 65. № 8–9. P. 1537–1545.

ТРАНСПОРТ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ В СУБДУЦИРУЕМЫХ В МАНТИЮ МЕТАОСАДКАХ

А.Г. Сокол^{1,*}, О.А. Козьменко¹, А.Н. Крук¹

¹⁾ ИГМ СО РАН, Новосибирск

*sokola@igm.nsc.ru

Эксперимент является практически безальтернативным инструментом изучения механизмов транспорта и фракционирования подвижных элементов в субдуцируемых в мантию метаосадках, так как минералы и породы с глубин >100 км практически недоступны для лабораторного исследования. Работами последнего времени показано, что эффективность транспорта и особенности фракционирования элементов в слэбе контролируются режимом дегидратации и декарбонатизации метаосадка и стабильностью в нем минералов-концентраторов летучих, LILE, HFSE и REE [1-3]. Так смена фазы-концентратора с биотита на фенгитовый мусковит с последующим перетектическим плавлением метаосадка приводит к резкому снижению эффективности транспорта азота в слэбе (Рис. 1) [1]. При достижении Р-Т параметров второй критической точки в богатом летучими метаосадке возникает сверхкритический флюид-расплав (SCFM), в присутствии которого стабильность фенгита, карбоната и монацита (минералов концентраторов летучих, LILE и REE) оказывается существенно понижена. С увеличением

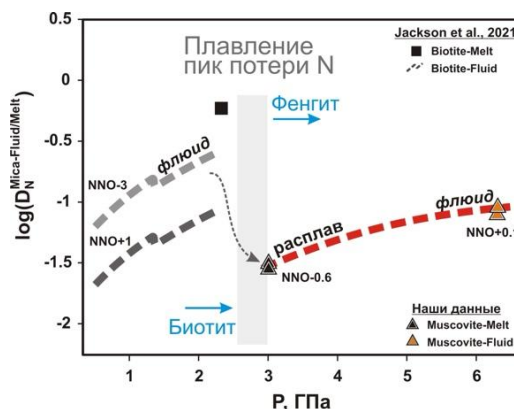


Рис. 1. Фракционирование азота в пелитовой системе в условиях горячей субдукции.

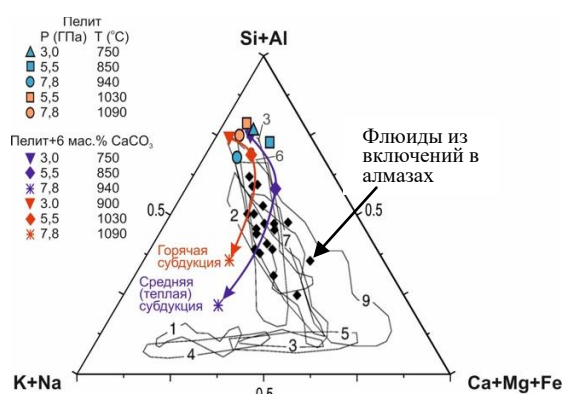


Рис. 2. Эволюция состава сверхкритического флюида-расплава в пелите (мол.%).

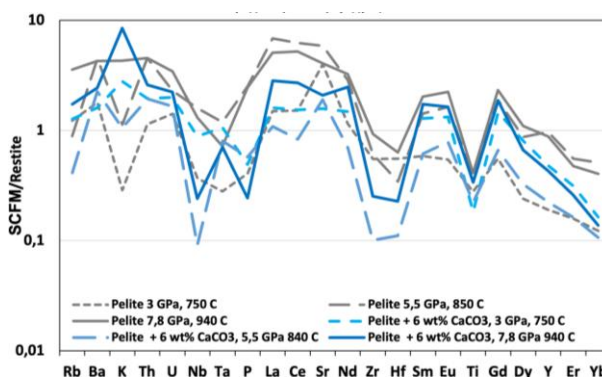


Рис. 3. Фракционирование элементов между SCFM и эклогитовым реститом при характерных для субдукции температурах.

содержания карбоната в метаосадке с 4 до 10 мас.% макроэлементный состав SCFM смещается с водно-силикатного, обогащенного Al и K [2], к карбонатно-силикатно-водному, обогащенному K и Ca (Рис. 2). Изменение состава приводит к снижению коэффициентов фракционирования HFSE и REE между SCFM и эклогитовым реститом (Рис. 3). Эффективность транспорта в слэбе летучих, LILE и REE может существенно возрастать в случае частичной потери воды до момента появления в субдуцируемом метаосадке SCFM. Стабильность карбоната и монацита увеличивается, а фенгит при $P \geq 7,8$ ГПа может замещаться К-кимритом, последующим транспортером H_2O , N и LILE.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-17-00005).

1. Sokol A.G. et al. (2023). *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 355, P. 89-109.
2. Sokol A.G. et al. (2023). *Contrib. Mineral. Petrol.*, V. 178(12), P. 90.
3. Sokol A.G. et al. (2024). *Contrib. Mineral. Petrol.*, V. 179(5), P. 1-18.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТРЕКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Е.Н. Старкова^{*}, Г.В. Калинина, Н.С. Коновалова, Н.М. Окатьева, Н.Г. Полухина, Ж.Т. Садыков, Н.И. Старков, Д.М. Стрекалина, М.М. Чернявский, Т.В. Щедрина

ФИАН, Москва

^{*}starkovaen@lebedev.ru

Одним из основных направлений работы Лаборатории элементарных частиц (ЛЭЧ) ФИАН являются эксперименты на основе твердотельных трековых детекторов (CR39, ядерная фотоэмульсия, пластиковые детекторы и др.) для регистрации ядер и частиц высоких энергий. Важнейшие результаты были получены в работе по поиску сверхтяжелых ядер природного происхождения в оливинах из метеоритов Marjalahti и Eagle Station, которые подвергались воздействию космического излучения в течение многих миллионов лет. На основе разработанной оригинальной методики было получено уникальное зарядовое распределение на статистике около 26000 зарегистрированных ядер с зарядом более 40 (рис. 1). В их числе были обнаружены три сверхтяжелых ядра с зарядом 119^{+10}_{-6} , оценка минимального времени жизни которых составила десятки лет. Обнаружение трансфермиевых элементов в природе подтверждает теоретические предсказания о существовании «островов стабильности» сверхтяжелых элементов.

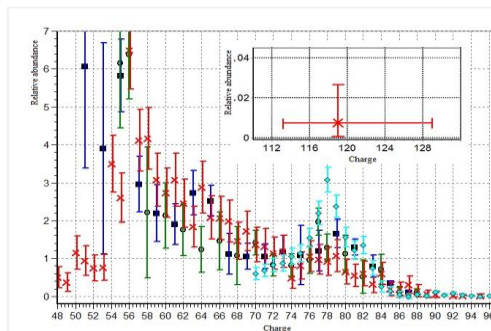


Рис.1. Распространённость сверхтяжёлых элементов A_z ($A_{Fe}=10^6$). Кружки – ARIEL-6, квадраты – HEAO-3, ромб – UHCRE, кресты – измерения ФИАН.

В настоящее время в лаборатории проводятся исследования материалов детекторов для эксперимента по синтезу сверхтяжелых элементов на ускорителе и изучению их химических свойств. Разработанная в ЛЭЧ методика идентификации тяжелых ионов в детекторах из фосфатного стекла стала основой для последующего тестирования различных материалов для термохроматографии в колонке с золотым слоем, где происходит разделение элементов менее летучих, чем 112 (например, флеровий). Для этих изотопов переход от сорбции на золотом слое к десорбции лежит в области высоких температур порядка сотен градусов Цельсия. В ЛЭЧ ведется поиск материала, способного сохранять треки ионов при таких высоких температурах. Тестируются различные стекла (кварцевые, алюмокалиевые, фосфатные) и слюды (мусковиты, фторфлогопит и др.). Исследование свойств этих материалов в разных условиях травления показало, что скорости травления основного материала и области каналов, возникающих в местах прохождения ядер, существенно различаются. Согласно предварительным результатам, условиям эксперимента по регистрации сверхтяжелых ядер и продуктов их распада может соответствовать стекло марки КУ-2 Лыткаринского оптического завода [1], в котором при высокой температуре треки ядер сохраняются, лишь незначительно изменяя свои геометрические характеристики (рис. 2).

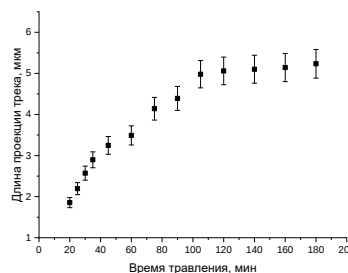


Рис. 2. Длина треков ядра Хе с энергией 160 МэВ в стекле КУ-2, как функция времени.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (проект № 23-12-00054).

1. П.Ю. Апель, Е.Н. Старкова, Н.И. Старков, и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2024, №5, С. 3-12.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ КАК МЕХАНИЗМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Н.И. Сук^{*}, А.Р. Котельников

ИЭМ РАН, Черноголовка

^{*}sukni@iem.ac.ru

Экспериментальные исследования жидкостной несмеси, возникающей в расплавах, способствуют выяснению общих закономерностей магматической дифференциации, в результате которой могут формироваться расслоенные интрузивные комплексы и связанные с ними руды. Существуют такие флюидно-магматические системы, в которых высококонцентрированный солевой расплав, отделяясь от силикатного расплава, может образовывать собственные несиликатные породы (карбонатиты, апатитовые руды). В докладе представлены результаты экспериментального исследования жидкостной несмеси в щелочных силикатно-солевых, рудно-силикатных и силикат-силикатных системах при магматических параметрах. Показано, что отделение солевых расплавов в системах с различными (карбонатными, фосфатными, галоидными и др.) типами солей является общей закономерностью. В расслаивающихся силикатно-солевых системах выявлена избирательная концентрация ряда рудных элементов в зависимости от типа соли. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Sr, Ti, Nb, Ta, W, Sn; хлоридной – в отношении W; сульфатной и карбонатной – в отношении Sr и Ba, карбонатной и фторидной – в отношении REE.

В алюмосиликатных системах, содержащих Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb, при $T=1200$ и 1250°C , $P=2$ кбар под давлением водного или щелочного флюида получена капельная титанатно-силикатная жидкостная несмесь, в результате которой от алюмосиликатного расплава отделяется расплав, обогащенный рудными компонентами. Коэффициенты разделения ($K=C_{\text{кап.}}/C_{\text{сил.}}$) между расслоенными фазами составляют $K_{\text{TiO}_2}>5$, $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5}=10-20$, $K_{\text{REE}}>15$, $K_{\text{SrO}}=2.3-7.6$. Аналогичная титанатно-силикатная несмесь была получена также при плавлении малинита Ловозерского массива при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=3$ кбар в присутствии водного флюида, а также при изучении растворимости лопарита в водосодержащих алюмосиликатных расплавах различного состава.

Рудно-силикатная несмесь с отделением капель, обогащенных вольфрамом, обнаружена при изучении растворимости вольфрамитов в водосодержащих алюмосиликатных расплавах при $T=1100^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ и 4 кбар.

Среди вулканических пород часто встречаются шаровые образования (сферолиты), для которых, предполагается ликвационный генезис. Для ряда основных пород это явление изучалось экспериментально, однако для кислых вулканических пород экспериментальных подтверждений существования жидкостной несмеси нет. С этой целью проведено плавление в системе трахириолит – вода в специальных условиях, имитирующих вулканический процесс, то есть при снижении P - T -параметров (1200°C , 5 кбар $\rightarrow 1000^{\circ}\text{C}$, 1 кбар). Получена силикат-силикатная жидкостная несмесь с образованием капель в основной массе расплава. Изучен характер разделения элементов (La, Nb, Sr, W, Mo, Cr, Fe, Rb, Cs), которые использовались в качестве индикаторных, между полученными силикатными несмешивающимися фазами. Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность расслаивания с обособлением близких по составу расплавов.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют важную роль жидкостной несмеси как механизма концентрирования рудных элементов в магматических системах, в результате чего могут формироваться месторождения и рудопроявления различных типов.

Работа выполнена при поддержке средств тем НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0003 и FMUF-2022-0004.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ МЕДНОГО ТУРМАЛИНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А.А. Тарасов^{1), 2)}, С.П. Дёмин^{1), 2)}

¹⁾Институт Геологии и Минералогии СО РАН, Новосибирск

²⁾ООО Тайрус, Новосибирск

aatarasov@igm.nsc.ru

Турмалин – один из красивейших драгоценных камней, также является интересным техническим кристаллом – пиро и пьезоэлектриком. Задачей нашей работы стал, в том числе, синтез медного турмалина с максимально возможным содержанием меди в структуре реальных кристаллов турмалина.

В настоящей работе представлены результаты исследований по выращиванию кристаллов медного турмалина гидротермальным методом. Для роста была использована ампульная методика в стальных автоклавах. Базовая схема минерализатора и шихты $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl} + \text{AlF}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$. Температура в опытах были установлены на отметке в $T=600^\circ\text{C}$, а давление в $P=1,5$ кбар достигалось путем 50% заполнения свободного объема.

На затравках природного эльбаита были выращены монокристаллы медного турмалина яркого неоновно-голубого цвета хорошего качества и достаточного размера, пригодные для проведения исследования их физических и оптических свойств. Толщина выросшего слоя достигает 1 мм.

Рост турмалина на затравку происходит лишь в одном направлении – антилогичного полюса. Зоне направленного роста медного турмалина на затравку соответствуют грани тригональной пирамиды $[10\bar{1}1]$.

Содержание меди в полученных турмалинах достигает 17,6 масс. %, что превышает описанный максимум для природного ~ 2 масс. % и для синтетического 14 масс. % медного турмалина [1].

Таблица 1. Содержание основных компонентов в образцах (масс. %)

Образец	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	MnO	Na ₂ O	F	Сумма
A14	21	26,46	34,89	16,58	0,01	2,33	1,93	82,20
A16	100	25,88	34,13	17,07	0,02	2,22	2,16	81,48
A17	10	28,16	32,69	13,03	3,33	2,06	1,80	81,07

Примечание: данные микрозондового анализа, n – количество точек анализа

Состав полученных турмалинов можно представить в виде:

A14: $(\text{Na}_{0,84}\square_{0,16})(\text{Al}_{6,67}\text{Cu}_{2,33})[(\text{Si}_{4,93}\text{Al}_{1,07})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

A16: $(\text{Na}_{0,81}\square_{0,19})(\text{Al}_{6,56}\text{Cu}_{2,44})[(\text{Si}_{4,90}\text{Al}_{1,10})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

A17: $(\text{Na}_{0,75}\square_{0,25})(\text{Al}_{6,62}\text{Cu}_{1,85}\text{Mn}_{0,53})[(\text{Si}_{5,30}\text{Al}_{0,70})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

1. Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Павлюченко В.С. Синтез и свойства турмалинов ряда Al-Mg-(Na) и Al-Fe-(Na). В сб. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск: Наука, 1988. С. 58-75.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАССИТЕРИТА ПРИ 25-250 °C ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

М.Е. Тарнопольская^{1*)}, А.В. Колоколова¹⁾, Н.Н. Акинфиев¹⁾, Б.Р. Тагиров¹⁾

¹⁾ ИГЕМ РАН, г. Москва

* mashatarnopolskaya@yandex.ru

В качестве источника олова доминирующее положение занимают гидротермальные месторождения [1]. Чтобы оценить механизмы концентрирования олова и определить условия, которые приводят к образованию крупных месторождений, необходимо понимание закономерностей переноса и отложения олова гидротермальными флюидами. Изучение влияния фторид иона как возможного лиганда, который влияет на подвижность олова, дополнит наше понимание о поведении олова в гидротермальном процессе. Для решения этой задачи необходимо получение новых данных по константам устойчивости комплексов олова в широком диапазоне температур и давлений и создание на этой основе надёжной термодинамической базы данных.

Экспериментальное исследование растворимости касситерита $\text{SnO}_{2(\kappa)}$ проводилось при температурах 25, 50, 150, 200 и 250 °C и давлении насыщенного пара. Эксперименты проводились в полипропиленовых контейнерах при 25 и 50 °C и в титановых автоклавах с тефлоновыми вставками при 150, 200 и 250 °C в растворах HF разной концентрации и смешанных растворах HF-NaF. В качестве твёрдой фазы использовался мелкодисперсный оксид олова или кристаллы касситерита из Приморья. При 25, 50 и 150 °C твердая фаза находилась на дне контейнеров, в то время как при 200 и 250 °C кристаллы помещали в тефлоновый контейнер, расположенный в верхней части автоклава.

Растворимость SnO_2 увеличивается с ростом концентрации HF, что указывает на образование фторидных комплексов олова. Для обработки результатов использовался программный комплекс Hch [2]. Показано, что растворимость SnO_2 во фторидных растворах определяется двумя комплексами $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{F}^0_{(\text{aq})}$ и $\text{SnF}_{4(\text{aq})}$, причём первый доминирует при низких температурах (< 150 °C), а второй становится определяющим при $T > 150$ °C. Предложено термодинамическое описание этих комплексов на основе модели AD [3].

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки № 075-15-2024-641

1. Сущевская Т.М.// Геология оловорудных месторождений. М.: Недра, 1986, 1, 209
2. Akinfiev N.N., Diamond L.W.// *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, 613-627.
3. Shvarov Yu.V.// *Appl. Geochem.*, 2015, v. 55, 17–27.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВЗАМОДЕЙСТВИИ СИДЕРИТА И АНКЕРИТА С СУЛЬФИДАМИ И СЕРОЙ ПРИ P,T- ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

О.В. Фурман*, Ю.В. Баталева, Ю.М. Борздов, Ю.Н. Пальянов

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

*furmano@igm.nsc.ru

В настоящее время исследование процессов мантийного метасоматоза и моделирование широкого разнообразия составов природных метасоматических агентов являются одними из наиболее актуальных направлений мантийной петрологии. Особое внимание уделяется исследованию составов и свойств агентов мантийного метасоматоза: силикатных, карбонатитовых и сульфидных расплавов, флюидов состава C-O-H-S±N и обогащенных серой флюидов. При этом, многие метасоматические агенты могут проявлять свойства взаимной смесимости или несмесимости в зависимости от P,T, f_{O_2} -условий, что существенно усложняет теоретическую и экспериментальную реконструкцию природных метасоматических процессов. В данной работе рассматриваются результаты экспериментального моделирования взаимодействия Fe,Ca,Mg-карбонатов с сульфидами и серой при P,T-параметрах литосферной мантии.

Экспериментальные исследования, направленные на моделирование взаимодействий карбонат-сера и карбонат-сульфид и оценку растворимости серы в расплавах Fe,Ca,Mg-карбонатов в условиях литосферной мантии проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в системе $Ca(Fe,Mg)[CO_3]_2-S^0$ при 6,3 ГПа, в интервале 1050-1550 °C (20-60 ч). Также проведена дополнительная серия экспериментов в системе $Ca(Fe,Mg)[CO_3]_2-(Fe,Mg)CO_3-S^0$ с переменными пропорциями сидерита и анкерита (6,3 ГПа, 1550 °C, 20 ч). При сборке в графитовые ампулы помещали измельченные (20-30 мкм) и тщательно перемешанные исходные реагенты (природные анкерит и сидерит, серу), а также размещали затравочные кристаллы алмаза (размер ~ 500 мкм).

Установлено, что в результате взаимодействия анкерит-сера в интервале 1050-1250 °C происходит экстракция железа из анкерита с образованием доломита (1,1-3,0 мас. % FeO), арагонита, магнезита, пирита, графита и преимущественно серного расплава с растворенными компонентами. В интервале 1350-1450 °C установлено образование магнезита (0,5 мас. % FeO), карбонатного расплава (0,5 мас. % FeO), графита и расплава серы, а также рост алмаза на затравочных кристаллах (1350-1550 °C). При $T \geq 1550$ °C происходит генерация Ca,Mg-карбонатного расплава, кристаллизация графита и рост алмаза, а единственной железосодержащей фазой в системе становится расплав серы с растворенными компонентами.

Установлено, что при взаимодействии в системе $Ca(Fe,Mg)[CO_3]_2-(Fe,Mg)CO_3-S^0$ при переменных пропорциях сидерита и анкерита формируются сульфидный и карбонатный расплавы, кристаллизуется графит, а в карбонатном расплаве образуется выросший слой алмаза на гранях {100} и {111} затравочных кристаллов. При увеличении количества сидерита в системе (от 27 до 80 мас. %) происходит повышение содержания FeO в Fe,Ca,Mg-карбонатном расплаве от 1,2 до 24,3 мас. %, а также возрастают количества сульфидного расплава и новообразованного графита.

Таким образом, экспериментально установлено, что основными процессами, происходящими при взаимодействии Fe,Ca,Mg-карбонатов с обогащенными серой расплавами/флюидами, являются экстракция железа из карбонатов (1050-1550 °C), формирование сульфидной фазы (пирит, пирротин или сульфидный расплав), генерация Fe,Ca,Mg-карбонатного расплава, а также кристаллизация графита и рост алмаза.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00032,
<https://rscf.ru/project/24-17-00032/>.*

А.Ф. Хохряков^{*}, Ю.М. Борздов, Д.В. Нечаев, Ю.Н. Пальянов

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

^{*}khokhr@igm.nsc.ru

В последние годы появились данные по минеральному составу мантийных минералов, свидетельствующих о возможности реализации в литосферной мантии в результате метасоматоза fO_2 окислительных условий, потенциально достаточных для дестабилизации алмаза [1,2]. Почти все проведённые экспериментальные исследования по растворению алмаза при мантийных Р,Т-параметрах проведены с использованием карбонатных или карбонатно-силикатных флюид-содержащих расплавов [3]. Однако нельзя исключать возможность резорбции или кристаллизации алмаза в твёрдофазной силикатной матрице в присутствии межзернового флюида при fO_2 контролируемые такими равновесиями EMOD (энстатит-магнезит/оливин-алмаз) или DCDD (доломит-коэсит/диопсид-алмаз). В данной работе мы рассматриваем качество упрощённой модели этих процессов реализацию реакции между алмазом и периклазом с образованием магнезита, роль которой, как известно, увеличивается при повышении давления.

Экспериментальные исследования резорбции алмаза межзерновым водным флюидом в присутствии оксида магния проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 1100-1400°C, содержании H_2O в системе 0,5-1,0 мас.% и длительностях 2-40 часов. Фугитивность кислорода на уровне буфера вюстит-магнетит (WM) реализована за счёт использования буферной вюстит-магнетитовой капсулы.

После экспериментов в ампулах зафиксировано образование значительного количества магнезита. В перекристаллизованном периклазе присутствуют округлые пустоты в различной степени заполненные кристаллами магнезита и пластинчатыми выделениями брусита. Алмазы в экспериментах существенно изменились по массе и облику кристаллов. Максимальная потеря исходной массы кристаллов составила 21%. Удельная скорость растворения/резорбции алмаза при повышении температуры до 1400°C достигает значений $0,43 \pm 0,04$ (мг/мм²мин) $\times 10^3$. Морфология кристаллов алмаза, частично растворённых межзерновым H_2O -флюидом при fO_2 буфера WM является типичной для растворения/резорбции алмаза в водосодержащих системах. Основными элементами микрорельефа форм растворения алмаза являются обратно ориентированные треугольные ямки травления на реликтовых гранях октаэдра, щитовидные или дитригональные слои растворения и каплевидные холмики.

Таким образом в процессах мантийного окислительного метасоматоза алмаз может подвергаться значительной резорбции. Длительное пребывание алмаза в подобных окислительных условиях приведёт к полному уничтожению алмаза.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00032

- 1.Giuliani A., Phillips D., Pearson D.G. et al. // Nature Communications, 2023, V.14, 6999.
- 2.Berry, A.J., Yaxley, G.M., Hanger, B.J. et al. // Geology, 2013, V. 41, P. 683–686.
- 3.Luth R.W., Palyanov Y.N., Bureau H. // Rev. Mineral. Geochem., 2022, V. 88, P. 755-808.

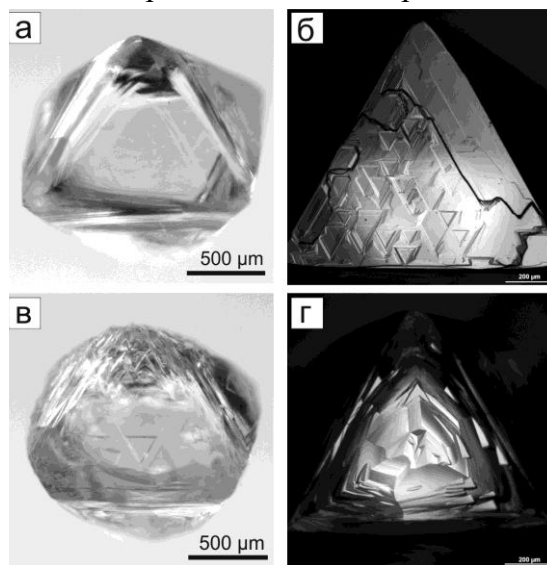


Рис. 1. Общий вид кристалла природного алмаза и микрорельеф его граней {111} до (а-б) и после (в-г) эксперимента при 1300°C.

А.Ф. Шацкий^{1*)}¹⁾ГЕОХИ РАН, Москва

*shatskiy@geokhi.ru

Плавление силикатной мантии на глубинах, превышающих 50-70 км, возможно только в присутствие летучих компонентов. Составы расплавно-флюидных включений в алмазах, а также самых глубинных магматических пород, кимберлитов и лампроитов, указывают на то, что основными летучими компонентами на глубинах < 250 км являются CO_2 и H_2O . Исследование карбонат-силикатных систем показало, что плавление главным образом контролируется реакцией $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + 2\text{MgCO}_3(\text{Mgs}) = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Opx}) + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{L})$ и сопровождается образованием доломитового расплава. Линия реакции расположена при 1220 °С / 3 ГПа и 1400 °С / 6 ГПа. Добавление $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ не оказывает значительного флюсующего действия при 6 ГПа ($T_S = 1350$ °С), но становится более заметным при понижении давления до 3 ГПа ($T_S = 1050$ °С). Это связано с тем, что Na становится менее совместим с клинопироксеном и все больше перераспределяется в карбонатную составляющую. Исследование карбонатных систем выявило устойчивость целого ряда двойных карбонатов (Na, K)-(Ca, Mg, Fe). Однако среди них при 6 ГПа в перидотитовой ассоциации устойчив только $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, а в эклогитовой – $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$. При 6 ГПа солидус перидотитовой системы контролируется реакцией $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + 2\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{Eit}) = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Opx}) + [\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3](\text{L})$ ($T_S = 1000$ °С), а эклогитовой – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Grt}) + 2\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{Eit}) = \text{Ca}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{12}(\text{Grt}) + [2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3](\text{L})$ ($T_S = 950$ °С). Составы расплавов в обеих системах близки к эвтектикам тройных Na/K-Ca-Mg карбонатных систем, т.е. это щелочные доломитовые расплавы содержащие < 1 мас% SiO_2 . При 6 ГПа карбонатные расплавы равновесные с гарцбургитом имеют $\text{Ca\#} < 30$, с гранатовым лерцолитом – $\text{Ca\#} 30-34$, а с верлитом и эклогитом – $\text{Ca\#} > 34$. С увеличением температуры концентрация SiO_2 в расплаве возрастает до 3-8 мас% при 1300-1400 °С и до 7-12 мас% при 1500 °С. Т.е. карбонатный расплав не переходит в “кимберлитоподобный” и остается устойчивым вплоть до температур конвективной мантии. Это хорошо согласуется с экспериментами в кимберлитовой системе, которая не испытывает полного плавления вплоть до 1600 °С при 6.5 ГПа, при этом концентрация SiO_2 в расплаве при 1500 °С не превышает 12 мас%. Добавление умеренных количеств воды ($\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 2$) в перидотитовую систему сопровождается реакцией флогопитизации в результате которой K перераспределяется из карбонатного расплава во флогопит, а CO_2 – в магнезит. В результате карбонатный расплав исчезает. При 4-6.5 ГПа солидус контролируется реакцией $2\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Phl}) + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + 3\text{MgCO}_3(\text{Mgs}) = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Grt}) + 2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Opx}) + \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Ol}) + [\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{L})$ и расположен при 1150 °С. Стабилизация доломита в результате реакции $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + 2\text{MgCO}_3(\text{Mgs}) = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Opx}) + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{Dol})$ при 3.3-3.8 ГПа понижает температуру солидуса до 1050 °С при 3 ГПа. В присутствии Na в системе стабилизируется калиевый рихтерит и солидус контролируется реакцией $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2(\text{K-Rct}) + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{Dol}) + \text{MgCO}_3(\text{Mgs}) + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Ol}) = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + 4\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Opx}) + [\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{KOH} \cdot \text{NaOH}](\text{L})$. В случае эклогита температура солидуса понижается с увеличением давления от 1050 °С / 3 ГПа до 950 °С / 6 ГПа и контролируется реакцией $4\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Phl}) + 6\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{Dol}) + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Grt}) = 3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Grt}) + 3\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Cpx}) + [6\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{L})$. Данная реакция и ее отрицательный наклон могут объяснять образование ультракалиевого водосодержащего карбонатного расплава, обеспечивавшего кристаллизацию K-клинопироксенов и микроалмазов в гранат-пироксен-карбонатных породах Кокчетавского массива, на пике метаморфизма, а также исчезновение этого расплава в результате его реакции с клинопироксеном и гранатом с образованием флогопита и карбонатов на регрессивной стадии.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ГЕОХИ РАН

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЦИРКОН-РЕЙДИТ В ХОДЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А.А. Ширяев^{1,*)}, А.Н. Жуков²⁾, В.В. Якушев²⁾, В.О. Янакурт³⁾, А.А. Аверин¹⁾, О.Г. Сафонов^{4,3)}, И.В. Ломоносов²⁾

¹⁾ИФХЭ РАН, Москва

²⁾ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

³⁾Геологический ф-т МГУ, Москва

⁴⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

*a_shiryayev@mail.ru

При давлениях выше ~8 ГПа (точное значение зависит от температуры, скорости нагружения и ряда других параметров) циркон переходит в рейдит – более плотный полиморф со структурой шеелита [1,2]. Многие важные особенности этого перехода остаются недостаточно изученными, в частности, информация о поведении следовых элементов крайне ограничена [2,3]. В докладе представлены результаты спектроскопического исследования образцов монокристаллического циркона (Mud Tank, Австралия), подвергнутых ударному нагружению до давлений 14 и 50 ГПа.

Ударное воздействие осуществлено на пластины циркона толщиной 1.44 мм с использованием плоской волны и ампул сохранения [4]. Максимальная температуры образца очень сильно зависит от пористости материала. Оценки, выполненные с учетом реалистичной трещиноватости исходного материала показывают, что для эксперимента при 50 ГПа пиковые температуры не превышают ~700 °С, а для эксперимента при 14 ГПа температуры значительно ниже. Исходный образец характеризуется равномерно распределенной интенсивной зеленой катодолюминесценцией с максимумом широкой люминесцентной полосы ~580 нм и линиями свечения ионов Dy³⁺ и некоторых других РЗЭ.

По данным рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии после нагружения до 14 ГПа структура циркона сохранилась, хотя нельзя исключать частичного перехода в рейдит или в промежуточную фазу в небольших объемах. Ударное воздействие привело не только к образованию трещин в материале, но и появлению областей с существенно различающейся интенсивностью люминесценции, что свидетельствует о разной плотности дефектов кристаллической решетки. Нагружение до 50 ГПа приводит к практически полной трансформации исходного циркона в рейдит. Распределение реликтов циркона, по всей видимости, носит случайный характер. Наблюдается существенное снижение интенсивности широкополосной катодолюминесценции и смещение ее максимума в синюю область спектра. Выявлены многочисленные области с размерами 2-10 мкм, характеризующиеся сильной люминесценцией ионов РЗЭ³⁺. Детальное изучение этих областей показывает приуроченность яркой люминесценции РЗЭ³⁺ к семействам пересекающихся плоскостей. Такое распределение примесных элементов сходно с обнаруженным в природном цирконе из ударного кратера [2]. В работе [2] предполагается, что в процессе сегрегации примесных элементов на границах циркон-рейдит значительную роль играет диффузия примесей в ходе длительного охлаждения пород мишени. Наши эксперименты показывают, что образование таких выделений может происходить и на значительно коротких временных интервалах и в большой степени связана именно с процессом полиморфного перехода. Следует отметить, что возможны и другие объяснения наблюдаемой неоднородности распределения центров люминесценции, например, возникновение областей с существенно различающимися концентрациями дефектов, гасящих катодолюминесценцию.

1. Stangarone C. et al. // Amer. Miner., 2019, 104, 830-837.
2. Montalvo S.D. et al. // Chem. Geology, 2019, 507, 85-95.
3. Szumila I. et al. // Amer. Miner., 2023, 108(8), 1516-1529.
4. Якушев В.В. и др. // Теплофизика высоких температур, 2016, 54(2), 210-218.

ФРАКЦИОННОЕ ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХОНДРИТАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

С.И. Шорников

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

**sergey.shornikov@gmail.com*

Тугоплавкие Са-Al-включения (CAIs) в хондритах являются уникальными объектами геохимии. CAIs представляют самое примитивное вещество Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. Большинство исследователей считают, что CAIs образовались при конденсации газа солнечного состава. Заметим, что процессы высокотемпературного испарения также играли заметную роль в формировании составов CAIs. В эволюции составов многих CAIs можно выделить две стадии: стадию образования первичных конденсатов CAIs и последующую стадию, при которой произошло нагревание вещества, его плавление и частичное испарение.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные об испарении CAIs типов А и В, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1300–2600 К. Исследуемые составы являлись природными включениями метеорита Ефремовка, принадлежащего к группе CV3 углистых хондритов и содержали некоторое количество оксидов К, Na, S, Fe, Ti, Cr и Ni.

Температурные зависимости парциальных давлений над расплавами CAIs типов А и В показывают приблизительное сходство. Для CAIs типа А характерно преобладание компонентов газовой фазы, соответствующих большему содержанию в расплаве оксидов кальция и алюминия, для случая CAIs типа В – преобладание компонентов газовой фазы, соответствующих большему содержанию в расплаве оксидов магния и кремния. При испарении CAIs при температурах выше 2200 К наблюдалось полное исчезновение магния. В этом случае в остаточном расплаве происходит исчезновение шпинели и других, содержащих магний, минералов, и напротив – увеличивается содержание Al_2O_3 .

Другая особенность испарения CAIs заключалась в сохранении кремниевого компонента в остаточном расплаве до температур, превышающих 2500 К. Источниками кремниевого компонента в расплавах CAIs могут являться геленит, анортит и гроссуляр. Рассчитанные величины активности геленита в расплавах CAIs были близки к таковым для активности SiO_2 , активности анортита и гроссуляра ниже активности геленита в 10^5 и в 10^{11} раз, что свидетельствовало об их отсутствии в расплаве. Таким образом, сохранение в остаточных расплавах CAIs типов А и В при испарении кремниевого компонента обусловлено наличием геленита, обладающего максимальной устойчивостью из возможных силикатных соединений.

Сопоставление термодинамических данных, характеризующих испарение расплавов CAIs типов А и В, с данными для хондрита Murchison показывает, что последний обладает большей летучестью вследствие высокого содержания MgO и SiO_2 в расплаве и почти полностью испаряется при более низких температурах. Показано, что испарение расплавов CAIs происходит с выделением значительного количества кислорода по сравнению с расплавом хондрита Murchison. Такое поведение расплава CAIs при высокотемпературном испарении свидетельствует о протекании процесса в атмосфере, обогащенной кислородом. Таким образом, можно предположить, что и конденсация первых минеральных продуктов CAIs также происходила в насыщенной кислородом среде.

Источники финансирования: госзадание.

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В МОДЕЛЬНОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА, ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Т.И. Щекина^{1,*}, Н.Г. Зиновьева¹⁾, А.Р. Котельников²⁾, Я.О. Алферьева¹⁾, А.А. Русак³⁾

¹⁾ МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

²⁾ ИЭМ РАН им. Д.С.Коржинского, Черноголовка

³⁾ ГЕОХИ РАН им. А.П. Виноградова, Москва

*t-shchekina@mail.ru

Уран и торий относятся к самым распространенным и широко используемым радиоактивным элементам семейства актиноидов, что определяет значительное сходство их химических свойств. Они также близки к группе лантаноидов. Благодаря сходству актиноидов и лантаноидов многие редкоземельные минералы, встречающиеся в природе, содержат переменное количество урана и тория в форме изоморфной примеси.

Экспериментально изучено поведение урана и тория в системе Si-Al-Na-K-Li-H-O-F в условиях ее насыщения водой и фтором при температуре 650-800°C и 1000 бар и потенциале кислорода, отвечающему буферу NNO. В подобных условиях формируются редкометалльные граниты и пегматиты, обогащенные минералами REE, Th и U. Исходные составы системы варьировали в отношении главных породообразующих компонентов от кварц-нормативных до нефелиннормативных составов. Изменялся также набор щелочных элементов: были проведены опыты с чисто натриевыми, чисто калиевыми, K-Na и Li-K-Na- составами. Эксперименты проводились на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом в платиновых ампулах. Длительность опытов составляла от 3 до 7 суток. Для диагностики фаз и определения их состава в отношении породообразующих элементов, фтора и кислорода и U и Th использовался сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронно-зондовый микроанализатор Superprobe JXA-8230 в лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Для оценки содержаний лития применялся метод лазерной абляции.

В результате экспериментов обнаружено существенное различие поведения U и Th. В кварц-нормативной части системы без лития, когда в равновесии с алюмосиликатным расплавом образуются кристаллы Na-K криолита [1], U и Th концентрируются в алюмосиликатном расплаве. Их содержания в криолите находятся на границе предела обнаружения на микрозонде. В Li-содержащей части системы в интервале 650-800°C оба элемента распределяются в пользу солевого щелочно-алюмофторидного расплава по сравнению с алюмосиликатным, появляющегося в системе вследствие жидкостной несмесимости. Для Th характерны более высокие коэффициенты разделения, чем для U. Повышенная по сравнению с ураном растворимость тория в солевых расплавах в гранитной системе приводит к различиям в поведении этих элементов, к изменению U/Th отношений и накоплению тория в поздних дифференциатах гранитной магмы с образованием собственных минералов, вплоть до фторидов, таких как ThF₄. Такие минералы появляются при образовании пегматитов и криолитсодержащих гранитов.

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

1. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. М.: Фазовые отношения во фторсодержащей гранитной и нефелинсодержащей системах и распределение элементов между фазами ГЕОС. 2005. 186 с.
2. Shchekina T.I., Rusak A.A., Zinovieva N.G., Alferyeva Y.O., Kotelnikov A.R. Experiment in GeoSciences. 2023, T. 29, № 1, P. 155-159

СИНТЕЗ ТОНКО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ ОКСИДА И ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ

Т.М. Бубликова^{1, *)}, Т.В. Сеткова¹⁾, А.А. Терентьев²⁾, В.А. Мумятова²⁾, В.С. Балицкий²⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

*tmb@iem.ac.ru

Наноструктуры оксида меди [CuO], благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в различных областях науки и техники. Медь обладает сильными бактерицидными свойствами, что дает возможность использовать материалы на ее основе в медицине [1,2]. Существующие методы (гидротермальные, электрохимические, золь-гель, сонохимические, микроволнового излучения) позволяют получать наноразмерные частицы (НЧ) CuO различной морфологии и размеров.

Для исследования условий образования микро- и наноразмерных кристаллов оксида меди проведены эксперименты по перекристаллизации основного карбоната меди в аммиачных растворах [3]. Опыты проводили в тонкостенных реакторах при температуре 75–80 °С и давлении насыщенного пара растворителя. В качестве шихты использовали основной карбонат меди, в качестве рабочего раствора – гидроокись аммония 2.0 *m* NH₃. Продолжительность опытов составляла 15–20 суток.

В результате проведенных экспериментов получен плотный нарос на дне реактора, представленный кристаллическими фазами малахита [Cu₂(CO₃)(OH)₂] и тенорита [CuO] (рис. 1 а). Большая часть тенорита образовалась в придонном слое и визуальнo представляет собой россыпь округлых сферических образований (50–100 мкм) черного цвета на малахите. Образования состоят из микросфер диаметром порядка 2–5 мкм (рис. 1 б). Кристаллы пластинчатого облика, слагающие сферы, имеют близкие размеры по двум осям (200–500 нм) и существенно меньше по третьей оси (50–80 нм).

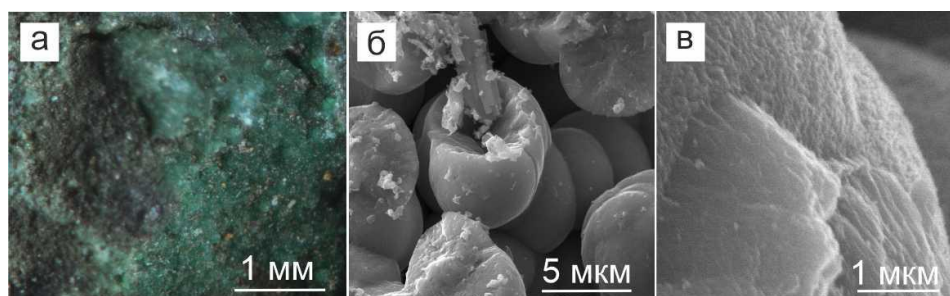


Рис. 1. а – синтетические тенорит и малахит; б, в – СЭМ-изображения микросфер тенорита, синтезированного в растворе 2.0 *m* NH₃.

Исследование антибактериальных свойств синтезированных материалов, проведенное диско-диффузионным методом на грамотрицательных и грамположительных бактериях, показало, что образцы порошков тенорита и малахита вызывают подавление роста бактерий и проявляют таким образом антибактериальные свойства.

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР FMUF-2022-0002.

1. Мацакова Е.Г., Симакова Д.И. // Российские нанотехнологии, 2020, Т. 15, № 2, С. 238–243.
2. Nevezhina A.V., Fadeeva T.V. // Acta biomedica scientifica, 2021, Т. 6(6-2), Р. 37–50.
3. Bublikova T.M., Balitsky V.S., Khanin D. A. et al. // Moscow University Geology Bulletin, 2019, V. 74, № 1, Р. 73–80.