МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА Д.С. КОРЖИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

XVII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»

посвящённая 100-летию со дня рождения академика В.А. Жарикова

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

13-14 октября 2026 г.
Черноголовка

УДК 550.4.02
XVII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»: Сборник материалов, ИЭМ РАН, Черноголовка, 2026 г., 93с.

В сборнике представлены материалы XVII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Школа организована на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (г. Черноголовка, 13-14 октября 2026 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 макро- и нанокристаллов, технической петрологии и материаловедению.

Все материалы представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-6051043-5-3

ISBN 978-5-6051043-5-3
9 785605 104353 >

©ИЭМ РАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

Азимов П.Я. **Основные методы минеральной термобарометрии: программы, возможности и ограничения**	**6**
Байков Н.И., Чайка И.Ф. **Магматическая дифференциация в дунит-клинопироксенит-габбровых комплексах: роль давления и содержания воды**	**12**
Байков Н.И., Чайка И.Ф. **Неравновесный механизм фракционирования платины в сульфид-недосыщенных базальтовых магмах**	**15**
Басанина А.Е., Кузюра А.В., Спивак А.В., Бовкун А.В. **Экспериментальное изучение фазовых отношений в системе K-Fe-S при 2.7 гпа и 1000 °С**	**17**
Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Крупская В.В., Журавлев А.А., Королева Т.А. **К вопросу раздельного определения аморфной и кристаллической форм кремнезема в горных породах**	**19**
Верченко П.А., Кирюхина Г.В., Сеткова Т.В., Якубович О.В., Симонов С.В., Кузюра А.В., Спивак А.В. **Новый представитель структурного семейства KTP: гидротермальный синтез и кристаллическая структура фтор-фосфата $\|NH_4LiH_2O\|Cr_2F_2(PO_4)_2$**	**21**
Геншпринг А.М., Сагатов Н.Е.., Коваленко А.В., Шацкий А.Ф., Виноградова Ю.Г., Степанов К.М., Никитин М.А. **К вопросу о термодинамической устойчивости минерала меллиниита $((Ni_{2,30}Fe_{1,64}Co_{0,01})_{3,95}P_{1,05})$**	**24**
Горнова Е.С., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Спивак А.В. **Моделирование состава слюд в ассоциациях мантийного метасоматоза**	**25**
Докучаева А.И., Малинникова О.Н **Методика лабораторного исследования склонности углей к самовозгоранию**	**27**
Е.Д. Елфимова, В.М. Саватенков, Н.А. Сергеева, М.А. Павлова, Ю.И. Тарасова, С. В.Петров **Применение Pb-Pb метода для определения первичного источника россыпного золота**	**29**
Казакова А.А. , Алферьева Я.О., Щекина Т.И. **Определение количества воды в синтетических фторсодержащих стеклах методом КР спектрометрии**	**32**
Кирюхина Г.В., Якубович О.В. **Синтетические аналоги минералов фумарол Камчатки: сравнительная кристаллохимия**	**33**
Коваленко А.В., Виноградова Ю.Г., Шацкая Д.В., Степанов К.М., Геншпринг А.М., Шацкий А.Ф. **Фазовые взаимоотношения в фторсожержащих системах: MgF_2-CaF_2 и $MgSiO_3$-MgF_2 при 6 ГПа**	**36**
Ковальский Г.А., Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Чайчук К.Д., Ермолаев Д.Н., Бехелев Д.Б. **Влияние состава минералообразующей среды на стабильность цирконосиликатов в условиях различной щелочности**	**37**
Котелевская Е.Ю., Волкова Е.А., Кривчук В.О., Оганов А.Р. **Фазовые равновесия в системе MgO-Cr_2O_3-B_2O_3**	**40**
Кузюра И.С., Ковальская Т.Н., Кузюра А.В **Происхождение кианит-фукситового сланца**	**42**

Куликова А.Е., Константинов А.С., Чижиков А.П., Бажина А.Д. **Исследование композитов системы Ti-Si-C-Zr полученных методом свободного СВС-сжатия**	**45**
Лезжов А.М., Сибелев О.С., Ковальчук А.А, Кервинен А.В. **Условия метаморфизма пород неоархейского Вокнаволокского гранулитового комплекса (Карельский кратон, Фенноскандинавский щит)**	**47**
Панкрушина Е.А. **Эффект комбинационного рассеяния в спектроскопии: теория, эксперимент и геологические приложения**	**49**
Пугач В.В. **Методические подходы к исследованию вещественного состава шлаков исторических медеплавильных заводов Пермского края**	**51**
Пузанова И.Г., Малюшина П.Ю., Панкрушина Е.А., Попов Е.А, Чареев Д.А. **Рост кристаллов халькогенидов переходных и постпереходных металлов в эвтектических расплавах галогенидов щелочных металлов**	**54**
Рубцов А.Р., Ковальская Т.Н. **Al_2SiO_5: фазовый портрет**	**56**
Рыбин И.В. **Стратиграфические и литологические особенности медно-колчеданного месторождения Кизил-Дере (Горный Дагестан)**	**60**
Рыбин И.В. **Исследования по проблеме углеводородной флюидизации и деструкции ископаемых углей систем «уголь-газ»**	**63**
Рыбин И.В. **Оценка термодинамических параметров распада и флюидизации твердых углегазовых растворов**	**66**
Рябуха М. А. **Результаты геохимических исследований гидротермальных корок рудного поля Пюи де Фоль (САХ)**	**69**
Овсянников Г.Н., Долгова П.П. **Минералогия и петрография амфиболовых гранит-порфиров горы Бештау**	**71**
Савина О.Л. **Минеральный состав и источники рудного вещества марганцовистых железных руд Мильканского месторождения (Хабаровскаий край)**	**74**
Сапегина А.В., Перчук А.Л **Термодинамическое моделирование фазовых отношений в гидратированном базальте океанической коры при давлениях до 30 ГПа**	**78**
Тютина С.В., Верченко П.А., Захарченко Е.С., Сеткова Т.В. **Исследование полихромного турмалина из жилы Моховая месторождения Малханское поле Центрального Забайкалья**	**80**
Фролов К.Р., Зверева В.П. **Очистка техногенных вод горнопромышленной системы Дальнегорского района**	**83**
Чемякина А.А., Дорофеев М.М., Чевычелов В.Ю. **Зависимость растворимости касситерита в гранитном расплаве от окислительно-восстановительных условий**	**86**

Юричев А.Н., Корбовяк Е.В. **Структуры распада твердого раствора в рудном хромшпинелиде массива Сыум-Кеу (Полярный Урал)**	**89**
Якушик М.А., Сафонов О.Г., Бутвина В.Г., Голунова М.А. **Петрологическое и экспериментальное моделирование регрессивных преобразований кварц-фенгитовых пород комплекса Сулу, Восточный Китай**	**92**

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ МИНЕРАЛЬНОЙ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ: ПРОГРАММЫ, ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Азимов П.Я.
ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), *pavel.azimov@mail.ru*

Определение значений температуры (T), давления (P) и других термодинамических параметров системы (a_{H2O}, a_{CO2}, f_{O2}, и т.п.) – одна из важнейших задач метаморфической и магматической петрологии. Знание этих параметров позволяет количественно охарактеризовать процессы породо- и минералообразования. Два основных подхода к определению этих величин –минеральная термобарометрия [1,2] (изучение фазового соответствия между минералами, составляющими парагенезис) и термобарогеохимия [3] (определение свойств флюидных и расплавных включений в минералах). Минеральная термобарометрия является основным методом изучения условий магматических и метаморфических процессов, а термобарогеохимия –метасоматических и гидротермальных процессов, но широко используется и для высокотемпературных процессов. Минеральная термобарометрия основана на равновесиях между минералами постоянного состава и минералами–твёрдыми растворами, и для количественного определения термодинамических параметров используются расчёты этих равновесий.

Методы прямой термобарометрии – классическая и мультиравновесная термобарометрия – основаны на расчётах условий минеральных равновесий по составам сосуществующих минералов, полученным локальными аналитическими методами (главным образом, микрозондовым анализом). Классическая термобарометрия – это прямой расчёт термодинамических параметров на основе составов сосуществующих минералов с использованием экспериментально выведенных или эмпирических калибровок термобарометрических инструментов – термометров, барометров, гигрометров, оксометров (оксобарометров), фториметров (флюорометров) и т.п. Такие расчёты могут выполняться с помощью многочисленных программ, созданных для конкретных инструментов и калибровок. Существуют и программы, содержащие множественные инструменты и калибровки и рассчитанные на определение термодинамических параметров для разнообразных минеральных парагенезисов. Ряд таких программ, ранее широко использовавшихся, устарели (GeoPath, TPF, PTMafic, QUILF, Gibbs, GTB, GPT, PET). В настоящее время наилучшая программа для классической термобарометрии – PTQuick [4], содержащая актуальные калибровки многих инструментов. Классическая термобарометрия – популярный и широко используемый метод, достоинством которого является относительная простота расчётов и многочисленность инструментов. Он широко используется как в магматической, так и в метаморфической петрологии, а некоторые инструменты пригодны и для низкотемпературных гидротермальных и метасоматических систем. Однако надо помнить, что классическая термобарометрия имеет много ограничений. Главные из них – неопределённость в отношении установления равновесия между используемыми минералами, несогласованность между разными инструментами или разными калибровками одного инструмента, и значительное влияние на анализируемые равновесия тех компонентов сложных (многокомпонентных) минеральных твёрдых растворов, которые не учтены в конкретных калибровках. Ещё одно важное ограничение классической термобарометрии – применимость большинства калибровок термобарометрических инструментов лишь в том диапазоне условий и составов минералов, для которых они были выведены. Экстраполяция за пределы этих диапазонов чаще всего некорректна и приводит к неверным результатам. Наиболее ограничены по применимости эмпирические калибровки, но нередко они не слишком надёжны даже без экстраполяций. Отмечу ещё одну распространённую ошибку при расчётах методом классической термобарометрии – отсутствие в исследуемой породе тех минералов постоянного состава (например, кварца или силикатов Al), которые участвуют в реакции, для которой получена калибровка.

В настоящее время широкое распространение и большую популярность приобрели т.н. «мономинеральные» термометры и барометры, привлекающие исследователей своей кажущейся простотой и независимостью от парагенезиса в целом и состава других сосуществующих минералов в частности. Достаточно проанализировать один минерал – и можно определить условия его формирования. В действительности истинно мономинеральных термометров и барометров не существует, а используемые инструменты являются квазимономинеральными [5], так как все термобарометрические инструменты основаны на конкретных равновесиях между минералами постоянного и переменного состава [6]. Кажущиеся мономинеральными инструменты подразумевают присутствие определённых минералов или парагенезисов, с которыми используемые в расчётах минералы должны находиться в равновесии. Ещё хуже обстоит дело с эмпирическими калибровками мономинеральных инструментов – они часто имеют такой узкий диапазон применимости, что многими из них лучше вовсе не пользоваться, а другими надо пользоваться с большой осторожностью.

Другой метод прямой термобарометрии – мультиравновесная термобарометрия, основанная на совокупной матрице реакций, которые могут быть записаны в системе между компонентами минералов – твёрдых растворов и минералами постоянного состава [7]. Две основных разновидности этого метода – TWEEQU [8] и avPT [9] – различаются особенностями математических подходов. Первый из этих методов реализован в программе TWQ/winTWQ [8,10], второй – в программе Thermocalc [11]. Эти программы, в отличие от классической термобарометрии, используют для расчётов взаимосогласованные базы термодинамических данных, что позволяет получать согласующиеся результаты для разных парагенезисов и пород разного состава. Расчёты в этих программах позволяют оценить степень равновесности используемых парагенезисов и отобрать те найденные значения P и T, которые отвечают равновесию между фазами. Это особенно важно для неравновесных в целом систем: пород с реакционными структурами или пород со значительными вариациями составов минералов, возникшими в ходе PT–эволюции породы. В том числе мультиравновесные методы позволяют получать достоверные PT–тренды. Термобарометрические расчёты этими методами делаются по совокупности реакций между минералами без участия компонентов флюида, поэтому результат не зависит от состава флюида в системе. Важная особенность мультравновесной термобарометрии – возможность термобарометрических расчётов в системах с фазами, термодинамика которых неизвестна, или содержащими компоненты, отсутствующие в применяемой базе данных. Такие фазы и компоненты игнорируются при расчётах. В тех случаях, когда для минерального парагенезиса можно записать реакции гидратации/дегидратации или карбонатизации/декарбонатизации, в программе TWQ/winTWQ можно рассчитать a_{H2O} или a_{CO2} в равновесном с породой флюиде (или мольные доли H_2O и CO_2 в бинарном водно-углекислотном флюиде). Однако термодинамические базы данных и термодинамические модели, используемые в программе TWQ, ограничены и рассчитаны в основном на метаморфические средне- и высокотемпературные породы, в меньшей степени – на некоторые магматические. Базы данных в программе Thermocalc включают гораздо большее число минеральных фаз и компонентов твёрдых растворов, а термодинамические модели выведены для значительно более широкого диапазона PT–условий, что позволяет использовать их для средне- и высокотемпературных метаморфических и магматических, а иногда и для низкотемпературных метаморфических и метасоматических, и даже для мантийных пород. Однако в программе Thermocalc при расчёте методом avPT есть проблемы с расчётом активностей компонентов и (иногда) несогласованность между базами данных для чистых компонентов и для их параметров смешения. В последних действующих версиях Thermocalc метод расчёта avPT отсутствует, хотя в дальнейшем предполагается использование его расширенной версии. В отличие от TWQ, программа Thermocalc при мультиравновесной термобарометрии не позволяет рассчитывать равновесный состав флюида. Сама программа Thermocalc, в отличие от TWQ, не имеет пользовательского интерфейса и управляется командами из командной строки или управляющих файлов, что также затрудняет расчёты. Дополнения TWQ_Comb [12], TWQ_View [13] и TC_Comb [14] позволяют значительно упростить расчёты в программах TWQ и Thermocalc, а TC_Comb дополнительно позволяет оценивать и состав равновесного водно-углекислотного флюида.

Важное ограничение методов прямой термобарометрии, основанных на составах сосуществующих минералов – точность определения состава минералов. Если расчёты основаны на реакциях между компонентами с высоким содержанием, скажем, на обменной Fe–Mg реакции между соответствующими твёрдыми растворами, то часто достаточно ЭДС-анализов минералов. Если в расчётах используются компоненты с невысоким содержанием (скажем, Al в пироксенах), требуются ВДС-анализы. Для таких компонентов, как Ca в оливине, Zr в рутиле, и т.д., нужны либо прецизионные ВДС-анализы, либо более чувствительные локальные методы анализа (LA–ICP–MS или SIMS). При использовании недостаточно точных методов ошибка определения термодинамических параметров может оказаться сопоставимой с самим значением этих параметров.

В настоящее время в термобарометрии больше всего используется метод псевдосечений, являющийся методом обратной термобарометрии. Его суть – расчёт равновесного минерального состава породы по её валовому химическому составу в зависимости от P–T условий [15–17]. Такие расчёты делаются через определение положения минеральных реакций (программа Thermocalc [11,18]) или путём минимизации термодинамического потенциала Гиббса системы (программы Perplex [19–22], Theriac/Domino [23,24], GeoPS [25]). Обычным результатом расчёта является диаграмма полей устойчивости парагенезисов в PT–координатах для породы определённого состава при заданном составе флюида, однако возможно построение и других диаграмм: зависимость парагенезисов от состава системы (T–X и P–X диаграммы), например, её магнезиальности или глинозёмистости, от состава флюида, расчёт ряда физических свойств системы, например, плотности, скоростей сейсмических волн, и т.д. [26]. При расчётах используются те же взаимосогласованные базы термодинамических данных, что и в программах для мультиравновесной термобарометрии. Кроме полей устойчивости минеральных парагенезисов, эти программы могу рассчитывать равновесные составы минералов (изоплеты составов) и модальные доли минералов в парагенезисе (изомоды).

Современные версии базы данных Холланда–-Пауэлла, кроме термодинамических свойств минералов и флюидов, включают также термодинамические модели, описывающие расплавы, и свойства этих расплавов в широком диапазоне составов и PT–условий, что позволяет использовать их для описания магматических процессов и парциального плавления при коровом метаморфизме и в мантии [27–31]. Метод псевдосечений позволяет делать оценки условий формирования различных пород (в пределах химического состава систем, для которых выведены термодинамические базы данных) в широком диапазоне температур, давлений и составов. Однако у этого метода есть существенные ограничения, которые часто не учитываются. Поэтому стоит отметить хотя бы основные из них подробнее:

- Метод псевдосечений может быть корректно применён только для пород, в которых нет (в сколько-нибудь значительных количествах) минералов или компонентов минералов, отсутствующих в базах данных. Скажем, в настоящее время невозможно корректное термодинамическое описание системы со шпинелью или ставролитом, в которых присутствует значимое количество Zn. То же относится к породам, минералы которых (слюды, амфиболы и т.п.) содержат существенные количества галогенов (F или Cl). Не могут быть выполнены расчёты для метабазитов или скарнов, богатых Mn, так как в базе данных отсутствуют Mn компоненты соответствующих минералов (клинопироксена, эпидота и др.). При малых содержаниях таких фаз или компонентов ими можно пренебречь, но граница такого пренебрежения чётко не определена.
- Топология полей устойчивости парагенезисов и расчётные составы минералов зависят от состава равновесного с породой флюида. Нередко предполагается чисто водный состав флюида, но это чаще всего неверно. Неправильное задание состава флюида существенно искажает результат. Другая проблема заключается в том, что расчёт во всём PT–поле выполняется для одного состава флюида, а действительный состав флюида по мере эволюции метаморфизма часто меняется. Эту проблему можно отчасти решить расчётом серии диаграмм для разных составов флюида.
- Флюид в используемых базах может быть задан только как бинарный водно-углекислотный флюид. Для водно-солевого или более сложного флюида невозможно получить диаграмму, отражающую истинные равновесия в системе.
- Расчёт псевдосечений основан на равновесной термодинамике. Однако в реальных породах существуют различные виды неоднородности и вариаций состава минералов (внутриминеральная зональность или секториальность, вариации состава соседних зёрен, и т.д.), реакционные структуры, неполное протекание реакций. На этот случай предлагаются разные подходы, например, вычитание интегрального состава таких участков из общего состава породы, включаемого в расчёт. При подобных операциях велика неопределённость определения состава, которая приводит к неопределённости оценки PT–условий. Например, для зональных гранатов может быть неясно, где проводить границы ядра кристалла и как определять вычитаемый состав при градиентной зональности с постепенным, а не резким, изменением состава.
- Другая проблема – неоднородность самой породы, связанная с магматической или метаморфической дифференциацией, мигматизацией, унаследованной слоистостью, и т.п. Используемый в расчётах валовый состав породы обычно является усреднённым, а состав минералов отражает локальный состав.
- Частая ошибка – отнесение парагенезиса к определённому полю на основе присутствия в породе минерала, в действительности не парагенного, а реликтового или эпигенетического. Здесь требуется аккуратность при выделении парагенезисов в ходе петрографического изучения породы.
- Некоторые парагенезисы могут занимать достаточно большие поля в PT–координатах. Для уточнения условий используются изоплеты состава минералов. Однако, подобно тому, что в классической минеральной термобарометрии не все минеральные пары, обменивающиеся Fe и Mg, могут использоваться как термометры, так и положение изоплет состава минералов может зависеть главным образом от погрешностей расчёта, а состав природных минералов – от аналитической ошибки измерения состава. В этом случае изоплеты состава не годятся для оценки условий метаморфизма.
- Следует иметь в виду, что базы данных Холланда–Пауэлла выводятся так, чтобы наилучшим образом описывать именно поля минеральных парагенезисов. Составы и модальные количества минералов в меньшей степени являются критериями при выводе и согласовании баз данных. Соответственно, их достоверность значительно ниже, чем достоверность границ полей парагенезисов.
- В случае малых или узких полей парагенезисов они достаточно хорошо могут характеризовать положение парагенезиса в PT–поле, но дополнительные примеси, изменение состава флюида, кинетические факторы и другие параметры могут приводить к существенному смещению положения таких полей.
- Значимым недостатком метода псевдосечений является довольно большое время расчёта (оно сильно зависит от производительности компьютера).

Стоит отметить развивающийся метод упругой, или рамановской, барометрии [32–34], основанный на разности коэффициентов объёмного сжатия и термического расширения между минералом-хозяином и включениями в нём. В момент кристаллизации минерал-хозяин и включение находятся в термодинамическом и в механическом равновесии, но по мере изменения внешних условий неодинаковое расширение минералов приводит к возникновению упругих напряжений, которые вызывают оптические аномалии и смещение положения пиков на рамановских спектрах минералов-включений по сравнению с этими же минералами в матрице породы. Измерив это смещение, можно определить напряжение и далее – исходное давление. Однако для его применения надо знать не только термодинамические, но и упругие свойства минералов, а также влияние напряжений в них на положение пиков на рамановских спектрах. Физические параметры, связанные с деформациями, требуют не скалярного, а тензорного исчисления, и смещение пиков на спектрах зависит от взаимной ориентировки включения и хозяина, и чем ниже симметрия того и другого, тем соответствующие расчёты сложнее. Для минералов переменного состава задача осложняется тем, что все используемые термодинамические и упругие параметры минерала зависят от его состава. По этим причинам есть лишь несколько достаточно хорошо изученных минеральных систем, для которых этот метод применим. Наиболее широко применяется система Qtz-в-Grt (QuiG). Существенно реже используются системы Qtz-в-Zrn, Zrn-in-Grt (ZiG), Dia-in-Grt и Grt-in-Dia (в последних двух системах расчёты упрощаются благодаря кубической сингонии и включения, и хозяина). Существуют калибровки для ещё ряда минеральных систем [32,33], но они не нашли широкого применения. Ещё одно важное ограничение в использовании метода состоит в том, что минерал-хозяин не должен подвергнуться дополнительным посткристаллизационным деформациям, имеющим внешний (тектоническое воздействие) или внутренний источник. Такие деформации приведут к релаксации упругих напряжений или к возникновению новых, не связанных с изменением PT–условий.

Ещё один подход к термобарометрии, активно развивающийся в настоящее время – термобарометрия на основе машинного обучения, machine learning thermobarometry [35,36]. Пока она применяется в основном к магматическим, преимущественно – к вулканическим системам, однако есть попытки применить её и к метаморфическим породам. Нужно иметь в виду, что это – разновидность эмпирической «мономинеральной» термобарометрии, основанная на построении многомерной регрессии. Соответственно, на неё распространяются все ограничения, относящиеся к подобным эмпирическим термометрам и барометрам, главное из которых – недопустимость экстраполяций. Метод должен использоваться лишь в пределах того диапазона термодинамических условий, общего состава системы и состава изучаемого минерала, для которых он выведен, а результат его применения всё равно является скорее оценкой, чем количественным определением. Применение таких методов вне пределов условий, для которых он был выведен: скажем, использование метода клинопироксеновой ML термометрии, предназначенной для вулканических систем, в приложении к метаморфическим породам даст фальшивые результаты. Тем не менее, как и прочие эмпирические методы, в пределах диапазона применимости, этот метод может срабатывать там, где нет других возможностей оценки условий.

Все названные в этом обзоре методы имеют свои достоинства и свои недостатки и должны применяться так, чтобы усиливать достоинства и ослаблять недостатки. Как правило, наиболее эффективно сочетание разных методов и их внимательное сопоставление между собой, а также с результатами полевых и петрографических наблюдений и с экспериментальными данными по устойчивости минералов и изменению их составов. Это позволяет оценить достоверность получаемых данных.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН FMUW-2026-0006.

Литература:

1. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. Москва: Наука, 1970. 392 с.
2. Perchuk L.L. Mineral thermodynamics and equilibria for geothermobarometry: An introduction // Progress in Metamorphic and Magmatic Petrology. Chap. 1. Cambridge University Press, 1991, pp. 3–18. DOI: 10.1017/CBO9780511564444.003
3. Touret J.L.R. Fluid inclusions and pressure–temperature estimates in deep-seated rocks // Chemical Transport in Metasomatic Processes. Springer, 1987, pp. 91–121. DOI: 10.1007/978-94-009-4013-0_4
4. Симаков С.К., Доливо-Добровольский Д.В. PTQuick: программа для определения условий равновесия минеральных парагенезисов методами классической геотермобарометрии. 2009. http://dimadd.ru/ru/Programs/ptquick
5. Азимов П.Я. Мономинеральные геотермометры и геобарометры: что они собой представляют и как их можно использовать? // Материалы XIII междунар. школы по наукам о Земле им. проф. Л.Л. Перчука. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2025, стр. 5.
6. Essene E.J. Thermobarometry gone astray // Physics and Chemistry of the Earth's Interior. Chap. 6. Springer, 2009, pp. 101–133. DOI: 10.1007/978-1-4419-0346-4_6
7. Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. The cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: experiments and applications // Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions / Adv. Phys. Geochem., Vol. 3. Springer, 1983, pp. 173–198. DOI: 10.1007/978-1-4612-5587-1_6

8. Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Can. Mineral., 1991, Vol. 29, No. 4, pp. 833–855.
9. Powell R., Holland T.J.B. Optimal geothermometry and geobarometry // Amer. Mineral., 1994, Vol. 79, No. 1–2, pp. 120–133.
10. Berman R.G. winTWQ (version 2.3): A software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // Geol. Surv. Canada, Open File 5462 (revised). 2007. DOI: 10.4095/223228
11. Powell R., Holland T.J.B. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations. 3: Application methods, worked examples and a computer program // J. Metamorphic Geol., 1988, Vol. 6, No. 2, pp. 173–204. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1988.tb00415.x
12. Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_Comb. 2006. http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqcomb
13. Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_View. 2006. URL: http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqview
14. Доливо-Добровольский Д.В. TC_Comb: оболочка программы THERMOCALC для эффективной мультиравновесной геотермобарометрии методом avPT с визуализацией и анализом результатов. 2013. URL: http://www.dimadd.ru/ru/Programs/tccomb
15. Powell R., Holland T.J.B. On thermobarometry // J. Metamorphic Geol., 2008, Vol. 26, No. 2, pp. 155–179. DOI: 10.1111/j.1525-1314.2007.00756.x
16. Powell R., Holland T. Using equilibrium thermodynamics to understand metamorphism and metamorphic rocks // Elements, 2010, Vol. 6, No. 5, pp. 309–314. DOI: 10.2113/gselements.6.5.309
17. Powell R., Guiraud M., White R.W. Truth and beauty in metamorphic mineral equilibria: conjugate variables and phase diagrams // Can. Mineral. 2005, Vol. 43, No. 1, pp. 21–33. DOI: 10.2113/gscanmin.43.1.21
18. Powell R., Holland T.J.B., Worley B. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // J. Metamorphic Geol., 1998, Vol. 16, No. 4, pp. 577–588. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1998.00157.x
19. Connolly J.A.D., Kerrick D.M. An algorithm and computer program for calculating composition phase diagrams // Calphad. 1987, Vol. 11, No. 1, pp. 1–55. DOI: 10.1016/0364-5916(87)90018-6
20. Connolly J.A.D. Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics // Amer. J. Sci., 1990, Vol. 290, No. 6, pp. 666–718. DOI: 10.2475/ajs.290.6.666
21. Connolly J.A.D., Petrini K. An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions // J. Metamorphic Geology. 2002, Vol. 20, No. 7, pp. 697–708. DOI: 10.1046/j.1525-1314.2002.00398.x
22. Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, Vol. 236, No. 1–2, pp. 524–541. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.04.033
23. de Capitani C., Brown T.H. The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, Vol. 51, No. 10, pp. 2639–2652. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90145-1
24. de Capitani C., Petrakakis K. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software // Amer. Mineral., 2010, Vol. 95, No. 7, pp. 1006–1016. DOI: 10.2138/am.2010.3354
25. Xiang H., Connolly J.A.D. GeoPS: An interactive visual computing tool for thermodynamic modelling of phase equilibria // J. Metamorphic Geol., 2022, Vol. 40, No. 2, pp. 243–255. DOI: 10.1111/jmg.12626
26. Connolly J.A.D. The geodynamic equation of state: What and how // Geochem. Geophys. Geosyst., 2009, Vol. 10, No. 10, Art. Q10014. DOI: 10.1029/2009GC002540
27. White R.W., Powell R., Holland T.J.B. Calculation of partial melting equilibria in the system Na_2O–CaO–K_2O–FeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O (NCKFMASH) // J. Metamorphic Geol., 2001, Vol. 19, No. 2, pp. 139–153. DOI: 10.1046/j.0263-4929.2000.00303.x
28. Green E.C.R., White R.W., Diener J.F.A., Powell R., Holland T.J.B., Palin R.M. Activity–composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks // J. Metamorphic Geol., 2016, Vol. 34, No. 9, pp. 845–869. DOI: 10.1111/jmg.12211
29. Palin R.M., White R.W., Green E.C.R., Diener J.F.A., Powell R., Holland T.J.B. High-grade metamorphism and partial melting of basic and intermediate rocks // J. Metamorphic Geol., 2016, Vol. 34, No. 9, pp. 871–892. DOI: 10.1111/jmg.12212
30. Holland T.J.B., Green E.C.R., Powell R. Melting of peridotites through to granites: A simple thermodynamic model in the system KNCFMASHTOCr // J. Petrol., 2018, Vol. 59, No. 5, pp. 881–900. DOI: 10.1093/petrology/egy048
31. Green E.C.R., Holland T.J.B., Powell R., Weller O.M., Riel N. Corrigendum to: Melting of peridotites through to granites: a simple thermodynamic model in the system KNCFMASHTOCr, and, a thermodynamic model for the subsolidus evolution and melting of peridotite // J. Petrol., 2025, Vol. 66, No. 1, Art. egae079. DOI: 10.1093/petrology/egae079
32. Kohn M.J. “Thermoba-Raman-try”: Calibration of spectroscopic barometers and thermometers for mineral inclusions // Earth Planet. Sci. Lett., 2014, Vol. 388, pp. 187–196. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.11.054
33. Cisneros M., Befus K.S. Applications and limitations of elastic thermobarometry: Insights from elastic modeling of inclusion–host pairs and example case studies // Geochem. Geophys. Geosyst., 2020, Vol. 21, No. 10, Art. e2020GC009231. DOI: 10.1029/2020GC009231
34. Kohn M.J., Mazzucchelli M.L., Alvaro M. Elastic thermobarometry // Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 2023, Vol. 51, pp. 331–366. DOI: 10.1146/annurev-earth-031621-112720

35. Petrelli M. Machine learning in petrology: State-of-the-art and future perspectives // J. Petrol., 2024, Vol. 65, No. 5, Art. egae036. DOI: 10.1093/PETROLOGY/EGAE036
36. Qiao X., Xia Y., Xu X. Machine learning thermobarometry: Methods, applications, and a benchmarking protocol // Lithos, 2026, Vol. 540–541, Art. 108665. DOI: 10.1016/j.lithos.2026.108665

МАГМАТИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ДУНИТ-КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ГАББРОВЫХ КОМПЛЕКСАХ: РОЛЬ ДАВЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Байков Н.И., ***Чайка И.Ф.***
ИЭМ РАН (г. Черноголовка), baykovni@gmail.com

Дунит-клинопироксенит-габбровые комплексы Урало-Аляскинского типа (УА) характерны для палеоостроводужных надсубдукционных, реже - внутриконтинентальных обстановок. Они, как правило, сложены дунитовым ядром, сменяющимся последовательностью верлитов, клинопироксенитов, а также габбро или горнблендитов. Дуниты, верлиты и клинопироксениты имеют структуры рекристаллизованных кумулятивных пород. Верлиты слагают небольшую по мощности зону, однако они наблюдаются не во всех массивах. Габброиды, как правило, описываются как небольшая внешняя оторочка, однако во многих комплексах Урала они могут занимать весьма значительную площадь. Преимущественно габброиды представлены как плагиоклаз-клинопироксеновой разновидностью, так и оливиновыми габбро, габброноритами и амфиболовыми габбро. Зоны и тела горнблендитов также характерны для многих массивов [1, 3, 4, 6, 7]. Для мелкокристаллических уральских горнблендитов с интерстициальным плагиоклазом, наблюдаемых в платиноносном поясе Урала, ранее выделялось локальное название - исситы. Амфибол также нередко присутствует в клинопироксенитах и верлитах. Происхождение горнблендитов остается дискуссионным: предлагаются гипотезы их формирования как в результате метаморфических процессов, так и при кристаллизации из расплава.

В то же время в офиолитовых разрезах встречаются магматические комплексы, имеющие сходство с массивами У-А типа, но формирующиеся на границе кора-мантия и имеющие расслоенное строение. Их становление происходит при более высоких давлениях, чем предполагается для коровых интрузивов УА-типа. Ключевым отличием таких комплексов является ранняя котектика клинопироксена и ортопироксена с образованием вебстеритов, что не характерно для УА-типа [2].

Целью исследования является выяснение того, способен ли единый тип расплава в зависимости от физико-химических условий формировать все многообразие пород, встречающихся в комплексах УА-типа. Необходимо установить параметры, которые влияют на становление этих интрузивов и контролируют котектику оливин-клинопироксен, а также образование ортопироксена и амфибола относительно других минералов. Отдельного внимания заслуживает вопрос о том, может ли на поздних стадиях дифференциации данный расплав генерировать горнблендиты - породы, на 90% состоящие из роговой обманки.

По природным данным, эволюция расплава начинается с котектики оливин-хромшпинель, за которой следует краткий этап сокристаллизации оливина и клинопироксена. Длительное фракционирование клинопироксена является характерной чертой урало-аляскинских комплексов и комагматичных им вулканических пород [3]. В некоторых массивах совместно с клинопироксеном массово кристаллизуется магнетит, способствуя снижению фугитивности кислорода в системе. На поздних этапах эволюции расплава накапливается алюминий, что обуславливает сначала его вхождение в состав клинопироксена, а затем - появление плагиоклаза, вслед за которым формируется амфибол, в том числе щелочной [3, 4].

Для оценки влияния физико-химических условий на кристаллизацию амфибола, магнетита и ортопироксена было проведено термодинамическое моделирование в программном комплексе MAGEMin [8], работающем по принципу минимизации свободной энергии Гиббса на каждом температурном шаге. В качестве исходного состава был выбран модельный примитивный пикритовый расплав, реконструированный нами ранее по данным расплавных включений (MI) в оливине пикритов Тумрокского хребта. Состав расплава был восстановлен при фугитивности кислорода (fO_2), соответствующей буферу QFM+2. Переменными в модели выступали содержание воды (H_2O) в пределах 2-6 мас.% и давление (P) 0.5, 2 кбар, отвечающие условиям образования комплексов урало-аляскинского типа, а также при 4 и 6 кбар, соответствующим границе Мохо и литосферной мантии. Для наиболее полного воссоздания природных процессов становления интрузивов применялась модель фракционной кристаллизации с постоянным притоком малых порций примитивной магмы. Это позволяет имитировать смешение расплавов внутри магматической камеры, типичное для эволюции У-А массивов [3].

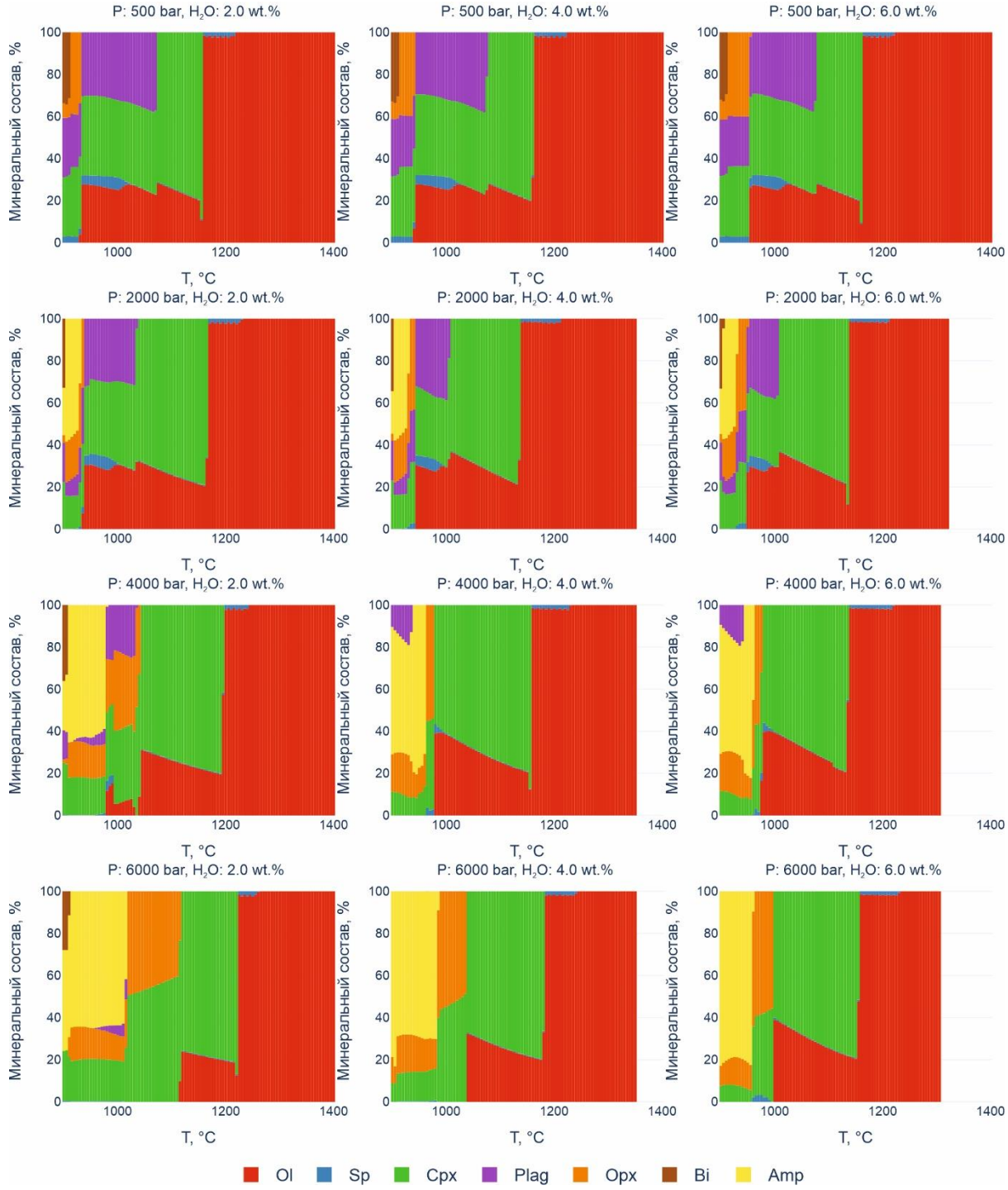


Рисунок 1. Результаты моделирования: ось ординат - пропорции сокристаллизующихся минералов на каждом шаге моделирования.

Результаты моделирования:

При низком давлении содержание воды в системе ограничивается ее растворимостью в расплаве и сравнительно ранним выделением флюида, тогда как с повышением давления влияние растворенной H_2O существенно изменяет поля стабильности минералов. Содержание воды в расплаве влияет на температуру начала котектики оливин-хромшпинель: при наиболее вероятных для островодужных магм значениях (4-6 мас.% H_2O) она снижается с >1400 до ~1300 °C. Котектическая кристаллизация клинопироксена и оливина начинается при температуре около 1200 °C, при этом с ростом давления клинопироксен появляется при более высоких температурах, сужая оливин-шпинелевую котектику. Температурный интервал совместной кристаллизации оливина и клинопироксена закономерно расширяется при увеличении давления до 4 кбар и росте концентрации воды. Ортопироксен в системе появляется либо на поздних стадиях дифференциации при малых давлениях, образуя габбронориты, либо на более ранних, в виде котектики ортопироксен-клинопироксен при давлении от 4 кбар и выше, с образованием вебстеритов. Кристаллизация плагиоклаза происходит на поздних этапах: при низких давлениях и температуре около 1070 °C образуются оливиновые габбро, однако при увеличении давления и концентрации воды в расплаве, поле его стабильности

сокращается, а при 6 кбар и 4-6 мас.% H_2O плагиоклаз полностью исчезает. Магнетит массово кристаллизуется при низких давлениях в габброидных парагенезисах. Формирование амфибола начинается при давлениях от 2 кбар, протекая после или совместно с кристаллизацией плагиоклаза, при этом в высокобарных системах образуются существенно амфиболовые породы. Стоит, однако, отметить некорректность программного расчета поведения хромшпинели: если в природных массивах котектическая пропорция оливин-шпинель составляет 1.5-100, то модель не позволяет сохранить эту котектическую пропорцию на протяжении всей стадии кристаллизации оливина.

Выводы:

Моделирование показывает, что эволюция одного и того же высококальциевого пикробазальтового (MgO ~ 15-17%, CaO/Al_2O_3 ~ 1.1) расплава в разных условиях позволяет формировать все типы пород, представленных в массивах Урало-Аляскинского типа и высококальциевых расслоенных сериях офиолитов. Кристаллизация плагиоклаза и образование габбро могут происходить на поздних этапах только при низких давлениях, в то время как рост давления и увеличение концентрации H_2O в системе препятствует их формированию. На поздних этапах фракционирования при давлении 2 кбар и выше расплав способен генерировать большие объемы амфибола, что позволяет объяснить магматическое происхождение горнблендитов и исситов в массивах Урало-Аляскинского типа. Формирование вебстеритов в офиолитовых расслоенных массивах также может быть объяснено фракционной кристаллизацией островодужного высококальциевого расплава, но в условиях литосферной мантии и границы Мохо при давлении около 4-6 кбар.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ #24-77-00099

Литература:

1. Иванов О. К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала. – 1997.
2. Балыкин П. А. и др. Петрология постгарцбургитовых интрузивов кемпирсайско-хабарнинской офиолитовой ассоциации (Южный Урал). – 1991.
3. Batanova, V. G., Pertsev, A. N., Kamenetsky, V. S., Ariskin, A. A., Mochalov, A. G., & Sobolev, A. V. (2005). Crustal evolution of island-arc ultramafic magma: Galmoenan pyroxenite–dunite plutonic complex, Koryak Highland (Far East Russia). Journal of Petrology, 46(7), 1345-1366.
4. Chayka I. F. et al. Volcano–plutonic complex of the Tumrok Range (Eastern Kamchatka): An example of the Ural-Alaskan type intrusion and related volcanic series //Minerals. – 2023. – Т. 13. – №. 1. – С. 126.
5. Irvine T. N. Bridget Cove volcanics, Juneau Area, Alaska: possible parental magma of Alaskan-type ultramafic complexes //Carnegie Inst Wash Yearb. – 1973. – Т. 72. – С. 478-491.
6. Himmelberg, G. R., & Loney, R. A. (1995). Characteristics and petrogenesis of Alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, southeastern Alaska. US Government Printing Office.
7. Tolstykh N. D., Telegin Y. M., Kozlov A. P. Platinum mineralization of the Svetloborsky and Kamenushinsky massifs (Urals Platinum belt) //Russian Geology and Geophysics. – 2011. – Т. 52. – №. 6. – С. 603-619.
8. Riel N. et al. MAGEMin, an efficient Gibbs energy minimizer: application to igneous systems //Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2022. – Т. 23. – №. 7. – С. e2022GC010427.

НЕРАВНОВЕСНЫЙ МЕХАНИЗМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ В СУЛЬФИД-НЕДОСЫЩЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМАХ

***Байков Н.И.*[1,2], *Чайка И.Ф.*[1]**

[1] ***ИЭМ РАН (г. Черноголовка),*** [2] ***МГУ (г. Москва),*** *ivanlab211@gmail.com*

Поведение элементов платиновой группы (ЭПГ) в магматических системах, как правило, связывают с образованием и отделением сульфидной жидкости, эффективно концентрирующей благородные металлы. Однако фракционирование платины может происходить ещё до достижения магмой сульфидного насыщения, и механизмы этого процесса остаются недостаточно изученными. В сульфид-недосыщенных базальтовых расплавах платина может концентрироваться в Pt–Fe-сплавах, однако термодинамические расчёты показывают, что насыщение такими сплавами часто требует более восстановительных условий, чем те, которые фиксируются в природных магмах. Тем не менее, включения Pt-Fe сплавов характерны для хромшпинели из различных, в том числе окисленных, магм, и показано, что они вносят ключевой вклад в раннемагматическое фракционирование платины.

В настоящей работе исследован механизм образования Pt–Fe-сплавов в сульфид-недосыщенных пикритовых магмах Тумрокского вулкано-плутонического комплекса Восточной Камчатки. Комплекс имеет возраст около 75 млн лет и сформирован в надсубдукционной обстановке из расплавов обеднённого мантийного источника. Исследованные породы представлены пикритами с фенокристами оливина и Cr-шпинели; возрастные и геохимические характеристики комплекса, а также наличие связанных с ним ультрамафит-мафических интрузивов делают его подходящим объектом для изучения процессов фракционирования PGE на ранних стадиях магматической эволюции.

Для реконструкции условий кристаллизации и поведения Pt были исследованы оливин-шпинелевые пары, расплавные включения в оливине и Pt-содержащие включения в Cr-шпинели. Использовался комплекс методов, включавший сканирующую электронную микроскопию, электронно-зондовый микроанализ, LA-ICP-MS и SIMS. Pt-содержащие включения представлены преимущественно изометричными микро- и нанозёрнами размером от 30 до 3300 нм. Их состав соответствует главным образом Pt–Fe-сплавам, близким к изоферроплатине, с небольшими примесями Cu, Ni, Ir, Os, Rh и Pd.

Cr-шпинель исследованных пикритов характеризуется значениями Mg# = 35–76 и Cr# = 65–90. Pt-содержащие включения встречаются практически на всём протяжении оливин-шпинелевой котектики, в шпинели с Mg# = 30–80 и отношением Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,4–1,2, что соответствует составам оливина $Fo_{93–86}$. При этом частота присутствия Pt-включений не обнаруживает заметной зависимости от Mg# шпинели, но существенно возрастает с увеличением отношения Fe^{3+}/Fe^{2+}. Таким образом, образование Pt–Fe-сплавов не связано с определённой стадией эволюции состава Cr-шпинели, но коррелирует с её окислительно-восстановительными характеристиками.

Составы расплавных включений и равновесные оливин-шпинелевые пары позволили восстановить параметры родительских магм. Расчётные температуры кристаллизации составляют примерно 1150–1300 °C по оливин-шпинелевому термометру и 1185–1225 °C по оливин-расплавному термометру. Оценённая фугитивность кислорода находится в диапазоне QFM +1,5…+2,6; для дальнейших расчётов принято значение QFM +2…+2,5. В зависимости от окиклительно-восстановительных условий, реконструированный исходный расплав содержал 15,8–17,4 мас.% MgO, 9,4–10,1 мас.% CaO, 10,2–10,4 мас.% FeOt и 8,7–9,6 мас.% Al_2O_3. Содержание H_2O составляло около 4–6 мас.%, Cr — около 950 ppm, а Pt — 8–11 ppb.

Полученные условия позволяют непосредственно сопоставить фактическое присутствие Pt–Fe-сплавов с расчётной растворимостью Pt в расплаве. Оказывается, что при реконструированных температурах, составе и фугитивности кислорода большинство исследованных расплавов было существенно недосыщено относительно Pt–Fe-сплава. Для достижения равновесного насыщения потребовалось бы снижение fO_2 примерно на 1,5 логарифмической единицы. Следовательно, присутствие Pt–Fe-сплавов в Cr-шпинели не может быть объяснено простым равновесным кристаллообразованием из всего объёма магматического расплава.

Дополнительные особенности распределения Pt также противоречат модели равновесного насыщения. Во-первых, Pt–Fe-сплавы присутствуют в Cr-шпинели, формировавшейся в широком интервале условий вдоль оливин-шпинелевой котектики, а не только в определённый момент магматической эволюции. Во-вторых, Cr-шпинель, несмотря на ее акцессорные количества, может содержать не менее 25% всей Pt породы. В-третьих, размеры Pt-содержащих включений изменяются более чем на два порядка, причём основная часть платины может быть сосредоточена в редких крупных зёрнах. Наконец, наиболее существенным наблюдением является увеличение частоты Pt-включений с ростом Fe^{3+}/Fe^{2+} в Cr-шпинели. Если бы содержание Pt–Fe-сплава контролировалось исключительно равновесной растворимостью Pt в объёме расплава, такая зависимость противоречила бы ожидаемому поведению платины при повышении окисленности.

Для объяснения этих закономерностей предлагается модель локального восстановления на границе раздела «Cr-шпинель–расплав» [1]. При быстром росте Cr-шпинели скорость поступления компонентов путем диффузии из расплава может оказаться недостаточной для поддержания локального равновесия. В результате растущий кристалл преимущественно захватывает Fe^{3+}, формируя непосредственно у своей поверхности временный слой расплава, обеднённый Fe^{3+}. Такой слой становится более восстановительным по сравнению с основным объёмом магмы. При достаточно сильном локальном понижении fO_2 условия в этом микрообъёме могут пересечь границу насыщения Pt–Fe-сплавом, несмотря на то, что весь расплав в целом остаётся Pt-недосыщенным.

Поверхность растущей Cr-шпинели при этом может выступать эффективным центром гетерогенного зародышеобразования. Энергетический барьер для образования Pt–Fe-сплава на границе кристалла и расплава ниже, чем для самостоятельного зарождения новой фазы в объёме расплава. Поэтому Pt–Fe-сплав может возникать непосредственно на поверхности шпинели и затем захватываться растущим кристаллом, сохраняясь в нём в виде микро- и наноскопических включений. Такая модель объясняет не только сам факт присутствия Pt–Fe-сплавов при общей недосыщенности расплава, но и их тесную пространственную связь с Cr-шпинелью.

В рамках этой модели повышенное содержание Fe^{3+} в Cr-шпинели также не следует рассматривать исключительно как прямой индикатор повышенной окисленности всей магматической системы. Оно может отражать особенности кинетики роста кристалла и состояние приграничного расплава. При увеличении скорости роста Cr-шпинели усиливается локальный дефицит Cr в расплаве у поверхности кристалла, что способствует вовлечению в структуру шпинели менее совместимого Fe^{3+}. Одновременно увеличение скорости роста создаёт более выраженные поверхностные и химические неоднородности, способствующие локальному зарождению Pt–Fe-сплава. Таким образом, отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в шпинели может выступать косвенным индикатором условий межфазного взаимодействия, а не только характеристикой общей окислительно-восстановительной обстановки магмы.

Полученные результаты показывают, что фракционирование платины в примитивных сульфидно-недосыщенных магмах может контролироваться процессами, происходящими на микро- и наномасштабе. В исследованной системе Pt–Fe-сплавы формируются не вследствие общего насыщения магмы, а в результате локального и, вероятно, стохастического зарождения в восстановительных пограничных слоях на поверхности растущей Cr-шпинели. В дальнейшем эти включения захватываются кристаллом и становятся эффективным механизмом извлечения Pt из силикатного расплава.

Таким образом, при интерпретации поведения платины в примитивных базальтовых магмах необходимо учитывать не только равновесные параметры всей магматической системы, но и кинетику роста минералов, локальные градиенты окислительно-восстановительного состояния и процессы гетерогенного зародышеобразования на границах раздела. Микромасштабные эффекты на границе «Cr-шпинель–расплав» способны приводить к существенному перераспределению Pt на уровне всей магматической системы даже в условиях, когда объём расплава остаётся ненасыщенным относительно Pt–Fe-сплава. Этот механизм потенциально имеет значение и для формирования Pt-обогащённых хромититов уральско-аляскинского типа, а также для последующего изменения содержания PGE в сульфидных жидкостях, отделяющихся после кристаллизации Cr-шпинели.

Работа выполнена при поддержке РНФ грант 24-77-00099

Литература:

1. Finnigan C.S., Brenan J.M., Mungall J.E., McDonough W.F. Experiments and Models Bearing on the Role of Chromite as a Collector of Platinum Group Minerals by Local Reduction // Journal of Petrology, V. 49 (9), 2008, pp. 1647-1655

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ K-Fe-S ПРИ 2.7 ГПА И 1000 °С

***Басанина А.Е.*[1], *Кузюра А.В.*[2], *Спивак А.В.*[2], *Бовкун А.В.*[1]**
[1]МГУ, Геологический факультет (г. Москва), [2]ИЭМ РАН (г. Черноголовка),
a.basanina@yandex.ru

Сульфиды – распространенные минеральные включения в алмазах [1]. Это указывает на то, что сульфиды либо непосредственно участвуют в реакциях, приводящих к образованию алмазов, либо захватываются как ксеногенные включения в процессе их роста [2]. Помимо включений в алмазах, сульфидные минералы и застывшие сульфидные расплавы были обнаружены в ксенолитах мантийных пород в кимберлитах [3]. Включения сульфидов в алмазах представлены в основном твердым моносульфидным раствором (Fe,Ni)S, пирротином $Fe_{1-x}S$, пентландитом $(Fe,Ni)_9S_8$, пиритом FeS_2, халькопиритом $CuFeS_2$, кубанитом $CuFe_2S_3$, полидимитом $NiNi_2S_4$, миллеритом NiS, джерфишеритом $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$ и недавно открытым хансвилькеитом $KFeS_2$. Сульфид калия $KFeS_2$ (хансвилькеит) был обнаружен в полиминеральных включениях в алмазе из кимберлитовой трубки Удачная (Сибирский кратон, Якутия) [4]. Это второе обнаружение хансвилькеита в природе и первое — в мантийных образцах. $KFeS_2$ был выявлен как отдельная фаза внутри полиминеральных включений, состоящих из апатита, ильменита, хондродита, флогопита, доломита и флюидной фазы.

Обнаружение джерфишерита, хансвилькеита и других K-сульфидов во включениях в алмазах и мантийных ксенолитах поставило вопрос об устойчивости калийсодержащих сульфидов в мантии Земли, в особенности, во время кимберлитового транспорта алмазов и ксенолитов к поверхности.

В связи с этим, цель данной работы - экспериментальное изучение условий формирования фазовых отношений в системе K-Fe-S при PT-условиях, соответствующих финальным стадиям кимберлитового транспорта в связи с возможностью формирования K-сульфидов, в частности, хансвилькеита.

Эксперименты были проведены на установке типа «цилиндр-поршень» при 2.7 ГПа И 1000 °С в ИЭМ РАН. Исходные компоненты: пирит (FeS_2) (Березовское месторождение, Средний Урал); пирит (FeS_2) синтетический, K_2CO_3 синтетический.

Для двух экспериментов была изготовлена смесь, соотношение K_2CO_3:FeS_2 = 1:2. Компоненты были смешаны в твердосплавной ступке и перетерты со спиртом, затем смесь была высушена в сушильном шкафу. В остальных экспериментах реактивы не смешивались и загружались послойно в соотношении 1:1 с избытком карбоната в зависимости от схемы сборки (рис. 1).

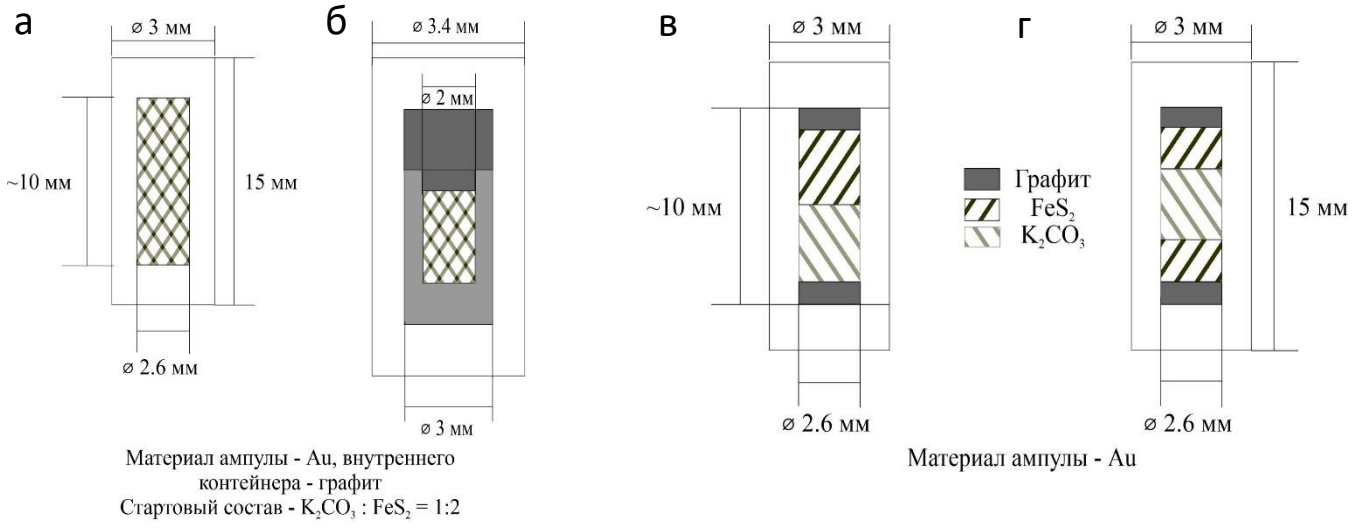


Рис. 1. Схемы сборки ампул для опытов: а) KFS-3, б) KFS-4, в) KFS-5, г) KFS-6

Результаты экспериментов были исследованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Vega TS5130MM с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионного рентгеновского детектора INCA-PentaFET для количественного анализа в ИЭМ РАН.

В эксперименте KFS-3 были идентифицированы новообразованные фазы: пирротин, сульфит калия, а также остаточный карбонат калия. Образованные фазы указывают на то, что освободившаяся сера при разложении пирита окислилась до формирования сульфат-иона SO_4^{2-}. Следует отметить, что в этом опыте не был введен буфер для контроля активности кислорода. В последующих экспериментах для буферирования системы в рамках буфера ССО использовался графит (см. рис.1). В эксперименте KFS-4 можно четко проследить реакцию разложения пирита на пирротин и расплав, обогащенный серой. Эксперименты KFS-5 и KFS-6 показали схожие результаты: формирование пирротина, в состав которого входит примесь K до 2.5 ат.%. Отличие заключается в том, что в опыте KFS-6 дополнительно образовались и сульфаты при сохранении остаточного карбоната калия, которое, вероятно, связано с тем, что во время выдержки эксперимента KFS-6 происходило неконтролируемое падение давления. Калий частично входит в состав пирротина, но преимущественно образует сульфаты из-за высокой активности кислорода.

В результате проведенных экспериментов можно предложить следующую схему реакции:

$$FeS_2 + 2K_2CO_3 + (H_2O)^* + O_2 \rightarrow FeS + K_2SO_4 + K_2CO_3 + CO_2 + (H_2S)^{**}$$

*возможно, присутствие водной фазы в связи с высокой гигроскопичностью карбоната калия;

**по специфическому запаху выделяемого газа при вскрытии ампул

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН: FMUF-2022-0001

Литература

1. Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds — Constraints from mineral inclusions // Ore Geol. Rev. 2008. V. 34. P. 5–32.
2. Shushkanova A.V., Litvin Y.A. Diamond nucleation and growth in sulfide-carbon melts: an experimental study at 6.0–7.1 GPa // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 349–355.
3. Гаранин В. К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками / Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Москва, 2006. 551 с.
4. Logvinova A.M., Sharygin I.S. Second natural occurrence of $KFeS_2$ (hanswilkeite): an inclusion in diamond from the Udachnaya Kimberlite Pipe (Siberian Craton, Yakutia) // Minerals. 2023. V. 13. P. 874.

К ВОПРОСУ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Белоусов П.Е.*, *Покидько Б.В.*, *Крупская В.В.*, *Журавлев А.А.*, *Королева Т.А.

ИГЕМ РАН (г. Москва), pitbl@mail.ru

Минералы кристаллического и аморфного диоксида кремния слагают значительную часть земной коры. Наиболее распространенным представителем таких соединений является кварц - породообразующий минерал большинства горных пород, который может слагать как самостоятельные пласты (песок, песчаник, кварцит и т.п.), так и присутствовать в виде примесей практически во всех типах индустриального сырья, включая и глинистые породы. Помимо самого кварца, в породах могут присутствовать и его полиморфные разновидности, например, кристобалит и тридимит. Основным методом их количественной диагностики является рентгенодифракционный анализ. Однако, как показали текущие исследования, помимо кристаллических форм кремнезема, в горных породах различного генезиса может присутствовать значительное количество аморфной кремнистой или алюмокремнистой фазы. В особенности это касается пород вулканогенной природы, образовавшихся либо в результате гидротермальных преобразований, либо на стадии диагенеза за счет девитрификации исходных вулканических пеплов в щелочной среде. Аморфный кремнезем может накапливаться как на основном этапе минералообразования, так и в результате вторичных преобразований и более поздних этапах развития геологических процессов.

Диагностика аморфного кремнезема значительно осложнена вследствие того, что он не определяется количественно при помощи стандартных методов рентгенодифракционного анализа. Аналогичным образом возникают проблемы при количественном минеральном анализе силицитовых пород (диатомит, трепел, опока), состоящих как из кристаллических, так и аморфных форм диоксида кремния.

Различными исследованиями было показано, что даже небольшая примесь аморфной кремнистой фазы в горных породах может оказать существенно влияние на технологические свойства промышленного сырья. Так, например, присутствие аморфного кремнезема в бентонитовых глинах, влияет на их реологические свойства [1], а его же присутствие в цеолитах – на сорбционные свойства [2]. Понимание форм нахождения кремнезема в породах также позволяет судить об условиях образования месторождений и особенностях их строения.

Большинство существующих методик определения аморфного/растворимого/коллоидного кремнезема относятся к государственным стандартам и разработаны с целью контроля качества при производстве строительных материалов [3,4]. Предложенные методы основаны на определении диоксида кремния, переходящего в водную фазу в виде низкомолекулярных растворимых соединений в результате щелочной обработки исследуемого образца при повышенной температуре. Таким образом, при определении кремнезема основной акцент делается не на определение точной минералогической формы диоксида кремния, но на эмпирическую растворимость в условиях, соотносящихся с технологией применения сырья. В указанных условиях помимо аморфного кремнезема в той или иной степени происходит растворение прочих изоморфных разновидностей кварца. Кроме того, при проведении обработки вполне можно ожидать выщелачивания кремния из кристаллической структуры присутствующих в образце алюмосиликатов таких как полевые шпаты, глинистые минералы и т.д.

В ходе настоящей работы были проведены систематические исследования различных методик обработки широкого ряда разновидностей кремнистых и глинистых пород. Эксперименты проводились в том числе на обогащенном кварцевом и полевошпатовом сырье, кристобалите, обсидиане, трепеле и химически чистом аморфном кремнеземе. В рамках работы были исследованы различные условия обработки минерального сырья в щелочной среде (концентрация щелочи, температура, время обработки, гранулометрический состав). Растворимый кремнезем отделялся от нерастворимой фазы центрифугированием, содержание диоксида кремния в надосадочной жидкости после обработки определялось спектрофотометрически с использованием молибдатного метода [5].

В результате проведенных исследований была подобрана научно-обоснованная методика, представляющая собой модификацию существующих, которая позволяет выделить и количественно определить водорастворимый аморфный кремнезем в породах, минимизировав при этом воздействие на структуру слоистых и каркасных алюмосиликатов и кристобалита, и полностью исключив растворение кварца.

Работа проведена в рамках темы Госзадания ИГЕМ РАН.

Литература

1. Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersion // Advances in colloid and interface science. 2003. V. 100-102, P. 105-128.
2. Belousov P., Rumyantseva A., Christidis G., Kailachakov P., Koroleva T., Pokidko B., Milyutin V., Kaptakov V., Zhuravlev A., Krupskaya V. Khonguruu zeolite deposit (Russia): composition, sorption properties and genesis. Clays and Clay Minerals , Volume 74 , 2026.
3. ГОСТ 8269.0-97. «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний».
4. ГОСТ 5382-2019. «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».
Eiler R.K. Chemistry of Silica. Moscow: Mir, 1982, part 1, 416 p., part 2, 1127.

НОВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ СТРУКТУРНОГО СЕМЕЙСТВА KTP: ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОР-ФОСФАТА $|NH_4LiH_2O|Cr_2F_2(PO_4)_2$

***Верченко П.А.*[1], *Кирюхина Г.В.*[1,2], *Сеткова Т.В.*[1], *Якубович О.В.*[2], *Симонов С.В.*[3], *Кузюра А.В.*[1], *Спивак А.В.*[1]**

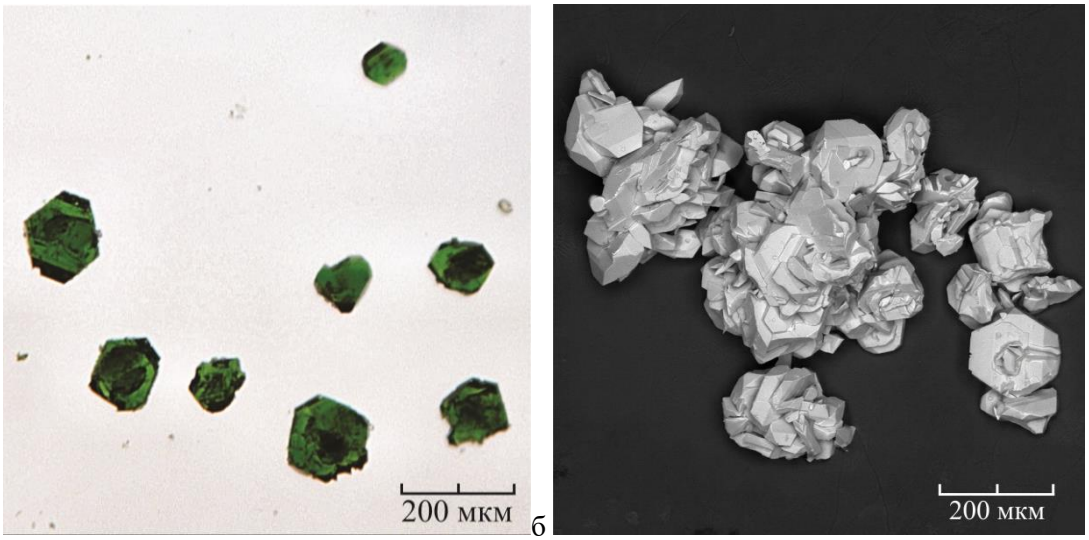
[1]*ИЭМ РАН (г. Черноголовка),* [2] *Геологический факультет МГУ (г. Москва),* [3]*ИФТТ РАН (г. Черноголовка);*

yapoletta@mail.ru

Кристаллы структурного типа KTP (титанил-фосфата калия $KTiOPO_4$) занимают особое место в современной кристаллохимии благодаря широкому набору функциональных свойств. Это семейство объединяет не столько химический состав, сколько общий тип кристаллической структуры: анионный 3D каркас смешанного типа, сложенный из октаэдров MO_6 и тетраэдров XO_4, соединённых по вершинам. Такое сочленение полиэдров формирует систему каналов, в которых располагаются крупные щелочные катионы. Внутри семейства выделяют две полиморфные модификации – нецентросимметричную ($Pna2_1$,) обладающие нелинейно-оптическими свойствами [1], и центросимметричную (*Pnna*), представители которой исследуются в контексте ионной проводимости и как электродные материалы [2]. Помимо синтетических представителей существуют и природные прототипы KTP – катиарсит $KTiO(AsO_4)$ и юргенсонит $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$. Оба минерала обнаружены в фумароле Арсенатная на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), кристаллизуются в ромбической сингонии и образуют характерные игольчатые и нитевидные кристаллы [3, 4]. Таким образом, получение и изучение новых соединений со структурным типом KTP – представляет практический интерес для экспериментальной минералогии, кристаллохимии и материаловедения, а также позволяет исследовать связь его состава, структуры и свойств.

Настоящая работа посвящена гидротермальному синтезу и исследованию нового центросимметричного фтор-фосфата хрома. Синтез проводили в автоклавах из нержавеющей стали с фторопластовыми вкладышами объёмом 20 мл при температурном градиенте 270/300 °C, давлении 5 МПа и продолжительности 14 суток. В качестве раствора использовали ортофосфорную кислоту, нитрат лития и фторид аммония. Источники хрома – Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$ и Cr металлический (в виде порошка). Соотношение твёрдой фазы к раствору составляло 1:10. Установлено, что использование $Cr(OH)_3$ приводит к образованию относительно крупных кристаллов (до 200 мкм), металлического Cr – мелких кристаллов (2–10 мкм) на поверхности металла, а Cr_2O_3 не даёт целевой фазы.

Так для дальнейших исследований были отобраны относительно крупные кристаллы изумрудно-зеленого цвета (рис.1). Полуколичественный ЭДС-анализ показал присутствие атомов P, Cr, O, N и F в соотношении 1 : 1 : 4.5 : 1.4 : 0.8, Li и H методом ЭДС не определялись.



а б

Рис.1. Фото синтезированных кристаллов под оптическим микроскоп (а), СЭМ изображение кристаллов (б).

Монокристальный рентгеноструктурный анализ (Xcalibur Oxford Diffraction Gemini, Mo-Kα) показал, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии. Уточнение кристаллической структуры проходило анизотропно для всех атомов кроме водорода, до значения фактора сходимости R = 0.057. Спектры

комбинационного рассеяния (КР) света для изучаемого соединения снимали на приборе Renishaw (RM1000), λ = 532нм.

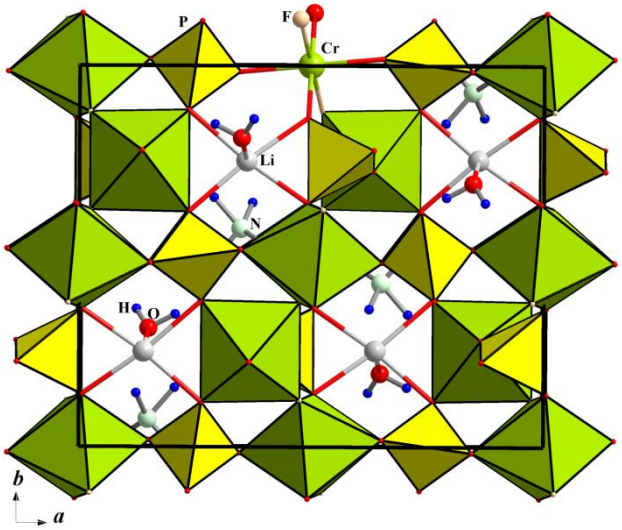


Рис.2. Проекция кристаллической структуры $|NH_4LiH_2O|Cr_2F_2(PO_4)_2$ на плоскость *xy*.

В ходе уточнения кристаллической структуры нового фтор-фосфата было установлено, что соединение кристаллизуется в пространственной группе *Pnna*, параметры элементарной ячейки: *a* = 12.8327 (6) Å, *b* = 10.5520 (5) Å, *c* = 6.4022 (3) Å, V = 866.93 (7) Å^3. Структура представляет собой трёхмерный каркас смешанного типа сложенный из CrO_4F_2-октаэдров и PO_4-тетраэдров. Октаэдры хрома соединяются вершинами в цепочки вытянутые параллельно оси *b* и связываются между собой ортофосфатными тетраэдрами. В каналах располагаются небольшие атомы Li^+ и NH_4^+-группы, координированные молекулами воды (рис.2). Показано, что синтезированный фторид-фосфат является новым структурным аналогом высокотемпературной центросимметричной модификации $KTiOPO_4$, а также структурно близок соединениям со структурным типом α-$CrPO_4$ [5].

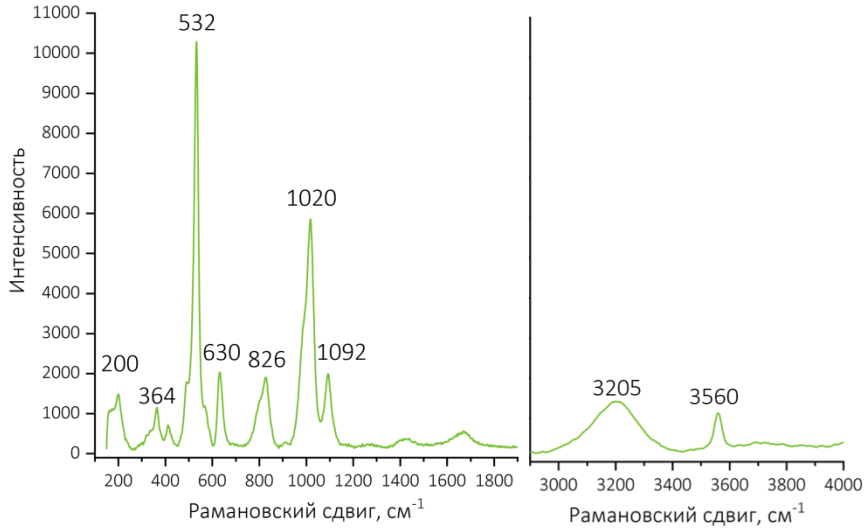


Рис.3. КР-спектр нового фтор-фосфата хрома $|NH_4LiH_2O|Cr_2F_2(PO_4)_2$ в диапазоне от 150 до 1800 см$^{-1}$ (а) и в диапазоне 3000 до 4000 см$^{-1}$ (б).

Для дополнительной характеристики полученного соединения была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния в диапазоне от 150 до 4000 см$^{-1}$. В спектре наблюдается ряд интенсивных полос: ~ 200, 364, 532, 630, 826, 1020, 1092 см$^{-1}$ (рис.3). Спектр может быть условно разделен на несколько областей [6]:

< 300 см$^{-1}$ – низкочастотная область спектра – преимущественно связана с колебаниями кристаллической решетки и деформационными колебаниями структурных полиэдров;

300-650 см$^{-1}$ – широкий диапазон колебаний с участием октаэдров;

650-950 см$^{-1}$ – область пониженной плотности фононных состояний, где преобладают колебания *M*–O–*M*.

> 950 $см^{-1}$ – наблюдаются полосы, связанные преимущественно с внутренними колебаниями фосфатных групп (PO_4).

Кроме того, в высокочастотной области наблюдаются полосы при 3205 и 3560 $см^{-1}$, связанные с колебаниями молекул воды, что согласуется с присутствием H_2O в структуре.

Таким образом, гидротермальным методом получены монокристаллы нового фтор-фосфата $|NH_4LiH_2O|Cr_2F_2(PO_4)_2$ со структурой KTP. Соединение расширяет известное химическое разнообразие KTP-подобных фаз и позволяет исследовать влияние состава каркаса и заполнения каналов на структурные и спектральные характеристики.

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

Литература:

2. Bierlein J. D., Vanherzeele H. Potassium titanyl phosphate: properties and new applications //Journal of the Optical Society of America B. – 1989. – Т. 6. – №. 4. – С. 622-633. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000622
3. Fedotov S. S., Samarin A. S., Antipov E. V. KTiOPO4-structured electrode materials for metal-ion batteries: A review //Journal of Power Sources. – 2020. – Т. 480. – С. 228840.
4. Pekov I. V. et al. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. V. Katiarsite, KTiO(AsO4) //Mineralogical Magazine. – 2016. – Т. 80. – №. 4. – С. 639-646. DOI: 10.1180/minmag.2016.080.007
5. Pekov I. V. et al. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XVI. Yurgensonite, K2SnTiO2(AsO4)2, the first natural tin arsenate, and the katiarsite–yurgensonite isomorphous series //Mineralogical Magazine. – 2021. – Т. 85. – №. 5. – С. 698-707. DOI: 10.1180/mgm.2021.47
6. Якубович О.В., Масса В., Демьянец Л.Н., Урусов В.С. Кристаллическая структура твердого раствора K(Ti1-xCrx)[PO4](O1-x,F). Генеалогические связи структурных типов α-CrPO4 – KTP. Доклады АН СССР. 1999. Т. 367. № 6. С. 753–759.
7. Neufeld S., Gerstmann U., Padberg L. et al. Vibrational Properties of the Potassium Titanyl Phosphate Crystal Family. Crystals. 2023. Vol. 13. No. 10. 1423. DOI: 10.3390/cryst13101423.

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛА МЕЛЛИНИИТА ($(Ni_{2,30}Fe_{1,64}Co_{0,01})_{3,95}P_{1,05}$)

[1]Геншпринг А.М., ***[2]Н.Е. Сагатов.,*** ***[1]Коваленко А.В.,*** ***[1]Шацкий А.Ф.,*** ***[1]Виноградова Ю.Г.,*** ***[1] Степанов К.М.,*** ***[1]Никитин М.А.***

*[1]**Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, (ГЕОХИ РАН), Косыгина 19**, ArseniyGenshpring@yandex.ru, [2]**Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан***

Фосфор — важный компонент земной коры, ядер планет и железных метеоритов. Редкий фосфид меллиниит (Ni, Fe)$_4$P, обнаруженный в метеоритах NWA 1054 и Мораско [1], согласно предыдущим исследованиям, отсутствует на равновесных диаграммах Fe–Fe$_2$P и Ni–Ni$_2$P [2; 3; 6], что ставит под вопрос его стабильность. Настоящий доклад посвящён экспериментальному и теоретическому исследованию термодинамической стабильности (Fe, Ni)$_4$P при 6 ГПа.

Эксперименты проводились на многопуансонном аппарате высокого давления Discoverer 1500 тонн с ячейкой Каваи при 6 ГПа в температурном диапазоне 1000–1400 °C. Исходные смеси готовились из простых веществ. Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии с ЭДС- и ЭБСД-анализом. Дополнительно были выполнены первопринципные расчёты методом теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета VASP для чистых Ni$_4$P, Fe$_4$P и твёрдых растворов (Fe, Ni)$_4$P при 0, 6 и 20 ГПа [5].

Установлено, что независимо от валового состава расплава и температуры элементный состав основной массы соответствует стехиометрии (Fe, Ni)$_4$P (Me$_4$P). Расплавы, закалённые при 1000–1400 °C и содержащие ≤18,5 мол.% P, кристаллизуются в дендритный агрегат, состоящий из кристаллов металлической фазы со структурой тенита, встроенных в матрицу Me$_4$P. Расплавы с 24–31 мол.% P закаляются в агрегат удлинённых кристаллов Me$_2$P со структурой баррингерита в матрице Me$_4$P. ЭБСД-анализ выявил, что фаза, ранее идентифицированная как (Fe, Ni)$_4$P, фактически представляет собой тонкие срастания α-(Fe, Ni) с шрейберзитом ((Fe, Ni)$_3$P) или баррингеритом ((Fe, Ni)$_2$P).

Согласно результатам DFT-расчётов [5], чистые Ni$_4$P и Fe$_4$P энергетически менее выгодны, чем изохимические смеси Ni$_3$P + Ni и Fe$_3$P + Fe соответственно, во всём исследованном диапазоне давлений. Это указывает на то, что Ni$_4$P и Fe$_4$P не являются термодинамически стабильными фазами. Хотя твёрдые растворы $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_4P$ и $(Fe_{0,406}Ni_{0,594})_4P$ лежат ниже линии разложения Ni$_4$P + Fe$_4$P, они всё ещё остаются выше линии разложения (Ni$_3$P + Ni) + (Fe$_3$P + Fe). Таким образом, ни чистые Ni$_4$P и Fe$_4$P, ни меллиниит (Fe, Ni)$_4$P не являются термодинамически стабильными. Частичное замещение железа никелем не приводит к стабилизации фазы ни при атмосферном давлении, ни при высоких давлениях вплоть до 20 ГПа.

Полученные результаты показали, что меллиниит не является равновесной фазой, а представляет собой продукт закалки расплава (Fe, Ni)–P. Его присутствие в метеоритах следует интерпретировать как следствие ударного плавления при импактном событии, а не как индикатор высоких давлений. Наличие крупных зёрен никельфосфида ((Ni, Fe)$_3$P) в ассоциации с (Fe, Ni)$_4$P указывает на то, что пиковая температура не превышала перитектической, то есть была ниже 1075 °C. В то же время присутствие шрейберзита или баррингерита в составе или в ассоциации с (Fe, Ni)$_4$P служит надёжным индикатором температуры.

Работа выполнена в рамках проекта No. 24-17-00253 Российского научного фонда.

Литература

1. Pratesi G., Bindi L., Benedetti L., et al. Melliniite, (Ni, Fe)$_4$P, a new mineral.
2. Litasov, K.D., Shatskiy, A., Minin, D.A., Kuper, K.E., Ohfuji, H., 2019. The Ni–Ni$_2$P phase diagram at 6 ГПа with implication to meteorites and super-reduced terrestrial rocks. High Pressure Research 39.
3. Minin, D.A., Shatskiy, A.F., Litasov, K.D., Ohfuji, H., 2019. The Fe–Fe$_2$P phase diagram at 6 ГПа. High Pressure Research 39, 50-68.
4. Pratesi, G., Bindi, L., Moggi-Cecchi, V., 2006. Icosahedral coordination of phosphorus in the crystal structure of melliniite, a new phosphide mineral from the Northwest Africa 1054 acapulcoite. American Mineralogist 91, 451-454.
5. Sagatov, N.E., Gavryushkin, P.N., Banayev, M.V., Inerbaev, T.M., Litasov, K.D., 2020. Phase relations in the Fe-P system at high pressures and temperatures from ab initio computations. High Pressure Research 40, 1-10.
6. Vinogradova, Y.G., Shatskiy, A.F., 2026. The join FeNi-FeNiP at 6 ГПа. Geochemistry International 64, 263-272.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА СЛЮД В АССОЦИАЦИЯХ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

***Горнова Е.С.*[1], *Бенделиани А.А.*[1], *Бобров А.В.*[1,2], *Спивак А.В.*[2]**
[1]МГУ, геологический ф-т (г. Москва), [2]ИЭМ РАН (г. Черноголовка)
e-mail: sk0rlupka@yandex.ru

Флогопит свидетельствует о водном, богатом калием модальном метасоматозе и, таким образом, является его главным индикатором [1]. Состав слюд по содержанию как основных, так и примесных компонентов несет информацию о многостадийности развития мантийного метасоматоза и эволюции протокимберлитового расплава вплоть до стадии образования кимберлита. Особый интерес вызывают примесные компоненты (Ti^{4+} и Cr^{3+}) в составе слюд, так как они отражают не только разную интенсивность метасоматической переработки, но и разные пропорции мантийного и корового материала [2]. Существует несколько механизмов вхождения ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} в структуру слюды, а определение преобладающего механизма является до сих пор дискуссионным [3]. Целью настоящей работы явилось установление контуров среды, в которой происходит кристаллизация флогопита с высокими концентрациями TiO_2, являющихся аналогами флогопитов из включений в алмазах эклогитового парагенезиса.

С использованием ПО PERPLE_X [4] проведено термодинамическое моделирование в простой системе KMASH в диапазоне 1 кбар – 10 ГПа и 0 – 1500К (рис. 1.).

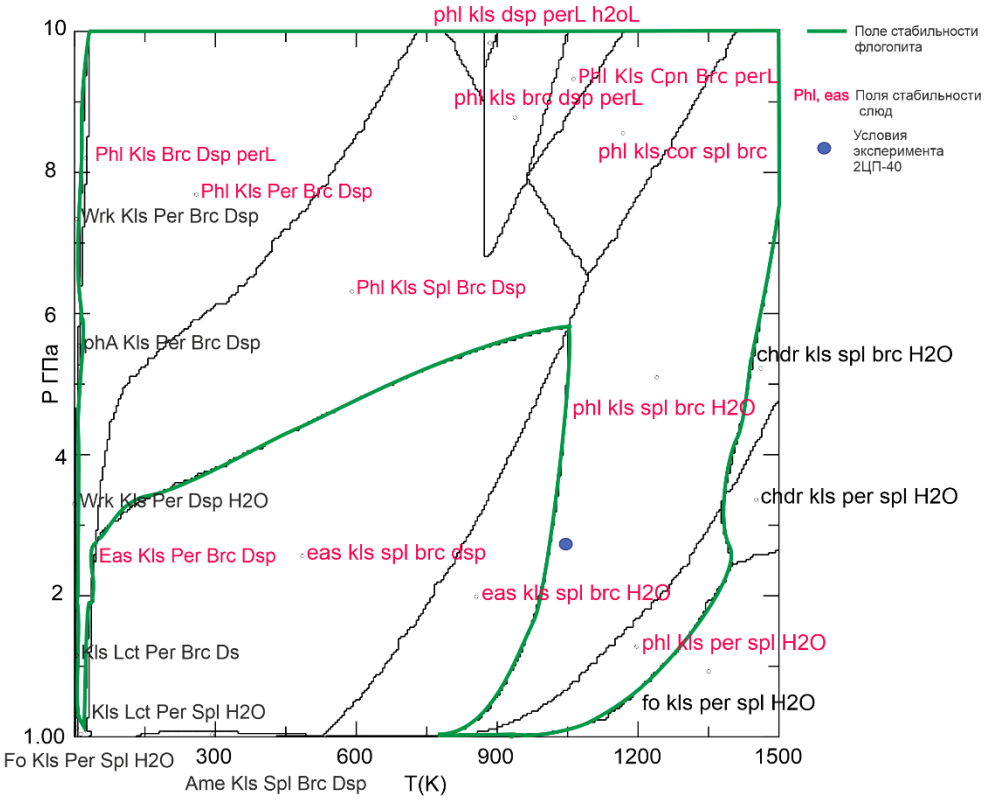


Рис. 1. Псевдосекции, расположенные в PT диапазоне, который соответствует полям стабильности флогопита в мантии. Условные обозначения из [5].

Таким образом: с использованием методов термодинамического моделирования были оконтурены PT условия стабильности (1 бар -10 Гпа и 25-1500К) и подобран состав системы, что привело к возможности экспериментального синтеза высокотитанистой слюды. Эксперимент был проведен с использованием установки цилиндр-поршень (ЦП-40) в ИЭМ РАН при 27 кбар и 1000°С. В опытах использовались ячейки из NaCl диаметром 3/4 и 1/2 дюйма со вставками из керамики MgO и графитовыми нагревателями. Стартовый состав помещался в золотые ампулы диаметром 3мм, длина 1.4 см, и толщиной стенки 0.2 мм, заваренные с помощью электродуговой сварки PUK-04 в среде аргона. Длительность опыта составляла 48 часов. Состав системы можно представить, как флогопит, смешанный по стехиометрии с добавлением следующих компонентов: *Phl + Al_2O_3(25,06%) + MgO(6,01%) + K_2O(7,94%) + H_2O(3,69%) + TiO_2(17,15%).* Основным результатом явился синтез высокотитанистого флогопита, с содержанием TiO_2 до 3,18 мас.%. Для

синтезированной в образце слюды расшифрована структура и показано, что основным механизмом вхождения титана является стехиометрическая схема: $Mg^{2+} + 2Si^{4+} = Ti^{4+} + 2Al^{3+}$. Это согласовывается с результатами атомистического компьютерного моделирования [3].

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21–17–00147

Литература:

1. Safonov O., Butvina V., Limanov E. Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – P. 685.
2. Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Chugunov A.V., Gornova E.S. Mantle metasomatism recorded in phlogopite: Compositional indicators from kimberlites and inclusions. Geochemistry International. 2026b. P. 1-12.
3. Bendeliani A.A., Eremin N.N., Bobrov A.V. Mechanisms and conditions of Ti and Cr incorporation in mantle phlogopite: the results of atomistic simulation // Phys. Chem. Minerals. 2023. Vol. 50. P. 8.
4. Connolly J. A. D., Petrini K. An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions // Journal of Metamorphic Geology. — 2002. — Vol. 20, № 7. — P. 697–708.
5. Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. – 2021. – Vol. 85. – P. 291–320.

МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ

Докучаева А.И.*, *Малинникова О.Н.
ИПКОН РАН, *e-mail: ana-anastasia2015@yandex.ru*

Согласно принятым в мире представлениям самовозгорание угля объясняется реакцией окисления угля. Существует несколько основных теорий самовозгорания угля. Самая популярная это теория комплекса «уголь-кислород» [1]. Она описывает самовозгорание как физико-химический процесс реакции кислорода с углем, протекающий с выделением тепла и непрерывным ускорением.

На основе этих представлений разработано множество методов оценки склонности угля к самовозгоранию [2]. Предшествующие исследования показали, что на начальной стадии взаимодействии кислорода с поверхностью угля происходит физическая адсорбция кислорода углем, величину которой можно определить по увеличению массы угля. Способность угля окисляться определяет его химическую активность в присутствии кислорода [3].

Химическая активность угля — это его внутреннее свойство, обусловленное исходным материалом. Значительный вклад в разработку метода определения химической активности угля внес В.С. Веселовский. Химическую активность угля вычисляют по величине константы скорости сорбции кислорода U ($см^3/г·ч$). Это универсальная характеристика материалов, показывающая их склонность к окислению и самовозгоранию, а также позволяющая определить тепловые балансы и концентрацию кислорода в окружающей атмосфере за определенное время. Скорость сорбции кислорода углем описывается уменьшением концентрации кислорода в сорбционном сосуде. Расчетный показатель константы скорости сорбции вычисляется как среднее значение всех фиксируемых величин каждые несколько суток (3-5 дней). Зная показатель химической активности, можно рассчитать инкубационный период самовозгорания угля, определяющего категорию склонности пластов угля к самовозгоранию. Значения этих параметров для углей представлены в табл.

Таблица – Показатели склонности к самовозгоранию

Склонность к самовозгоранию	U, $см^3/(г·ч)$	τ, сут
Весьма склонные	> 0,050	≤ 40
Склонные	0,025 < U ≤ 0,050	41 ≤ τ ≤ 80
Не склонные	≤ 0,025	> 80

Определение константы скорости сорбции является трудоемким и длительным занятием. Для оперативного разделения углей по склонности к самовозгоранию в ИПКОН РАН была разработана экспресс-методика, основанная на термогравиметрическом анализе (ТГА). Метод ТГА позволяет фиксировать изменение массы образца угля во времени с ростом температуры; отражает кинетику процессов, происходящих при нагреве угля и подходит для вычисления кинетических параметров на стадии окисления. По изменению массы образцов угля можно судить о сорбции кислорода углем и о явлениях, происходящих в процессе трансформации угольного вещества с ростом температуры. Увеличение массы угля в диапазоне температур 100-250 °С [4], превышающих температуру испарения влаги, но ниже температуры активного разложения угля, интерпретируют как сорбцию кислорода с образованием угольно-кислородных комплексов, что может быть применено при оценке склонности угля к самовозгоранию.

Критерии склонности углей к самовозгоранию устанавливаются по совокупности показателей прироста массы угля M и температуры начала реакции сорбции кислорода $T_{нач}$ в низкотемпературной области термического разложения углей до 500 °С. Изменение массы угля при повышении температуры определяют по ТГ-кривой (рис. 1).

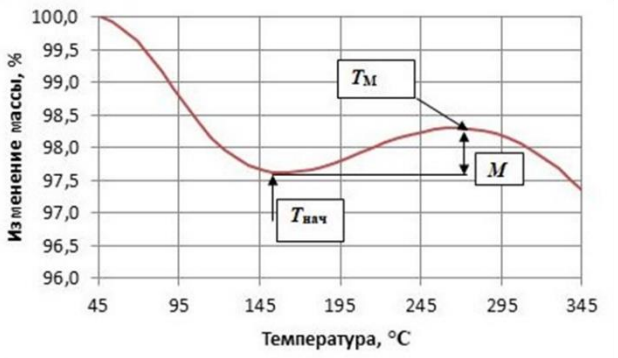


Рисунок 1 – Определение максимального прироста массы по ТГ-кривой

Для определения ТГ-параметра, способного характеризовать склонность к самовозгоранию исследуемых углей, необходимо обеспечить более равномерное распределение температуры во всем объеме исследуемого угля. Результаты нагрева со скоростями 3, 5 и 10 °С/мин соответственно представлены на рис. 2.

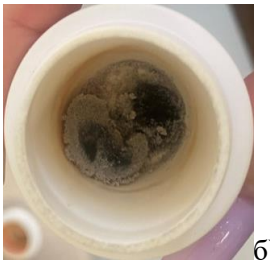
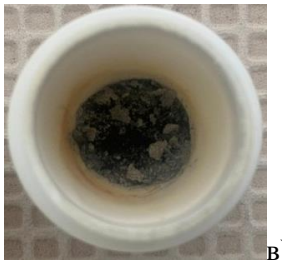

а)

б)

в)

Рисунок 2 – Сгорание навески угля при разных скоростях нагрева:
а) 3 °С/мин, б) 5 °С/мин, в) 10 °С/мин

При нагреве угля со скоростью 3 °С/мин весь объем образца представлен золой одного цвета (рис. 2,а), это говорит о равномерном нагреве образца и его полном сгорании. При скорости нагрева 5 °С/мин (рис. 2,б) на поверхности образца образовалась корочка из сгоревшего угля, а более глубокий слой находился еще на стадии тления. На это указывает различие цвета в угольной массе после сгорания. В угле, прогретом со скоростью 10 °С/мин, при нарушении верхнего слоя и перемешивании образца в тигле заметны существенные отличия в цвете верхнего и нижнего слоев (рис. 2,в). Это указывает на то, что процессы термической деструкции идут по-разному в разных слоях образца из-за неравномерного распределения температуры в тигле с образцом.

Экспресс-методика позволяет по изменению массы образца угля при нагреве в области низкотемпературного термического разложения выявить стадию окисления, соответствующую увеличению массы при поглощении кислорода углем, и провести предварительный анализ склонности угля к самовозгоранию. При нагреве со скоростью 3 °С/мин в среде с кислородом угли, склонны к самовозгоранию, при $M \geq 0{,}80$ % и $T_{нач} < 175$ °С, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0{,}65$ % и $T_{нач} \geq 175$ °С [5,6]. Важное преимущество экспресс-методики в том, что анализ пробы угля проводится ~ за 3 часа. Поскольку методика не предполагает длительных расчетов, она может быть применена для оперативного исследования проб углей в ходе ведения горных работ.

Литература

1. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. –96 с.
2. Onifade M., Genc B. A review of research on spontaneous combustion of coal // International Journal of Mining Science and Technology. – 2020. – Vol. 30. – No. 3. – P. 303-311.
3. Веселовский В.С., Орлеанская Г.Л., Терпогосова Е.А., Виноградова Л.П., Алексеева Н.Д. Научные основы борьбы с самовозгоранием углей. М. : Из-во Наука. 1964. 52 с.
4. Mohalik N.K., Lester E. & Lowndes I.S. Application of TG technique to determine spontaneous heating propensity of coals // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – № 143. – P. 185–201.
5. Докучаева А.И. Особенности газообменных процессов при нагреве в углях, склонных к самовозгоранию // Маркшейдерия и недропользование. 2023. № 2 (124). С. 56-61.
6. Захаров В.Н., Докучаева А.И., Малинникова О.Н. Адекватность применимости критериев оценки склонности к самовозгораемости углей Печорского и Кузнецкого бассейнов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 12. – С. 5–15.

ПРИМЕНЕНИЕ Pb-Pb МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРВИЧНОГО ИСТОЧНИКА РОССЫПНОГО ЗОЛОТА

Е.Д. Елфимова[1], В.М. Саватенков[1, 2], Н.А. Сергеева,[1] М.А. Павлова[3], Ю.И. Тарасова[4,5], С. В.Петров[2]

[1]ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), [2]СПбГУ (г. Санкт-Петербург), [3]Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс), [4]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск), [5]Иркутский национальный исследовательский технический университет (г. Иркутск)

liza.elfimova@gmail.com

Типоморфные признаки россыпного золота, часто используемые для суждений о генезисе минерала, не всегда могут быть трактованы однозначно – в этом случае инструментом объективной оценки возраста и происхождения материала могут служить изотопные методы. Однако в отношении Pb-Pb систематики золото остается относительно плохо изученным минералом из-за небольшого размера самородков и их малого количества, а также в силу необходимости использования хорошо откалиброванного метода выделения Pb из минерала и измерения его малых содержаний посредством масс-спектрометрического анализа. Настоящая работа посвящена разработке модификации Pb-Pb метода и ее применению для выявления первичного источника золотого оруденения.

Изотопные анализы были выполнены на базе ЦКП АИРИЗ ИГГД РАН. Измерение изотопного состава Pb проводилось с использованием твердофазного масс-спектрометра высокого разрешения TRITON TI в режиме одновременной регистрации ионных токов исследуемых элементов [1]. Воспроизводимость полного цикла изотопного анализа оценена посредством измерения и сравнения изотопных отношений серии растворов стандарта BCR-2 с содержанием Pb 0.8-1.2 нг в анализируемой навеске. Погрешность измерений ($\pm 2\sigma$) составила менее 0.2 %, 0.1 % и 0.4 %, для отношений $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$, соответственно. Процедуры выделения Pb и измерения его изотопных отношений в зернах золота полностью повторяли алгоритм действий для растворов BCR-2, что служит основанием для применения результатов и погрешностей, полученных выше, при интерпретации измерений изотопных отношений Pb в зернах золота.

Разработанная методика была опробована на образцах аллювиального золота россыпей территорий: 1) Ульбейского гранитоидного интрузива (Хабаровский край), 2) Ключевского месторождения (Забайкальский край) и 3) Кваркушской площади (Пермский край). В золоте всех исследуемых россыпей предшественниками было отмечено наличие тонких высокопробных кайм, а также низкая степень окатанности зерен, что свидетельствует о малой дальности их переноса от коренного источника.

Ульбейский гранитоидный интрузив расположен на выступе фундамента Охотского срединного массива, где образования альб-кампанского Охотско-Чукотского вулканоплутонического пояса (ОЧВПП) и более древних аптских вулканитов и гранитоидов Ульбейского интрузива наложены на Охотский срединный массив. Интрузив сложен субщелочными гранитами; он прорывает вулканогенно-осадочную толщу девона, перми, триаса и юрско-раннемеловые вулканиты Удско-Мургальской дуги [2]. На изучаемой территории известны рудопроявления коренного золота, в кварцевых жилах, окварцованных брекчиях и галенит-сфалеритовых жилах [3], а также аллювиальные месторождения россыпного золота, приуроченные к руслам ручьев Гранитного и Левого Джанку.

Отсутствие значимой дисперсии в изотопных характеристиках Pb между отдельными зернами россыпного золота из двух россыпей свидетельствует о едином коренном источнике материала. Полученные данные также указывают на схожую тектоническую позицию коренного источника россыпного золота с Ульбейским гранитным массивом и генетическую связь данного источника с породами экзоконтакта и метасоматическими процессами, вызванными юрско-меловыми орогенными событиями.

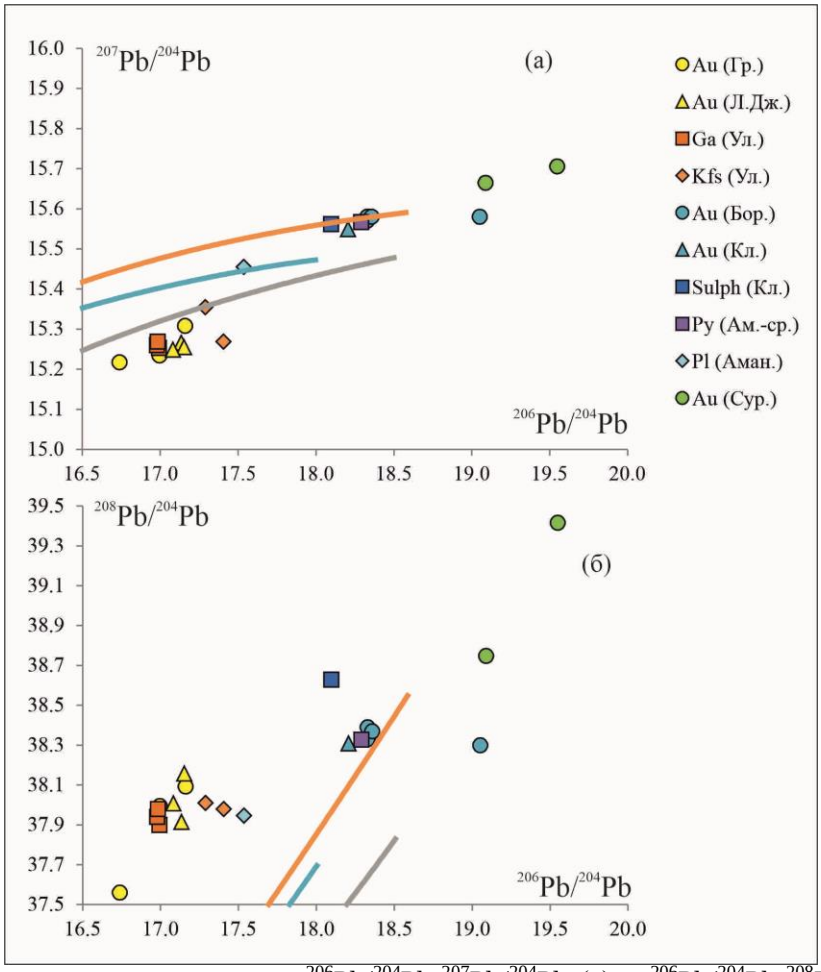


Рисунок 1. Диаграммы в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{207}Pb/^{204}Pb$ (а) и $^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{208}Pb/^{204}Pb$ (б) с данными для рассматриваемых россыпей. Ульбейский интрузив: Au (Гр.) и Au (Л.Дж.) – аллювиальное золото россыпей ручьев Гранитный и Левый Джанку, соответственно; Ga (Ул.) – галенит из галенит-сфалеритовой жилы экзоконтакта интрузива; Kfs (Ул.) – калиевый полевой шпат из гранитоидов интрузива. Ключевское месторождение: Au (Бор.) – аллювиальное золото россыпи ручья Боровой; Au (Кл.) и Sulph (Кл.) – коренное золото и сульфид (сросток пирита с пирротином и галенитом) из Кочковой жилы, соответственно; Py (Ам.-ср.) – пирит из гранит-порфира амуджикано-сретенского комплекса; Pl (Ам.) – плагиоклаз из рудовмещающего гранитного массива амананского комплекса. Кваркушская площадь: Au (Сур.) – аллювиальное золото россыпи реки Сурья. Линии согласно модели (Kramers, Tolstikhin, 1997): оранжевая – линия изотопной эволюции Pb в верхней коре, синяя – в орогенном веществе, серая – в деплетированной мантии. Аргунский (АТ) и Западно-Становой (ЗСТ) террейны, данные [4].

Ключевское месторождение располагается в пределах складчатой области на юго-западной окраине Алдано-Витимского щита, где последний примыкает к Монголо-Охотскому разлому. На территории преимущественно распространенны мезозойские гранитоиды амананского комплекса, прорванные штоками гранодиорит-порфиров и гранит-порфиров амуджикано-сретенского комплекса, а также разновозрастными дайками диоритовых порфиритов, гибридных порфиров, лампрофиров и фельзитов. Основное рудное тело представлено золотоносным штокверком субширотного простирания, локализованном в интенсивно измененных гранитах и гранодиорит-порфирах. Аллювиальное золото территории отобрано из россыпи ручья Боровой. Коренной источник золотой минерализации может быть связан либо непосредственно с рудовмещающими гранитоидами территории, либо со структурами Западно-Станового и прилегающего к нему Аргунского террейнов.

Коренное золото и сульфид из Кочковой жилы рудной зоны Ключевского месторождения, а также пириты гранитов амуджикано-сретенского комплекса характеризуются более радиогенным изотопным составом Pb по сравнению с гранитами амананского комплекса. Изотопные характеристики рудного Pb месторождения Ключевское схожи с таковыми Аргунского террейна [4]. Предположительно, золотая минерализация претерпела ремобилизацию из вещества Аргунской плиты при дегидратации в ходе погружения под блок древней коры Западно-Станового террейна.

Кваркушская площадь располагается в зоне сочленения двух различных тектонических структур – Западно-Уральской мегазоны на западе и Центрально-Уральского поднятия на востоке территории. В строении площади выделяются сланцы и кварциты верхнего рифея-венда, прорванные венскими интрузиями

габбродолеритов и кембрийских гранитов, и осадочные породы кембрия-силура, прорванные ультраосновными и основными интрузиями ордовика-девона [5].

Россыпь Сурья-Казанская располагается по всему протяжению реки Сурья (приток реки Улс), находящейся в юго-восточной части площади. Потенциальными коренными источниками золота россыпи считаются жилы золото-кварцевого малосульфидного типа и лиственит-березитовые метасоматиты золото-полисульфидно-кварцевого типа.

Для аллювиального золота Сурья-Казанской россыпи изотопные отношения были измерены только в двух зернах большего размера. Изотопный состав Pb золота россыпи реки Сурья характеризуется повышенной долей радиогенной компоненты. Вероятно, это обусловлено изотопным обменом Pb между золотом (и минералами-микровключениями в нем) и U-содержащими фазами в процессе гипергенеза.

Разработанная методика выделения Pb из самородного золота и масс-спектрометрического анализа его изотопного состава позволила получить прецизионные результаты с точностью, приемлемой для решения геологических задач с учетом следующих ограничений:

1. Невозможность применения к перекристаллизованному золоту (коренным источником которого выступает сама россыпь);
2. Содержание изотопов Pb в золоте, достаточное для регистрации прибором;
3. Наличие данных об изотопном составе пород и минералов исследуемого региона для проведения сравнения с анализируемым материалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы ИГГД РАН FMUW-2027-02.

Литература:

1. Fukami Y., Tobita M., Yokoyama T., Usui T., Moriwaki R. Precise isotope analysis of sub-nanogram lead by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) coupled with a ^{204}Pb-^{207}Pb double spike method // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. № 32. P. 848-857.
2. Akinin V.V., Polzunenkov G.O., Tikhomirov P.L., Kasatkin N.S., Kasatkina L.P., Solovov R.V. Main Stages of Magmatism in the Uda–Murgal Arc and Okhotsk–Chukotka Belt (the Okhotsk–Pyagin Segment) // *Dokl. Earth Sc.* 2026. № 527(4).
3. Павлова М.А., Каварзин П.В., Бушуев Я.Ю., Петров С.В. Коренная и россыпная золоторудная минерализация юго-западного обрамления Ульбейского гранитоидного массива. Уральская минералогическая школа-2022. 2022. Екатеринбург: ООО Универсальная Типография «Альфа Принт». С. 124-126.
4. Чугаев А.В., Чернышев И.В., Бортников Н.С., В.А. Коваленкер, Г.Д. Киселева, В.Ю. Прокофьев. Изотопно-свинцовые рудны провинции Забайкалья и их связь со структурами региона (по данным высокоточного MC-ICP-MS изучения изотопного состава Pb) // Геология рудных месторождений. 2013. № 55(4). С. 282-294.
5. Захаров И.Н. Проектная документация на осуществление работ по объекту: «Проведение в 2023-2025 годах региональных геолого-съемочных работ масштаба 1:200 000 на группу листов в пределах Приволжского и Уральского ФО». Санкт-Петербург, 2023. 342 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ МЕТОДОМ КР СПЕКТРОМЕТРИИ

[1]Казакова А.А., [2]Алферьева Я.О., [2]Щекина Т.И.

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, aleks7975@yandex.ru,

[2]Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, yanaalf@bk.ru

Введение. Фторсодержащие гранитные расплавы возникают вследствие кристаллизационной дифференциации гранитных магм. При подходящих условиях в остаточном расплаве накапливается вода. Большинство современных экспериментов указывает на невысокую растворимость водного флюида в алюмосиликатных расплавах. Известно, что растворимость воды в расплавах зависит от присутствия других летучих компонентов. Поэтому ключевая задача данной работы — измерить растворимость воды в синтетических кварцнормативных плюмазитовых алюмосиликатных стеклах с различным содержанием фтора, применяя рамановскую спектрометрию.

Методы. В модельной системе SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-Li_2O-H_2O-F проведены эксперименты при 800°C и 1 кбар по синтезу кварцнормативных плюмазитовых стекол. В исходной пробе массовые количества Si/Al/Na/Li находились в соотношении 0,7/0,18/0,12/0,001. Концентрация фтора составляла 0, 4, 8 мас. %, а количество воды составляло 3, 5, 8 и 15 мас. % соответственно. В качестве исходных реактивов использовались Al_2O_3, Al_2SiO_5, $NaAlSi_3O_8$, NaF, LiF, AlF_3 и высушенный гель SiO_2. Перечисленные реактивы перемешивались в необходимых пропорциях в яшмовой ступке, загружались в платиновую ампулу, и сверху добавлялось требуемое количество дистиллированной воды. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского (г. Черноголовка). Продолжительность экспериментов была от 3 до 7 дней. Точность поддержания температуры составила ± 5°C, а давления ± 0,05 кбар. Для проведения количественных измерений содержания воды нами были созданы эталонные образцы фторсодержащих алюмосиликатных стекол с кварцнормативным составом. В этих образцах концентрация воды определялась в нескольких независимых лабораториях с применением двух различных аналитических подходов: спектроскопии комбинационного рассеяния света и метода вторичной ионной масс-спектрометрии. Данные эталоны служат внутренними стандартами, обеспечивая сопоставимость результатов и точность последующих определений. Химический состав продуктов опытов определялся на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) (U=20 кВ, I= 0,7 нА) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Определение концентрации воды в стеклах опытных образцов осуществляли с использованием метода рамановской спектроскопии на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнялась на автоматизированном рамановском приборе XPloRA (Horiba Scientific), который оборудован конфокальным поляризационным микроскопом, оснащенным длиннофокусным объективом со стократным увеличением. В качестве источника возбуждения применялся зеленый лазер, генерирующий излучение с длиной волны 532 нм.

Результаты и выводы. Результаты экспериментов показали, что синтезированные образцы на 95–100% представлены алюмосиликатным стеклом, пористость которого варьируется от 3 до 20% в зависимости от исходной концентрации воды. Химический состав стекол характеризуется как кварцнормативный плюмазитовый с коэффициентом агпаитности 0,8–0,9. В ряде случаев зафиксировано присутствие субидиоморфных кристаллов кварца размером 10–20 мкм (в количестве до нескольких процентов). Согласно данным КР-спектрометрии, концентрация воды в бесфтористых стеклах составляет 1,5–3 мас. %. При введении фтора в количестве 4 мас. % содержание воды возрастает до 8 мас. %, а при 8 мас. % фтора достигает 11,3 мас. %. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [1].

Показано, что при наличии соответствующих стандартов стекол методом КР спектрометрии можно определять количественное содержание воды в кислых фторсодержащих стеклах.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН и МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. *Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H.* Effects of F, B_2O_3 and P_2O_5 on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 113. P. 492−501.

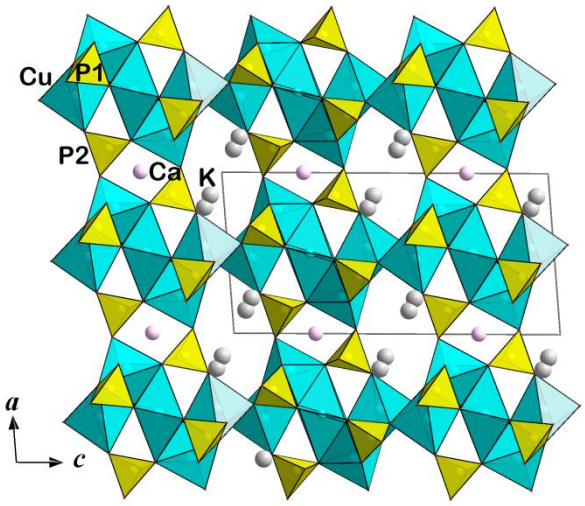
СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛОВ ФУМАРОЛ КАМЧАТКИ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Кирюхина Г.В.[1,2], Якубович О.В.[2]
[1] ИЭМ РАН (г. Черноголовка), [2] Геологический факультет МГУ (г. Москва), *g-biralo@yandex.ru*

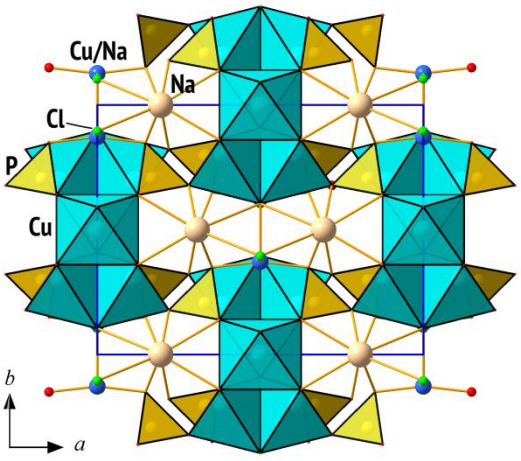
Исследования синтетических аналогов минералов имеют фундаментальное значение для современной минералогии и материаловедения. Синтез «минералогически вероятных» фаз позволяет не только подтвердить кристаллическую структуру природных образцов (часто доступных лишь в микроскопических количествах), но и детально изучить кристаллохимические закономерности, выявить новые гомологические серии и морфотропные ряды. Фумарольные минералы образуются в высокотемпературных и преимущественно окислительных условиях, часто содержат в своем составе катионы переходных и щелочных металлов, что делает их перспективными прототипами для дизайна новых функциональных материалов с заданными свойствами – от ионных проводников до катализаторов. Таким образом, синтез аналогов фумарольных минералов служит мостом между фундаментальной кристаллохимией и прикладным материаловедением, открывая пути к созданию веществ, не существующих в природе, но вдохновленных ее примерами.

В настоящей работе представлены результаты исследований ряда синтетических соединений − комплексных оксосолей с катионами щелочных и переходных металлов, структурно родственных минералам фумарол Арсенатная и Ядовитая вулкана Толбачик, Камчатка. В основе большинства рассмотренных кристаллических структур лежат фрагменты из медь-центрированных полиэдров различной размерности. Так, в структуре $K_2(Ca_{0.9}Cu_{0.1})[Cu_6O_2(PO_4)_4]$ полиэдры меди четырех сортов объединяются в слои, топологически схожие с Cu-блоками в арсенатном минерале щуровскиите (рис. 1а) [1]. В кристаллических постройках $Na_2(Cu_{0.8}Na_{0.2})[Cu_3O(PO_4)_2Cl]$ (рис. 1б) [2] и $(Na,Li)_3(Cl,OH)[Cu_3OAl(PO_4)_3]$ [3] полиэдры меди объединены по ребрам в ленты той же топологии, что и в минералах фумарол камчатките и алеутите, соответственно. При этом, в структуре синтетического оксокупрат-алюмината $(Na,Li)_3(Cl,OH)[Cu_3OAl(PO_4)_3]$ присутствуют дополнительные оксометалатные кластеры из октаэдров меди и алюминия (рис. 1в). В структуре $Na_6Cu(Cl_2OH)[Cu_6BiO_4(PO_4)_4]$ [4], постройка из Cu-центрированных полиэдров усилена крупными восьмивершинниками висмута с образованием лент (рис. 1г), топологически близких структурным фрагментам природного Bi-содержащего оксокупрата-сульфата эласмохлоита.

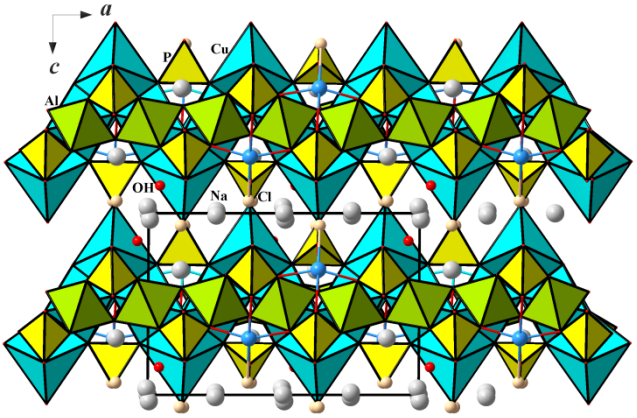
Структура смешанного Cu-Co фосфата, $Ca_2(Ca,Co)[Cu(Co_{0.5}Cu_{0.5})_2(PO_4)_4]$ [5], структурно родственного природному арсенату зубковаиту, образована гетерополиэдрическими слоями из $(Cu,Co)O_5$ пирамид, CuO_4 квадратов и PO_4 тетраэдров (рис. 1д). Синтетический ванадат-диванадат марганца и калия $K_2Mn_2^{3+}Mn^{2+}O(OH)(VO_4)(V_2O_7)$ [6] структурно близок единственному минералу этого семейства – кайнотропиту. Особенностью кристаллической структуры синтетической фазы являются колонки из октаэдров двух сортов, каждый из которых центрирует либо Mn^{2+}, либо Mn^{3+} катион (рис. 1е). В кристаллической постройке V-содержащего фосфатного аналога юрмаринита $Na_7[V^{2+,3+}{}_4(PO_4)_6]$ катионы переходного металла в двух степенях окисления занимают все позиции статистически [7]. Октаэдры ванадия образуют кластеры, связанные в плотный каркас PO_4-тетраэдами (рис. 1ж), аналогичный полиэдрическому каркасу в структуре юрмаринита. Синтетический ортованадат меди, марганца и калия $KCuMn_3(VO_4)_3$ характеризуется структурным типом аллюодита [8]. Его кристаллическая постройка сформирофана колонками из объединенных ребрами MnO_6 октаэдров, связанными в каркас тетраэдрами VO_4 (рис. 1з). Согласно предложенной классификации [8], основанной на заполнении пустот этого гетерополиэдрического каркаса, синтетический ванадат относится к подгруппе арсенатных минералов йохиллерита и брадачекита, найденных в фумароле Арсенатная вулкана Толбачик.


Cu
P1
P2
Ca
K
a
c

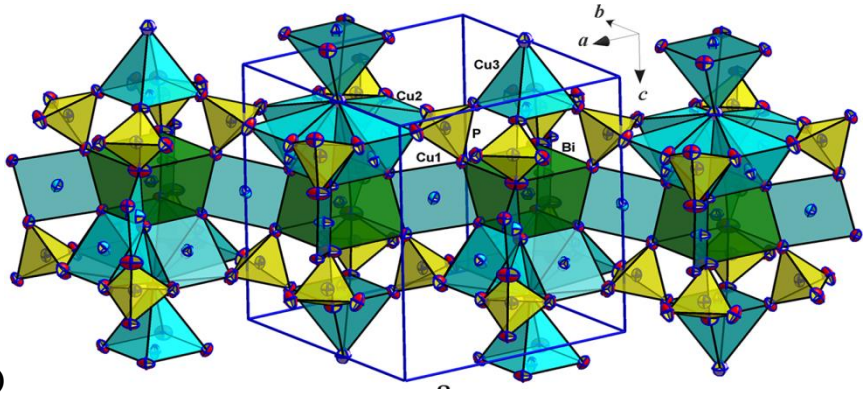
(а)


Cu/Na
Na
Cl
P
Cu
b
a

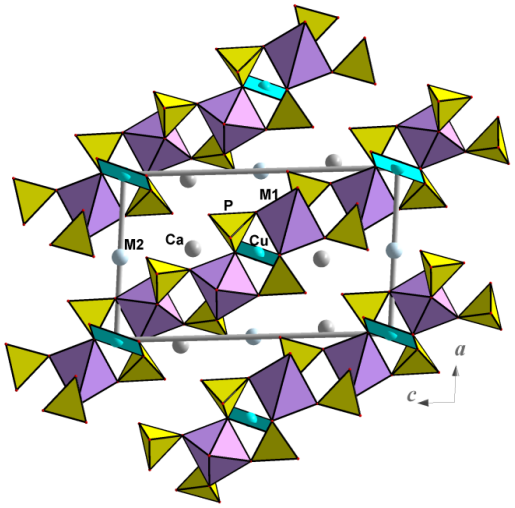
(б)


a
c
Al
P
Cu
OH
Na
Cl

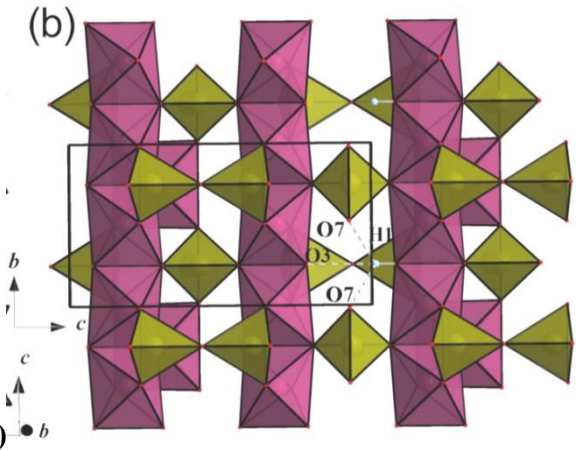
(в)


b
a
c
Cu3
Cu2
Cu1
P
Bi

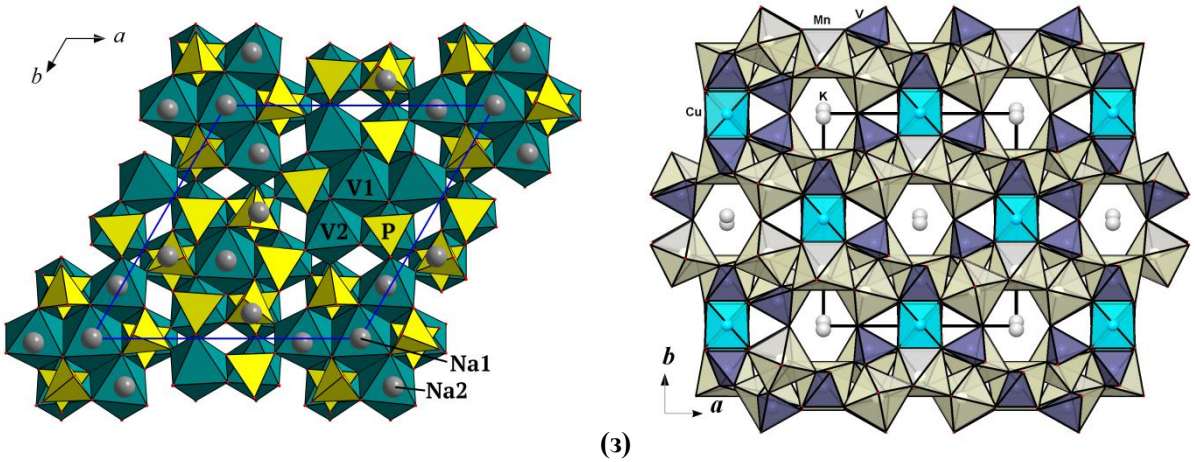
(г)


M1
P
M2
Ca
Cu
a
c

(д)


(b)
O7
O3
O7
b
c
c
b

(е)



(ж) **(з)**

Рисунок 1. Проекции кристаллических структур $K_2(Ca_{0.9}Cu_{0.1})[Cu_6O_2(PO_4)_4]$ (а); $Na_2(Cu_{0.8}Na_{0.2})[Cu_3O(PO_4)_2Cl]$ (б); $(Na,Li)_3(Cl,OH)[Cu_3OAl(PO_4)_3]$ (в); $Na_6Cu(Cl_2OH)[Cu_6BiO_4(PO_4)_4]$ (г); $Ca_2(Ca,Co)[Cu(Co_{0.5}Cu_{0.5})_2(PO_4)_4]$ (д); $K_2Mn_2^{3+}Mn^{2+}O(OH)(VO_4)(V_2O_7)$ (е); $Na_7[V^{2+,3+}{}_4(PO_4)_6$ (ж); $KCuMn_3(VO_4)_3$ (з).

Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИР FMUF-2027-0002 ИЭМ РАН.

Литература:

1. Kiriukhina G., Yakubovich O., Shvanskaya L., Vasiliev A. Crystal structure and physical properties of shchurovskyite-related $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ // Dalton Trans. Vol. 55. P. 4951–4960.
2. Kiriukhina G., Yakubovich O., Verchenko P. *et al*. Mineral-like synthetic compounds stabilized under hydrothermal conditions: x-ray diffraction study and comparative crystal chemistry // Minerals. 2024. Vol. 14.
3. Yakubovich O., Kiriukhina G., Simonov S. *et al*. $(Na,Li)_3(Cl,OH)$ $[Cu_3OAl(PO_4)_3]$: a first salt-inclusion aluminophosphate oxocuprate with a new type of crystal structure // Acta Cryst. 2023. Vol. B79. P. 24–31.
4. Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al*. Hydrothermal synthesis and a composite crystal structure of $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4[Cl,(OH)]_3$ as a candidate for quantum spin liquid // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. P. 11450–11457.
5. Yakubovich O., Kiriukhina G., Shvanskaya L., Vasiliev A. Crystal chemistry and thermodynamic properties of mineralogically probable phosphate $Ca_{2.62}Cu_{1.94}Co_{1.44}(PO_4)_4$ – structurally related to natural arsenate zubkovaite // Minerals. 2025. Vol. 15.
6. Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al*. $K_2Mn_3O(OH)(VO_4)(V_2O_7)$ with sawtooth chains of multivalent manganese triangular trimer units: magnetic susceptibility shrouding a long-range antiferromagnetic order of ferromagnetic triangles // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62. P. 14180–14190.
7. Kiriukhina G., Nesterova V., Yakubovich O. *et al*. Mixed valanced $V^{3+,}V^{2+}$ phosphate $Na_7V_4(PO_4)_6$: a structural analogue of mineral yurmarinite // Minerals. Vol. 12.
8. Якубович О.В., Кирюхина Г.В., Димитрова О.В. Особенности кристаллохимии $KCuMn_3(VO_4)_3$ в контексте детализации систематики семейства аллюодита // Кристаллография. Т. 61. С. 536–545.

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В ФТОРСОЖЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ: MgF_2-CaF_2 И $MgSiO_3$-MgF_2 ПРИ 6 ГПа

Коваленко А.В.*, Виноградова Ю.Г., Шацкая Д.В., Степанов К.М., Геншпринг А.М., Шацкий А.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, (ГЕОХИ РАН), Косыгина 19,

kovalenko@geokhi.ru

Актуальность исследования обусловлена находками фторидов и фторсодержащих расплавов (силикатных и карбонатитовых) в мантийных ксенолитах, расплавных включениях в минералах кимберлитов, а также в алмазах. О находках CaF_2 в ассоциации с силикатным расплавом, содержащим 8.9 мас% F#, в ксенолитах шпинелевых верлитов из базальтов Новой Зеландии сообщалось в работе Klemme (2004) [1]. K-Ca фториды были обнаружены в виде дочерних фаз в расплавных включениях в магматических минералах кимберлитов из Южной Африки [2]. Сингенетические включения, содержащие CaF_2 и AlF_3, интерпретированное как фторидные расплавы, описаны в алмазах из россыпей северо-восточной части Сибирского кратона [3].

Система MgF_2-CaF_2 была ранее исследована при атмосферном давлении []Rolin, 1967. Диаграмма имеет эвтектический тип диаграммы, с эвтектикой с координатами 990 °C и Ca# 49.8 mol%. В атмосферных условиях температура плавления флюорита понижается на 420 °C, а селлаита на 235 °C при взаимном плавлении.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию фазовых взаимоотношений во фторидных и фторид-силикатных системах, MgF_2-CaF_2 и $MgSiO_3$-MgF_2. Эксперименты проводились на многопуансонном аппарате высокого давления.

Установлено, что при 6 ГПа и фторидная и фторид-силикатная системы имеют эвтектический тип диаграммы. Согласно предшествующим данным Rolin, 1967 [4] положение эвтектики мало меняется с давлением: 990 °C и Ca# 49.8 mol% при 1 атм против 1050 °C и 50 mol% Ca# при 6 ГПа. Хотя полученные экстраполяцией температуры плавления CaF_2 и MgF_2 при 6 ГПа выше на 550 °C [5] и 355 °C [6] соответственно.

В системе $MgSiO_3$-MgF_2 эвтектика при 6 GPa расположена на 1350 °C и 67 mol% #F. Таким образом MgF_2 понижает температуру плавления $MgSiO_3$ на 670 °C при 6 GPa [7]. Эту систему можно сравнить с системой CaF_2-$CaSiO_3$ из предшествующих исследований [8]. Обе системы имеют эвтектический тип диаграммы, но эвтектика MgF_2-$MgSiO_3$ имеет более фтористый состав (#F 67 против 37 mol%) и расположена выше по температуре (1350 °C против 1200 °C). Однако добавление фтора сильнее понижает температуру плавления у $MgSiO_3$, чем у $CaSiO_3$.

Полученные результаты выявили значительное флюсообразующее действие MgF_2 на флюорит и энстатит. Давление практически не влияет на положение эвтектики в системе MgF_2-CaF_2. Селлаит (MgF_2) понижает температуру плавления энстатита ($MgSiO_3$) так же, как и флюорит (CaF_2) понижает температуру плавления брейита ($CaSiO_3$).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

1. Klemme S. Evidence for fluoride melts in Earth's mantle formed by liquid immiscibility // Geology. - 2004. - v. 32. - p. 441-444.
2. Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., et al. Composition and emplacement of the Benfontein kimberlite sill complex (Kimberley, South Africa): Textural, petrographic and melt inclusion constraints // Lithos. - 2019. - v. 324. - p. 297-314.
3. Шацкий В.С., Рагозин А.Л. and Калинина В.В. Свидетельства участия фторидных расплавов в процессах алмазообразования в мантии Сибирского кратона // Geologiya i geofizika. - 2026. - v. 67. - p. 854-870.
4. Rolin, M. (1967) Le système fluorure de calcium fluorure de baryum-fluorure de magnésium. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 4, 39-47.
5. Jackson, I. (1977a) Melting of some alkaline-earth and transition-metal fluorides and alkali fluoroberyllates at elevated pressures: a search for melting systematics. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 14(2), 143-164.
6. Jackson, I. (1977b) Phase relations in the system LiF-MgF2 at elevated pressures: implications for the proposed mixed-oxide zone of the Earth's mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 14(1), 86-94.
7. Boyd, F., England, J., and Davis, B.T. (1964) Effects of pressure on the melting and polymorphism of enstatite, MgSiO3. Journal of Geophysical Research, 69(10), 2101-2109.
8. Shatskiy A. et al. The Systems CaSiO3–CaF2 and Ca0. 5Mg0. 5SiO3–CaF2 at 6 GPa //Geochemistry International. – 2026. – Т. 64. – №. 2. – С. 92-100.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Ковальский Г.А.[1], Ковальская Т.Н.[1], Ермолаева В.Н.[1,2], Чуканов Н.В.[3], Варламов Д.А.[1], Чайчук К.Д.[1], Ермолаев Д.Н.[1], Бехелев Д.Б.[1]

[1] ИЭМ РАН (г. Черноголовка), [2] ГЕОХИ РАН (г. Москва), [3] ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка),

tatiana76@iem.ac.ru

Проведен ряд опытов по синтезу цирконосиликатов при температурах 550-600 °С и давлении 2 кбар в течение 10-14 суток в условиях различной щелочности минералообразующего флюида. В качестве шихты использовали золь-гели эвдиалитовой, цирсиналитовой и ловенитовой стехиометрии. В опытах применяли растворы 1 М NaCl и NaF, смеси 1 М NaCl с 6 %, 11,5 % и 23 % NaOH, 46 % NaOH, 1 М NaF + 5 % NaOH, 1 М NaF + 10 % Na_2CO_3, а также 10 %, 20 % и 30 % NaOH. В ряде опытов в качестве затравки использовали природный раслакит в количестве 0,5-1,5 мас. % от массы шихты. Синтез проводили в герметично запаянных платиновых ампулах на газовой установке высокого давления конструкции ИЭМ РАН. Состав и фазовую принадлежность продуктов определяли методами рентгеноспектрального микроанализа, порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Полученные данные показывают, что устойчивость минералов группы эвдиалита (МГЭ), минералов группы ловозерита (МГЛ), фаз ловенитового типа (ФЛТ) и паракелдышита определяется не только общей щёлочностью, но и содержанием Na, Ca, Cl (или F), а также валовым составом исходной реакционной смеси.

Таблица 1. Представительные продукты синтеза в системах различного состава.

Опыты	Среда / особенности	Основные Zr-содержащие продукты
23-25	1 М NaCl / 1 М NaF; затравка раслакита	МГЭ, обогащённые Ca-Zr или Na-Zr-F; власовит
40-41	1 М NaCl + 23 % NaOH	паракелдышит; в опыте 41 также содалит и луешит
43	46 % NaOH	низко-Na, высоко-Ca МГЭ
55-58	1 М NaCl + 46 % NaOH, ± затравка	цирсиналит, паракелдышит, высоко-Na МГЭ, МГЛ
59, 61-62	1 М NaCl + 6-11,5 % NaOH	низко-Na/Ca МГЭ, эльпидит; в опыте 62 также власовит
87	10 % NaOH	власовит, цирсиналит, пектолит
88	20 % NaOH	власовит, циркон, пектолит, (Na,Zr,Si)-стекло
89	30 % NaOH	власовит, паракелдышит, пектолит, (Na,Zr,Si)-стекло
96-98	1 М NaF + Na_2CO_3 / NaOH	ФЛТ, власовит, паракелдышит, циркон; местами МГЭ

Результаты синтеза позволяют выделить следующие закономерности влияния состава минералообразующей среды на устойчивость цирконосиликатов.

1. Для образования МГЭ благоприятны не только повышенная концентрация Na и общая щёлочность, но также присутствие Ca и Cl (или F). В опытах без кальция МГЭ не образуются, а при низком содержании Cl формируются низкокальциевые МГЭ.

2. Минералы группы ловозерита образуются в системах с достаточно высоким содержанием Na (выше примерно 12-13 мас. %). В определённом диапазоне составов высоконатриевые МГЭ и цирсиналит могут сосуществовать в одной системе.

3. При низких содержаниях Na в присутствии F вместо МГЭ преимущественно образуются фазы ловенитового типа. Из шихты ловенитового состава МГЭ не формируются даже при дополнительном введении NaOH или Na_2CO_3.

4. Паракелдышит формируется при высокой щёлочности в широком диапазоне составов реакционной смеси. Его поле устойчивости перекрывается с областями устойчивости МГЭ и МГЛ и, предположительно, циркона.

5. В опытах 87-89 при изменении концентрации NaOH от 10 до 30 % меняется набор Zr-содержащих фаз: при 10 % NaOH присутствует цирсиналит, тогда как при 30 % NaOH он не фиксируется и появляется паракелдышит, выступающий в этих опытах индикатором повышенной щёлочности.

6. Полученные экспериментальные ассоциации согласуются с природными парагенезисами агпаитовых пород: эвдиалит ассоциирует либо с более кремнистыми цирконосиликатами (эльпидитом и/или власовитом), либо с высокощелочными цирконосиликатами (цирсиналитом и/или паракелдышитом).

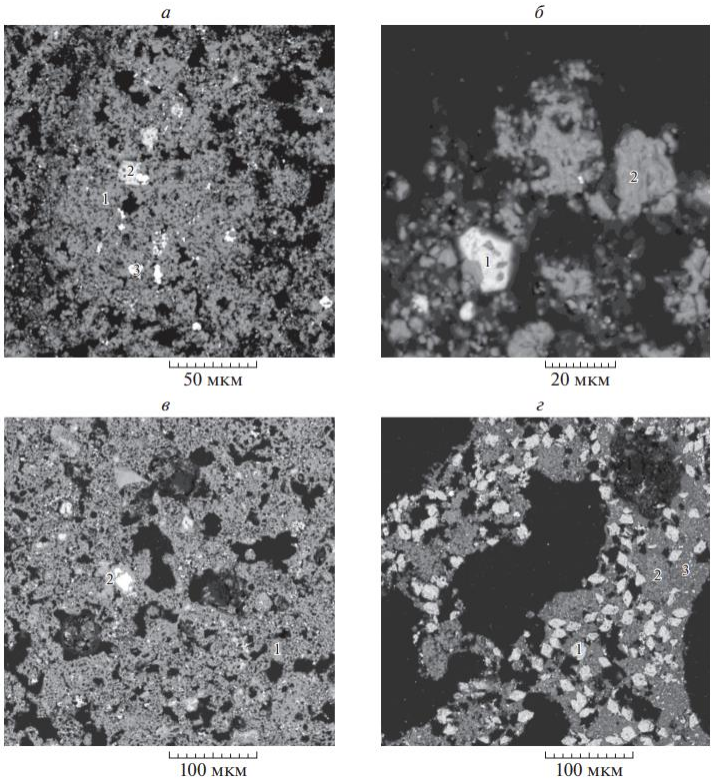


Рис. 1. Продукты синтеза: цирсиналит (1) и паракелдышит (2), опыт 55 (а); паракелдышит (1) и цирсиналит (2), опыт 56 (б); МГЭ (1) и эгирин (2), опыт 57 (в); паракелдышит (1), цирсиналит (2) и МГЭ (3), опыт 58 (г). Изображения под сканирующим электронным микроскопом в режиме отражённых электронов.

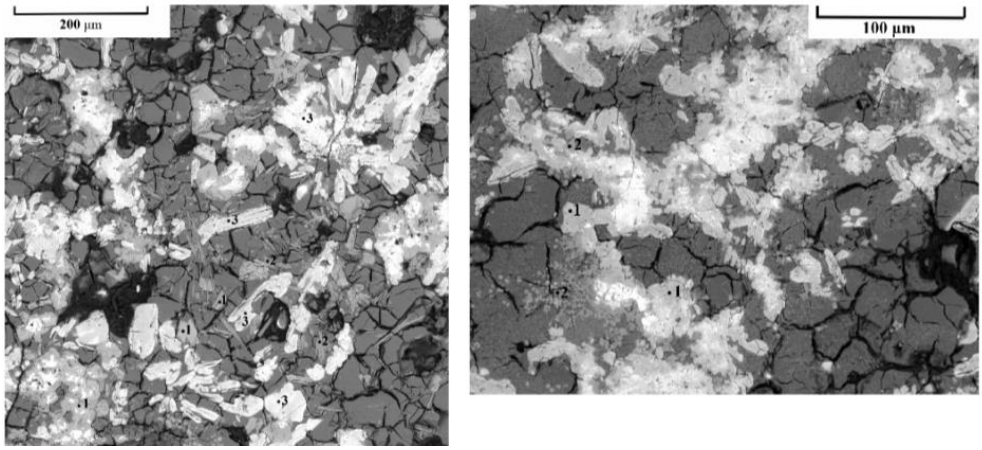


Рис. 2. (Слева) Результаты синтеза опыта 87: 1 - цирсиналит, 2 - пектолит, 3 - власовит. (Справа) Результаты синтеза опыта 88: 1 - власовит, 2 - пектолит.

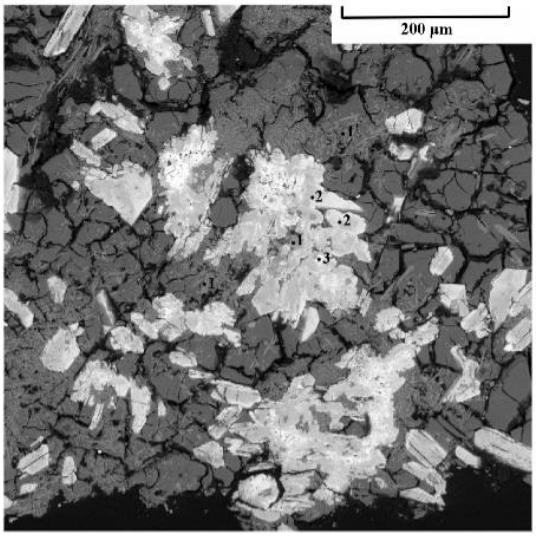


Рис. 3. Результаты синтеза опыта 89: 1 - пектолит, 2 - власовит, 3 - паракелдышит.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИЭМ РАН FMUF-2022-0002.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $MgO-Cr_2O_3-B_2O_3$

***Котелевская Е.Ю.*[1], *Волкова Е.А.*[1], *Кривчук В.О.*[2], *Оганов А.Р.*[2]**
[1] МГУ им. Ломоносова (г. Москва), [2] Сколковский институт науки и технологий (г. Москва),
katerina.kotelevska@mail.ru

Исследование фазовой устойчивости многокомпонентных оксидных систем представляет интерес как для поиска новых соединений, так и для направленного выбора составов при экспериментальном синтезе. Построение фазовых диаграмм исключительно экспериментальными методами требует исследования большого числа составов и условий получения образцов. Методы ab initio позволяют предварительно оценивать относительную устойчивость соединений, определять возможные продукты их разложения и выявлять перспективные метастабильные фазы. Подобный подход, основанный на DFT-расчётах и анализе выпуклой энергетической оболочки (convex hull), ранее успешно применялся при исследовании многокомпонентных оксидных систем [1].

В настоящей работе исследована фазовая устойчивость соединений в псевдотройном сечении $MgO–Cr_2O_3–B_2O_3$ системы Mg–Cr–B–O. Рассматривались составы, соответствующие формальным степеням окисления Mg^{2+}, Cr^{3+}, B^{3+} и O^{2-}. Исходный набор включал известные оксидные и боратные фазы. Для поиска возможных новых соединений во внутренних областях диаграммы использовался эволюционный алгоритм USPEX [2].

Оптимизация кристаллических структур и расчёт полных энергий выполнялись методом теории функционала плотности в пакете VASP [3] с использованием обобщённого градиентного приближения PBE [4] и метода PAW [5, 6]. Для соединений, содержащих хром, учитывалась спиновая поляризация и применялась поправка DFT+U в формализме Дударева [7] с эффективным параметром U_{eff} = 3 эВ для 3d-состояний Cr. После полной релаксации структур выполнялись отдельные статические расчёты полной энергии в рамках единой вычислительной схемы.

На основании полученных энергий была построена псевдотройная фазовая диаграмма $MgO–Cr_2O_3–B_2O_3$ (рис. 1). Для каждой структуры рассчитывалась величина $E_{above\ hull}$, характеризующая превышение её энергии относительно минимальной энергии набора конкурирующих фаз того же суммарного состава. В рамках принятой расчётной модели структуры с $E_{above\ hull} = 0$ рассматривались как термодинамически стабильные при T = 0K.

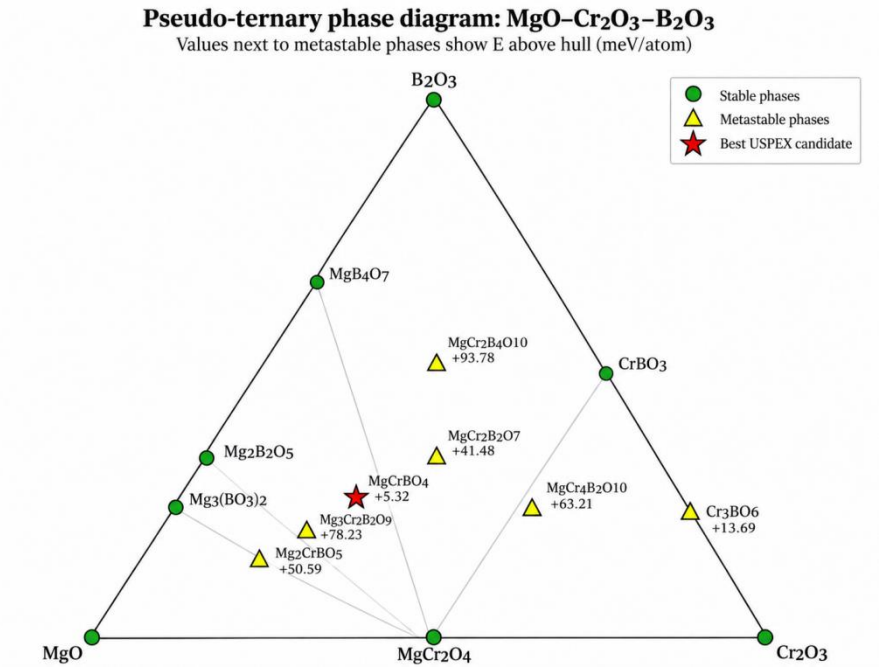


Рис. 1. Псевдотройная фазовая диаграмма системы $MgO–Cr_2O_3–B_2O_3$, построенная по результатам DFT-расчётов. Отмечены стабильные и метастабильные фазы, а также структуры, найденные с использованием USPEX; для метастабильных соединений приведены значения $E_{above\ hull}$

На выпуклой оболочке расположились низкоэнергетические модификации MgO, Cr_2O_3, B_2O_3, $MgCr_2O_4$, $Mg_3(BO_3)_2$, $Mg_2B_2O_5$, MgB_4O_7 и $CrBO_3$. Наиболее интересный результат получен для состава $MgCrBO_4$.

Минимальная энергия над выпуклой оболочкой среди найденных для данного состава структур составила всего 5,3 мэВ/атом.

Таким образом, $MgCrBO_4$ не является строго стабильной фазой в рамках выполненных расчётов, однако находится в непосредственной близости к выпуклой оболочке и может рассматриваться как перспективный near-hull кандидат.

Полученные результаты показывают возможность совместного использования DFT-расчётов, анализа выпуклой оболочки и эволюционного поиска структур для исследования фазовой устойчивости в многокомпонентных оксидных системах. Основным результатом работы является выявление $MgCrBO_4$ как низкоэнергетической структуры, расположенной всего на несколько мэВ/атом выше границы термодинамической устойчивости. Дальнейшее исследование будет направлено на уточнение её относительной энергии с учётом различных магнитных конфигураций Cr и более строгих параметров сходимости, а также на анализ структурных и электронных свойств найденной фазы.

Литература:

8. O. Koroleva, M. Fedyaeva, S. Lepeshkin, Inorg. Chem. 65, 7613–7627 (2026). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05043.
9. C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen, Comput. Phys. Commun. 175, 713–720 (2006). DOI: 10.1016/j.cpc.2006.07.020.
10. G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169–11186 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
11. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
12. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953–17979 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
13. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758–1775 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
14. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Phys. Rev. B 57, 1505–1509 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КИАНИТ-ФУКСИТОВОГО СЛАНЦА

***Кузюра И.С.*[1], *Ковальская Т.Н.*[1,2], *Кузюра А.В.*[2]**

[1]ЦДО «МАН ИМПУЛЬС» (*г.Черноголовка*), [2]*ИЭМ РАН (г. Черноголовка),* *Ivankuzura0@gmail.com*

В последней геологической экспедиции Геошколы ЦДО «МАН Имульс» в Карелию авторами были найдены и привезены образцы породы с фукситом, минерал изумрудного цвета. В связи с этим целью работы является детальное изучение образца фуксит-содержащей породы из экспедиции и возможных условий ее образования.

Задачи работы:

1. Исследование литературных данных о фуксите, о фуксит-содержащих породах, о условиях их образования;
2. Минералогическое изучение природного образца фуксит-содержащей породы;
3. Сравнение природного фуксита с другими слюдами из с места отбора образцов;
4. Применение геотермометрии для образца фуксит-содержащей породы;
5. Выводы об условиях образования природного образца фуксит-содержащей породы.

Фуксит - довольно редкий минерал, слоистый силикат группы слюд, является зелёной разновидностью минерала мусковита - $Ka(Al,Cr)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. От обычного мусковита его отличает наличие примесей хрома (содержит 1 – 6% Cr_2O_3).

Актуальность исследований фуксита и пород, в которых он содержится, определяют следующие факторы:

•Фуксит — это классический минерал-индикатор. Его нахождение может указывать на близость месторождений золота, хрома или редких металлов.

•Ученые используют химическую зональность в кристаллах фуксита, чтобы точно рассчитать, при каком давлении и температуре происходил метаморфизм пород.

•Фуксит часто встречается в тесной связи с изумрудами и рубинами (корундами). Исследование хромистых слюд помогает понять пути миграции хрома и находить новые изумрудоносные зоны.

•Фуксит используется для создания экологически чистых, устойчивых к ультрафиолету зеленых пигментов для высококачественных красок и косметики [1].

Исследование любой горной породы и минералов в ее составе сводится к нескольким этапам:

1. Первоначальная характеристика на месте образования.

Как известно, все горные породы по своему происхождению делятся на три группы: магматические - результат затвердевания расплава магмы, осадочные - разрушения пород и метаморфические - результат воздействия высоких температур и давления на породу [2].

2. Характеристика структуры и текстуры.

Структура — строение породы, характеризующееся размером и формой составляющих ее минералов, обломков или частиц. **Текстура** – сложение породы, характеризующееся пространственным расположением составных частей и их плотностью.

3. Определение химического состава. Выражается в процентных соотношениях главных оксидов: SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, FeO, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O.

Последовательно выполняя эти этапы, в результате можно сказать, какая эта порода, а также как и из чего она могла образоваться.

Образцы фуксита в составе породы были найдены мной в проявлении Хизоваара (Лоухском районе Карелии). Порода отобрана из линзы сланцев северо-восточного простирания. Линза вскрыта разведочной канавой. Куски породы привезены в Черноголовку, из некоторых изготовлены полированные препараты-шашки для исследования их с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии в Институте Экспериментальной минералогии РАН.

Структура породы слоистая, плотная, зеленый фуксит представлен мелкочешуйчатым слюдоподобным агрегатом. Твердость фуксита 3 по шкале Мооса, царапается медной монетой. Эластичен, листочки и чешуйки гибки и при сгибании упруги. Спайность совершенная. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый, шелковистый. В порошке - белый цвет. Прозрачный, просвечивающий.

В составе породы больше всего (73 %) светло-зеленого фуксита $(Al,Cr)_3Si_3O_{10}(OH)_2$, поменьше (15 %) - синего кианита Al_2SiO_5, призматические вытянутые зерна рутила TiO_2 (3 %), редко встречаются крупные изометричные кристаллы темно-красного граната, альмандина $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ (1 %), также изредка - апатит, кварц, пирит.



Рис. 1. Фото куска породы, привезенного из экспедиции

В анализируемые на СЭМ кусочки попали фуксит, биотит, пирит, кианит, рутил, апатит и кварц. Также нам повезло найти зерно граната, выпавшее из породы, оно также было проанализировано, а его состав использован при геотермометрии.

Сканирующая электронная микроскопия выявила несколько фаз, различных по фототону. Сульфид (Py пирит FeS_2), фуксит, рутил TiO_2 и палочки кианита (рис. 2).

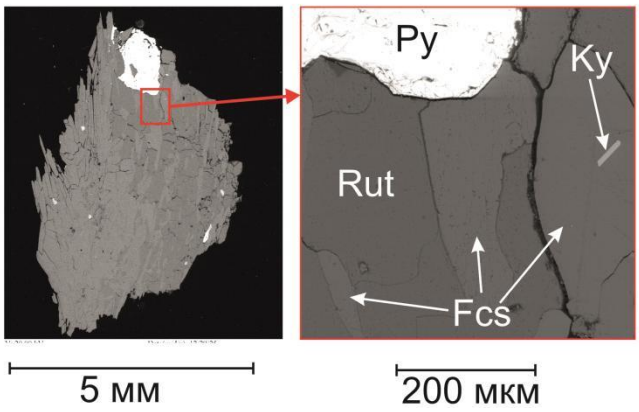


Рис. 2. СЭМ фото исследуемой породы

На электронном микроскопе был оценен химический состав минеральных фаз в породе (в таблице 1 приведены анализы (мас. %) главных породообразующих алюмосиликатных фаз. Слюды обнаружено 2 вида - непосредственно фуксит, а также биотит. Фуксит отличается от биотита большим содержанием хрома, натрия и алюминия. Он оказался однородным по составу. Биотит же - более магнезиальный, более железистый, и содержит больше калия и титана.

Структура-текстура породы и ее минералогический и геохимический составы свидетельствуют о метаморфическом происхождении породы. Метаморфические породы образуются в результате преобразования осадочных или магматических горных пород под действием высоких температур и больших давлений (регионального метаморфизма), а также под влиянием внедрения магмы (контактного метаморфизма).

Принимая во внимание классификацию метаморфических пород [2], исследуемая порода относится к кристаллическим сланцам, а по главным породообразующим минералам, ее можно классифицировать как кианито-фукситовый сланец. И этот сланец образовался в результате регионального метаморфизма.

Учитывая отсутствие зональности у фуксита и сосуществование в исследуемой породе граната и биотита, мы попытались оценить температуру образования данной ассоциации и всей породы в целом. Гранат-биотитовый термометр [3] позволяет определить температуру по распределению железа и магния в сосуществующих гранате и биотите. С 1970-х годов точность гранат-биотитового термометра не единожды проверяли с помощью экспериментальных методов и эмпирических расчетов. Для определения пиковой температуры формирования породы необходимо рассчитать мольные доли Mg в гранате *Grt* и биотите *Bt*. Согласно геотермометру, температуры образования фуксит-кианитового сланца из экспедиции ложатся в поле 500-555 °C.

Усредненный хим. состав главных породообразующих алюмосиликатных фаз, мас. %, без воды												
Фаза	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	TiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Сумма	x_{Mg}ср
Fcs	42,02	29,55	0,86	0,54	0,02	0,43	1,29	1,35	6,29	-	82,43	

Таблица 1

Bt	36,99	17,96	13,73	12,41	0,00	1,52	1,16	0,32	8,75	-	93,12	0,62
Ky	66,83	20,78	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	8,51	0,07	-	99,15	
Grt	39,50	21,80	28,34	8,15	0,36	0,01	-	-	-	1,51	99,67	0,23

Условные обозначения: Fcs - фуксит, Bt - биотит, Ky - кианит, Grt - биотит

Мы также попытались оценить давление образования нашей исследуемой породы. Нанеся оценочные температуры образования на диаграму фаций метаморфизма [4], можно понять, что мы попадаем в персечение кианит-хлорит-ставролитовой и кианит-биотит-ставролитовой фаций метаморфизма, что может соответствовать значениям давлений примерно 5-8 кбар.

Параллельно с получением аналитических результатов авторы изучали научную литературу о происхождении кианит-фукситового сланца и геологической истории области сбора образцов. Данный сланец, как мы определили, является метаморфической породой.

В 1939 году при геологическом картировании мест, где найдена порода был встречен комплекс кристаллических сланцев, названный свитой Хизоваара [5]. Здесь, в 1948 году выявлена линза фуксит-кианитовых сланцев, вскрыта разведочной канавой и рядом неглубоких шурфов. Цвет фуксита вызван присутствием ионов Cr^{3+} [6].

По данным картирования «свиты Хизоваара», данные породы изначально являлись осадочными глинистыми песчаниками [7]. По другой версии эти породы сформировались в результате гидротермально-метасоматического изменения коматиитов (или их туфов) и последующего метаморфизма [8].

Возраст этих глубокометаморфизованных отложений, по современным данным изотопно-радиологического анализа - 2870 - 2770 млн. лет, т.е. почти три миллиарда лет [7].

Выводы

Исследован образец кианит-фукситового сланца из месторождения Хизоваара Лоухского районе Карелии. Породообразующие минералы - фуксит, кианит. Особенности фуксита в образце - примесь Cr_2O_3 до 2,46 мас %, что придает слюде изумрудно-зеленую окраску. Прародителем породы являются осадочные глинистые песчаники и глинами, подвергшиеся метаморфизму, либо гидротермально-метасоматически измененные коматиитовые лавы (или их туфы), подвергшиеся последующему метаморфизму. Оценочные PT-условия составили 5-8 кбар и 500-555 °C.

Список литературы:

1. https://elib.osu.ru
2. https://studfile.net
3. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. Недра, Москва, 1976 г., 287 стр.
4. Бушмин С.А., Глебовицкий В.А., 2008. Схема минеральных фаций метаморфических пород. Записки РМО. Т. 137. № 2. С.1-13/
5. https://pikabu.ru/story/fuksitovyie_slantsyi_khizovaaryi_kareliya_8955647
6. 10.www.rusminerals.ru
7. Проскурин Г. Ю. Метасоматиты зоны сочленения Карельской гранит-зеленокаменной области и Беломорского метаморфического пояса // Региональная геология и металлогения, № 56, 2013. С. 51-57.
8. Кулешевич Л.В. Минеральные виды Северной Карелии: типоморфные особенности фукситовых сланцев участка Хизоваара. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019 16 С. 328–333

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ TI-SI-C-ZR ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

***Куликова А.Е.*[1], *Константинов А.С.*[1] *Чижиков А.П.*[1], *Бажина А.Д.*[1]**
[1] ***ИСМАН РАН (г. Черноголовка),*** *coolbird@ism.ac.ru*

MAX-фазы являются перспективными материалами для применения в различных областях. Благодаря высокой температуре плавления, высокой теплопроводности и стойкости к термическим ударам эти материалы исследуются для применения в качестве огнеупоров [1]. Низкий коэффициент трения и высокая трещиностойкость позволяют открывают возможность использования данных материалов в качестве гидро- или аэродинамических подшипников [2]. В отличие от обычной керамики данные вещества хорошо поддаются обработке, наравне с металлами [1], что еще больше расширяет спектр их применения. Помимо использования чистого вещества MAX-фазы часто выступают в качестве части композита и могут выступать как в роли матрицы, так и в роли наполнителя. В данной работе исследуется MAX-фаза системы Ti-Si-C. Одними из распространенных наполнителей данной Max-фазы выступают карбиды той же системы. Существуют различные методы синтеза их композитов, такие как горячее прессование, искровое плазменное спекание и спекание без давления [3]. Однако, одновременный синтез как наполнителей, так и матрицы не только упрощает технологию получения композита, но также способствует лучшему соединению наполнителя с матрицей, а значит улучшению механических свойств. В данной работе материла получен методом свободного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) сжатия. Данный метод синтеза является экономичным, быстрым и не требует сложного оборудования, как и многие виды СВС, отличной его особенностью является возможность получения плотных образцов в одну технологическую стадию [4]. Таким образом метод свободного СВС-сжатия позволяет получить плотный композит в одну технологическую стадию. В представленной работе получен композит на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2 с добавлением ZrC методом свободного СВС-сжатия. Добавка циркония обусловлены его высокими механическими свойствами и высокой температурой плавления.

В качестве прекурсоров выступали порошки Ti, Si, C и ZrC. Порошки были перемешаны в шаровой мельнице и спрессованы в заготовки. Далее был инициирован процесс СВС с помощью нагрева вольфрамовой спирали, после распространения волны горения по всему образцу, к нему было приложено давление. Впоследствии был проведен рентгенофазовый и элементный анализ образцов, рассмотрена их морфология с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и измерены их механические характеристики. Следующим этапом образцы были отожжены в вакууме при температуре 1300 °C с целью увеличения доля MAX-фазы.

Согласно рентгенофазовому анализу, образцы состоят из MAX-фазы Ti_3SiC_2, карбида титана TiC и небольшого количества $Ti_5Si_3C_{0,25}$ и $Ti_3Zr_2Si_3$. Соединения на основе циркония не были обнаружены, поэтому было сделано предположение, что цирконий замещает титан в фазах, определенных рентгенофазовым анализом, карбиде, силициде и MAX-фазе, данное предположение выдвигалось и другими авторами [5,6]. Исследование с помощью СЭМ показало наличие слоистой структуры, что косвенно свидетельствует об образовании MAX-фазы. Результаты элементного анализа свидетельствуют о наличии участков, соответствующих карбиду титана, силициду титана и MAX-фазе, в то время как карбид циркония присутствует почти во всех проанализированных участках. После отжига образцы имели схожую морфологию, также как и дифракционную картину, однако, интенсивность MAX-фазы увеличилась, что может свидетельствовать благоприятном влиянии высокотемпературного отжига на образование Ti_3SiC_2.

Твердость образцов после синтеза составила 923 HV, после отжига значения несколько снизились до 785 HV. Трещиностойкость после отжига немного уменьшилась с 16,4 до 12,6 МПа·м$^{1/2}$. Модуль Юнга изменился от 331 Гпа до отжига до 270 ГПа после отжига, в то время как коэффициент упругого восстановления повысился с 37,4 до 43,5 %.

Работа выполнена при поддержке РНФ грант № 25-19-00648

Литература:

15. Kayan G.O., Akin I. MAX phases and their spark plasma sintered composites — review // Advanced Composites and Hybrid Materials, T. 8, 2025, стр. 284.
16. Magnus C., Sharp J., Rainforth W.M. The Lubricating Properties of Spark Plasma Sintered (SPS) Ti3SiC2 MAX Phase Compound and Composite // Tribology Transactions, T. 63, 2020, стр. 38 – 51.
17. Alam M.S., Chowdhury M.A., Kowser M.A. и др. Advances of MAX phases: Synthesis, characterizations and challenges // Engineering Reports, T. 6, 2024.

18. Bazhina A., Chizhikov A., Konstantinov A., Avdeeva V., Bazhin P. Structure, phase composition, and mechanical and tribological properties of two-layer cermet composites based on TiB obtained by free SHS compression // Journal of Alloys and Compounds, T. 1010, 2025, ст. 178084.
19. Wan D.T., He L.F., Zheng L.L. и др. A new method to improve the high-temperature mechanical properties of Ti3SiC2 by substituting Ti with Zr, Hf, or Nb // Journal of the American Ceramic Society, T. 93, 2010, стр. 1749 – 1753.
20. Qu L., Bei G., Stelzer B. и др. Synthesis, crystal structure, microstructure and mechanical properties of (Ti1-xZrx)3SiC2 MAX phase solid solutions // Ceramics International, T. 45, 2019, стр. 1400 – 1408.

УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД НЕОАРХЕЙСКОГО ВОКНАВОЛОКСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА (КАРЕЛЬСКИЙ КРАТОН, ФЕННОСКАНДИНАВСКИЙ ЩИТ)

Лезжов А.М.*, *Сибелев О.С.*, *Ковальчук А.А*, *Кервинен А.В.
ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск), *Arsenylez@gmail.com*

В Карельском кратоне Фенноскандинавского щита известно несколько проявлений архейских гранулитового метаморфизма, сформировавшихся, как при низких [2], так и умеренных давлениях [6]. Одним из них является неоархейский Вокнаволокский гранулитовый комплекс. Он состоит преимущественно из биотитовых и роговообманково-биотитовых гнейсов, содержащие отдельные тела метабазитов размером до десятков метров. Породы комплекса подвергались неоднократному метаморфизму. Высокотемпературные условия метаморфизма предыдущими исследователями определялись по эндербитам и двупироксеновым амфиболитам. По их данным условия метаморфизма не превышали 750 °С, а определенные давления имеют широкий интервал от 0.4 до 7 кбар [1,3,4]. Кроме эндербитов и амфиболитов, известны различные гранатсодержащие гнейсы (гранат-биотитовые, гранат-роговообманково-биотитовые и биотит-силлиманит-гранатовые гнейсы) [1], которые позволят определить метаморфическую историю Вокнаволокского комплекса. Условия метаморфизма исследованных пород определены с помощью построения псевдосечений в программе Perplex (версия 716) [5]. Для расчетов выбрана база данных hp62ver [7], и следующие модели твердых растворов и расплава feldspar, melt(W), Chl(W), Sp(HP), Gt(W), Mica(W), Ctd(W), Bi(W), Ilm(WPH), Crd(W), Opx(W), а также cAmph(G), Augite(G) для Grt-Hbl-Bt-гнейсов и амфиболитов [9].

Двупироксеновые амфиболиты обнаружены в областях проявления эндербитов (в зонах высокотемпературной мигматизации Hbl-Bt-гнейсов). Породообразующими минералами выступают плагиоклаз, роговая обманка, клинопироксен, реже кварц, иногда биотит и карбонат. В виде единичных зерен присутствует ортопироксен. Обнаруженный в амфиболитах Pl+Hbl+Cpx+Opx парагенезис устойчив при температурах более 720 °С и в случае x_{H2O}=1 во флюиде начиная от давления в 1 кбар. Уменьшение x_{H2O} в водно-углекислотном флюиде приводит к устойчивости парагенезиса при более высоких давлениях.

Grt-Hbl-Bt гнейсы географически связаны областями проявления эндербитов. В гнейсах породообразующими минералами являются кварц, плагиоклаз, биотит, роговая обманка, гранат, иногда куммингтонит. Обнаруженный парагенезис Qz+Pl+Bt+Hbl+Grt при x_{H2O}=0.8 имеет интервал устойчивости по температуре 750-780 °С при давлениях более 8 кбар.

Биотит-силлиманит-гранатовые гнейсы изучены по одному выходу на восточном берегу оз. Марья-Шелека. Основными породообразующими минералами гнейсов являются биотит, силлиманит, гранат, плагиоклаз, кварц. В качестве наиболее значимых второстепенных и акцессорных минералов следует отметить микроклин, ильменит, герцинит, циркон, анатаз, рутил, мусковит и единичные зерна карбонатных минералов. Во включениях в гранате обнаружен реликтовый рутил, являющийся индикатором преобразования пород при умеренных давлениях более 8 кбар. Более поздний парагенезис Pl+Qz+Grt+Sil+Bt+Ilm образовался при температурах до 750 °С при давлениях 5 кбар.

Таким образом, в Вокнаволокском гранулитовом комплексе обнаружено проявление реликтового метаморфизма умеренных давлений (более 8 кбар), и наложенного на него метаморфизма низких давлений и высоких температур (граница амфиболитовой и гранулитовой фации).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГ КарНЦ РАН FMEN-2023-0009.

В тексте используются сокращения минералов по [8].

Литература:

1. Коншин В.А. Геология и метаморфизм района оз. Верхнее Куйто – Тоухтуринъярви (Вокнаволокский блок, Западная Карелия) // Ранний докембрий Карелии. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР. 1987. С. 70–89
2. Король Н.Е. Основные гранулиты Карелии и Центральной Финляндии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Выпуск. 8. КарНЦ РАН. 2005. С. 18–28

3. Максимов О.А., Лезжов А.М., Слабунов А.И., Сибелев О.С. Два этапа неоархейского гранулитового метаморфизма в Вокнаволокском комплексе (Фенноскандинавский щит) // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2026. – № 2. – С. 124-128. – DOI 10.17076/geo2161. – EDN CNTVVC.
4. Самсонов А. В., Берзин Р. Г., Заможняя Н. Г., Щипанский А. А., Бибикова Е. В., Кирнозова Т. И., Конилов А. Н. Процессы формирования раннедокембрийской коры Северо-Западной Карелии, Балтийский щит: результаты геологических, петрологических и глубинных сейсмических (профиль 4В) исследований. Глубинное строение и эволюция земной коры восточной части Фенноскандинавского щита: профиль Кемь – Калевала. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. С. 109–143.
5. Connolly J.A. Multivariable phase–diagrams – an algorithm based on generalized thermodynamics // Amer. J. Sci. 1990. V. 290. P. 666–718.
6. Hölttä P. & Paavola J. P–T–t development of Archaean granulites in Varpaisjärvi, Central Finland: I. Effects of multiple metamorphism on the reaction history of mafic rocks. Lithos. 50. 97–120. 2000. 10.1016/S0024-4937(99)00056-0.
7. Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. P. 333–383.
8. Warr L.N. IMA-CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. Vol. 85. P. 291–320. doi: 10.1180/mgm.2021.43
9. White R., Powell R., Johnson T. The effect of Mn on mineral stability in metapelites revisited: New a-x relations for manganese-bearing minerals // J. Metamorph. Geol. 2014. V. 32. № 8. P. 261–286.

ЭФФЕКТ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Панкрушина Е.А.
ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург)*, lizaveta.94@list.ru*

Колебательная спектроскопия играет важную роль в исследовании химических соединений и конденсированных сред. Частоты нормальных колебаний несут информацию о межатомных силах и форме парного потенциала взаимодействия. Основными способами получения колебательных спектров являются инфракрасное (ИК) поглощение и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Эти методы позволяют характеризовать состав, строение, фазовое состояние и особенности межатомных взаимодействий. В отличие от рентгеноструктурного анализа, фиксирующего преимущественно статическую структуру кристалла, колебательные спектры отражают динамику решетки и связи между фононной, электронной и магнитной подсистемами [1, 2].

ИК-поглощение и КР различаются механизмом взаимодействия света с веществом. ИК-активность определяется изменением дипольного момента при колебании, тогда как КР-активность обусловлена изменением поляризуемости электронной оболочки. Эффект КР, открытый Ч. В. Раманом в 1928 г., представляет собой неупругое рассеяние монохроматического излучения на колебательных возбуждениях вещества. Интенсивность КР линии определяется величиной $(\partial\alpha/\partial Q)^2$, где α – поляризуемость, а Q – нормальная координата. В кристаллах наблюдаемые линии соответствуют фононным модам, частоты которых непосредственно связаны с потенциалом межатомного взаимодействия. Это делает КР-спектроскопию эффективной для изучения структурных перестроек, фазовых переходов и спин-фононного взаимодействия [2].

Современная КР спектроскопия в сочетании с конфокальной микроскопией характеризуется высокой локальностью – пространственное разрешение может достигать порядка 1 мкм. Метод допускает быстрые неразрушающие измерения и проведение экспериментов *in situ* при изменении температуры, давления, магнитного поля, дозы облучения и других внешних параметров. Типичная установка включает лазерный источник возбуждения, например с длиной волны 532, 633 или 785 нм, спектральный прибор и CCD-детектор. Поляризационные измерения на ориентированных монокристаллах позволяют соотнести наблюдаемые моды с симметрией колебаний, а их частоты, полуширины, интенсивности и поляризация служат чувствительными индикаторами состава, ближнего порядка и состояния минерала [2].

Особенно значимы геологические и минералого-геохимические приложения метода. Аанализ КР используют для экспресс-идентификации минералов непосредственно в шлифах, аншлифах и полированных образцах, для картирования фаз и изучения зональности. Термо- и барически-зависимые КР эксперименты позволяют прослеживать упругие деформации, термически или давлением индуцированные фазовые переходы, переходы порядок–беспорядок, а также восстановление радиационно поврежденных структур. Благодаря этому КР-спектроскопия является ценным инструментом при исследовании устойчивости минералов в условиях геологических процессов [1, 3].

Одно из наиболее востребованных направлений – анализ флюидных включений. Конфокальная КР микроспектроскопия позволяет неразрушающе определять газовую и жидкую составляющие включений, идентифицировать CO_2, CH_4, N_2, H_2S, H_2O и другие компоненты, а также оценивать соленость растворов по спектральным признакам [1, 4, 5]. Совместно с методами термобарогеохимиии (ТБГХ) КР данные применяются для оценки плотности и давления флюидов, что важно для реконструкции условий минералообразования, рудогенеза и эволюции гидротермальных систем. Малый размер анализируемого объема особенно важен для неоднородных и многофазных включений [1, 4, 5].

Дополнительные возможности открывает совместная регистрация КР и фотолюминесценции. Люминесцентные особенности минералов могут быть связаны с редкоземельными ионами, переходными металлами, анионными комплексами, собственными и радиационными дефектами. Комплексная интерпретация КР и люминесцентных спектров расширяет возможности диагностики примесей, дефектного состояния и истории преобразования минерального вещества [3].

Таким образом, КР-спектроскопия объединяет теоретические представления об электронно-колебательном взаимодействии с возможностями локального эксперимента. В комплексе с ИК-спектроскопией, ТБГХ, рентгеновскими и химико-аналитическими методами она обеспечивает всестороннее исследование минералов, материалов и флюидных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № 123011800012-9.

Литература:

1. Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Замятин Д. А., Червяковская М. В., Панкрушина Е.А. Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. – 427 с.
2. Колесов Б. А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 186 с.
3. Nasdala L., Smith D. C., Kaindl R., Ziemann M. A. Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research // Spectroscopic Methods in Mineralogy / eds. A. Beran, E. Libowitzky. – Budapest: Eötvös University Press, 2004. – European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, vol. 6. – P. 281–343.
4. Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. – 2001. – Vol. 55. – P. 139–158.
5. Hurai V., Huraiová M., Slobodník M., Thomas R. Geofluids: Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 489 p.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ШЛАКОВ ИСТОРИЧЕСКИХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ПЕРМСКОГО КРАЯ

Пугач В.В.
ПГНИУ (г. Пермь), E-mail: Vladimirpugach0@gmail.com

Актуальность работы определяется необходимостью современной ревизии техногенных образований, сформировавшихся в результате длительной переработки медистых песчаников, и отсутствием в доступной литературе систематизированного современного массива минералогических, петрографических и геохимических данных по значительной части исторических шлаковых отвалов. Для медеплавильных заводов Пермского края данный вопрос имеет региональное значение в связи с длительной историей переработки медистых песчаников и наличием сохранившихся шлаковых отвалов.

Изучение подобных объектов целесообразно проводить как комплексное экспериментально-аналитическое исследование. Состав шлака не может быть адекватно охарактеризован одним методом, поскольку валовое содержание элементов, фазовый состав, микроструктура и формы нахождения металлов относятся к разным уровням организации вещества. Современные археометаллургические исследования древних медеплавильных шлаков демонстрируют результативность сочетания оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализов, SEM-EDS и ICP-MS [3-7].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИНЦИП ОТБОРА ПРОБ

Объектом исследований являются техногенные шлаковые образования исторических медеплавильных заводов Пермского края. Разновременность накопления шлаков, возможные различия технологических режимов и последующее выветривание требуют проведения современного систематического опробования.

При отборе образцов необходимо учитывать пространственную и вещественную неоднородность отвала. Для каждой пробы следует фиксировать положение в пределах отвала, относительную глубину, внешний облик, цвет, степень стекловатости, пористость, плотность, магнитность, наличие металлических корольков, включений и вторичных минералов. Желательно выделять типичные образцы и отдельные фрагменты, демонстрирующие признаки различных технологических операций. Такой подход позволяет избежать подмены характеристики шлакового массива свойствами единичного фрагмента.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Предлагаемая последовательность строится по принципу перехода от не нарушающего или минимально нарушающего исследование образца к методам, требующим измельчения или локального отбора вещества (таблица). На первом этапе выполняется макроскопическое описание, затем петрографическое исследование и только после фиксации текстур – подготовка навесок для массовых методов анализа. Подобная логика использована и в современных исследованиях древних шлаков: описание и выделение диагностических признаков предшествует XRF/XRD и микроскопическим исследованиям [4, 7].

Таблица – Методы исследования вещественного состава исторических медеплавильных шлаков и задачи их применения

Метод	Объект / подготовка	Основная цель	Ожидаемый результат
Макроскопическое описание	Целый фрагмент, свежий скол	Выделение морфологических и технологических разновидностей	Тип шлака, признаки плавки, переплава, выветривания
Оптическая микроскопия	Полированный шлиф / аншлиф	Изучение текстур, стекла, кристаллических, металлических и сульфидных фаз	Микротекстуры, взаимоотношения фаз, признаки кристаллизации
РФА (XRF)	Гомогенизированный порошок	Определение валового содержания основных и примесных элементов	Химический профиль образца и межпробное сравнение
РСА (XRD)	Порошок, предпочтительно после петрографических исследований	Определение кристаллических фаз	Минеральный и фазовый состав кристаллической части

Метод	Объект / подготовка	Основная цель	Ожидаемый результат
SEM-EDS	Полированный аншлиф / шлиф	Локальная морфология и элементный состав отдельных фаз	Формы нахождения Cu, Fe и сопутствующих элементов
ICP-MS	Раствор после кислотного разложения навески до полного перевода элементов в раствор	Определение широкого спектра микро- и редких элементов	Микроэлементный и редкометалльный профиль
EPMA / WDS	Полированный аншлиф, выбранные фазы	Точный количественный состав отдельных минералов и стекла	Химические формулы и распределение элементов по фазам
Mössbauer / Raman / XPS	Выбранные участки и фазы	Уточнение валентного состояния и структурных особенностей	Дополнительная характеристика Fe и отдельных соединений

Макроскопическое описание следует рассматривать не как вспомогательную, а как самостоятельную стадию исследования. Форма фрагмента, характер поверхности и свежего скола, степень стекловатости, пористость, наличие следов течения расплава, контакта с печью, отпечатков топлива, металлических корольков и зон вторичного изменения позволяют предварительно разделить материал на генетически и технологически различные разновидности. При наличии корольков и капель металла необходимо фиксировать их размеры и положение относительно основной стекловатой или кристаллической массы. Эти признаки могут быть использованы для последующей постановки локальных SEM-EDS/EPMA-анализов.

Петрографическое исследование направлено на установление внутреннего строения шлака. В шлифах и аншлифах оцениваются соотношение стекла и кристаллической составляющей, морфология кристаллов, взаимоотношения силикатных и рудных фаз, размер микропор, трещины, коррозионные зоны и распределение металлических включений. Для древних и исторических медеплавильных шлаков показано, что сочетание микроскопии с фазовым и химическим анализом позволяет выделять разновидности шлака, соответствующие отдельным стадиям металлургического процесса [3, 6].

РФА и РСА должны применяться совместно, но решать разные задачи. XRF дает интегральную характеристику химического состава навески и удобен для сопоставления серии образцов. XRD позволяет идентифицировать кристаллические фазы, однако стекловатая часть шлака не фиксируется как совокупность отдельных кристаллических минералов. Поэтому интерпретация XRD без учета микроструктуры способна привести к неполному представлению о веществе. Исследования медеплавильных шлаков из Kunal (Индия) показали, что совместное использование XRD и XRF позволяет связать преобладающие фазы с особенностями условий плавки [4].

SEM-EDS является ключевым связующим методом между валовым химическим и фазовым уровнями. Он позволяет установить в каких микрофазах сосредоточены Cu, Fe, S, Zn, Pb, As и другие элементы, выявленные на предыдущем этапе. При необходимости количественного определения состава отдельных фаз целесообразно применение электронно-зондового микроанализа (EPMA/WDS). Особенно важно различать элемент, находящийся в составе силикатного стекла, кристаллической фазы, сульфида или металлической капли, поскольку это непосредственно влияет на интерпретацию поведения компонента при технологической переработке.

ICP-MS целесообразен на завершающей стадии массового элементного анализа, когда по результатам XRF и микроскопических исследований сформирован перечень элементов, представляющих интерес. Метод позволяет расширить характеристику за счет микроэлементов и редких элементов. В работе по древним шлакам Kunal ICP-MS применяли совместно с XRF, XRD и SEM-EDS, что обеспечило согласованное описание химического и минерального состава [4]. Для исторических шлаков Пермского края такой подход может быть особенно полезен при поиске сопутствующих компонентов, концентрации которых не всегда отражаются в макроскопических признаках.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И КОНЕЧНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Результаты отдельных методов должны объединяться не путем простого перечисления, а посредством генетической интерпретации. Совокупность текстурных признаков, фазового состава и химии позволяет оценивать характер охлаждения расплава, степень его кристаллизации, условия окислительно-

восстановительного режима и эффективность отделения металлической фазы. В исследованиях шлаков Лузерны (Италия) на основании оптической микроскопии, XRD, XRF и SEM были выделены разновидности, интерпретированные как продукты различных стадий металлургического процесса [3].

Для исторических шлаков принципиально важно отделять первичные признаки плавки от вторичных процессов. Выветривание может приводить к гидратации и замещению стекла, образованию вторичных минералов и изменению открытых поверхностей. По этой причине анализ должен включать участки свежего скола и внутреннего вещества, а при наличии развитой вторичной минерализации — сравнение первичных и измененных зон. Перспективным дополнением может быть рентгеновская компьютерная томография, которая в исследовании шлаков Tepe Hissar (Иран) использовалась до распиловки для выявления внутренних неоднородностей, пор и плотных включений и выбора информативных участков для дальнейшего анализа [7].

Подход к комплексному изучению техногенного сырья согласуется с методикой исследований других минеральных отходов, где совместное применение XRD, XRF и ICP-MS позволяет связать минералогическую структуру с распределением потенциально ценных компонентов [2]. Для оценки перспектив дальнейшего извлечения элементов необходимо учитывать не только их содержание, но и минеральную форму нахождения, что соответствует методическим подходам к определению рентабельных кондиций для вторичного сырья [1].

ВЫВОДЫ

1. Исследование исторических медеплавильных шлаков целесообразно строить поэтапно: макроскопическое описание → петрография → XRF/XRD → SEM-EDS → ICP-MS, с привлечением EPMA и специализированных методов по необходимости.

2. Макроскопические и петрографические признаки должны использоваться при формировании представительной выборки и выборе точек для последующего локального анализа; это снижает риск потери генетически значимой информации при измельчении материала.

3. Комплексирование методов позволяет перейти от определения валового состава к установлению минеральных форм нахождения элементов и реконструкции технологических условий формирования шлаков, что является необходимой основой их дальнейшей геолого-минералогической и ресурсной оценки.

Литература

1. Пугач В. В., Меньшикова Е. А. Методические подходы к определению рентабельных кондиций для извлечения РЗЭ из отходов горнодобывающей промышленности // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. 2025. № 8(45). С. 306–310. EDN DICGYX.

2. Пузик А., Илалтдинов И., Пугач В., Блинов С., Меньшикова Е. Исследования состава отходов полевошпатового производства и перспективы их использования. Экология и промышленность России. 2024. 28(9). С.16-21. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-9-16-21

3. Addis A., Angelini I., Nimis P., Artioli G. Late Bronze Age Copper Smelting Slags from Luserna (Trentino, Italy): Interpretation of the Metallurgical Process // Archaeometry. 2016. Vol. 58, №. 1. P. 96–114. DOI: 10.1111/arcm.12160.

4. Kanth A. P., Singh R., Mani B. R. et al. Archaeometallurgical characterisation of ancient copper slags from pre-Harappan site, Kunal, India // Analytical Science Advances. 2022. Vol. 3. P. 226–234. DOI: 10.1002/ansa.202100050.

5. Dzinomwa G., Mapani B., Nghipulile T. et al. Mineralogical Characterization of Historic Copper Slag to Guide the Recovery of Valuable Metals: A Namibian Case Study // Materials. 2023. Vol. 16, №. 18. 6126. DOI: 10.3390/ma16186126.

6. Pearce M., Merkel S., Hauptmann A. et al. The smelting of copper in the third millennium cal BC Trentino, north-eastern Italy // Archaeological and Anthropological Sciences. 2022. Vol. 14. Article 10. DOI: 10.1007/s12520-021-01475-1.

7. Sabatini B., Allanore A. A novel application of X-ray computed tomography towards the characterization and interpretation of phase formations, mineral parageneses, and internal features in ancient copper slag from Tepe Hissar, Iran // PLOS ONE. 2025. Vol. 20, №. 11. e0336603. DOI: 10.1371/journal.pone.0336603.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ И ПОСТПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пузанова И.Г. [1,2]***, Малюшина П.Ю*** [1]***., Панкрушина Е.А.*** [3]***,Попов Е.А*** [1,2]***, Чареев Д.А.*** [1,2]
[1] *ИЭМ РАН (г. Черноголовка),* [2] *Государственный университет «Дубна» (г. Дубна),* [3] *Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург)*
Air4a@yandex.ru

Халькогенидные минералы и их синтетические аналоги представляют исключительный интерес для минералогии, кристаллохимии и экспериментальной геологии. Синтез целевых фаз именно в монокристаллическом состоянии необходим для корректного решения кристаллохимических задач и достоверного измерения фундаментальных физических характеристик, искажаемых в поликристаллических и мелкодисперсных образцах. Применение эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов в качестве солевых растворителей обеспечивает эффективный жидкофазный перенос компонентов и контролируемый рост качественных монокристаллов при относительно низких температурах [1].

Соединения переходных и постпереходных металлов составляют основу большинства промышленных рудных месторождений, формируют широкий спектр фаз переменного состава с богатым полиморфизмом и разнообразной координацией атомов, однако детальное изучение природных образцов зачастую затруднено наличием примесей и малым размером зерен. Рост кристаллов в солевых расплавах служит удобной физико-химической моделью природных процессов минералообразования и позволяет снизить температуру синтеза до 300–600 °C. Такой подход предотвращает потерю летучих компонентов, стабилизирует термически нестойкие кристаллические структуры и дает возможность получать совершенные монокристаллы, необходимые для комплексного анализа их строения, изоморфизма и физических свойств.

Экспериментальное исследование охватывает широкий спектр бинарных и многокомпонентных халькогенидных систем с участием переходных (Fe, Cu, Cr, V, Ta, Mn, Co, Ni) и постпереходных (Pb, Bi, Sn, Zn, Hg) металлов. В качестве эвтектических солевых смесей преимущественно применялись LiCl/RbCl и LiCl/CsCl, а также тройная система LiCl/NaCl/KCl. Кристаллизацию осуществляли в заваренных ампулах из кварцевого стекла раствор-расплавным методом в стационарном температурном градиенте в интервале температур от 580 до 300 °C, длительность синтеза от 10 до 24 недель.

Среди фаз переходных металлов в указанных условиях успешно получены бинарные и смешанные халькогениды железа (пирротин $Fe_{1-x}S$, пирит FeS_2, твердые растворы Fe(S,Se), $FeSe_{1-x}Te_x$ и Fe–Se–Te–S)[2-4], дихалькогениды ванадия VSe_2 и VTe_2, фазы системы Co–Se ($Co_{1-x}Se$), сложные сульфиды $CuCrS_2$, а также минеральные ассоциации системы Cu–Fe–S (халькопирит $CuFeS_2$, изокубанит/кубанит $CuFe_2S_3$, борнит Cu_5FeS_4, халькозин Cu_2S) и ее селенового аналога Cu–Fe–Se [5].

В системах с постпереходными металлами реализован рост бинарных и тройных халькогенидов висмута и свинца (Bi_2S_3, Bi_2Te_2S, $Pb_2Bi_2S_5$, $Pb_4Bi_2S_7$ и $Pb_4Bi_5S_{11,5}$), а также изоморфных серий сфалерита–вюрцита (Hg,Zn)S с широким варьированием содержания ртути. Кроме того, зафиксировано образование фаз с одновременным участием переходных и постпереходных элементов, таких как Cu_2SnSe_3.

Ряд систем продемонстрировал инконгруэнтный характер растворения и переноса: так, из шихты $Cu_5Sn_2Se_7$ кристаллизовался моноселенид меди CuSe, при исходном составе $MnBi_2Te_4$ происходил перенос только MnTe, а для $MnCr_2S_4$ наблюдалось выделение MnS.

Отдельно стоит отметить успешную кристаллизацию никель-железных пентландитов $(Fe,Ni)_9S_8$, а также вхождение катионов щелочных металлов и галогенов расплава в структуру кристаллизующихся соединений с образованием тиоферратов $KFeS_2$ и джерфишерита $K_6LiFe_{24}S_{26}Cl$ в расплаве LiCl/NaCl/KCl [6].

Работа выполнена при поддержке РНФ грант № 25-77-20013

Литература:

1.Chareev, D. A., Volkova, O. S., Geringer, N. V., Koshelev, A. V., Nekrasov, A. N., Osadchii, V. O., ... & Filimonova, O. N. (2016). Synthesis of chalcogenide and pnictide crystals in salt melts using a steady-state temperature gradient. Crystallography reports, 61(4), 682-691.

2.Chareev, D. A., Gippius, A. A., Ovchenkov, Y. A., Presnov, D. E., Puzanova, I. G., Tkachev, A. V., Volkova, O. S., Zhurenko, S. V., & Vasiliev, A. N. (2025). Two-step transition in the Fe(Se,Te) phase diagram. JETP Letters, 122(5), 297–305.

3.Ovchenkov, Y. A., et al. (2024). Peculiarities of the nematic transition in FeSe0.675Te0.3S0.025 and its proximity to the quantum critical point. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 37, 1–9.

4.Unusual metallic state in FeSe0.7Te0.3 probed by thermopower and transport measurements. Ovchenkov Y.A., Chareev D.A., Presnov D.E., Pryadun V.V., Puzanova I.G., Volkova O.S., Vasiliev A.N. Physica C: Superconductivity and its Applications, издательство Elsevier BV
5.Пузанова, И. Г., и др. (2024). Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se. Литосфера, 24(2), 406–415.
6.Pankrushina, E. A., Roginskii, E. M., Puzanova, I. G., & Chareev, D. A. (2026). Synthetic cosalite Pb2Bi2S5: Vibrational and nonlinear optical properties. Journal of Raman Spectroscopy, 57(8), 1481–1492.

Al_2SiO_5: ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ

Рубцов А.Р. [1] ***Ковальская Т.Н.*** [1,2]
[1]***МУДО ЦДО «МАН Импульс» (Черноголовка);*** [2] ***ИЭМРАН(Черноголовка)***

В течение нескольких лет я принимал участие в геологических экспедициях Геошколы МАН “Импульс” на территории Карелии и Кольского полуострова, в ходе которых я посетил уникальные геологические объекты: о. Хитоостров, проявление Хизовара (п. Сосновый) и Еловый наволок (с. Шуерецкое). Со всех трёх объектов были отобраны образцы минерала кианит. В экспозиции Геошколы также представлен образец минерала андалузита (хиастолита). Известно, что все эти минералы имеют одинаковый состав. Поэтому, в ходе своего исследования я хочу выяснить - в чем заключается различие этих минералов, а также чем отличаются кианиты друг от друга, собранные из разных проявлений Карелии (рис. 1, 2, 3).

Цель исследования: установить различие между кианитами из разных проявлений Карелии и выяснить, чем отличается кианит, андалузит и силлиманит.

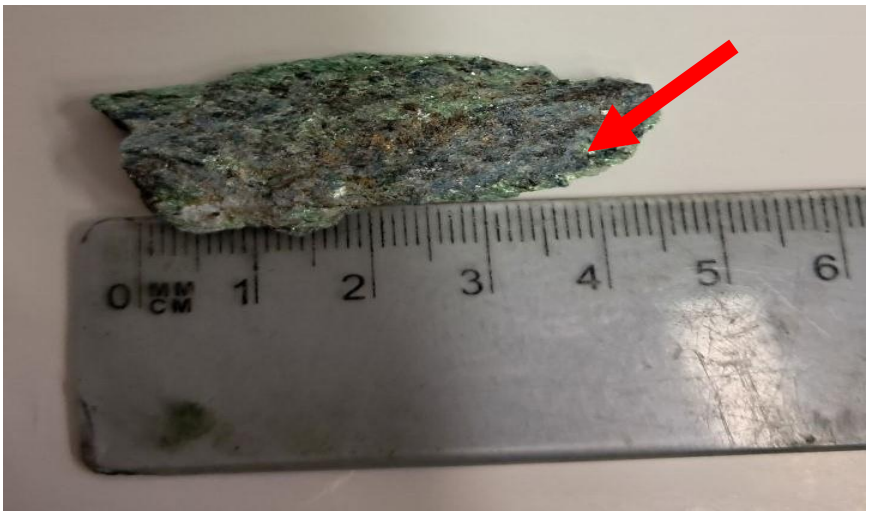
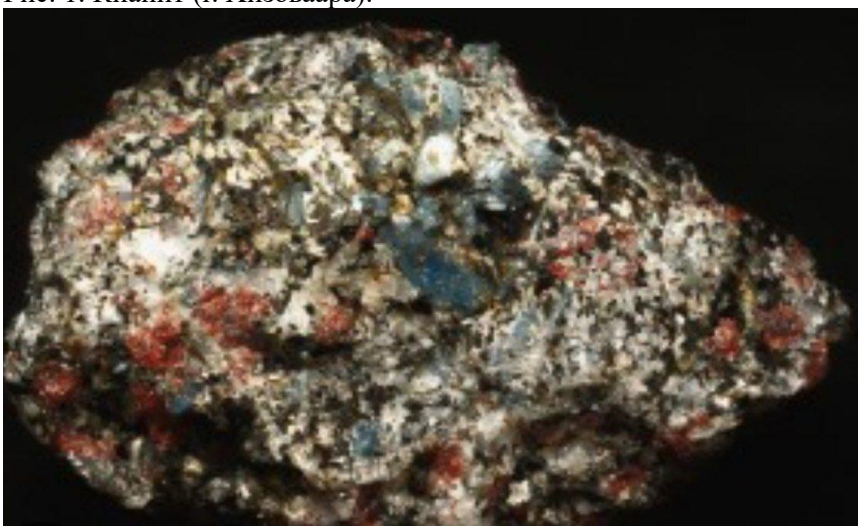


Рис. 1. Кианит (г. Хизоваара).


Рис. 2. Кианит (проявление Еловый наволок).

Свойство	Кианит	Хиастолит	Силлиманит



Рис. 3. Кианит. Хитоостров.



Рис. 4. Хиастолит - непрозрачная разновидность андалузита (Кольский п-ов).

Цвет	Бесцветный, синий, чёрный.	Коричневый, серый, серо-жёлтый	Серый, серовато-белый, светло-бурый, бледно-зелёный
Блеск	Стеклянный	Стеклянный	
Спайность	Совершенная	Несовершенная	Совершенная в одном направлении
Цвет черты	Белая	Белая	Белая
Твёрдость	Разная, по направлениям: 4;7	6.5	7
Особенность	Пластинчатые кристаллы. Анизотропия твёрдости	После шлифовки на плоской поверхности заметен цветной крест. Из-за этого хиастолит также называют крестовым камнем, мальтезитом	Распространённая разновидность — фибролит, названный так потому, что минерал выглядит как пучок волокон, скрученных вместе, если смотреть на него в тонком срезе или даже невооружённым глазом.

Таблица 1. Физические свойства изучаемых минералов

При более детальном изучении кристаллов кианита на электронном микроскопе обнаружено несколько (три) генераций кианита. Это свидетельствует о том, что в кристаллизации зерен кианита были перерывы, обусловленные сменой физико-химических условий.

Элементы вес.%	Шуерецкое	Хизовара	Хит-остров (1)	Хит-остров (2)	Хит-остров (3)
SiO_2	38.12				
36.31		38.78	37.15	37.38	
Al_2O_3	61.53	62.08	60.11	62.52	62.54
Cr_2O_3	-	0.7	-	-	-
Fe_2O_3	-	-	0.71	0.33	-
Сумма	99,65	99,1	99.6	100.00	99.92
Формульные единицы	Шуерецкое	Хизовара	Хит-остров (1)	Хит-остров (2)	Хит-остров (3)
Si^{+4}	1.01	0.99	1.05	1.00	1.01
Al^{+3}	1.99	1.95	1.93	1.99	1.99
Cr^{+3}	-	0,15	-	-	-
Fe^{3+}	-	-	0.015	0.01	-
Формула	$Al_{1.99}Si_{1.01}O_5$	$(Al,Cr)_2Si_{(0.99)}O_5$	$Al_{1.93}Fe_{0.015}Si_{1.05}O_5$	$Al_{1.99}Fe_{0.01}Si_{1.00}O_5$	$Al_{1.99}Si_{1.01}O_5$

Таблица 2. Определение химического состава изучаемых образцов с помощью электронного сканирующего микроскопа Cam Scan HV 2300 в ИЭМ РАН.

Минералы кианита из месторождения Хизовара характеризуются зеленовато-черной окраской, что отличает их от типичных голубых разновидностей, встречающихся на Шуерецком месторождении и Хит-острове. Согласно данным химического анализа (по 10 проб для каждого месторождения), зеленый оттенок кианитов Хизовары обусловлен присутствием примеси хрома (Cr). Этот элемент, изоморфно входящий в структуру минерала, вызывает характерную зеленую окраску, аналогичную той, что наблюдается в ассоциирующем с ними фуксите (хромсодержащей разновидке мусковита).

Андалузит образуется при более низких давлениях, чем кианит. Силлиманит, в свою очередь, является наиболее высокотемпературной фазой из изученных.

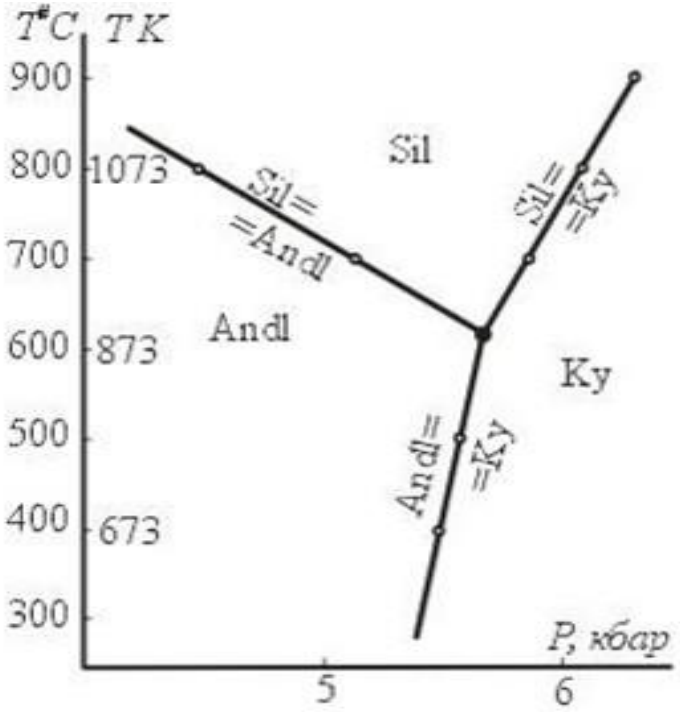


Рис. 7. Фазовая диаграмма кианита, андалузита и силлиманита. (Перчук, Рябчиков, 1976).

Выводы

1. Различия в окраске кианитов обусловлены присутствием хрома в образцах из месторождения Хизовара.
2. В кианитах Хитоострова выделены три генерации минерала, различающиеся по составу: в ранних генерациях установлена примесь железа.
3. Наиболее чистыми по составу являются кианиты Елового наволока (Шуерецкое месторождение) и кианиты третьей генерации месторождения Хит-остров.
4. Формирование пород происходило в интервале давлений 5,5–6 кбар, несмотря на существенные различия в их химическом составе.
5. Исходным субстратом для данных метаморфических пород служили высокоглинозёмистые осадочные толщи, предположительно глинистого состава.
6. Формирование того или иного минерала состава Al_2SiO_5 зависит от ТР условий, в которых находилась минералообразующая система.

Литература:

Акимова Е.Ю., Кольцов А.Б. Условия формирования корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров (Северная Карелия) // *в сборнике X Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»* ,2019, с. 34-36

Бетехтин, А. (2007). *Курс минералогии.* Москва: КДУ.

Пеков, И. В., Власов, Е. А., & Герасимова, Е. И. (2008). *Питкярантская учебная минералогическая практика.* Москва: МГУ.

Перчук, Л. Л., & Рябчиков, И. Д. (1976). *Фазовое соответствие в минеральных системах.* Москва: Недра.

Скублов , С. Г., Левский, Л. К., Марин, Ю. Б., Гембицкая, И. М., Азимов, П. Я., & Ларионов, А. Н. (2009). Возраст, геохимия минералов и условия образования Шуерецкого месторождения гранатов (Беломорский пояс). *Доклады Академии Наук, том 429*, 661-667.

СТРАТИГРАФИЧЕСКИЕ И ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИЗИЛ-ДЕРЕ (ГОРНЫЙ ДАГЕСТАН)

Рыбин И.В.
ФИЦ ЮНЦ РАН (г. Ростов-на-Дону), *rybin@ssc-ras.ru*

Месторождение Кизил-Дере находится между правыми притоками реки Ахтычай (р. Галагатхет и р. Гдымчай) в центре Ахтычайского рудного района считается частью структурно-формационной зоны (СФЗ) Главного хребта (рис. 1).

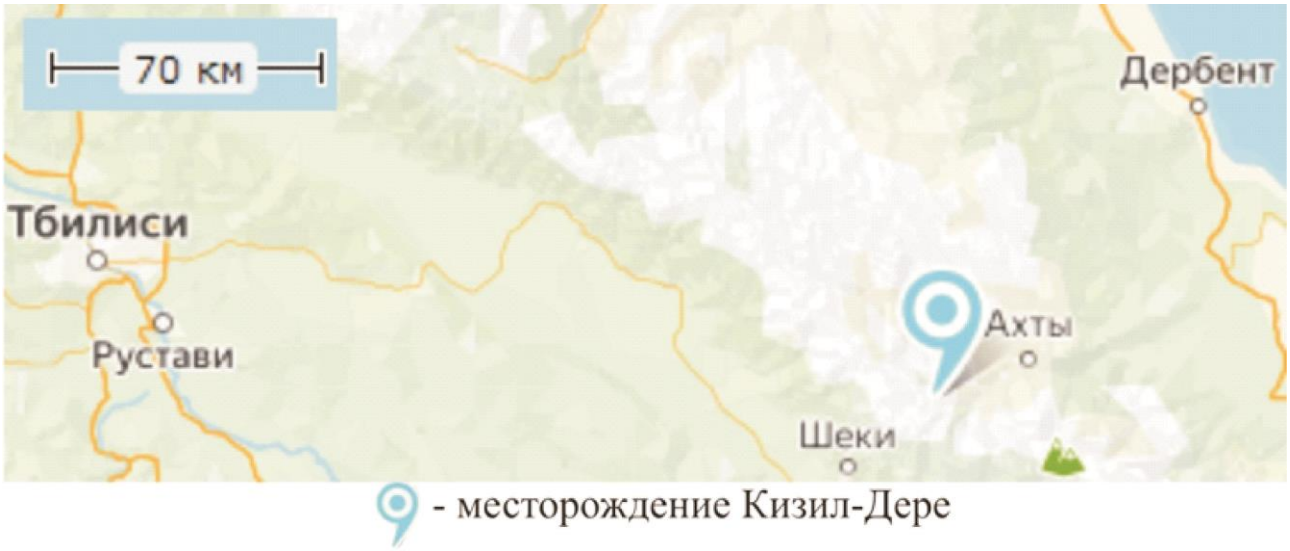


Рис. 1. Местонахождение месторождения Кизил-Дере

Геологическая особенность месторождения обуславливается взаимосвязью с неширокой депрессией рифтовой природы, которая возникла на границе раннего и среднего юрского периода и простирается параллельно Главному Кавказскому разлому. На данной территории распространены горные породы терригенно-осадочного генезиса тоар-ааленского возраста, на которых залегают четвертичные образования [1].

Отложения тоар-ааленского комплекса расчленены на цейлаханскую, ногабскую, михрекскую, заинкамскую, ялахкамскую и туларчайскую свиты.

Цейлаханская свита (J_2t_2cl) представлена аргиллитами, глинистыми сланцами с пачками и горизонтами массивных и толстоплитчатых песчаников общей мощностью 500–650 м.

Ногабская свита (J_2t_2ng) сложена аргиллитами, глинистыми сланцами, пакетами плитчатых и массивных песчаников. В верхней части разреза залегают туффиты и тонкие пласты эффузивов среднего состава. Мощность свиты изменяется в меридиональном направлении от 850 до 1100 м.

Михрекская свита (J_2a_1mh) сложена аргиллитами и глинистыми сланцами нижнего аалена, переслаивающимися с пакетами тонкоплитчатых алевролитов, песчаников, а также с маломощными покровами риолит-дацитов и их туфов в нижней части разреза. Полоса этих пород общей мощностью 2000–2200 м прослеживается на протяжении всего Ахтычайского рудного района и далеко за его пределами. Отложения михрекской свиты разделены на 4 толщи.

Нижняя толща ($J_2a_1mh^1$), изученная в бассейне р. Сурачай, имеет мощность 570 м. Она состоит из песчаников (3%), алевролитов (18%) и аргиллитов (79%), переслаивающихся с туфолавами и силлами риолитовых и риолит-дацитовых порфиров. Для туфолавовых прослоев (0,3–1,5 м) характерна шаровая и подушечная отдельность.

Вторая толща ($J_2a_1mh^2$) мощностью 470 м сложена песчаниками (13%), алевролитами (21%) и аргиллитами (65%). В юго-восточном направлении в разрезе толщи появляются маломощные линзовидные прослои известняков при одновременном уменьшении мощности терригенных отложений.

Третья толща ($J_2a_1mh^3$) состоит из песчаников (22%), алевролитов (26%), аргиллитов (52%), имеющих мощность до 750 м.

Верхняя толща ($J_2a_1mh^4$) имеет мощность 356 м. Ее разрез представлен песчаниками (23%), алевролитами (5%) и аргиллитами (72%).

Раннеааленский возраст михрекской свиты устанавливается по находкам фауны, обнаруженной за пределами рудного поля: Leioceras sp. indet, Hammatocras sp. indet, Leioceras cf. opalinum Rein, Calliphyl-loceras sp., Hammatoceras cf. subaniense Krimh, Phymatoceras sp. indet, Dumortieria sp. indet u Leioceras sp. indet.

Заинкамская (J_2a_1zk) свита общей мощностью 2700–3200 м на территории Кизилдеринского рудного поля сложена аргиллитами, реже алевролитами с пачками и пакетами плитчатых песчаников, нередко содержащих знаки ряби.

Туларчайская свита ($J_2a_{1-2}tl$), занимающая более 80% площади рудного поля, завершает разрез осадочных отложений аалена и выступает рудовмещающей колчеданных руд месторождения Кизил-Дере.

Отложения свиты общей мощностью 1440 м представлены толщей практически монотонных глинистых осадков с подчиненным количеством алевро-псаммитового материала, состоящего из зерен кварца, плагиоклаза и калиевого шпата разной степени окатанности, мусковита, биотита, хлорита, обломков кремнистых и эффузивных пород.

Она состоит из двух толщ – нижней и верхней, относящихся, соответственно, к нижнему и верхнему отделам аалена.

Нижняя толща ($J_2a_1tl^1$) мощностью 540 м сложена в основном рассланцованными аргиллитами (89%), включающими тонкие, нитевидные прослои песчаников (7%) и алевролитов (4%), насыщенные глинисто-сидеритовыми и пиритовыми конкрециями. В верхней части разреза глинистой толщи (на правобережье р. Ахтычай и в долине р. Фий-чай) отмечены силлы диабазов и габбро-диабазов мощностью от 0,5 до 35–40 м.

Верхняя толща ($J_2a_2tl^2$), слагающая ядерную часть Кизилдеринской синклинали, мощностью до 900 м, согласно перекрывает нижнюю толщу туларчайской свиты. Она представлена неравномерно рассланцованными аргиллитами с редкими маломощными (до первых сантиметров) прослоями алевролитов и песчаников. Песчаники и алевролиты, почти полностью отсутствующие в нижней части толщи, выше по разрезу занимают соответственно 2–4% и 8–10% объема породы. В верхней толще свиты найдены: Ludwigia rudis Buchm., Ludwigia sp. ex. gr. bradfordensis Buckm., Leiocezas sp., Costilioceras, Hammatoceras sp. indet, Holcophylloceras sp., что однозначно указывает на позднеааленский возраст отложений верхней толщи туларчайской свиты.

Четвертичные отложения месторождения Кизил-Дере, широко развиты и занимают 35–50% его площади. Представлены они рядом генетических типов, основными из которых являются:

1. Современные (Q_{IV}) аллювиальные, пролювиальные, коллювиальные, делювиальные отложения;
2. Верхнечетвертичные (Q_{III}) аллювиальные отложения и оползневые блоки коренных пород.

Аллювиальные отложения слагают пойму и надпойменные террасы р. Кизил-Дере. В пойме реки они представлены преимущественно окатанным валунно-галечниковым материалом осадочных и редко жильных пород юрского возраста с гравийно-песчанисто-глинистым заполнителем того же состава.

Пролювиальные отложения развиты довольно широко и наблюдаются в приустьевых частях притоков, балок и эрозионных промоин. Сложены они несортированным и неокатанным материалом – глыбами, обломками, щебнем, супесями и суглинками. Мощность их 5–15 м и более.

Коллювиальные (осыпные) и обвально-осыпные отложения развиты на большинстве склонов и занимают довольно значительные площади, часто развиваясь на древних оползневых террасовидных поверхностях у подножий оползней или склонов. Представлены они угловатыми отторженцами, глыбами, обломками, щебнем, супесями и суглинками. Мощность их составляет 5–7 м и более.

Делювиальные отложения имеют широкое развитие на пологих участках водоразделов и склонов долин реки и балок. Они образуют плащеобразные рыхлые накопления, состоящие из неокатанных обломков и щебня местных коренных пород, находящихся в песчано-суглинистой массе. Мощность рыхлых отложений не превышает 7–8 м.

Оползневые процессы имеют широкое распространение в бортах реки Ахтычай. Оползни стабилизировавшиеся. Активных оползневых явлений не отмечено. Непосредственно на участке месторождения наблюдаются два довольно крупных блока коренных пород, сползших со склонов обоих бортов р. Кизил-Дере в направлении долины р. Ахтычай [2].

Кизилдеринское рудное поле является одним из уникальных Cu-колчеданных черносланцевых углеродсодержащих месторождений, слабо исследованного вида рудных геологических объектов колчеданного состава с запасами меди (около 1,5 млн. тонн), цинка (более 130 тыс. тонн), а также с многочисленными попутными рудными и нерудными полезными ископаемыми. Месторождение генетически является полигенным геологическим сооружением, сформированное за счет осадочно-гидротермального субмаринного рудообразования черносланцевых отложений рифтовой природы, сложенное по образу «черных курильщиков». Минеральный состав типичный для руд этого промышленного и генетического типа – пирит, сфалерит, пирротин, халькопирит. Среди нерудных образований присутствуют такие минералы, как кварц, кальцит, сидерит, серицит, хлорит. Медный, цинковый и серно-колчеданный концентраты по уровню качества данного месторождения отвечают всем промышленным требованиям. Важным фактором, определяющим

необходимость начала разработки месторождения Кизил-Дере является малое количество колчеданных месторождений на Кавказе. Отработка этого месторождения, вовлечение свежих промысловых объектов позволят снизить уровень безработицы местного населения, где создание горнорудной промышленности является практически единственно значимой экономической альтернативой решения острых социальных проблем, которые связаны с крайней ограниченностью других природных ресурсов.

В тот же момент имеется и немаловажная обратная сторона, на которой существует множество проблем, требующие решения для освоения месторождения. В первую очередь, это труднодоступность района, отсутствие железной дороги, отсутствие поблизости линий электропередач (ЛЭП) необходимой мощности, а также полное отсутствие газопровода. Отдельной проблемой будет экология. Начало разработки месторождения может иметь серьезные последствия для горных рек, которые являются основным источником воды для всего Южного Дагестана.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гос. рег. 125011700416-4.

Литература:

1. Курбанов М.М., Богуш И.А., Рылов В.Г. Колчеданное месторождение Кизил-Дере в Горном Дагестане. М.: Научный Мир, 2014, 244 с.
2. Колчеданные месторождения Большого Кавказа. Под ред. В.И. Смирнова. М.: Недра,1973, 256 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРОБЛЕМЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФЛЮИДИЗАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ СИСТЕМ «УГОЛЬ-ГАЗ»

Рыбин И.В.
ФИЦ ЮНЦ РАН (г. Ростов-на-Дону), *rybin@ssc-ras.ru*

Основные аспекты проблемы углеводородной флюидизации ископаемых углей и возможные последствия этого процесса были впервые рассмотрены Труфановым В.Н. и Иванкиным П.Ф. [1] в 1987 году. За прошедшие годы по этой проблеме получен обширный фактический материал и сама концепция флюидизации ископаемых углей признана научной общественностью [2, 3]. Она, несомненно, имеет более широкое применение при разработке общей теории углеобразования, но в данном случае интересны в первую очередь особенности поведения флюидизированных углей как источников углеводородных газов при различных внешних воздействиях на систему «уголь-газ».

В участках угольного пласта и углевмещающих пород, прилегающих к зонам флюидизации, качественно изменяется структура и многие свойства угольного вещества, увеличивается степень его дисперсности, способность перехода системы «уголь-газ» в метастабильное состояние и, следовательно, возрастает вероятность самопроизвольного распада с выделением избыточных количеств газа [4]. Разумеется, такого рода области лучшим образом подходят для осуществления извлечения метана с помощью скважин из угля, но в тот же момент его дегазирование обязано проходить с поправкой на указанную специфику флюидной системы «уголь-газ». Учитывая имеющиеся опубликованные данные [5], излияние газовой составляющей из данной системы обусловлено с деструкцией ее целостности в этой среде со структурными ее компонентами. В общем виде, физически непротиворечиво представление о том, что в условиях естественного залегания угольное вещество является дисперсной системой, т.е. системой, состоящей из нескольких фаз (в том числе и газовых), разделенных сильно развитыми поверхностями. Можно в первом приближении рассматривать ее как твердую пористую среду, образованную надмолекулярными структурами (НМС), где в качестве дисперсной фазы находится газовая составляющая, заполняющая межфазную поверхность и структурные поры в угольной матрице. Общеизвестно, что дисперсные среды имеют изобилие энергии в свободном состоянии, активную химическую динамичность и считаются нестабильными по причине мощно эволюционированной границы дифференциации фаз. Для поиска подходов к оценке условий деструкции системы «уголь-газ» за счет внешнего воздействия на горный массив эти свойства имеют особое значение. Эти представления должны быть приняты за основу при разработке физической и термодинамической модели ископаемых углей, в которой в качестве основного понятия находится надмолекулярная организация полимеров (НМО), под которой подразумевается внутреннее строение, совместное территориальное местонахождение и особенность взаимосвязи среди слагающих составляющих компонентов, формирующих объект. Развитие структуры основной части органической массы угля (ОМУ) осуществляется через пакет макромолекул, расстояние между которыми фиксируется дифракцией рентгеновских лучей в области средних и больших углов, а размеры пакетов макромолекул и НМО – в области малых углов. В ряду метаморфизма углей реализуются почти все типы НМО, которые известны для полимеров: кристаллоподобные слои, представляющие собой пространственно-сетчатые образования у углей марки Д, складчатые НМО углей марки Г, глобулярные НМО углей средней стадии метаморфизма и фибриллярные НМО для антрацитов. Подвижность макромолекул в пачках (ламеллях) совсем мала, последние из которых устойчивы и не изменяются при контакте со своими соседями. Они могут агрегировать, создавая более крупные структурные образования – глобулы, сферолиты и, в конечном итоге, фибриллы, сохраняясь при этом как отдельные элементы. Физические, механические и другие свойства угольного вещества заложены в надмолекулярной структуре, они передаются и проявляются через систему ее связей с телом как единой функциональной системой.

В понятийном отношении, такой подход был впервые четко высказан в работе Скочинского А.А., Ходота В.В., Гмошинского В.Г. [6]. Наиболее полно с изложенных позиций проблема размещения газовой составляющей в структуре НМО и образования единой системы «уголь-газ» с вытекающими из этого состояния системы следствиями рассмотрена в монографии Батракова Н.Ф. [7]. В соответствии с этой моделью взаимодействие газа в объеме надмолекулярных пустот осуществляется за счет сил отталкивания от сближенных элементов структуры угля, доказательством чему, помимо теоретических расчетов, служит набухание угля при газонасыщении. При этом доля энергии движения газовых молекул преобразуется в гипотетический заряд контакта угля с объектом в твердом состоянии. Благодаря неизрасходованной энергии движения, контакта друг с другом и объектом в твердом состоянии газовые молекулы не теряют определенную способность к перемещению. В результате такой двойственной позиции молекулы абсорбированного газа обладают разными свойствами в разных направлениях: в плоскости надмолекулярных

пустот они обладают свойствами газа, а в простирании, перпендикулярном ароматическим пакетам – особенностями твердого тела.

Для свободного газа справедливо равенство:

$$E_{полн.} = E_{кин.} + E_{пот.} \quad (1),$$

где $E_{полн}$ – полный запас энергии газа; $E_{кин.}$ – кинетическая энергия; $E_{пот.}$ – потенциальная энергия. Так как $E_{пот.} = 0$ (так принято в теории идеального газа), то равенство (1) для обычного (свободного) газа имеет вид:

$$E_{полн.} = E_{кин.} \quad (2),$$

Поскольку взаимодействие в комплексе «уголь-газ» способно возникать лишь за счет существующего количества энергии движения газовых молекул, значит выражение (1) актуально также для газа в сорбированном состоянии, только в этом случае $E_{пот}$ не равно нулю. Следовательно, давление, создаваемое горными породами, компенсируется в составе угольного пласта скрытой энергией контакта (отражения) газовых молекул с составляющими структурными компонентами угля, а не газовым давлением.

Объем поглощенной газовой составляющей, расположенной в толще угля, количественно сопоставимо с долей газа в свободном состоянии в масштабе надмолекулярных незаполненных полостей угля при величине давления одинаково пропорциональном литостатическому давлению перекрывающих отложений, что вытекает из критериев устойчивости комплекса «уголь-газ» и тождеству энергетических величин газов, как в свободном, так и сорбированном состоянии:

$$Q_{пр.} = z\gamma HV_c \quad (3),$$

где $Q_{пр}$ – природная газонасыщенность угольного пласта, выраженная в $см^3$/г.с.б.м. (грамм сухой беззольной массы); z – показатель способности сжиматься у газового купажа метаморфогенной природы, находящегося в угле при температуре толщи и давлении Hγ; γ – усредненная плотность перекрывающих отложений, выраженная в $г/см^3$; H – глубина расположения угольного слоя, выраженная в м; V_c – структурный объем угля, приведенный в $см^3$/г.с.б.м.

Эмпирическая верификация формулы (3) выполнена на примере двух угольных толщ.

Первая угольная толща – это пласт m_8^1 (Краснодонецкое шахтоуправление), АО «Ростовуголь», H = 400–450 м, t = 19°C, γ = 2,6 $г/см^3$). Природная газоносность пласта, определенная методом керногазонаборника, составила 41,7 $м^3$/т. По данным измерения внутрипластового давления газа и изотерме сорбции угля природная газоносность пласта составила 38–40 $м^3$/т. По уравнению (3) – 36,1 $м^3$/т.

Пласт 1_c (шахта им. В.Р. Менжинского, АО «Первомайскуголь», H = 980 м, γ = 32,2 $г/см^3$). Природная газоносность угольного пласта, определенная по изотерме сорбции и по измеренной величине внутрипластового давления газа, составила 13,2 $м^3$/т, а рассчитанная по уравнению (3) – 11,6 $м^3$/т. Сходимость расчетных значений газоносности с экспериментальными (с учетом невысокой точности последних) получена удовлетворительной. Вместе с тем некоторый дефицит в определениях содержания газа в угле по принятой модели в сравнении с натурными измерениями, несомненно, связан с пренебрежением той части летучих компонентов, которая находится в относительно «свободном», несорбированном состоянии. Судя по приведенным расчетам, количество такого свободного (трещинно-порового) газа в угольном пласте находится в пределах 15–20 % от общей газоносности, что вполне соответствует данным о формах нахождения углеводородных газов (УВГ) в структуре угля [8].

Предложенная физическая модель системы «уголь-газ» позволяет объяснить некоторые особенности газопроявлений угольных пластов, имеющие прямое отношение к разработке технологий извлечения угольного метана. В областях нагрузки слоев угля, появляющиеся в ходе проявления процессов тектоники, а также антропогенного фактора в виде механических процессов добычи, возникает компрессия угольной породы, что приводит к сокращению в ней пустот и свободных пространств между слагающими ее структурными элементами. В результате этого повышается скрытая энергетическая составляющая в виде сил отталкивания в пустых пространствах газовых молекул. Возникает это благодаря снижению их энергии движения, что приводит к разупрочнению связей между ними, а именно, к снижению давления газа в плоско расположенной ориентации надмолекулярных пространств. В возникшей разреженной области более низкого давления газа происходит накопление газа поступающего с рядом расположенных пространств угольной толщи. В целом по принципу барической диффузии образуются активные флюидные области первого типа в угольных толщах, и на кое-что подобное стоит нацеливаться в методах влияния на слой угля скважинным способом для убыстрения излияния газа на поверхность.

Когда давление на толщу угля возникает в заранее дегазированной области, то газовая составляющая, требуемая для возобновления стабильного положения комплекса «газ-уголь», втягивается стволами скважин из вмещающих пород или подземных горных выработок.

Таким образом, проявляется двойной стадийный характер механизма дегазации угольных пластов, когда стадии быстрой разгрузки угля предшествует стадия его нагрузки.

Обратную картину можно наблюдать в зонах частичной разгрузки (дилатации) угольного пласта. При подработке или надработке угольного пласта с него снимается часть горного давления. В результате проявления неуравновешенных сил отталкивания, господствующих во внутреннем строении угольного вещества, возникает разъединение НМО его внутренней структуры. В этот момент снижается скрытая сила контакта газовых молекул, которые расположены в надмолекулярных пустотах, возрастает их кинетическая энергия, что вызывает внезапный прирост газового давления в плоской ориентации надмолекулярных пространств. Формируются флюидные области второго типа, которые при расконсервации дают прирост излияния газа из скважинных стволов, находящихся в местах дилатации слоя угля. На данном явлении основаны депрессионные методы, которые широко используются в практике дегазационных работ.

Из вышеизложенного следует, что устранение сложностей технического характера в плане экстракции газовой составляющей из угля через скважинные стволы, пройденные с дневной поверхности с привлечением определенных сторонних влияний на толщи горных пород сопряжены с анализом термодинамической стабильности комплекса «уголь-газ» и количества энергетической силы связи газовых молекул в рассеянном внутреннем строении.

Стоит отметить, что наилучшего результата удаления газа из толщ угля можно достичь, вовлекая способы чередования разнонаправленных сил воздействия на среду «уголь-газ», иными словами, термобароградиентные способы влияния.

В дальнейшем планируется попытка оценить эти термобарические параметры, за пределами которых система теряет устойчивость, т. е. разрушается, и создать методику оценки энергии связи газа в этой системе по результатам измерения газовыделения из образцов угля в ходе его вакуумной декриптометрии.

К приведенной выше информации следует сделать одно важное дополнение. Оно касается трещинно-поровой модели угольного вещества как коллектора газа в нем. Во многих случаях эта модель удовлетворительно отражает реальные свойства газоносного угольного пласта, находящегося в зонах дилатации. Однако справедливо заметить, что в тех случаях, когда угольные пласты подвергаются процессам тектонического дробления и углеводородной флюидизации, в образующихся структурных ловушках резко увеличивается относительное и абсолютное содержание не только свободного трещинно-порового, но и капсюлированного (в виде флюидных и клатратных включений) газа, что в итоге приводит к хорошо известным суфлярным выбросам при скважинном вскрытии таких флюидизированных зон [9].

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гос. рег. 125011700416-4.

Литература:

1. Иванкин П.Ф., Труфанов В.Н. Об углеводородной флюидизации ископаемых углей // Доклады Академии наук СССР, Т. 292, №5, 1987, стр. 1214 – 1216.
2. Иванкин П.Ф. Морфоструктуры и петрогенезис глубинных разломов. М.: Недра, 1991, 256 с.
3. Пучков Л.А., Сластунов С.В., Коликов К.С. Извлечение метана из угольных пластов. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2002, 383 с.
4. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г., Труфанов А.В. Новые данные по дегазации угольных пластов на Краснодонецком месторождении Восточного Донбасса // Горный информационно-аналитический бюллетень, №S1, 2005, стр. 239 – 256.
5. Петросян А.Э., Иванов Б.М., Крупеня В.Г. Теория внезапных выбросов. М.: Недра, 1983, 149 с.
6. Скочинский А.А., Ходот В.В., Гмошинский В.Г. Метан в угольных пластах. М.: Углетехиздат, 1958, 256 с.
7. Батраков Н.Ф. Физическая модель системы «уголь-газ». Ростов-на-Дону: РГУ, 1993, 272 с.
8. Гурьянов В.В., Труфанов В.Н., Матвиенко Н.Г., Бобин В.А. Формы нахождения метана в углях и геотехнологические методы дегазации угольных пластов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2000, 62 с.
9. Гамов М.И., Труфанов В.Н., Рыбин И.В., Труфанов А.В. Теоретическое и экспериментальное моделирование процессов деструкции металлоносных систем «уголь-порода-флюид» в термобароградиентных условиях // Руды и металлы, №6, 2014, стр. 43 – 51.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСПАДА И ФЛЮИДИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ УГЛЕГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ

Рыбин И.В.
ФИЦ ЮНЦ РАН (г. Ростов-на-Дону), *rybin@ssc-ras.ru*

На сегодняшний день нет общепринятой точки зрения о положении системы «уголь-газ» в слоях угля, т. е. в среде природного расположения. В ранее опубликованных сведениях [1–5] приводится обширный диапазон мнений по этому вопросу, начиная гипотезами сорбированности газа и присутствия его в качестве твердой смеси и заканчивая версиями о нахождении его исключительно в вольной форме в пустотах пород. Популярные и бесчисленные замеры свойств сорбирования, по этой причине, не имеют возможности применяться без конкретных дополнений.

По факту при выполнении таких замеров устанавливаются изотермические взаимосвязи – доля сорбированного газа от его барических показателей (давления) – для извлеченного угля из толщи и подвергнутый влиянию антропогенного фактора. Проецирование таких теоретических измерений на реальный природный комплекс «уголь-газ», находящийся в угольной толще, некорректно по причине того, что при прекращении воздействия на уголь в виде давления и его освобождении от газов, в нем имеют место быть физические и химические процессы, а также структурные внутренние перестройки невозвратного характера.

Это не означает, что данные по сорбции совсем нельзя использовать для расчета термодинамических параметров распада систем «уголь-газ». В первом приближении сорбционная емкость пропорциональна площади поверхности, контактируемой со свободным газом. С помощью лабораторных экспериментов возможно определить удельную газоемкость на единицу поверхности. Удельная газоемкость зависит от микроструктуры поверхности, через которую идет сорбция, и от микроструктуры объема. Данная характеристика для лабораторных и спокойных углей в условиях естественного залегания примерно одинакова. Поэтому методы сорбции-десорбции продолжают оставаться достаточно эффективными при исследовании процессов флюидизации и деструкции систем «уголь-газ». Очевидно, что их достоверность и адекватность будут максимальными, если исследовать малые навески углей с высокой точностью и чувствительностью регистрации эффектов газовыделения. Таким условиям удовлетворяют термовакуумные установки – вакуумные декриптографы (рис. 1) типа ВД-5 и ВД-6 [6].



Рис. 1. Общий вид вакуумного декриптографа

Полная газоемкость и газоотдача угля в природных условиях определяются не только его сорбционной способностью, но и условиями газонасыщения и образования системы «уголь-газ», т. е. их предысторией. Согласно большинству современных теорий о происхождении угля, можно выделить два источника газа, находящегося в углях: образование газа при метаморфизме данного пласта и поступление газа из вмещающих пород и нижележащих слоев земной коры. Газ из нижележащих слоев поступает по открытой системе пор и

трещин, и сорбция его протекает таким же образом, как и в лабораторных условиях, в околопоровое пространство. Другими словами, происходит внешнее газонасыщение.

Газ, образующийся при метаморфизме данного пласта, приводит к внутреннему газонасыщению. Для углей средней степени метаморфизма этот процесс происходил на глубинах больше 1,5 км, при температуре от 80°С до 350°С и давлении от 300 атм. до 2000 атм. Сорбционная способность угля падает с увеличением температуры и растет с повышением давления. Оценки показывают, что до глубин 1,5 км она увеличивается, на глубинах 1,5–2 км стабилизируется, а ниже 2 км температурный фактор начинает преобладать и сорбционная способность уменьшается. В зонах углеводородной флюидизации эти закономерности значительно усложняются в связи с колебательными изменениями термических и барических показателей в комплексе «уголь-газ», в том числе по причине распространения физико-химических и механико-химических процессов метасоматоза угля.

С целью реконструкции и исследования такого рода явлений мало использовать способы сорбции и десорбции, а надлежит применять особую автоклавную технику, образующую атмосферу значительных термических и барических скачков в среде «уголь-газ».

С этой идеей была разработана автоклавная установка БАР-1М (рис. 2), на которой осуществлялись подобные исследования и эксперименты [6].



Рис. 2. Общий вид автоклавного экспериментального оборудования БАР-1М

Необходимо отметить еще один существенный аспект обсуждаемой проблемы. При развитии процессов метаморфизма и флюидизации угольного вещества общее количество образующегося газа значительно превышает сорбционную емкость углей, и в этот период уголь с газом представляют собой двухфазную макроскопическую смесь, то есть большое количество газа находилось в порах в свободном виде. При поднятии пласта, с понижением температуры, сорбционная способность увеличивается, происходит сорбция газа в околопоровое пространство, сами поры деформируются, образуется открытая система трещин, по которой часть газа уходит. Таким образом, и при внутреннем газонасыщении сорбция происходит таким же образом, как и в лабораторных условиях, в околопоровое пространство, и определяется величиной давления свободного газа в порах и трещинах. Так как формирование современной системы «уголь-газ» заняло геологический период времени, а уголь склонен к пластичности и релаксации неоднородных напряжений, то в конечном итоге напряжения в системе приняли квазигидростатический характер и давление в порах и трещинах сравнялось с горным давлением. В условиях геомеханической разгрузки пласта ситуация возвращается в исходное гетерогенное состояние системы «уголь-газ». Моделирование таких геомеханических процессов – одно из перспективных направлений работ.

Таким образом, газонасыщенный уголь в пласте представляет собой дисперсное вещество со статистически распределенной мозаичной упаковкой систем «поры-свободный газ-твердый раствор». Свободный газ содержится в порах и трещинах, сорбированный – в околопоровом пространстве. Свободный газ находится в локальном термодинамическом равновесии со связанным газом, при давлении в порах, равном горному давлению. Соотношения между отмеченными формами нахождения газовых компонентов в разных типах углей весьма различны и во многом обусловлены всей предшествующей геологической историей угольного пласта. Отсюда следует следующее:

во-первых, оценки РТХ-параметров деструкции систем «уголь-газ» по результатам стандартных сорбционных измерений являются достаточно приближенными, так как они не учитывают всех форм нахождения газовых компонентов в угольном веществе и самого механизма газонасыщения и дегазации угольного пласта, т. е. необходимо применение более точного вакуумно-декриптометрического оборудования и разработка более строгой термодинамической модели состояния и развития неустойчивости в этой системе;

во-вторых, любые теоретические расчеты термодинамических параметров флюидизации и распада твердых углегазовых растворов должны сопровождаться и уточняться экспериментальными исследованиями поведения системы «уголь-газ» при разнообразных сторонних влияниях. По причине этого самым продуктивным является применение особого автоклавного устройства БАР-1М;

в-третьих, принимая во внимание физико-электрические особенности и специфику строения угля есть гипотеза, что для контролируемого разрушения среды «уголь-газ» высоко продуктивными, помимо термобарических, будут являться и волно-вибрационные способы влияния, такие как электромагнитные, звуковые;

в-четвертых, имитационные исследования на средах «уголь-газ» в лабораторных условиях должны сопровождаться исследованиями поведения угольных пластов в реальной геологической обстановке. Среди них важное место занимают скважинные геомеханические методы исследований, направленные на установление особенностей дегазации угольных пластов при снятии внешнего давления;

в-пятых, для перехода от лабораторных исследований процессов флюидизации и деструкции систем «уголь-газ» и «минерал-флюид» к построению термодинамических моделей этих процессов и их прикладному использованию необходимы натурные исследования флюидоактивных зон в углепородных массивах и связанных с ними высокодисперсных руд цветных, редких и благородных металлов.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гос. рег. 125011700416-4.

Литература:

1. Эттингер И.Л. Газоемкость ископаемых углей. М.: Недра, 1966, 223 с.
2. Эттингер И.Л. Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы. М.: Наука, 1988, 175 с.
3. Алексеев А.Д., Синолицкий В.В. Кинетика поглощения и выделения газа пористыми твердыми телами // Инженерно-физический журнал, Т. 49, №4, 1985, стр. 648 – 654.
4. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. М.: Наука, 1987, 310 с.
5. Петросян А.Э. Выделение метана в угольных шахтах: Закономерности и их инженерное использование. М.: Наука, 1975, 188 с.
6. Гамов М.И., Дудкевич Л.К., Майский Ю.Г., Труфанов А.В., Труфанов В.Н. Основы прикладной термобарогеохимии. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2007, 451 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КОРОК РУДНОГО ПОЛЯ ПЮИ ДЕ ФОЛЬ (САХ)

Рябуха М. А.
ВНИИОкеангеология (г. Санкт-Петербург), marya.ryabukha@mail.ru

Гидротермальные образования (корки), состоящие из оксидных и гидроксидных форм железа и марганца, широко развиты на поверхности дна Мирового океана. Они формируются на низкотемпературном этапе деятельности подводных гидротермальных систем и по содержанию полезных компонентов служат не только дополнительным поисковым признаком для обнаружения глубоководных сульфидов, вокруг которых они отлагаются и с которыми генетически связаны, но и являются, в силу своих сорбционных свойств, концентраторами рудных, редкоземельных элементов.

Исследованы низкотемпературные гидротермальные образования, отобранные в ходе 31, 45, 46 и 47 рейсов НИС «Профессор Логачёв» на вулкане Пюи де Фоль, САХ. В работе изложены результаты изучения химического состава с помощью атомно-абсорбционного, фотометрического пламенно-фотометрического, гравиметрического, рентгенофлуоресцентного спектрального методов.

Корки представляют собой хрупкие, рассыпчатые агрегаты от светло- до темно-коричневого, красновато-коричневого, серого и черного цветов. Размеры образцов меняются от 0.1x4x0.1 до 20x8x10 см. Макроскопически корки можно условно разделить на:

1 - слоистые с темно-коричневыми до черного минералами марганца и коричневыми минералами железа, содержащие цементирующие железо-кремнистые прослои мощностью до 1 мм;

2 - железо-марганцевые корки, насыщенные фрагментами вулканического стекла внутри и на поверхности, идиоморфными кристаллами, примазками сульфидов, тонкокристаллических сульфатов Fe, Cu, зеленоватых или белесых глинистых минералов;

3 - охровые преимущественно гидроксид-железистые образования, представляющие собой рыхлые монохромные агрегаты с фрагментами органики или следами жизнедеятельности бентоса.

Проведённые исследования показали, что основу рудной массы низкотемпературных отложений Пюи де Фоль составляют гидрооксиды марганца и железа. Среди минералов марганца преобладают оксиды (бернессит, тодорокит). Минералы находятся в корках в слабоокристаллизованном состоянии и в тонкодисперсном срастании между собой [5], [8], обособленными в слои или в тесном срастании с железистыми оксигидроксидами – гетитом, гематитом, а также образуя самый верхний слой образца в виде дендритовых образований. Значительная часть корок почти полностью состоит из минералов железа с незначительной примесью марганца. В роли минералов-акцессориев отмечаются сульфиды железа, меди и цинка, барит, примазки и мелкокристаллические прослои атакамита, фрагменты вулканического стекла. Вулканическое стекло почти всегда обрастает слоистыми почковидными агрегатами оксидов марганца. Гидрооксиды железа в таких образцах заполняют оставшееся пространство в виде скрытокристаллической массы.

По соотношению основных элементов (Fe, Mn и Si) были выделены преимущественно железистые, марганцевые, железо-марганцевые и железо-кремнистые образования. В железистых корках содержание железа 10.1 – 47.8 %, марганца 0.052 – 8%; в марганцевых – Fe 3.9 – 9.22 %, Mn 36.5 – 20.3 %; в железо-марганцевых корках – Fe 9.75 – 24.5 %, Mn 6.9 – 28.2 %, железо-кремнистые образования содержат Fe от 5.3 до 23.95 %, Mn 0.085 – 12.4 %, Si от 17.69 до 39.62 %. По содержанию основных рудных компонентов (меди и цинка) выделено две группы образований: с низкими и высокими содержаниями. В первых содержание меди от 0.03 до 0.35, цинка от 0.01 до 0.09, отмечается повышенное значение титана - в среднем 0.28 вес. %. В корках с высокими содержаниями Cu и Zn их количество меняется от 0.095 до 13.7 (в среднем около 2.30) и от 0.02 до 1.14, при среднем содержании 0.39, соответственно.

Для типизации корок по генетическому признаку и определения источника вещества (гидротермальный, гидрогенный или смешанный), степени обогащения корок эндогенным материалом использовались геохимические критерии: Mn/Fe, Cu/Co, титановый модуль (Mn+Fe)/Ti [1], [2], [6], [7].

Отношение Mn/Fe определяется степенью фракционирования Mn и Fe в гидротермальном рудообразующем процессе [3], [9]. Для гидрогенных корок характерен смешанный железомарганцевый состав, а в гидротермальных обычно резко преобладает тот или другой элемент. На Пюи де Фоль значения Mn/Fe составили значения от 0.0011 до 8.69. При этом для гидротермальных образований этот критерий больше 5 до 50 и выше [9], для гидрогенных Mn/Fe составляет примерно 1.

Критерий Cu/Co использовался как индикатор гидрогенного или гидротермального источников вещества, поскольку в зависимости от источника эти элементы накапливаются по-разному [4]. В гидрогенных корках обычно доминирует кобальт и никель, а содержание меди снижено (например, Cu/Co может составлять

около 0.32). Для исследованных образцов Пюи де Фоль отношение Cu/Co>18, что характерно для образований, связанных с активностью гидротерм.

Титановый модуль (Mn+Fe)/Ti на Пюи де Фоль меняется от 25 до 583 (в среднем 264, а большинство значений попадает в интервал от 50 до 580). Такие высокие значения подтверждают гидротермальное происхождение данных образований [2]. При этом широкий диапазон значений этого соотношения может показывать неоднородность состава корок, смешанный источник вещества или изменение физико-химических условий отложения [4].

Выводы:

1. Среди корок Пюи де Фоль по содержанию Fe, Mn и Si выделены железистые (Fe до 47.8 %), марганцевые (Mn до 36.5 %), железо-марганцевые (Fe до 24.5 %, Mn – 28.2%) и железо-силикатные (Fe до 23.95 %, Si до 39.6%).
2. В минеральной фазе корок Пюи де Фоль преобладают оксигидрооксиды Fe (гётит, гематит) и оксиды Mn (тодорокит, бернессит). В качестве акцессориев представлены сульфиды (пирит, халькопирит, сфалерит), барит, атакамит, вулканическое стекло, глинистые минералы.
3. Соотношения Fe и Mn, Cu и Co, (Mn+Fe)/Ti, подтверждают гидротермальный генезис корок Пюи де Фоль. При этом высокие содержания Cu и Zn в некоторых образцах показывают их принадлежность к зоне окисления массивных сульфидных руд.

Литература:

1. Аникеева Л. И., Андреев С. И., Казакова В. Е., Александров П. А., Задорнов М. М., Кузнецов В. Ю., Петухов С. И., Куликов Н. Н, Торохов М. П., Черномордик А. Б., Бурский А. З. Кобальтбогатые руды Мирового океана. М-во природ. ресурсов РФ Всерос. науч.-исслед. ин-т геологии и минер. ресурсов Мирового океана. Санкт-Петербург: ВНИИОкеангеология, 2002, 167 с.
2. Батурин Г. Н., Добрецова И. Г., Дубинчук В. Т. Гидротермальная марганцевая минерализация на рудном поле “Петербургское” (Северная Атлантика) // Океанология, 2014, т. 54, № 2, стр. 243-251
3. Бутузова Г. Ю. Типы современных гидротермальных и гидротермально-осадочных образований активных зон Мирового океана // Литология и полезные ископаемые, 1989, № 5, стр. 3-23
4. Михайлик П. Е. Железомарганцевые корки северной части Тихого океана и прилегающих дальневосточных морей: строение, состав и условия формирования // Диссертация на соискание ученой степени д. г-м. н., Владивосток, 2024, 314 с.
5. Новиков Г. В. Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // Природа, 2019, № 11, стр. 39-49
6. Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976, 299 с.
7. Успенская Т. Ю., Горшков А. И., Гавриленко А. И., Стрижов Г. И. Железомарганцевые корки и конкреции с Курильской островной дуги. Структура, состав и генезис // Литология и полезные ископаемые, 1990, № 3, стр. 330-338
8. Bonatti E. Metallogenesis at oceanic spreading centers // Annu. Rev. Earth planet. Sci., 1975, № 3, pp. 401-431
9. Bonatti E. The origin of metal deposits in the oceanic lithosphere // Sd. Amer. 1978, v. 238, p. 54-68.

МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ АМФИБОЛОВЫХ ГРАНИТ-ПОРФИРОВ ГОРЫ БЕШТАУ

Овсянников Г.Н., Долгова П.П.
ГЕОХИ РАН; *George2098@mail.ru, dolgova@geokhi.ru*

Данная работа посвящена изучению горы Бештау: её географическому положению, геологической структуре, петрографии и изучению горных пород – бештаунитов. Целью данной работы является исследование минерального состава и соотношений породообразующих и акцессорных минералов бештаунитов, а также реконструкция параметров кристаллизации магматического расплава.

Первые научные исследования Бештау связаны с экспедицией немецкого натуралиста Пьера Симона Палласа в XVIII веке. В XIX веке геологи установили вулканическое происхождение горы Бештау и её строение в виде лакколита. В 1937 году А.П. Герасимов ввёл термин «бештауниты».

Гора Бештау находится на Северном Кавказе, в Ставропольском крае России, в регионе Кавказских Минеральных Вод и располагается на координатах 44°05′53″ с. ш. 43°01′20″ в. д. Сама Бештау напоминает четырехгранную пирамиду, с четырьмя боковыми пиками и несколькими второстепенными. Бештаугорский массив относится к группе интрузивных тел Минераловодского района Эльбрусской магматической области. На Неотектоническом этапе (P3/N1–Q) Бештаугорский массив является областью поднятия. В геологическом строении принимает участие комплекс пород от карбоновых до палеогеновых, прорванных миоценовой интрузией г. Бештау. Абсолютный возраст пород магматических диапиров оценивается от 23,03 до 8,25 млн. лет.

В конце сентября 2025 года на горе Бештау прошли полевые исследования, включавшие замеры радиационного фона, описание обнажений и отбор образцов гранит-порфиров (бештаунитов) с урановой минерализацией и без (рис. 2). В МГУ образцы задокументировали в фотобоксе, а из наименее изменённых пород изготовлены петрографические шлифы. Их текстурно-структурные особенности изучили под оптическим микроскопом Nikon LV100NPol, а химический состав минералов уточнили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM IT-500 с детектором Oxford X-MaxN. Отобранные образцы (рис. 1) представляют собой породы светло-серого цвета, с хорошо выраженной порфировидной структурой и заметными фенокристами полевых шпатов и амфибола. Флуоресценция отдельных фрагментов в ультрафиолетовом свете указывает на наличие урансодержащих фаз и сопровождающих их минералов.

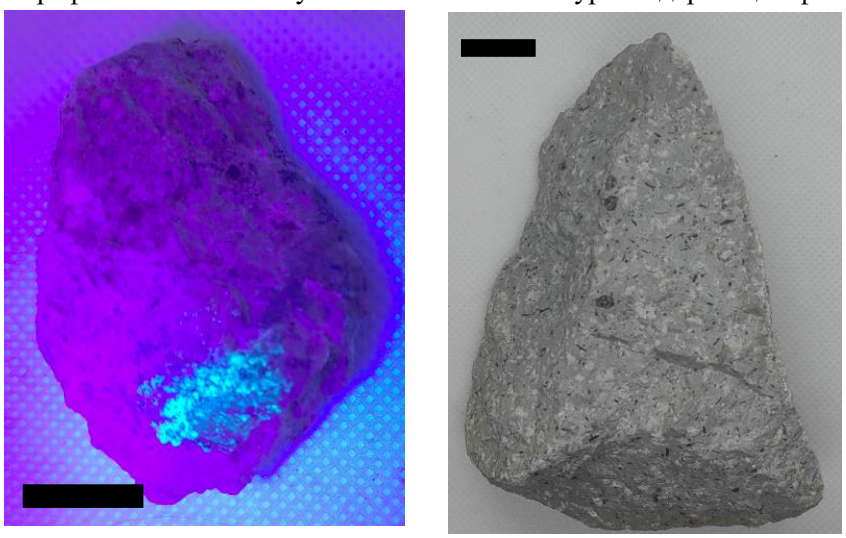


Рисунок 2. Образцы бештаунитов (слева – в ультрафиолетовом свете, справа – в обычном). Масштабная линейка – 1 см.

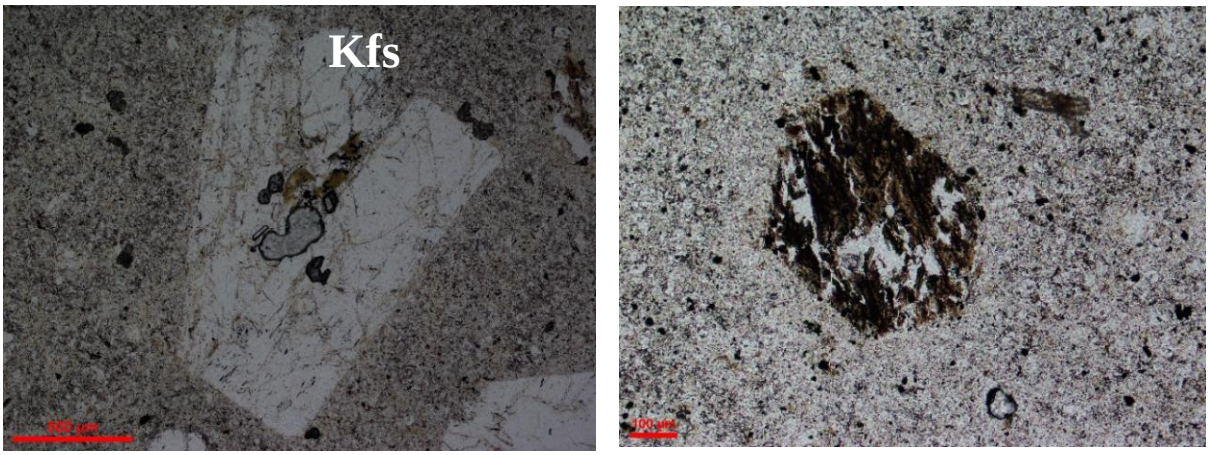


Рисунок 3. Слева - кумулятивный плагиоклаз (Pl) и КПШ (Kfs) с включениями биотита (Bt). Шлиф в проходящем свете при 1 николе. Справа - кристалл амфибола (Amf) в основной массе. Шлиф в проходящем свете при 1 николе. Здесь и далее обозначения минералов по (Warr, 2021).

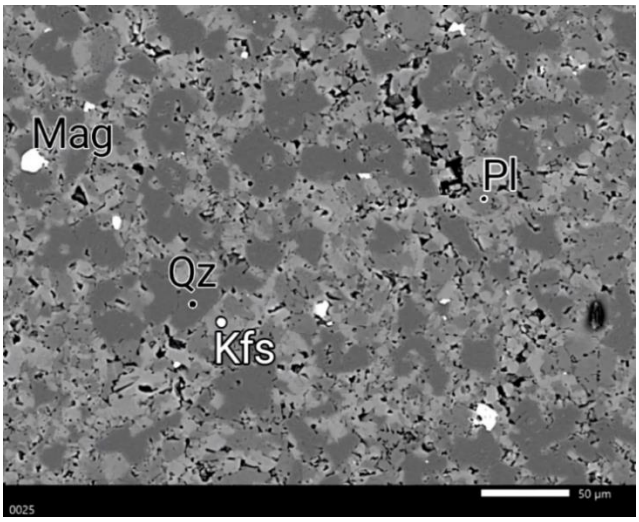
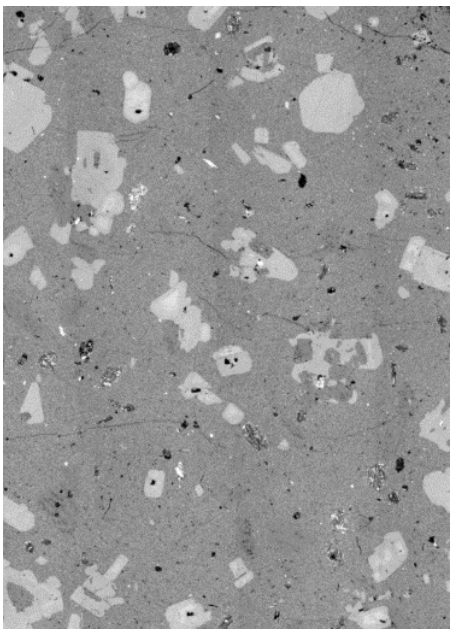


Рисунок 4. Основная масса – кварц (Qz), КПШ (Kfs) и плагиоклаз (Pl). Изображение в отражённых электронах.



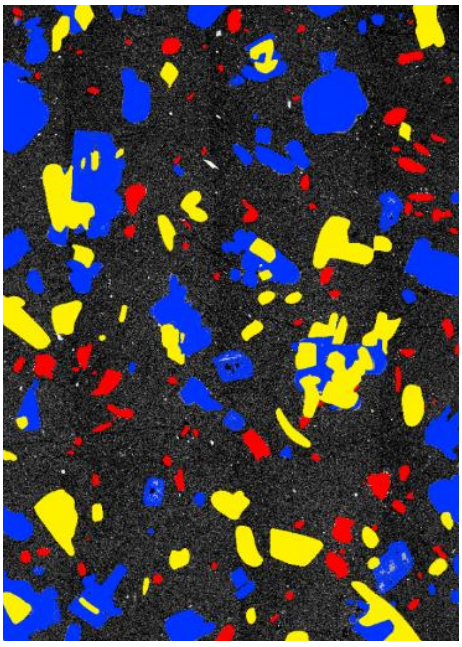




Рисунок 5. Содержание породообразующих минералов.

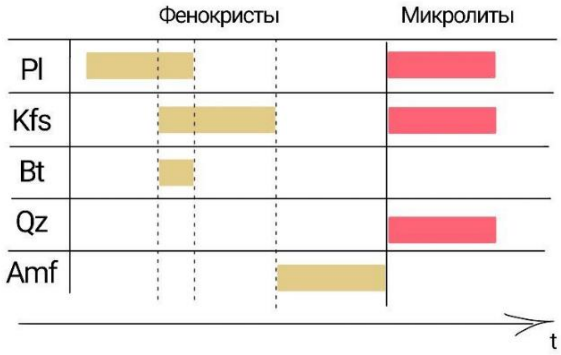


Рисунок 6. Порядок выделения породообразующих минералов гранит-порфиров (бештаунитов).

В ходе минералогического анализа установлено, что бештауниты представляют собой биотит-амфибол-содержащие гранит-порфиры порфировидной структуры.

Породообразующие минералы представлены калиевым полевым шпатом (рис. 3), плагиоклазом (рис. 3), амфиболом (рис. 4) и кварцем. Акцессорные минералы представлены биотитом (рис. 3), апатитом, цирконом (рис. 6), магнетитом (рис. 7), алланитом, торитом (рис. 6) и титанитом (рис. 5), которые концентрируют в себе фтор, фосфор и редкоземельные элементы.

Впервые для данных пород были получены термобарометрические данные по химическому составу амфибола с использованием геотермобарометра Ridolfi et al. (2009). Расчеты показали, что кристаллизация амфибола происходила при температуре около 800 °C, давлении порядка 2 кбар и содержании воды в расплаве примерно 3,7%, что соответствует условиям верхнекорового гипабиссального уровня.

Подсчет объемного содержания (рис. 8) фенокристов выявил следующий состав: калиевый полевой шпат – 15%, плагиоклаз – 9%, амфибол – 3,5%. Общее содержание фенокристов составляет 27,5%. Было выяснено (рис. 9), что первыми образовались фенокристы плагиоклаза, калиевого полевого шпата одновременно с биотитом и амфибола, затем образовались микролиты плагиоклаза, калиевого полевого шпата и кварца (рис. 7).

Детальный петрографический и минералогический анализ позволил классифицировать бештауниты как гипабиссальные биотит-амфиболовые гранит-порфиры Sr-Ba-типа. Установленный порядок кристаллизации минералов и полученные P-T-H_2O параметры указывают на формирование породы из флюидонасыщенной высококалиевой кислой магмы в условиях умеренных глубин земной коры.

Литература:

1. Большой Кавказ в альпийскую эпоху / под редакцией Ю.Г. Леонова. – М.: ГЕОС, 2007. – 368 с.
2. Борсук А.М. Мезозойские и кайнозойские магматические формации Большого Кавказа. – 1979. – 298 с.
3. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Издание второе. Серия Кавказская. Лист L-38-XXXII (Пятигорск). Объяснительная записка [Электронный ресурс] / В. Ф. Печенюк, Г. А. Письменская, С. Е. Калюга и др.; Минприроды России, Роснедра, Ставропольнедра, ФГУГП «Кавказгеолсъемка». – 2021.
4. Микляев П.С., Суханова Т.В. Новейшая тектоника и геодинамика поднятия Бештаугорского массива // Палеонтологический журнал. – 2017. – № 5. – С. 261–267.
5. Ridolfi, F., Renzulli, A. & Puerini, M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes // Contrib. Mineral. Petrol., 2010, V. 160, pp. 45–66. https://doi.org/10.1007/s00410-009-0465

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ИСТОЧНИКИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА МАРГАНЦОВИСТЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД МИЛЬКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ХАБАРОВСКАИЙ КРАЙ)

Савина О.Л.

ИЭМ РАН (г. Черноголовка), *olga_green_geologist@mail.ru*

Согласно государственной программе по экономическому развитию Дальнего Востока на базе Мильканского месторождения – крупнейшего железорудного объекта на Дальнем Востоке [29] – планируется построить промышленный кластер черных металлов, включающих горно-обогатительный комбинат и заводы по производству стали и готовой металлопродукции [27, 21]. Данная инициатива позволит Хабаровскому краю обрести собственную промышленную специализацию и вывести инфраструктуру и экономику региона на новый уровень.

Месторождение расположено в Тугуро-Чумиканском районе в 100 км от пос. Чумикан, вдали от транспортных магистралей. Однако, в связи с внушительными прогнозными ресурсами в 619,5 млн т железных и 7,2 млн т марганцевых руд, высокими содержаниями металла и распространением в районе комплекса однотипных крупных рудопроявлений, отработка объекта представляется экономически обоснованной. Изучение руд Милькана и разработка генетической модели рудообразования открывает перспективы для создания общей технологической схемы обогащения для объектов всего рудного района.

Фактический материал собран автором в ходе ревизионных геологических маршрутов в 2025 г. Он представлен штуфными пробами, отобранными по главному рудному телу (30 шт.), наиболее представительные из которых исследованы методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega2, ИЭМ РАН).

Предшественниками месторождения колчеданного типа не рассматривались в качестве аналогов, однако факты указывают на правомерность данной теории. Рудный район является частью Амурской складчатой области. Мильканская площадь в геолого-структурном отношении соответствует Галамскому террейну Удско-Шантарской структурно-формационной зоны. Структура представляет собой синклиналь, вмещает около 50 проявлений железных и марганцевых руд, и схожа с Жаильминской синклиналью Атасуйского района Центрального Казахстана, вмещающей месторождения-аналоги Обе синклинали девонского возраста, имеют практически идентичную протяженность и расположены над структурами палеорифтов. Галамский террейн оказался в пределах современной части монголо-охотского пояса только в мезозое [24], а до этого, судя по правым сдвигам как внутри него, так и на северной границе [25], находился намного западнее. Во всем Монголо-Охотском поясе только этот террейн начинает свой разрез с кембрия, в котором найдены остатки радиолярий, крайне похожие на таковые в Центральном Казахстане [23]. Учитывая данные факты, не исключается возможность совместного развития описанных террейнов, в том числе в девоне.

Месторождение представлено рядом крутопадающих ветвящихся пластов, расположенных друг над другом и осложненных разрывными нарушениями. Протяженность наибольшего более 6 км, видимая мощность – 70-200 м, а истинная мощность всего рудного горизонта превышает 300 м.

Минеральный состав руд

Руды рядовые (25-50%) по содержанию железа, марганцовистые, малофосфористые [31], представлены двумя типами: существенно магнетитовые (85%) и магнетит-гематитовые [29]. Нерастворимое Fe в рудах в основном находится в силикатах [32]. Главные рудные минералы в порядке убывания представлены: магнетитом, гематитом, сидеритом. В окисленных рудах присутствует небольшое количество гетита и гидрогетита. Текстуры руд слоистые, с мощностью слоев от первых миллиметров до первых сантиметров.

Магнетит имеет октаэдрический габитус, неравномерно вкраплен в нерудную (преимущественно кварцевую) массу, внутри седиментационных слойков распределен равномерно. В преобладающей тонкозернистой массе обычно распределены более крупные мартитизированные зерна магнетита.

Магнетитовые руды содержат тонкопластинчатый гематит, иногда слагающий шлиры и линзы в обедненных магнетитом участках. Изредка в таких участках встречаются таблички ильменита и его срастания с магнетитом. В магнетит-гематитовых рудах гематит рассеян по массе мельчайшими пылевидными зернами, пластинками, иголочками, иногда слагает послойные агрегаты и выполняет секущие прожилки. Иногда он образует структуры замещения по магнетиту [29].

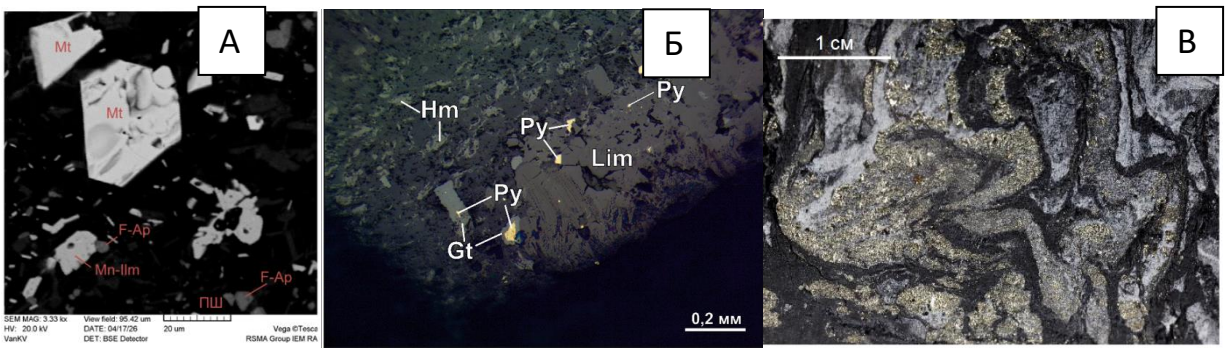


Рисунок 1. Гематит-магнетитовая руда в обратно рассеянных электронах: А)Mt – магнетит, F-Ap –фторапатит, Mn-Ilm – марганоильменит; в отраженном свете, б/а: Б) Py – пирит, замещенный гетитом (Gt), Hm – гематит, развитый по нерудным минералам В) пиритовые колчеданоподобные слои

Ранее не уделялось должного внимания акцессорным минералам, не измерялись содержания Pb, Zn, Cu, Ba, РЗ в керне. Пирит зачастую рассеян кристалликами кубического габитуса по массе, но иногда слагает собственные колчеданоподобные слои (см. рис. 1В). Намного реже, но все же встречаются халькопирит, сфалерит (рисунок 2Б, В), галенит, халькозин, борнит [30]. Часто они приурочены к секущим кварцевым и карбонатным прожилкам, мелким трещинкам или развиваются по периферии магнетитовых и гематитовых зерен. Единожды в штуфе обнаружены вторичные минералы меди – азурит и малахит, ассоциирующие с халькопиритом и пиритом. По трещинам (преимущественно по сидериту) и в некоторых частях по всей руде в виде микрослойков или мелких линз развиты псиломелан и пиролюзит (рисунок 2В).

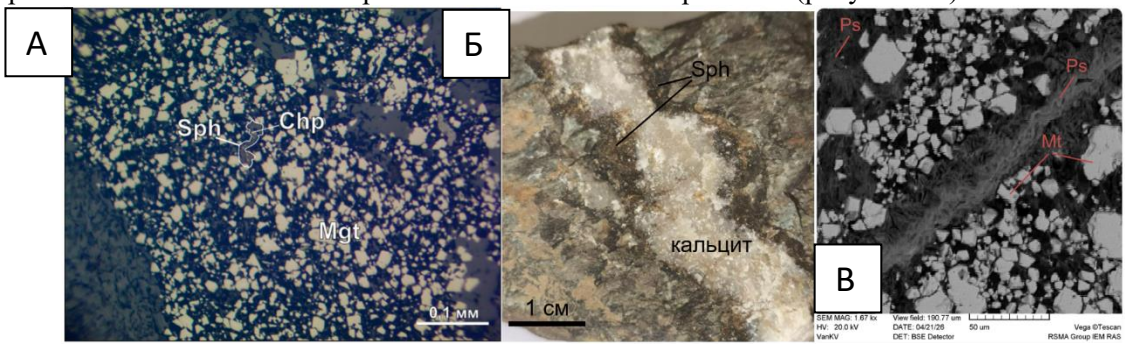


Рисунок 2. Б) мелкие зерна магнетита (Mgt), интерстиции между которыми заполнены ксеноморфными зернами сфалерита (Sph) с включениями халькопирита (Chp) [30] Б) сфалерит в зальбанде кальцитового прожилка во вмещающей породе В) Ps – псиломелан, развивающийся по трещинам и в основной массе Mt

В секущем рудный пласт долерите впервые встречено зерно Sr барита, во вмещающих породах – единичные зерна фосфатов тяжелых и редких земель (рисунок 3).

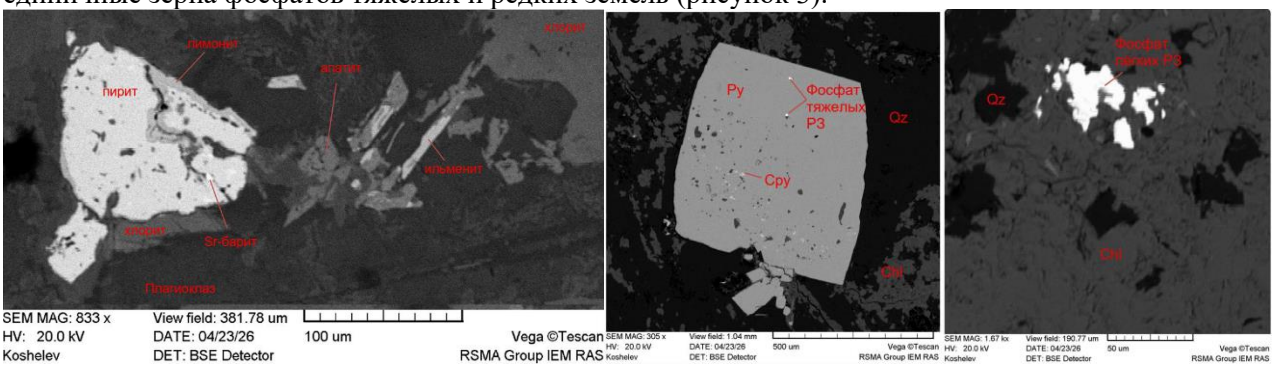


Рисунок 3. В обратно рассеянных электронах: А) акцессорные минералы долерита; кремнисто-хлоритовый сланец: Б) вкрапление фосфата тяжелых РЗ в пирите, В) фосфат легких РЗ в хлорите (Chl)

Нерудные минералы представлены кварцем, хлоритом, биотитом, мусковитом, серицитом, глинистым веществом, а также ранее не описанным фторапатитом, иногда в срастании с ксенотимом.

Генетическая модель

Разрез рассматриваемого рудного района в основном карбонатный, с окремнением лишь вблизи залежей черных металлов, что указывает на гидротермально-осадочный генезис отложений (рисунок 4). Исходя из геодинамического положения, минерального состава и морфологии руд в качестве аналога предлагаются колчеданные руды Каражальского месторождения Атасуйского района. За основу взята классическая генетическая модель А.И. Брусницына [22]. Согласно ей руды относятся к типу SEDEX: формируются за счет циркулирующих в осадочных толщах растворов, подогреваемых вулканическими

процессами вплоть до активизации гидротермальной системы. На пассивной континентальной окраине в аридной обстановке отлагаются красноцветные толщи, обломочный материал которых заключает большой запас рассеянных элементов, создающих рудоносный потенциал гидротерм: источниками Fe, Mn, Zn служат Fe-Mg силикаты, а Ba и Pb – полевые шпаты. На поверхности толщ образуются локальные бассейны с повышенной соленостью. При захоронении соленосных вод и смешении их с метеоритными водами в осадочных толщах появляются хлоридные рассолы, выщелачивающие металлы из окружающих пород с последующим переносом на значительные расстояния. Металлоносность растворов увеличивается при их подогреве за счет внедрения интрузий. Рудоотложение происходит в два этапа: при растяжении рифта новообразованные тектонические нарушения вскрывают погребенные в красноцветных толщах горизонты рудоносных растворов, подогретых субвулканическими магматическими очагами, и дают выход гидротермам на поверхность морского дна – в синхронно строящихся, но уже зрелых рифовых постройках отлагаются Pb-Ba руды [26]. Позже в гидротермальную систему вовлекается проникающая в осадки морская вода и за счет ее термоконвекции отлагаются Fe-Mn руды, содержащие Zn.

Относительно исходной модели, при отсутствии на Милькане выраженной Pb-Zn специализации, предполагаются различия в составе материнских пород, из которых выщелачивались полезные компоненты. Диапазон возрастов накопления рудного субстрата смещен до S_3-D_3 ([28], [25], [23]). Недосыщенность руд баритом объясняется незрелостью рифовых построек, еще не способных вмещать большие объемы руд. Часть барита ремобилизована при внедрении даек в пострудную стадию.

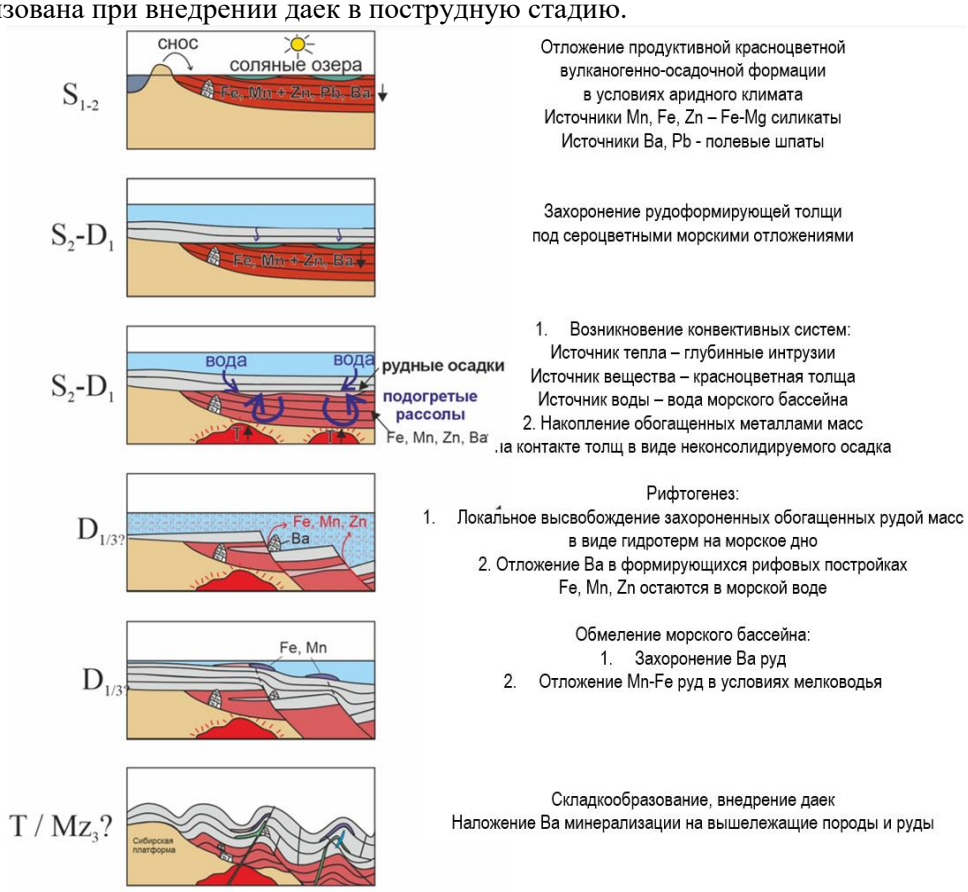


Рисунок 4. Генетическая модель Мильканского месторождения

Автором не исключается возможность частичного привнесения железа пострудными долеритовыми дайками, так как минералами железа в долеритах является ильменит, а в рудах встречаются редкие срастания ильменита с магнетитом.

Ранее внимание исследователей не заострялось на марганцевой составляющей руд Милькана, однако по аналогии с атасуйскими месторождениями можно ожидать обнаружение пластов массивных Mn руд в основании разреза.

Литература:

21. Байкал24 [Электронный ресурс] / В Хабаровском крае Мильканский ГОК готов стать центром металлургического кластера // Режим доступа: https://baikal24.ru/text/12-08-2026/035/ – Загл. с экрана. – Яз. рус (дата обращения: 09.10.2026).
22. Брусницын А.И. Стратиформные свинцово-цинковые, баритовые и железо-марганцевые руды Жайремского рудного узла (Центральный Казахстан): условия залегания, состав, генезис // Металлогения древних и современных океанов (Миасс), 2017, С. 90–94.
23. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1:1 000 000. Третье поколение. Серия Дальневосточная. Лист N-53 (Шантарские острова). Объяснительная записка / В.Ю. Забродин, В.А. Гурьянов, С.Г. Кисляков, и др. Спб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007, 461 с.
24. Забродин В.Ю. Разломная тектоника материковой части Дальнего Востока России / В.Ю. Забродин, О.В. Рыбас, Г.З. Гильманова / Владивосток: Дальнаука, 2015, 132 с.
25. Заика В.А. Возраст и источники метаосадочных пород Галамского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса: результаты U–Pb геохронологических и Lu–Hf изотопных исследований детритовых цирконов / В.А. Заика, А.А. Сорокин // Геотектоника, 2021, вып. 6, С. 3–20.
26. Месторождение Ушкатын-III: Ba–Pb, Fe, Mn руды в карбонатных отложениях палеорифта //А.И. Брусницын, Е.Н. Перова, О.С. Верещагин и др. М.: Скифия-принт, 2025, 464 с.
27. NedraDV [Электронный ресурс] / Инвестиции в освоение Мильканского железорудного месторождения составят 650 млрд рублей // Режим доступа: https://nedradv.ru/nedradv/ru/page_news?obj=5ed2c40cdc848324b6efff2483ef8362, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус (дата обращения: 02.11.2025).
28. Shevchenko, B.F., L.I. Popeko, и A.N. Didenko. «Tectonics and evolution of the lithosphere of the eastern fragment of the Mongol-Okhotsk orogenic belt». Geodynamics & Tectonophysics 5, вып. 3 (2014): 667–82.

Фондовая литература

29. Егоров А.Г. Предварительная оценка качества первичных руд Мильканского железорудного месторождения (Отчет о работах Мильканского отряда за 1969 г.), 1972 г
30. Сафонов К.В. Проект на геологическое изучение, включающее поиски и оценку железных руд на участке недр Мильканская площадь Тугуро-Чумиканского района Хабаровского края (объект Мильканская площадь) // К.В. Сафонов, И.В. Томилова, А.Н. Куликов. Москва, 2023, 154 с.
31. Школьник Э.Л. Отчет по теме: Закономерности размещения и прогнозная оценка железных, марганцевых руд и фосфоритов Удско-Шантарского района, 1960, 62 с.
32. Школьник Э.Л. Промежуточный отчет о результатах поисковых работ на железные руды по правобережью р. Уды и в западном Приохотье в 1966. Хабаровск, 1967, 56 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В ГИДРАТИРОВАННОМ БАЗАЛЬТЕ ОКЕАНИЧЕСКОЙ КОРЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 ГПА

Сапегина А.В. [1,2], ***Перчук А.Л*** [2,1]
[1] ***ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка),*** *ann.sapegina@gmail.com*
[2] ***Кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва)***

Процессы дегидратации пород погружающейся в ходе субдукции океанической коры (слэба) имеют ключевое значение для рециклинга и бюджета летучих компонентов в земной коре и мантии. В связи с этим критически важным является изучение минерального состава пород слэба как экспериментально, так и с помощью методов термодинамического моделирования. В этом контексте фокусом большинства исследований выступали базальты состава MORB как основной компонент океанической коры. Однако в зонах спрединга базальты подвергаются интенсивному гидротермальному воздействию, что приводит к изменению их химического состава (Таблица 1). Такой изменённый состав океанической коры (AOC, Altered oceanic crust, Staudigel et al., 1996) более корректно рассматривать в качестве химической системы для моделирования метаморфических процессов в породах слэба.

Таблица 1. Химический состав гидратированного базальта (AOC), использованный при моделировании в Perple_X.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
48.92	1.18	16.58	9.63	7.11	13.76	2.21	0.60	2.78

Для состава AOC (табл. 1) было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с использованием программного комплекса Perple_X и рассчитаны фазовые P-T диаграммы в диапазоне 0.0001-30 ГПа и 200-2100°C.

Для состава AOC наиболее интересны расчётные границы стабильности водосодержащих минералов. Так, поле стабильности амфибола ограничено давлением 2.6 ГПа, а по температуре 875°C при P < 1 ГПа, и 600-750°C при P > 1 ГПа. Эпидот так же стабилен до 2.6 ГПа при T < 600°C, при более высокой температуре его фазовое поле расширяется вплоть до 3.4 ГПа, по температуре стабильность эпидота ограничена 900°C. Фенгит появляется в пределах широкого фазового поля, ограниченного водосодержащим солидусом по температуре и давлением 10 ГПа. Лавсонит стабилен в пределах P = 1-12 ГПа и при T < 775°C. Выше 11 ГПа при T < 900°C наблюдаются такие глубинные водосодержащие фазы, как брусит, диаспор, фаза A, «суперводная» фаза B (фаза C). Фазовые поля при P > 10 ГПа и T > 900°C соответствуют рассчитанным в безводной системе.

Смена минеральных парагенезисов при погружении гидратированного базальта была прослежена на примере двух «холодных» зоны субдукции, рассчитанных с использованием разных моделей, – Марианской (Syracuse et al., 2010) и Камчатской (Perchuk et al., 2026) и одной «горячей» зоны субдукции - Чилийской (Syracuse et al., 2010). Отметим, что геотермы Syracuse et al. (2010) для Марианской и Камчатской з.с. практически совпадают.

Для Марианской з.с. метабазит в начале субдукции представляет собой амфибол-гранат-лавсонитовую породу с фенгитом, эпидотом, хлоритоидом и клинопироксеном. В пределах давления 2.1-3.0 ГПа отмечается высокое содержание талька (до 15 об.%) в парагенезисе. Дегидратация AOC происходит в ходе трёх импульсов: при 3 ГПа (разложение талька), 4.0–7.5 ГПа (разложение лавсонита) и 10 ГПа (разложение фенгита). Выше 10 ГПа парагенезис представляет собой эклогит с K-Hol, в переходной зоне мантии при 14-21 ГПа - стишовитовый гранатит с K-Hol, в нижней мантии при P > 24 ГПа парагенезис составлен из дэйвмаоита, фазы NAl, фазы со структурой Ca-феррита, ферропериклаз, стишовит и K-холландит.

В Чилийской з.с. в условиях начала субдукции метабазит содержит парагенезис биотит-пумпеллиит-эпидот-амфибол с небольшим количеством клинопироксена. Резкое сокращение объёма водосодержащих фаз при 1.9 ГПа приводит к основному импульсу дегидратации, далее потеря H_2O происходит плавно по мере истощения эпидота вплоть до 2.9 ГПа. Отметим также, что для Чили характерно появление расплава при 2.2 ГПа, когда геотерма пересекает линию водного солидуса AOC. Выше 2.9 ГПа по давлению метабазит представляет собой Ky-содержащий эклогит, в переходной зоне мантии парагенезис соответствует стишовитовому гранатиту с K-Hol, в нижней мантии (P > 24-25 ГПа) метабазит состоит из дэйвмаоита, бриджманита, фазы NAl, фазы со структурой Ca-феррита, стишовита и K-Hol. Главным отличием Чилийской з.с. от Марианской з.с является появление в условиях нижней мантии бриджманита, сокращение количества фазы NAl и исчезновение ферропериклаза.

Геотерма для Камчатской з.с была рассчитана с помощью петролого-термомеханического моделирования (Perchuk et al., 2026) и проходит при значительно более низких температурах, чем геотерма для Марианской з.с. по Syracuse et al. (2010), что, в свою очередь, влияет на смену парагенезисов и глубину дегидратации слэба. Для Камчатской з.с. в начале субдукции парагенезис метабазита представлен амфиболом, эпидотом, пумпеллиитом с небольшим количеством биотита, хлорита и клинопироксена. Дегидратация происходит двумя импульсами: основной при 5-6 ГПа вследствие разложения лавсонита, и завершающий при 9.8 ГПа, вызванный разложением фенгита. Выше 9.8 ГПа парагенезисы для Камчатской з.с. совпадают с теми, что наблюдаются в Марианской з.с.

Отметим, что для P-T геотерм по Syracuse et al. (2010) основной объём связанной в слэбе воды выделяется при 2-3 ГПа (~ 35-100 км), что соответствует опубликованным ранее данным (Van Keken et al., 2011). Однако использование P-T геотермы Камчатской з.с. из модели Perchuk et al. (2026) предсказывает задержку дегидратации базальтов слэба вплоть до 5 ГПа (~ 160 км). Основными концентраторами H_2O в этом случае выступают лавсонит и тальк.

Таким образом, в работе показано изменение модальных соотношений минералов и характер дегидратации для гидратированного базальта (AOC) вдоль P-T геотерм для холодной и горячей зон субдукции. Кроме того, наглядно демонстрируется, что бюджет воды в зоне субдукции критически зависит выбора модельной геотермы.

1. Perchuk, A.L., Zakharov, V.S., Gerya, T.V., Eremin, M.D., Bergal-Kuvikas, O.V., & Alexeiev, D.V. Numerical Modeling of the Neogene-Quaternary Kamchatka Subduction System: Periodic Volcanism Sourced in Mantle Wedge Diapirs. Tectonics. (under review)
2. Staudigel H. et al. Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP Sites 417 and 418 // Geophysical Monograph Series. – 1996. – Т. 96. – С. 19-38.
3. Syracuse E. M., van Keken P. E., Abers G. A. The global range of subduction zone thermal models // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2010. – Т. 183. – №. 1-2. – С. 73-90.
4. Van Keken P. E. et al. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H_2O from subducting slabs worldwide // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2011. – Т. 116. – №. B1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИХРОМНОГО ТУРМАЛИНА ИЗ ЖИЛЫ МОХОВАЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛХАНСКОЕ ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

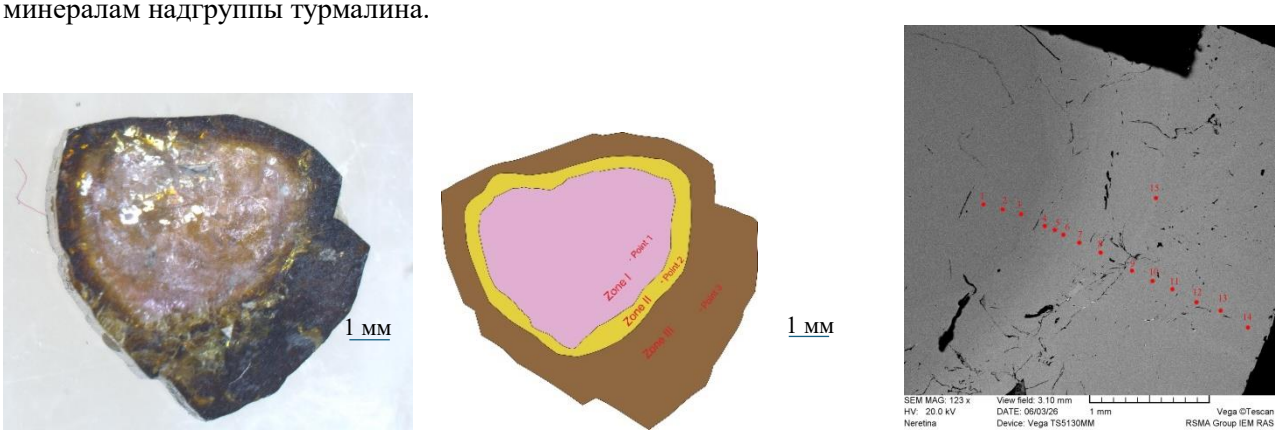
***Тютина С.В.*[1], *Верченко П.А.*[2], *Захарченко Е.С.*[2] *Сеткова Т.В.*[2]**

[1] ***Геологический факультет МГУ (г.Москва);*[2] *ИЭМ РАН, (г.Черноголовка),*** *sofya.tyutina@gmail.com*

Турмалины – широко распространённые боросиликаты, обладающие сложной кристаллической структурой и вариативным химическим составом. Обобщенная структурная формула группы турмалина может быть представлена следующим образом: $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где X – крупные пустоты, которые могут быть заполнены ионами Na^+, Ca^{2+}, K^+, или остаться вакантными □; Y – октаэдрическая позиция, заполнена катионами Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Li^+, Fe^{3+} и Cr^{3+}; Z – искаженные октаэдры, центрируемые катионами Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, и Cr^{3+}; T – тетраэдрическая позиция заселена атомами Si^{4+}, Al^{3+} и B^{3+}; $V = OH^-$ и O^{2-} и $W = OH^-$, F^-, и O^{2-} [1]. Благодаря вариативности состава и широкому изоморфизму турмалин и особенности его зональности могут отражать изменение физико-химических условий минералообразования в процессе роста кристалла.

Малханское пегматитовое поле Забайкалья – одного из наиболее известных российских объектов с цветным и полихромным турмалином. В пределах поля выявлено более 300 пегматитовых жил, из которых более 40 являются турмалиноносными [2]. Жила Моховая представляет собой одну из наиболее продуктивных турмалиноносных жил Малханского поля. Она имеет форму уплощённой линзы длиной до 200 м. Вскрыто около 100 минерализованных полостей, на 2/3 заполненных глинисто-слюдистым рыхлым материалом с обломками минералов друзового комплекса, содержащих, в частности, цветной турмалин в ассоциации с микроклином, альбитом, кварцем, лепидолитом и гамбергитом [3].

Объектом настоящей работы являлся образец турмалина из жилы Моховая Малханского пегматитового поля, привлекший внимание выраженной концентрической цветовой зональностью (рис. 1а). В образце можно выделить три цветовых зоны: розовая (зона 1), желтая (зона 2) и коричневая (зона 3). С учётом установленного ранее значительного минералогического и химического разнообразия турмалинов Малханского поля [2] инструментальное исследование представляет интерес для установления особенностей состава. Цель настоящей работы изучение химического состава и спектроскопических характеристик турмалина из жилы Моховая для установления причин цветовой зональности и определения видовой принадлежности к минералам надгруппы турмалина.



а б в

Рис. 1 Фото образца, сделанное с помощью оптического микроскопа (а), рисунок, отражающий резкие цветовые переходы между зонами (б), точки определёния химического состава на РЭМ изображении образца (в).

Для определения элементного анализа был использован растровый сканирующий микроскоп Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены на приборе Renishaw (RM1000), оснащенном микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера λ = 532нм, спектры регистрировали при 50-кратном увеличении в течение 100 с. Полученные данные были обработаны с помощью программ Fityk и Origin.

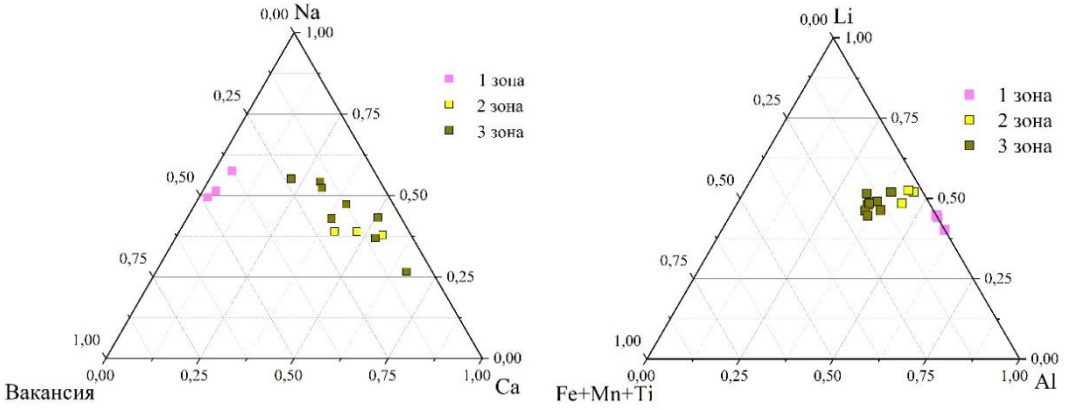
На изображении, полученном с помощью растрового сканирующего микроскопа (рис. 1в), наблюдается очевидная зональность, свидетельствующая о вариации в химическом составе зон. Результаты химического анализа для средних составов трех зон приведены в таблице 1. Первая розовая зона содержит в своем составе катионы кремния и алюминия, согласно расчетам содержание атомов лития соответствует 1.8 мас.% Li_2O. Во второй – желтой – зоне наблюдается появление катионов титана, марганца и железа в количестве: 0.12, 0.83,

0.24 мас.% соответственно. Третья зона характеризуется повышением содержания указанных катионов до значений: 0.49, 1.65, 1.58 мас.% соответственно. Вероятно, изменение окраски от розовой к желтой и коричневой связано с ростом содержания ионов железа в составе турмалина.

Таблица 1 Химический состав зонального турмалина из жилы Моховая Малханского пегматитового поля

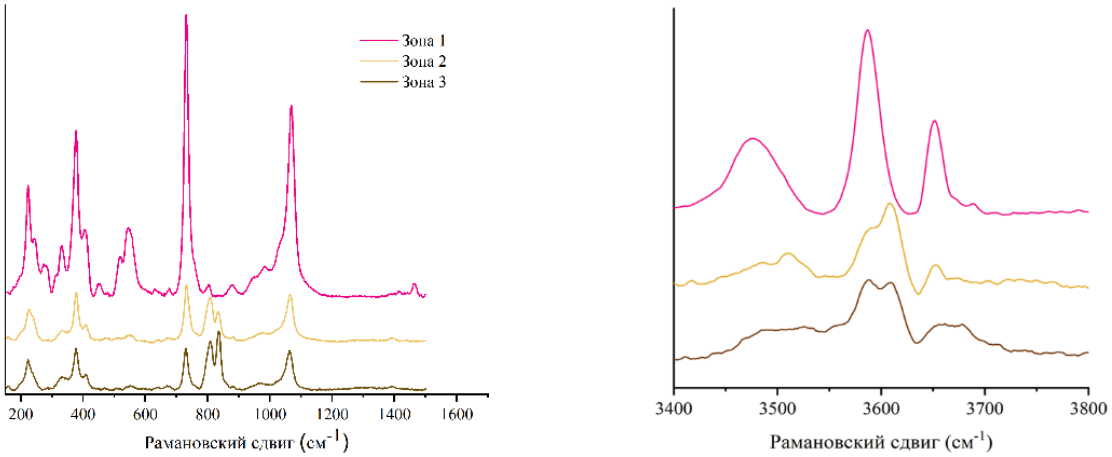
Компонент		Зона		
		1 (точки 1-3)	2 (точки 4-7)	3 (точки 8-14)
SiO_2		38.50	37.75	37.61
Al_2O_3		43.67	41.00	39.09
TiO_2		0.00	0.12	0.49
MnO		0.00	0.83	1.65
FeO		0.00	0.24	1.58
Li_2O_{calc}		1.80	1.90	1.74
Na_2O		1.79	1.33	1.50
CaO		0.22	2.84	2.35
F		0.41	0.67	0.59
$H_2O_{расч}$		2.98	3.64	3.16
$B_2O_{3расч}$		11.53	11.25	11.12
Сумма		100.89	101.56	100.88
(*Y*+*Z*+*T*) = 15 катионов				
X	Na	0.54	0.40	0.46
	Ca	0.04	0.47	0.40
	□	0.43	0.13	0.14
	Сумма	1	1	1
Y+Z	Al	7.58	7.31	7.09
	Ti	0.00	0.01	0.06
	Li	1.42	1.54	1.43
	Fe	0.00	0.03	0.21
	Mn	0.00	0.11	0.22
	Сумма	9	9	9
T	Si	5.81	5.84	5.88
	Al	0.19	0.16	0.12
	Сумма	6	6	6

Полученные данные состава позволили построить треугольные диаграммы заполнения *X*- и *Y*-позиций (рис. 2). По преобладающему в позиции *X* компоненту определялась принадлежность минерала к группе щелочных турмалинов (Na > Ca и Na > □) (рис.2а), по результатам заселенности позиции *Y* рассчитывался доминирующий минал, определяющий формулу конечного члена соответствующего минерального вида в надгруппе турмалина (рис.2б). В результате было установлено, что зона 1 может быть классифицирована как эльбаит $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$, зона 3 как лиддикоатит $Ca(Li_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$, а зона 2 имеет промежуточный состав, соответствующий эльбаит-лиддикоатитовому ряду.



а б

Рис. 2 Диаграммы заполнения *X*-позиции (а) и *Y*-позиции (б).



а б

Рис. 3 Неполяризованные КРС спектры каждой цветовой зоны исследуемого образца, снятые в диапазоне от 200 до 1600 $см^{-1}$ (а) и в диапазоне 3400 до 3800 $см^{-1}$ (б); точки снятия спектров обозначены на рис.1б.

КРС спектры для трех зон полученные в диапазоне от 150 до 4000 $см^{-1}$ характеризуются близкой топологией (рис. 3), типичной для кристаллической решётки турмалина. Отличие интенсивностей полос спектра для зоны 1 по сравнению с зонами 2 и 3 можно объяснить различной кристаллографической ориентации зон образца. В зонах 2 и 3 усиливаются полосы на 500–600 и 800–850 $см^{-1}$. Наиболее выраженные отличия отмечены в высокочастотной области спектра, связанные с колебаниями ОН-групп, что свидетельствует об изменении локального катионного окружения ОН-групп, связанного с катионами Na^{+}, Ca^{2+} и Li^{+} в трех зонах.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-27-00194 https://rscf.ru/project/25-27-00194/

Литература:

1. Henry, D. J., Novak, M., Hawthorne, F. C., Ertl, A., Dutrow, B. L., Uher, P., & Pezzotta, F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96. №. 5-6. P. 895-913.
2. Самоцветы Забайкалья/ Г. А. Юргенсон, цв.илл. В. Г. Дианов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997 с. 27
3. Касаткин А.В., Верещагин О.С., Горелова Л.А., Белаковский Д.И. Восемь минеральных видов в одном кристалле: уникальная зональность полихромного турмалина из жилы Крутая (Малханское пегматитовое поле, Забайкалье). Минералогия, 10(2), 5–25. DOI: 10.35597/2313 545X-2024-10-2-1.

ОЧИСТКА ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ГОРНОПРОМЫШЛЕННОЙ СИСТЕМЫ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РАЙОНА

***Фролов К.Р.*[1], *Зверева В.П.*[2]**
[1] *ДВФУ (г. Владивосток),* [2] *ДВГИ ДВО РАН (г. Москва),* konstantin.fk@gmail.com

Краснореченская обогатительная фабрика (КОФ) расположена в десяти километрах от города Дальнегорск. Предприятие функционировало с 1956 по 1995 гг. и перерабатывало комплексные руды Смирновского и Южного месторождений, входивших в состав Краснореченского рудного узла [1]. Руды относились к оловянно-полиметаллическому и серебро-свинцово-цинковому типам. Смирновское месторождение представляло собой касситерит-сульфидную формацию пирротин-галенит-сфалеритового типа, где, наряду с основными сульфидами, присутствовали касситерит, станнин, арсенопирит и ряд вторичных минералов зоны окисления, таких как церуссит и англезит. Южное месторождение характеризовалось жилоподобными рудными телами, сложенными полосчатыми кварц-карбонатно-сульфидными рудами с богатой Ag-Pb-Zn минерализацией [2]. За весь период эксплуатации КОФ на двух хвостохранилищах старое и новое накоплено более 6,8 млн. т отходов. Первое эксплуатировалось с 1956 по 1972 год и имеет объем 2,9 млн. т, а второе – 1972-1995 гг, 3,9 млн. т [1]. Развитие горнорудной промышленности привело к формированию одноименной техногенной системы.

Цель исследования: выявление возможности использования почвы и таурита в качестве сорбентов на искусственных геохимических барьерах. Для этого решались следующие задачи: 1. Установить химический состав техногенных и речных вод района; 2. Провести их очистку дренажных вод методом геохимических барьеров, с определением концентрации загрязняющих веществ и водородного показателя в фильтрате; 3. Показать риск здоровью населения при воздействии химических веществ.

Отбора гидрохимических проб проведен в зоне влияния хвостохранилищ (ХВ): в истоке р. Рудной, в 10 км выше пос. Краснореченский, рассматриваются в качестве фоновых для всего района (точка 1), проба речной воды выше ХВ КОФ (точка 2), дренажные воды нового ХВ КОФ (единственный централизованный источник сброса ХВ – точка 3), а также воды р. Рудной ниже по течению после ХВ КОФ. Показатель pH в фоновой пробе р. Рудная (точка 1) составляет 7,34, выше ХВ КОФ в 2018-2023 гг. – 6,92-8,05 (точка 2), после сброса дренажных вод от 3,36 до 7,36 (точка 3), ниже по течению реки 6,20-7,12 (точка 4). Данные цифры показывают значительное влияние техногенной системы на параметр pH вод р. Рудной.

Результаты анализа дренажных вод нового ХВ КОФ (точка 3) демонстрируют максимальные превышения $ПДК_{рыб.хоз.}$ по веществам (раз): Zn – до 529, Mn – 548, Cu – 83, Pb – 1,8, Ni – 2,6, Co – 1,1. После смешения дренажных с речными водами в точке 4 наблюдается критическое превышения $ПДК_{рыб.хоз.}$ по элементам (раз): Zn – до 456, Mn – 1835, Cu – 54, Pb – 1,4, Cd – 4,1, B – 1,1. По сравнению с фоновыми значениями превышения составляют (раз): Mn – до 6116, Zn – 912, Cu – 13,4, Pb – 81,2, Cd – 22, B – 92, Ni – 22, Fe – 35, As – 2,3. Следовательно, параметры $ПДК_{рыб.хоз.}$ и фоновый имеют превышения по многим химическим элементам руд: Zn, Mn, Cu, Pb, Cd, B, Ni, Fe и As. Сравнение химических анализов гидрохимических проб точек 2 и 4 до и после хвостохранилища показывает значительный рост следующих элементов в водах р. Рудной (раз): Mn – в 22, Cd – 3, Pb – 406, B – 97, Fe – 2, Co – 11, Ni – 2,2, Cu – 7, Zn – 1,6, As – 3,3, Cr – 5. Таким образом, сброс техногенных вод нового ХВ КОФ приводит к повышению концентраций Mn, Zn, Cu, Pb и Cd в водах р. Рудная.

Экспериментальная часть. В качестве сорбентов, при моделировании искусственного геохимического барьера, использовались: характерные для Приморского края образцы почв буроземов и коммерческий образец карбонатного сорбента таурит марки ТК, производства ГРК «Коксу», Республики Казахстан. В работе использовались трубки, представленные стеклянными цилиндрами длиной 30 см и диаметром 3,5 см, на каждую из которых была нанесена мерная шкала с интервалом 2,5 см. Снизу колонки было установлено сито с закрепленной на нем бамбуковой салфеткой, для исключения возможности попадания материала в фильтрат. Трубки заполнялись карбонатным сорбентом таурит или почвой в объеме 24 $см^3$. Во всех случаях использовали фракцию материала размером менее 3 мм.

Результаты и их обсуждение. Для очистки была выбрана гидрохимическая проба дренажных вод ХВ КОФ отобраная 16 мая 2026 г.. Очистку вод проводили на колонках в динамическом режиме: с каждой колонки последовательно отбирали по 5 проб (мл): 120, 240, 360, 480 и 600 фильтрата, соответственно. Определение концентрации загрязняющих веществ в фильтрате провели методами ИСП-АЭС и ИСП-МС в Институте химии ДВО РАН. Результаты приведены в таблице 1. На основании полученных экспериментальных данных на рисунке 1 приведен график зависимости значений водородного показателя от объёма фильтрата, прошедшего через колонки.

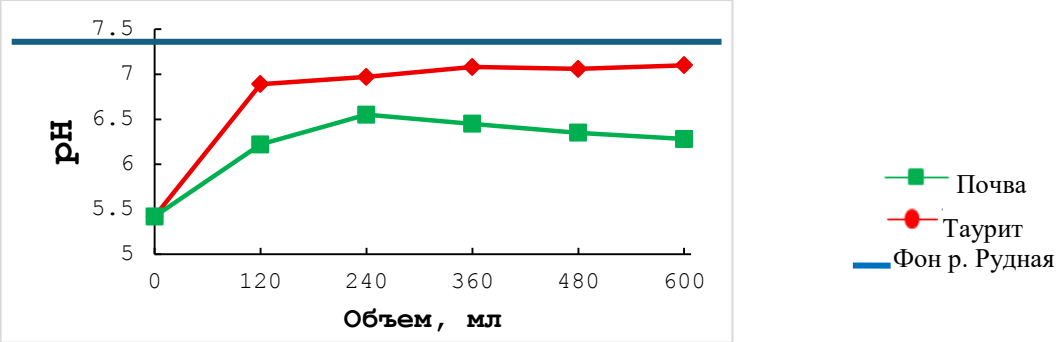


Рис. 1 – Водородный показатель фильтрата ХВ КОФ

Из графика видно, что величина параметра pH фильтрата возрастает. В неочищенной пробе наблюдается кислая среда – 5,42, но уже в первой пробе (120 мл) водородный показатель повышается до 6,89 (таурит) и 6,22 (почва). В последующих пробах pH сдвигается к нейтральным значениям: 6,97-7,10 – при очистке тауритом и 6,22-6,25 – почвой.

Результаты анализа пробы и фильтрата приведены в таблице 1. В отобранном образце пробы дренажных вод ХВ КОФ превышение предельно допустимых концентраций канцерогенных элементов (Cr, As, Cd, Pb) не установлено. В результате очистки их содержание снижается до значений менее 0,001-0,002 мг/л для Cr и As и менее 0,01 мг/л для Cd и Pb.

Таблица 1 – Содержание загрязняющих веществ до очистки и после в фильтрате речных и техногенных вод ХВ КОФ, мг/л

Эл-мент	ПДК$_{рыб.хоз.}$.	Исток	Барьер	Содержание					
				До очистки	I 120 мл	II 240 мл	III 360 мл	IV 480 мл	V 600 мл
Канцерогенные элементы									
Cr	0,07	0,001	Таурит	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001
			Почва		0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
As	0,05	0,001	Таурит	0,0012	0,0002	0,0003	0,0002	0,0005	0,0005
			Почва		0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007
Cd	0,005	< 0,001	Таурит	0,0163	0,0101	0,0091	0,0063	0,0071	0,0062
			Почва		0,0048	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
Pb	0,06	<0,001	Таурит	0,078	0,0168	0,0073	0,008	0,0087	0,0059
			Почва		0,0217	0,0118	0,0231	0,0062	0,006
Неканцерогенные элементы									
Mn	0,01	0,003	Почва	4,7245	0,0075	0,0054	0,0032	0,0065	0,0039
			Таурит		0,0047	0,0036	0,0038	0,0037	0,0054
Fe	0,05	0,011	Почва	0,2359	0,0358	0,0391	0,0202	0,0182	0,0213
			Таурит		0,078	0,0751	0,111	0,0941	0,0694
Co	0,01	0,01	Почва	0,0083	0,0073	0,0072	0,0075	0,0062	0,0073
			Таурит		0,0076	0,0066	0,0087	0,0073	0,0075
Ni	0,01	0,001	Почва	0,0205	0,0175	0,0095	0,01	0,0095	0,0072
			Таурит		0,0208	0,0225	0,0251	0,0147	0,0171
Cu	0,001	0,004	Почва	0,056	0,0098	0,0064	0,0058	0,0075	0,0059
			Таурит		0,0174	0,0119	0,01	0,0076	0,0072
Zn	0,01	0,005	Почва	4,4317	1,0393	1,0248	0,2214	0,3075	0,2754
			Таурит		0,2453	0,2274	0,4604	0,1586	0,2627
SO_4^{2-}	100	8,18	Почва	347,7336	129,351	114,369	109,635	98,3931	78,4455
			Таурит		65,835	71,622	64,536	52,5357	50,4066

Среди неканцерогенных загрязнителей рассматриваемых элементов до очистки наблюдаются значительные превышения ПДК$_{рыб.хоз.}$ и фоновых значений. Особенно высокие превышения характерны (раз): Mn – 474 ПДК$_{рыб.хоз.}$ и около 1580 фоновых концентраций, а также Zn – до 443 ПДК$_{рыб.хоз.}$ и 886 – фон. Существенно превышены нормативы (раз): для Fe 4 – ПДК$_{рыб.хоз.}$ и 21 фоновых, а также Cu – 56 и 14, SO_4^{2-} – 3,4 и 43, соответственно. Содержание бора также заметно выше фонового уровня.

Очистка сорбентом таурит показала, что концентрация Mn, Co и Cr в фильтрате становится ниже ПДК$_{рыб.хоз.}$, однако Mn при этом остаётся выше фона (до 1,8 раза). Содержание Zn снижается до 0,1586–0,4604 мг/л, но остаётся выше ПДК$_{рыб.хоз.}$ в 16-46 и фона – в 32-92 раза. Содержание Cu после очистки составляет 0,0072-0,0174 мг/л, что превышает ПДК$_{рыб.хоз.}$ в 7-17 и фон – до 4,4 раза. Fe остается на уровне 0,0694-0,111

мг/л (до 2,2 $ПДК_{рыб.хоз.}$). Концентрация аниона SO_4^{2-} уменьшается в 5-7 раз (50,4-71,6 мг/л), но остаётся выше $ПДК_{рыб.хоз.}$ в 5-7 и фона – до 8,8 раз. Ni после очистки тауритом – 0,0147-0,0251 мг/л, что превышает $ПДК_{рыб.хоз.}$ в 1,5-2,5 раза и фон – 15-25.

Использование почвы в качестве материала искусственного геохимического барьера также приводит к снижению содержания элементов (раз): Fe - ниже $ПДК_{рыб.хоз.}$, но выше фона до 3,6, Cu - 5,8-9,8 и 1,5-2,5, Zn - 22-104 и 44-208, соответственно. Почва эффективно удаляет Ni в большей части фильтратов и значение параметра $ПДК_{рыб.хоз.}$ становится выше фона, а концентрация Cd и Pb - ниже как $ПДК_{рыб.хоз.}$, так и фона. Однако почва не позволяет снизить концентрацию Mn до уровня фона, что приводит к его превышению до 2,5 раз. Содержание сульфата серы после очистки почвой составляет 78,4-129,4 мг/л, что выше первого параметра в 7,8-12,9 и второго – до 15,8 раз. Концентрация As, Cr и Co после очистки почвой становится ниже фоновых параметров.

Экспериментальные данные показывают, что средние содержания элементов до и после очистки дренажных вод имеют следующую зависимость:

SO_4^{2-} > Mn > Zn > Fe > Cu > B > Co > Ni > Cr ~ As ~ Cd ~ Pb – проба до очистки;

SO_4^{2-} > Mn > Zn > Fe > Cu > B > Co > Ni > Cr ~ As ~ Cd ~ Pb – очистка тауритом;

SO_4^{2-} > Mn > Zn > Fe > Cu > B > Co > Ni > Cr ~ As ~ Cd ~ Pb – очистка почвой.

Выводы.

1. Очистка сорбентом таурит показала, что концентрация Zn, Cu, Co, Cr и SO_4^{2-} в фильтрате становится ниже $ПДК_{рыб.хоз.}$ от 1,5 до 46, а фона – 4,4-92.
2. Почва эффективно удаляет Pb. As, Ni, Cd, Cr и Co, но не позволяет снизить концентрацию до нормативов для Mn, Fe и SO_4^{2-}.
3. Следовательно, таурит является лучшим сорбентом для очистки дренажных вод на геохимическом барьере техногенные – речные воды.

Литература

1. Оводова Е.В., Тарасенко И.А., Нагорнова Н.А., Сальникова Л.А. Геохимия хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики (Дальнегорский район, Приморский край) // Вестник ДВО РАН. 2016. № 5. С. 43-51.
2. Тарасенко И.А., Харитонова Н.А., Оводова Е.В., Зиньков А.В., Корзун А.В. Трансформация минералого-геохимического состава отходов обогащения и ее влияние на формирование высокоминерализованных вод (Приморский край, Россиия) // Тихоокеанская геология, 2017, Т. 36, № 2, С. 106-118.
3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ. М. : Минсельхоз России, 2025, 78 с.

ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ КАССИТЕРИТА В ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ ОТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

***Чемякина А.А.*[1], *Дорофеев М.М.*[1], *Чевычелов В.Ю.*[2]**
[1] ***МГУ им. Ломоносова (г. Москва),*** [2] ***ИЭМ РАН (г. Черноголовка),*** *cheanna9@gmail.com, niolot@mail.ru, chev@iem.ac.ru*

Методами экспериментального моделирования изучена растворимость касситерита (SnO2) в гранитном расплаве в зависимости от окислительно-восстановительных условий. Целью работы являлось получение данных о растворимости касситерита в зависимости от окислительно-восстановительных условий на установке высокого газового давления (“газовой бомбе”) с использованием буферной смеси Co-CoO для контроля летучести кислорода.

Опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах (4 × 0,2 × 20 мм) на установке высокого газового давления при t=850 ° C, P=2 кБар в течение двух суток. В ампулы загружались гранитное стекло (100 мг) и мелкие кристаллы касситерита (30 мг), а в качестве флюида добавлялась дистиллированная вода в количестве 10 мас.% от массы навески. Загрузка шихты производилась послойно с последующим распределением материала внутри ампулы путём постукивания. Для исключения влияния атмосферного кислорода ампулы продувались аргоном в течение 3 минут, после чего герметично запаивались и выдерживались в сушильном шкафу при 100 °C в течение 1 часа для проверки на герметичность. Один из экспериментов проводился с буферной парой Co - CoO, поэтому одна платиновая ампула была помещена в золотую ампулу (Рис. 1).

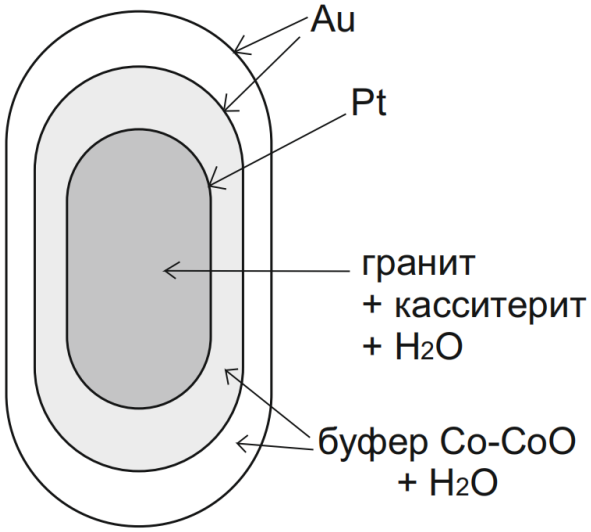


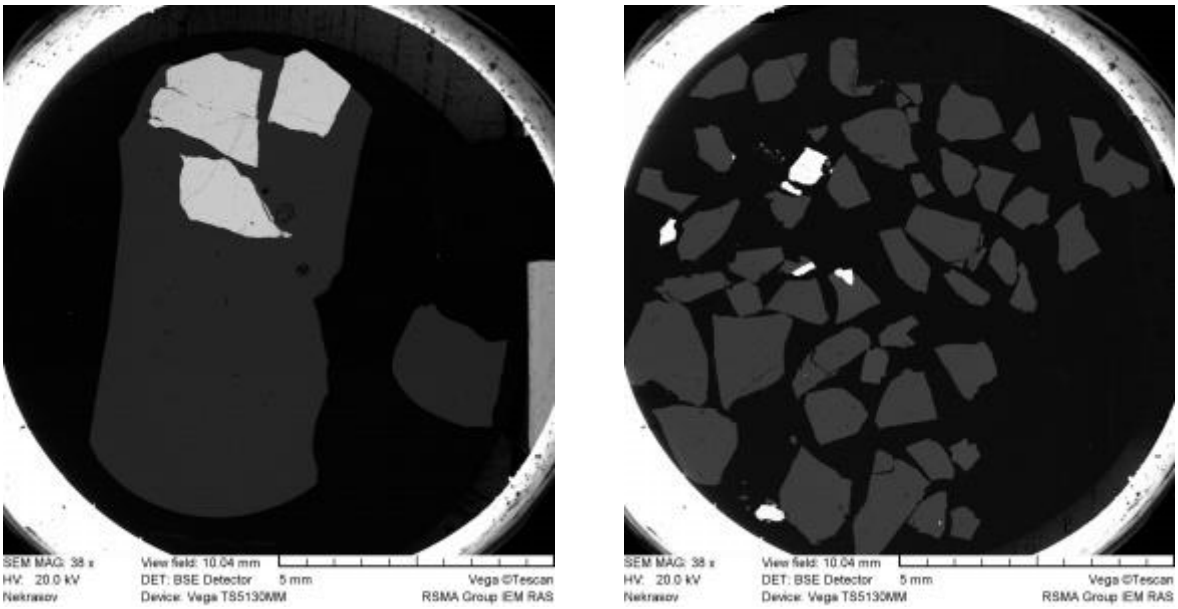
Рис. 1. Схема загрузки ампулы с буфером.

После опытов рентгенофазовый анализ буферных смесей и эталонов, загруженных в ампулы, был выполнен на дифрактометре D2 PHASER. Аншлифы были изготовлены путем прессовки полученных столбиков в полистироле и последующего нагревания. Полученные аншлифы последовательно шлифовались абразивными порошками с водой и алмазным порошком со спиртом.

Ампула с опытом в восстановительных условиях вскрывалась с трудом из-за сваривания стенок (суммарная толщина стенок 0,6 мм); первичный столбик образца при этом не сохранился - в отличие от опыта, проведённого в окислительных условиях, где столбик остался практически целым.

Рентгенофазовый анализ буферных смесей, извлечённых из внутренней и внешней ампул, а также эталонов Co и CoO (дифрактометр D2 PHASER), подтвердил сохранность буферной пары Co–CoO по окончании опыта, что свидетельствует об устойчивом контроле летучести кислорода на протяжении эксперимента.

Аншлифы образцов ST-1/26 (окислительные условия) и ST-2/26 (восстановительные условия) были изучены на сканирующем электронном микроскопе Vega TESCAN с ЭДС-приставкой в режиме BSE (рис. 2). По данным микрозондового анализа среднее содержание SnO_2 в стекле составило 0,55 ± 0,06 мас.% (n = 16) в окислительных условиях и 1,76 ± 0,21 мас.% (n = 12) в восстановительных условиях (табл. 1); содержания щелочей, глинозёма и кремнезёма в обоих стёклах близки между собой, что указывает на сопоставимость исходного состава расплава.



а **б**

Рис. 2. BSE-изображения аншлифов гранитного стекла с реликтовыми зёрнами касситерита: а — окислительные условия (ST-1/26), первичный столбик сохранён; б — восстановительные условия (ST-2/26), столбик раздроблен.

Таблица 1. Средние содержания оксидов в гранитном стекле по данным ЭДС (мас.%).

Условия	**n**	**SnO_2**	**Na_2O**	**K_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**
Окислит. (ST-1/26)	16	0,55 ± 0,06	2,44	3,87	13,26	67,94
Восстанов. (ST-2/26)	12	1,76 ± 0,21	2,48	3,39	12,22	68,61

В окислительных условиях содержание олова в стекле было близко к пределу обнаружения ЭДС, поэтому значение 0,55 мас.% следует рассматривать как оценочное. Тем не менее полученные данные качественно подтверждают более низкую растворимость касситерита в окислительных условиях по сравнению с восстановительными, что согласуется с данными (Linnen et al., 1995): при 850 °C и 2 кбар растворимость SnO_2 в гранитном расплаве изменяется от ~2,8 мас.% в восстановительных условиях до ~0,08 мас.% в окислительных.

Дополнительно методом WDS получены профили содержания SnO_2 поперёк контакта касситерита со стеклом (рис. 3). В окислительных условиях содержание SnO_2 снижается с 1,15 мас.% у контакта до 0,01–0,05 мас.% на расстоянии 700 мкм и более; в восстановительных с 2,4–2,5 до 1,55–1,9 мас.% на расстоянии 110–200 мкм. Форма профилей аналогична диффузионным профилям Sn (Linnen et al., 1995), а фоновые значения близки к средним данным ЭДС (табл. 1).

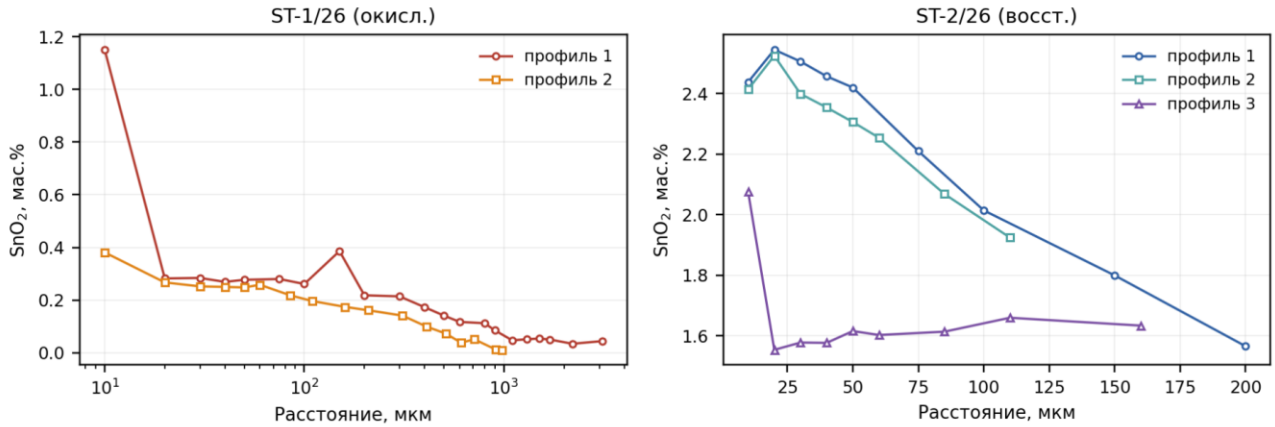


Рис. 3. Профили SnO_2 по данным WDS: слева — ST-1/26 (окисл.), справа — ST-2/26 (восст.).

Таким образом, экспериментально подтверждено, что растворимость касситерита в гранитном расплаве при 850 °C и 2 кбар существенно зависит от окислительно-восстановительных условий: в восстановительных условиях (буфер Co-CoO) содержание SnO_2 в стекле более чем в три раза превышает содержание в окислительных условиях, что согласуется с литературными данными (Linnen et al., 1995, 1996). Точное определение растворимости касситерита в окислительных условиях затруднено близостью содержания олова к пределу обнаружения ЭДС и требует привлечения более чувствительных методов анализа для уточнения полученных данных.

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

Литература:

1. Linnen R.L., Pichavant M., Holtz F., Burgess S. The effect of fO2 on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1995. — Vol. 59, № 8. — P. 1579–1588.
2. Linnen R.L., Pichavant M., Holtz F. The combined effects of fO2 and melt composition on SnO2 solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1996. — Vol. 60, № 24. — P. 4965–4976.

СТРУКТУРЫ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В РУДНОМ ХРОМШПИНЕЛИДЕ МАССИВА СЫУМ-КЕУ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Юричев А.Н., Корбовяк Е.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет;
juratur@yandex.ru

Хромшпинелиды при высоких температурах обладают чрезвычайно широким, а в некоторых случаях, неограниченным изоморфизмом между двух-, трех-, и четырехвалентными катионами: Fe–Mg–Mn–Al–Cr–Fe^{3+}–Ti. Этим обстоятельством определяется сложная номенклатура и классификация минералов этой группы, все еще далекие от совершенства. Естественно, предположить, что при снижении температуры структура этих минералов должна испытывать серьезную перестройку, связанную с распадом твердых растворов (РТР). Действительно, такие распады имеют очень широкое распространение в природных и искусственных титаномагнетитах, а условия проявления распада и составы фаз хорошо изучены и описаны в литературе. Напротив, минералы из группы хромшпинелей, обладая практически неограниченным изоморфизмом, при низких температурах сохраняют структуру, а явления распада в них чрезвычайно редки.

Одним из таких редких примеров является, обнаруженный авторами в хромититах рудопроявления Пэлянг-3 массива Сыум-Кеу на Полярном Урале, распад твердого раствора хромшпинелида на две фазы: высокоглиноземистую, соответствующую, согласно современной классификации [6], хромистой шпинели и высокожелезистую – хромтитаномагнетитовую (рис. 1–2).

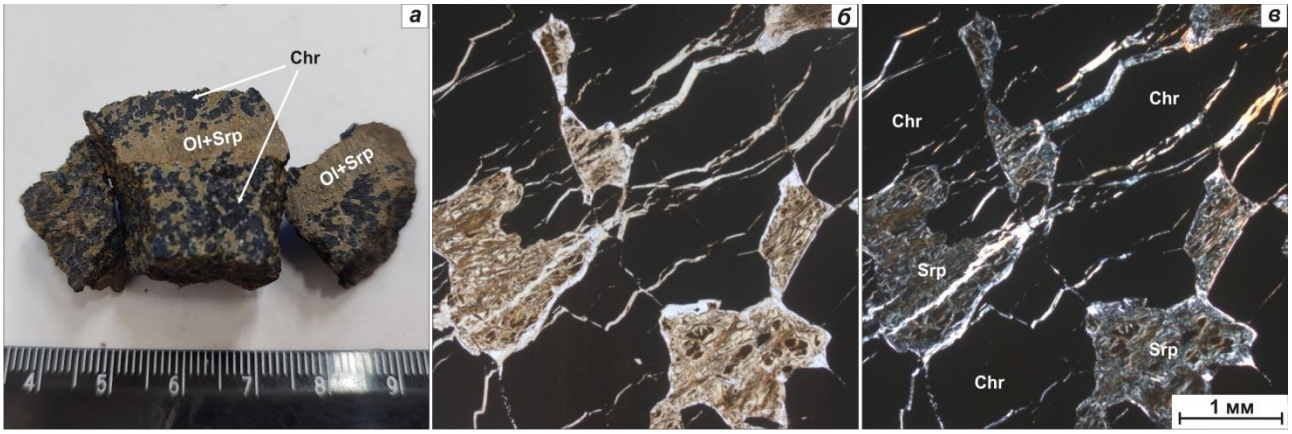


Рис. 1. Макро- (*а*) и микрофотографии (*б* – без аналтизатора, *в* – с анализатором) изученных хромититов рудопроявления Пэлянг-3 массива Сыум-Кеу. *Ol* – оливин, *Srp* – серпентин, *Chr* – хромшпинелид.

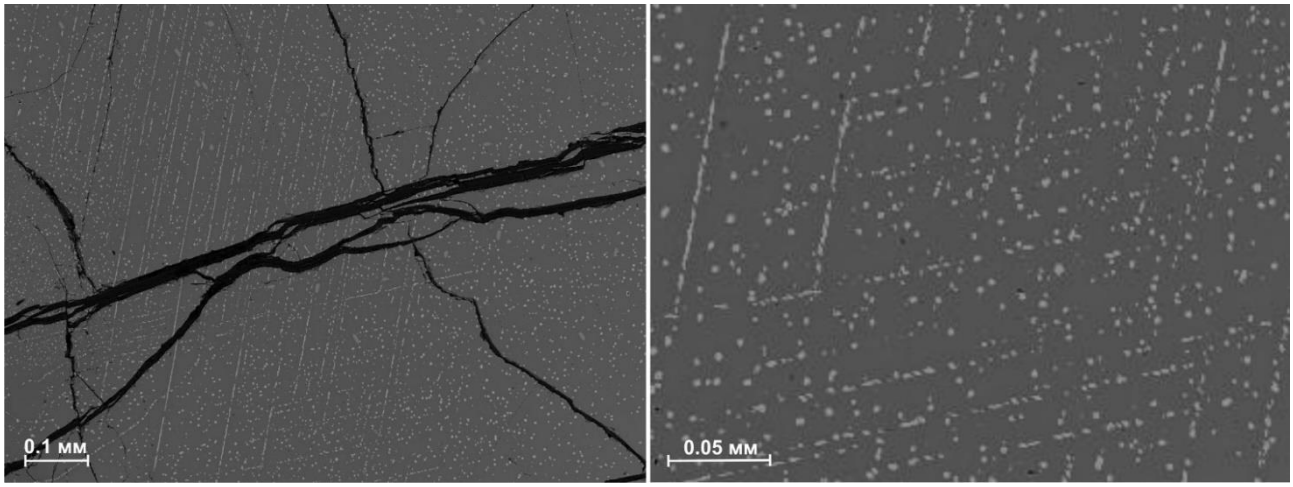


Рис. 2. Микрофотографии структуры распада твердого раствора в рудном хромшпинелиде из высокоглиноземистых хромититов рудопроявления Пэлянг-3: упорядоченные субмикронные включения хроммагнетита (светло-серое) в хромистой шпинели (темно-серое) (в режиме обратно-рассеянных электронов).

Массив Сыум-Кеу является самым северным ультрамафитовым массивом Полярного Урала и, в отличие от соседних массивов уральского ультрамафитового пояса, до сих пор остается слабо изученным. К настоящему

времени в нем выявлены более 100 мелких рудопроявлений хромитовых руд, большая часть из которых обнаружена в элювиальных развалах. Они связаны с различными структурно-вещественными комплексами (СВК) и отличаются по составу рудообразующего хромшпинелида: высокоглиноземистые хромититы связаны с гарцбургитовым СВК, хромистые хромититы – с дунит-гарцбургитовым и дунит-верлит-клинопироксенитовым СВК [3, 5].

Исследования показали, что распаду подвергаются только хромшпинелиды необычного состава. Они богаты титаном, железом и, самое главное – глиноземом, и характеризуются низкими содержаниями хрома.

Использование современного сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором UltimMax100 (Oxford Instruments) позволило более детально охарактеризовать морфологию фаз распада, их состав и объемные соотношения.

Отнесение авторами выявленных микровключений хроммагнетита в хромистой шпинели к структурам РТР объясняется:

- упорядоченным расположением субмикронных включений хроммагнетита и отсутствием их связи с трещинами или зонами деформации во вмещающей хромистой шпинели;

- повышенной титанистостью хроммагнетита (TiO_2 до 4.6 мас. %) и повышенной глиноземистостью (Al_2O_3 до 34.6 мас. %) и железистостью (FeOtot до 28 мас. %), при пониженном содержании хрома (Cr_2O_3 – 25.2–27.2 мас. %), вмещающей хромистой шпинели (табл. 1), что позволяет предположить наличие гиперсольвусного состава исходного минерала. Хромшпинелиды, подверженные распаду, должны иметь аномальный состав: быть богатыми титаном, железом и глиноземом, при относительно низком содержании хрома. Такой состав создает предпосылки для неустойчивости твердого раствора (снижение растворимости компонентов в хромшпинелиде) при снижении температуры и его разделению на фазы с разным составом [1];

- вероятно, имело место быстрое снижение температуры, что не позволило системе достичь полного равновесия и способствовало формированию субмикронных структур распада. В условиях более медленного остывания, очевидно, размеры доменов могли бы быть значительно больше [2].

Таблица 1

Химический состав хромшпинелидов, формирующих структуры РТР, мас. %

Образец	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO_{tot}	MnO	MgO	NiO	ZnO	V_2O_3	Сумма
Хромистая шпинель										
Хт-42-38	0.33	32.09	26.57	27.97	н.о.	11.54	0.25	н.о.	0.55	99.30
Хт-42-43	0.32	33.60	26.66	26.10	н.о.	12.94	0.22	н.о.	0.63	100.47
Хт-42-62	0.30	32.65	27.18	26.03	н.о.	12.09	0.24	н.о.	0.53	99.02
Хт-42-67	0.29	33.39	26.48	25.24	н.о.	12.30	н.о.	0.18	0.50	98.38
Хт-42-82	0.24	34.60	25.17	26.63	н.о.	12.79	н.о.	н.о.	0.57	100.01
Хт-42-95	0.25	34.47	26.84	23.79	н.о.	14.33	0.22	0.22	0.48	100.60
Хромистый магнетит (хроммагнетит)										
Хт-42-5	2.23	3.48	19.44	66.96	0.38	4.90	0.46	н.о.	1.65	99.49
Хт-42-18	3.43	4.48	20.02	65.95	0.32	3.39	0.56	н.о.	1.60	99.76
Хт-42-36	3.70	5.14	19.22	65.60	0.38	3.15	0.41	н.о.	1.52	99.10
Хт-42-59	4.60	4.03	19.72	65.07	0.41	3.46	0.55	н.о.	1.63	99.47
Хт-42-74	3.56	4.25	20.28	65.00	0.38	3.37	0.84	н.о.	1.54	99.21
Хт-42-81	1.89	2.43	18.30	69.90	0.38	5.27	0.48	н.о.	1.23	99.87

В офиолитовых массивах Полярного Урала структуры РТР хромшпинелидов ранее описаны не были. Похожим примером такого распада в хромшпинелидах является Уктусский массив Среднего Урала, относящийся к комплексам Урало-Аляскинского типа, где также был зафиксирован распад на две фазы: высокоглиноземистую и высокожелезистую хромтитаномагнетитовую [1, 4].

Литература:

1. Главатских С.П., Галахова О.Л., Гулянва Т.Я., Замятин Д.А., Пушкарев Е.В. Хромшпинелиды со структурами распада твердого раствора из дунитов Уктусского массива на Среднем Урале – изучение методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа // Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы II Всерос. молодеж. науч. конф. Миасс, 2010. С. 137–138.
2. Зайцева Т.С. Минералого-геохимические особенности рудообразующих хромшпинелидов Имандровского расслоенного массива: Кольский полуостров. Автореф. Дисс. … канд. г.-м.н. СПб.: С.-Петерб. гос. ун-т., 2002. 17 с.
3. Никольская Н.Е., Казеннова А.Д., Николаев В.И. Типоморфизм рудообразующего хромшпинелида месторождений хромовых руд. М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. 238 с.
4. Пушкарев Е.В. Петрология Уктусского дунит-клинопиросенит-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2000. 291 с.

5. Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Минералы платиновой группы из хромититов южной части массива Сыум-Кеу (Полярный Урал): новые данные // Записки Российского минералогического общества, 2026. Ч. CLV. № 1. С. 3–38.
6. Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup // Eur. J. Mineral. 2019. V. 31. P. 183–192.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГРЕСИВНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ КВАРЦ-ФЕНГИТОВЫХ ПОРОД КОМПЛЕКСА СУЛУ, ВОСТОЧНЫЙ КИТАЙ

***Якушик М.А.**, Сафонов О.Г., Бутвина В.Г., Голунова М.А.*
Институт экспериментальной минералогии РАН им. Д.С.Коржинского
e-mail: yakush.mihail@yandex.ru

Фенгит — диоктаэдрическая слюда с содержанием Si > 3 ф.е., кристаллизующаяся при повышенных давлениях, состав которой чувствителен к вариациям P-T и флюидных условий. Исследования равновесий с участием фенгита - это один из ключевых подходов для реконструкции P–T эволюции пород (ультра)высокобарических комплексов в зонах континентальной коллизии. Состав фенгита в ассоциации с биотитом и полевыми шпатами в кварцсодержащих породах контролируется равновесием Cel = 1/3Phl + Qz + 2/3Kfs + 2/3H_2O, а реакционные каймы вокруг фенгита, содержащие биотит и калиевый полевой шпат, фиксируют декомпрессию и частичное плавление. Настоящая работа посвящена петрологическому и экспериментальному исследованию подобных реакционных структур в кварц-фенгитовых сланцах ультравысокобарического метаморфического комплекса Сулу (Восточный Китай), который принадлежит к зоне коллизии кратона Янцгце и Северо-Китайского кратона.

Образцы для исследования были отобраны в участке «Генеральский холм» (General's Hill), расположенного на полуострове Шаньдун в центральной части комплекса Сулу, в 35 км к северо-востоку от г. Циндао [1]. Этот участок представляет собой фрагмент деформированного блока ультравысокобарических пород, подвергшихся частичному плавлению. Здесь представлены многочисленные будины измененных эклогитов в матриксе, сложенном изоклинально-складчатыми кварц-фенгитовыми сланцами с прослоями материала гранитного состава. В контакте со сланцами будины эклогитов окружены зонами взаимодействия. Сланцы сложены преимущественно фенгитом и кварцем, в них присутствуют порфиробласты редкоземельного эпидота. Фенгит образует таблитчатые субидиоморфные листочки размером 5–10 мм, а кварц расположен между ними в виде ксеноморфных обособлений размером 3–5 мм. В контактах фенгита и кварца развиты реакционные каймы мощностью до 0.3 мм. Каймы проявляют зональное распределение фаз: к корродированному фенгиту примыкает зона кислого плагиоклаза, которая сменяется зоной симплектитовых срастаний биотита и более основного плагиоклаза, а внешнюю зону кайм слагают кислый плагиоклаз и калиевый полевой шпат. По краям реакционных зон и по спайности листочков фенгита развиты хлорит и плагиоклаз.

Содержание Si в листочках фенгита уменьшается от 3.52–3.39 ф.е. в ядрах до 3.25–3.21 ф.е. в каймах. Обратная линейная зависимость Si и Al соответствует фенгитовому изоморфизму $(Mg,Fe)^{2+} + Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al^{3+}$. Содержание TiO_2 снижается от 1.1 мас. % в ядрах до 0.6 мас. % в краевых зонах. На диаграмме TiO_2–X_{Mg} проявлен тренд снижения содержания TiO_2 ростом магнезиальности. Фенгит с $X_{Mg} > 0.70$ содержат менее 0.6 мас. % TiO_2, тогда как при $X_{Mg} < 0.60$ наблюдаются широкие вариации содержания TiO_2 (0.3–1.1 мас. %). Составы с X_{Mg} = 0.60–0.70 отличаются максимальным разбросом содержания TiO_2. Эти характеристики предполагают наличие несколько генераций фенгита в породе, характеризующих ее эволюцию.

Для количественной оценки степени изохимичности образования реакционных кайм вокруг фенгита был применён метод масс-баланса, основанный на предположении консервативного поведения титана. Расчеты показали, что формирование ассоциации биотита, калиевого полевого шпата и плагиоклаза, слагающих каймы, оставляет заметный дефицит MgO, FeO, CaO, Na_2O, а также H_2O. Таким образом, расчеты указывают на открытый характер системы и активную роль флюида в формировании кайм между фенгитом и кварцем.

Для оценки условий образования фенгита и реакционных кайм по нему была применена мономинеральная фенгитовая геотермобарометрия, основанная на содержании Ti в октаэдрической позиции как показателя температуры [2] и содержании Si в тетраэдрической позиции как показателя давления [3]. Погрешность термометра ±30–50 °C, барометра — ±2–4 кбар. Рассчитанные значения охватывают интервал от 780°C и 43 кбар до 450°C и 28 кбар при среднем градиенте ~22°C/кбар. Максимальные значения давления

превосходят значения, рассчитанные ранее (Wang et al., 2020), но вполне соответствуют представлениям о максимальном давлении метаморфизма пород комплекса Сулу.

Для проверки и согласования этих оценок моделирование минеральных ассоциаций в программном комплексе PERPLE_X выполнено с использованием следующих моделей твердых растворов, сразу заданных в модели: Mica(CHA) — для слюды (фенгита), Bi(W) — для биотита, Feldspar — для полевых шпатов (калиевого полевого шпата и плагиоклаза), Ep(HP11) — для эпидота, Chl(W) — для хлорита, Aqfl(HGP) — для водно-флюидной фазы. Выбор Mica(CHA) обусловлен тем, что эта модель учитывает Na, Ca и Ti в слюде, что принципиально для фенгита, а Bi(W) корректнее описывает Ti в биотите.

На рассчитанной P–T диаграмме пиковые условия отвечают полям устойчивости кианита (ky) и жадеита (jd). Это позволяет предполагать, что на пике метаморфизма в породе могли существовать кианит и жадеит. Однако в изученных образцах они не сохранились. Их отсутствие, вероятно, обусловлено реакциями с фенгитом и/или растворением во флюиде/расплаве при декомпрессии. Такое расходование кианита и жадеита могло быть промежуточным звеном в формировании реакционных кайм и влиять на локальный баланс Al, Si, K, Mg, Fe и H_2O. Наблюдаемая в шлифе ассоциация соответствует модельному полю, в котором кианит и жадеит уже отсутствуют. Это отражает существенно более низкобарические условия по сравнению с пиковыми и согласуется с декомпрессионным остыванием. Пересчёт с этим набором моделей подтверждает направленность декомпрессионного остывания.

Изоплеты Si в фенгите (3.21–3.53 ф.е.) показывают, что при росте температуры и падении давления они сближаются. Сопоставление с эмпирической барометрией выявляет систематическое смещение: для Si = 3.20 ф.е. эмпирический барометр даёт 35–37 кбар, а Perple_X — 15–20 кбар. Это связано с неидеальностью термодинамических моделей белых слюд. Тем не менее оба метода фиксируют единый тренд декомпрессии. Рассчитанные составы плагиоклазов в целом согласуются с петрографическими наблюдениями, хотя абсолютные температуры вероятно завышены

Экспериментальное моделирование и синтез фенгита в системе KFMASH при давлениях 17, 23 и 26 кбар подтверждают, что содержание Si в фенгите закономерно возрастает с давлением, что согласуется с барометрической зависимостью, полученной по природным и термодинамическим данным.

Таким образом, фенгит-кварцевая ассоциация изученных пород формировалась в условиях давлений до 43 кбар при температурах до 780 °C, а реакционные каймы вокруг фенгита знаменуют декомпрессионную стадию при 15–20 кбар и 450–650 °C. Полученные данные важны для реконструкции P–T-эволюции UHP-комплексов Сулу и понимания процессов эксгумации и роли флюидов в преобразовании слюд.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ: 25-47-00073

Литература.

1. Wang S. J., Wang L., Brown M., Johnson T. E., Piccoli P. M., Feng P., Wang Z. L. (2020). Petrogenesis of leucosome sheets in migmatitic UHP eclogites—Evolution from silicate-rich supercritical fluid to hydrous melt. Lithos, 360, 105442.
2. Wu C. M., Chen H. X. (2015). Calibration of a Ti-in-muscovite geothermometer for ilmenite-and Al_2SiO_5-bearing metapelites. Lithos, 212, 122-127.
3. Caddick M. J., Thompson A. B. (2008) Quantifying the tectono-metamorphic evolution of pelitic rocks from a wide range of tectonic settings: mineral compositions in equilibrium. Contributions to Mineralogy and Petrology, 156, 177-195.