

**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**

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

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

**посвященная 95-летию со дня рождения академика
А.А. Маракушева**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

12-13 октября 2020 г.

Черноголовка

УДК 550.4.02

ХІ ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»: Сборник материалов. Черноголовка. 2020 г. 118 с.

В сборнике представлены материалы ХІ Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», посвященной 95-летию со дня рождения академика А.А. Маракушева. Школа организована на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (г.Черноголовка, 12-13 октября 2020 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 авторском варианте

ISBN 978-5-6041841-6-5

ISBN 978-5-6041841-6-5



9 785604 184165

©ИЭМ РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ ШКОЛЫ:

Председатель организационного комитета:

Сафонов О.Г., профессор РАН, д.г.-м.н., директор ИЭМ РАН

Заместитель председателя:

Шаповалов Ю.Б., член-корреспондент РАН, д.г.-м.н., научный руководитель ИЭМ РАН

Сопредседатели организационного комитета:

Ковальская Т.Н., к.г.-м.н., ученый секретарь ИЭМ РАН

Воронин М.В., к.х.н., заместитель директора ИЭМ РАН

Программный комитет:

председатель - Сафонов О.Г., д.г.-м.н., директор ИЭМ РАН

зам председателя - Ковальская Т.Н., к.г.-м.н., ученый секретарь ИЭМ РАН

Члены комитета: Бутвина В.Г., к.г.-м.н., и.о. зав.лаб. ИЭМ РАН

Костюк А.В., к.г.-м.н., с.н.с. ИЭМ РАН

Сеткова Т.В., к.х.н., и.о. зав.лаб. ИЭМ РАН

Ханин Д.А., к.г.-м.н., н.с. ИЭМ РАН

Ученые секретари:

Сеткова Т.В. - к.х.н., и.о. зав.лаб. ИЭМ РАН

Варламов Д.А. - с.н.с. ИЭМ РАН

Члены технического оргкомитета:

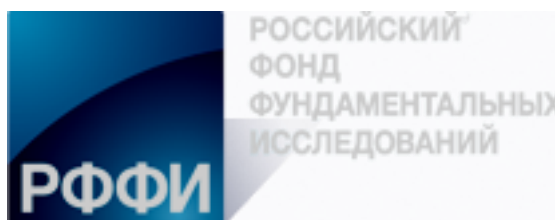
Ханин Д.А., к.г.-м.н., н.с. ИЭМ РАН

Костюк А.В., к.г.-м.н., с.н.с. ИЭМ РАН

Калинин Г.М., м.н.с. ИЭМ РАН

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований, Грант №20-05-22003.





Маракушев Алексей Александрович
(1925-2014)

*Светлой памяти
академика Алексея Александровича Маракушева
посвящается*

4 марта 2020 года исполнилось 95 лет со дня рождения выдающегося советского и российского петролога, академика Алексея Александровича Маракушева. Многие люди помнят его как гениального ученого и блистательного преподавателя. Свою научную деятельность Алексей Александрович начал в 1947 году на должности начальника партии в научно-исследовательском секторе Горного института в Свердловске, а затем работал на Дальнем Востоке главным геологом Кимпанской экспедиции, занимаясь разведкой железорудных месторождений. С 1953 по 1957 год А.А. Маракушев обучался в аспирантуре московского Института геологических наук АН СССР под руководством академика Д.С. Коржинского. Этот период сыграл важнейшую роль в формировании научных интересов Алексея Александровича. В 1958 г. он возглавил отдел петрографии во вновь созданном в г. Владивостоке Дальневосточном геологическом институте Сибирского отделения АН СССР, принимая участие в исследованиях древних метаморфических комплексов в Приморье, на территории Китайской Народной Республики, Корейской Народно-Демократической Республики, Индии. Собранные материалы легли в основу его

докторской диссертации «Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород», защищенной в 1964 году.

С этого момента и до конца своих дней А.А. Маракушев заведовал Лабораторией термодинамики минералов в Институте экспериментальной минералогии АН СССР (с 1992 года – ИЭМ РАН). Проводимые им исследования всегда отличались широким привлечением физической химии и термодинамики к решению петрологических проблем. В период руководства лабораторией в ИЭМ РАН Алексеем Александровичем были заложены основы крупных научных направлений. Важнейшим достижением является разработка термодинамики рудоносных магматических систем, позволившая выявить общие условия развития их рудогенерирующей способности, определяемые накоплением и отделением от остаточных расплавов солевых фаз, способных избирательно концентрировать в себе рудообразующие металлы. В рамках развития представлений о рудогенезе А.А. Маракушевым рассматривалось сульфидное рудообразование с позиций гипотезы сульфуризации расплавов крайне богатых железом, возникающих в развитии как ультраосновного (медно-никелевые руды), так и основного магматизма (медно-цинковые колчеданные руды). С середины 1980-х годов в сфере интересов Алексея Александровича оказывается изучение метеоритов. Оригинальность идеи Алексея Александровича состоит в сопоставлении метеоритов с лунными и земными горными породами. С целью объяснения природы эндогенной активности Земли, других планет Солнечной системы и их спутников, на петрологическом материале была разработана новая оригинальная версия их происхождения, которая фактически стала основой нового научного направления «Космическая петрология» (одноименная монография вышла в свет в 2003 году).

Педагогическая деятельность Алексея Александровича проходила в стенах Московского университета, на кафедре петрографии Геологического факультета (ныне кафедра петрологии и вулканологии), которую он возглавлял с 1970 по 1992 год. Лекции, которые А.А. Маракушев читал на Геологическом факультете, отличались ясностью и оригинальностью изложения. Они вызвали огромный интерес не только студентов и аспирантов, но и всей геологической общественности. Высокая педагогическая активность Алексея Александровича в этот период ярко проявилась в руководстве аспирантами, в создании серий учебников и учебных пособий. Он всегда активно привлекал талантливых молодых ученых к участию в своих исследованиях. Под руководством А.А. Маракушева и при его научных консультациях подготовлено и защищено 35 диссертаций, в том числе 7 докторских.

Нынешняя Школа Молодых Ученых – дань памяти Великому Ученому и Педагогу.

Оглавление

МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ	10
РЕАКЦИОННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ: РОЖДЕНИЕ И СМЕРТЬ МИНЕРАЛОВ	
Азимов П.Я.....	11
БРИДЖМАНИТ – САМЫЙ РАСПРОСТРАНЕННЫЙ МИНЕРАЛ ЗЕМЛИ: ИЗОМОРФИЗМ, ФАЗОВЫЕ АССОЦИАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ	
Бобров А.В.	14
КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МОДЕЛЕЙ РАСТВОРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ: КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РАСПЛАВ-ПОРОДА	
Борисова А.Ю. и Ж. Шотт	17
WHY ARE THE YELLOW PAVING STONES IN SOFIA'S CITY CENTER YELLOW?	
Encheva S.M., Petrov P.M., Lakov L.I.	18
КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ВУЛКАНИЧЕСКИЙ ГАЗ – СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ» И ДИФФУЗИОННОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕГАЗАЦИИ	
Зеленский М.Е., Симакин А.Г.	21
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ КАРБОНАТИТОВ.	
Сорохтина Н.В., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н.....	24
ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ КАК ФАКТОР КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	
Сук Н.И.....	28
МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ	28
ВЛИЯНИЕ МЕТАСОМАТОЗА НА СОСТАВ МИНЕРАЛОВ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА	
Акимова Е.Ю., Кольцов А.Б.....	32
ПЕРЕХОД СОСТАВА СПЕССАРТИН-ГРОССУЛЯР-ПИРОП-АЛЬМАНДИНА В ПИРОП- ГРОССУЛЯР-АНДРАДИТ В КИМБЕРЛИТАХ РИО-РАНЧ (ЗИМБАБВЕ)	
Архипенков А.И., Иванов А.С., Шмаков И.И.	35
МИГРАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ВАЛДАЙСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ (ЛИЗИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)	
Баранов Д.Ю.	37
ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В МАНТИИ ЗЕМЛИ – ПРИЗНАК КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
Бенделиани А.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т.....	38

СИНТЕЗ ЭКЗОТИЧЕСКИХ ТИТАНАТОВ (ПРАЙДЕРИТА, ИМЭНГИТА И МАТИАСИТА) В СИСТЕМЕ ХРОМИТ-ИЛЬМЕНИТ-РУТИЛ-Н ₂ O-CO ₂ -K ₂ CO ₃ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РТ УСЛОВИЯХ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ	
Воробей С.С., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Косова С.А.	41
РЕЗУЛЬТАТЫ НОРМАТИВНОГО ПЕРЕСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ БАЗАЛЬТОИДОВ МОРОЗОВСКОЙ И СОКОЛЬНИНСКОЙ СВИТ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПАЙ-ХОЯ	
Вовчина Т.А.	44
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ca-Al-O И Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ	
Искрина А.В., Спивак А.В., Бобров А.В., Дубровинский Л.С.	47
ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ	
Калинин Г.М., Ковальская Т.Н., Варламов Д.А. Ковальский Г.А., Чайчук К.Д.	50
ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗОВ ТРУБКИ АЙХАЛ ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ	
Комаровских А.Ю., Рахманова М.И.	52
НЕОБЫЧНЫЕ ФТОРЦИРКОНОСИЛИКАТЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ ГОРЫ ТАХТАРВУМЧОРР В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)	
Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Пеков И.В.	54
НОВАЯ НАХОДКА КВАРЦА С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ В ЗОНЕ СОЧЛЕНЕНИЯ ДОНБАССА С ПРИАЗОВЬЕМ	
Крисак О.С.	58
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЕВОГО РИХТЕРИТА С УЧАСТИЕМ ФЛЮИДА K ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O-CO ₂ ПРИ 3 ГПА	
Лиманов Е. В., Бутвина В. Г., Сафонов О. Г., Ван К. В.,	61
ФОРМА И СТРОЕНИЕ АГРЕГАТОВ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ ТИПОВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА	
Михайлова П.С., Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Некрасов Н.А. Сеткова Т.В.	64
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ И ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЗЕЛЕНОКАМЕННЫХ ПОЯСОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЯСА ГИЯНИ, ЮАР)	
Митяев А.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А.	67
МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ «SiO ₂ -TiO ₂ » В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РЕАГЕНТОВ	
Огурцова Ю.Н., Антоненко М.В., Губарева Е.Н., Огурцова В.С.	70
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ В КАЛИЕВЫХ СИЕНИТАХ	
Плюснина О.Е., Чевычелов В.Ю., Самсонов А.В.	73

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ЗООПЛАНКТОННЫХ ОРГАНИЗМАХ ЭКОСИСТЕМЫ БАРЕНЦЕВА МОРЯ	
Подлепина Д.М.	76
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРОД МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ	
Полтавская С.В.	77
ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ВЫСОКИМИ СОДЕРЖАНИЯМИ ВОДЫ И ФТОРА	
Русак А.А., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В.	80
ПРИМЕНЕНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОВ-ИНДИКАТОРОВ КИМБЕРЛИТА ТАЙМАЛЫРСКОГО РАЙОНА (РЕСПУБЛИКА САХА-ЯКУТИЯ)	
Рыбин И.В.	83
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОВ-ИНДИКАТОРОВ КИМБЕРЛИТА ТАЙМАЛЫРСКОГО РАЙОНА (РЕСПУБЛИКА САХА-ЯКУТИЯ)	
Рыбин И.В.	86
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ТЕКТОНОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МАКРОТРЕЩИНОВАТОСТИ ПОРОД ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОЛЕЙ ТАЙМАЛЫРСКОГО РАЙОНА ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ (РЕСПУБЛИКА САХА-ЯКУТИЯ)	
Рыбин И.В.	89
Р-Т И ФЛЮИДНЫЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В КСЕНОЛИТАХ ГРАНАТ-БИОТИТОВЫХ ПОРОД ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЮБИЛЕЙНАЯ И СЫТЫКАНСКАЯ, ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ	
Селютина Н.Е., Сафонов О.Г., Япаскурт В.О., Варламов Д.А., Шарыгин И.С., Константинов К.М.	92
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ВЯЖУЩЕГО С ОРГАНИЧЕСКИМ СТАБИЛИЗАТОРОМ	
Сивальнева М.Н., Кобзев В.А.	93
МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ТЕКТИТАХ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ	
Соловьева А.Д., Золотарев А.А., Бочаров В.Н.	96
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ	
Степанова Т.В.	99

ВОЗМОЖНОСТИ АЭС-ИСП ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ	
Степанова Т.В.	100
СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ	
Чайчук К.Д., Ковальский Г.А., Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Калинин Г.М., Верченко П.А.	101
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЯЧЕЙКЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ВНЕШНИМ НАГРЕВОМ	
Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Сафонов О.Г.	103
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ	
Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С.	105
ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $FeS-NiS$ ПРИ ПАРАМЕТРАХ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ	
Шарапова Н. Ю., Бобров А.В.	107
СОСТАВЫ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОЛЕИТОВЫХ МАГМ РАЙОНА ТРОЙНОГО СОЧЛЕНЕНИЯ БУВЕ (ЮЖНАЯ АТЛАНТИКА) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ГОМОГЕНИЗИРОВАННЫХ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ-ВКРАПЛЕННИКАХ И ЗАКАЛОЧНЫХ СТЕКОЛ	
Шишкина Т.А., Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М., Крашенинников С.П., Щербаков В.Д.	109
РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКЦЕССОРНОЙ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ИЗ ХРОМИТИТОВ ХАРЧЕРУЗСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ	
Юричев А.Н.	112
АНОМАЛЬНЫЕ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЕВЕРНОГО ВЬЕТНАМА	
Сырбу Н.С.	115
ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С МАТРИЦЕЙ $Px_2O_nH_8O$	
Антипов М.С.	117

Материалы лекций

РЕАКЦИОННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ: РОЖДЕНИЕ И СМЕРТЬ МИНЕРАЛОВ

Азимов П.Я.

ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), pavel.azimov@mail.ru

Минеральный парагенезис отражает Р-Т-Х условия формирования метаморфической или магматической породы. Эти условия могут быть определены методами термобарометрии. Однако парагенезисы отражают только какие-то этапы эволюции природных систем, в которых все интенсивные параметры системы изменяются во времени. В свою очередь, изменение этих параметров отражает процессы, идущие в коре и в мантии Земли. В меняющихся условиях должны меняться и парагенезисы. Для петрологов изучение смены парагенезисов предоставляет информацию об эволюции условий формирования горных пород. Безусловно, интересен и механизм смены таких парагенезисов. Однако если мы имеем только серию парагенезисов и не видим их соотношений, мы не можем построить их временной ряд. Какие из них были раньше, какие позже? К тому же пространственные вариации парагенезисов могут отражать не изменение условий, а вариации состава породы.

Минеральные парагенезисы – это устойчивые наборы минералов. В результате смены условий (температуры, давления, состава флюидов) одни парагенезисы замещаются другими. Это проявляется в растворении одних минералов и кристаллизации других. В случае неполного протекания реакций (как правило, по кинетическим причинам) мы можем увидеть одновременное присутствие в породе ранних и поздних парагенезисов. Их взаимоотношения отражают ход реакции. Ход и механизмы реакции могут отражать и соотношения минералов новообразованных парагенезисов. Все такие соотношения, которые отражают ход превращения одних минералов и парагенезисов в другие, можно отнести к реакционным структурам.

Основные типы реакционных структур [2] – короны и каймы, псевдоморфозы, симплектиты, структуры распада, топотаксические структуры. **Короны** и **каймы** обрамляют зёрна растворяющихся минералов, замещая их (обычно в результате реакции между зерном минерала и минералами матрицы). Каймы могут быть простыми или зональными (сложенными последовательно разными минералами или их ассоциациями), окружать замещаемый минерал полностью или только частично, на контакте с каким-то другим минералом. Часто зёрна слагающих каймы минералов ориентированы перпендикулярно границе замещаемого зерна, что подтверждает их рост в процессе замещения. При полном замещении исходных минералов могут возникать **псевдоморфозы**. Псевдоморфозы могут быть моно- или полиминеральными. В последнем случае зёрна минералов в агрегате могут быть расположены хаотично или закономерно. Часто в псевдоморфозе могут сохраняться отдельные реликты исходного минерала, что позволяет реконструировать реакцию. В других случаях такая реконструкция может быть осуществлена по форме псевдоморфоз, наследующих форму зёрен исходного минерала или их срастаний. Один из видов реакционных структур – **симплектиты**, червеобразные срастания двух и более минералов, образующиеся при их совместном росте (один из видов синтаксических срастаний минералов). Симплектиты образуются при замещении агрегатом новообразованных минералов какого-то раннего минерала, они могут слагать псевдоморфозы или образовывать каймы вокруг замещаемого минерала. По характеру срастаний они могут быть регулярными или нерегулярными. **Структуры распада** образуются при распаде твёрдого раствора и образовании регулярных срастаний двух и более новообразованных фаз. Эти фазы могут быть изоструктурными (или близкими по структуре) и по составу соответствовать компонентам твёрдого раствора, как срастания орто- и клинопироксенов, пертиты (продукт распада твёрдого раствора щелочных полевых шпатов) или перистеритовые срастания в плагиоклазах или отличаться по структуре, как вроски рутила в кварце, образующиеся при распаде высокотемпературного твёрдого раствора, или быть продуктами минеральных преобразований, как срастания ильменита и магнетита, возникающие при распаде титаномагнетитового твёрдого раствора.

Реакционные структуры обычны всех типов горных пород. В магматических горных породах различные реакционные структуры могут возникать при взаимодействии ранних минералов в области между ликвидусом и солидусом с остывающим расплавом (супрасолидусные реакционные структуры), при смешении расплавов разного состава, при попадании фенокристов в расплавы “чужого” состава или при их взаимодействии с расплавом при смене РТ-условий, наконец, в

субсолидусных условиях. Пример субсолидусных реакционных структур в магматических породах – псевдолейцит (псевдоморфозы по лейциту). Каймы вокруг магматических минералов часто возникают при их взаимодействии с расплавом – при смене ли РТ-условий, или при появлении неравновесного расплава. Распад твёрдых растворов характерен для многих магматических пород (структуры распада в пироксенах, полевых шпатах, шпинелидах). Один из наиболее известных примеров симплектитов в магматических породах – мирмекиты (плаггиоклаз-кварцевые сростания, возникающие при замещении плаггиоклазом калиевого полевого шпата). В метаморфических горных породах реакционные структуры ещё более обычны, так как метаморфические породы на пути от поверхности к условиям пика метаморфизма и обратно обычно проходят через многие стадии преобразований. Для них характерны все типы реакционных структур. Среди наиболее обычных – реакционные каймы вокруг граната и псевдоморфозы по гранату, обычные для разных метаморфических фаций и для пород разного состава, плаггиоклаз-клинопироксеновые симплектиты, возникающие при разложении омфацита, амфиболовые псевдоморфозы по орто- и клинопироксену, кианитовые параморфозы по андалузиту, распад твёрдых растворов пироксенов, полевых шпатов, амфиболов, карбонатов, гранатов, и пр. Возникновение реакционных структур в метаморфических породах обычно связано со сменой минеральных парагенезисов при изменении РТ-условий или параметров равновесного с породой флюида (скажем, активности H_2O в нём). В метасоматитах тоже обычны различные реакционные структуры, например, псевдоморфозы по полевым шпатам в березитах. При метасоматозе смена парагенезисов, приводящая к появлению реакционных структур, вызывается изменением состава метасоматизирующего флюида, истощением в нём каких-то компонентов или притоком свежего флюида, приносящего одни компоненты и выносящего другие.

Один из наиболее обычных реакционных структур при метаморфизме базитов – это реакционные короны между оливином и плаггиоклазом в оливиновых габбро, троктолитах и плаггиолерцолитах. Продукты этой реакции зависят от РТ-условий её протекания, главным образом, от давления. При небольших давлениях обычна реакция $Ol + Pl_1$ (магматический) = $Opx + Cpx + Spl + Pl_2$ (метаморфический), при больших давлениях – реакция $Ol + Pl_1$ (магматический) = $Opx + Cpx + Grt + \text{кислый } Pl_2$ (метаморфический), в условиях эклогитовой фации – реакция $Ol + Pl_1$ (магматический) = $Opx + Omp + Grt + Qtz$. В зависимости от состава породы и минералов возможны и другие реакции, например, с формированием кианита. При высоких давлениях становится запрещённым и парагенезис $Pl + Opx$, за счёт которого образуется парагенезис $Pl_2 + Cpx + Grt$ или $Opx_2 + Cpx + Grt$. В этих и других реакциях (например, $Crd + Sil + Qtz = Grt$ в метапелитах) гранат образуется при росте давления, таким образом, гранатовые каймы вокруг других минералов являются признаком компрессии, а, наоборот, замещение граната другими минералами ($Cpx + Pl$, $Opx + Pl$ или $Opx + Hbl$ в метабазитах, $Crd + Sil$ в метапелитах, $Crd + Opx$ в метаграувакках и т.д.) обычно указывает на декомпрессию. Впрочем, есть случаи, когда разложение (и, соответственно, замещение) граната происходит при снижении температуры, например, превращение $Grt \rightarrow Chl$. Поэтому для понимания процесса мало констатировать факт замещения граната, надо проследить, с какой реакцией такое замещение связано. Другой пример индикаторных реакций и связанных с ними реакционных структур, для которых нужно выявлять факторы, определяющие протекание этих реакций – реакции чарнокитизации (разложение Bt с образованием парагенезиса $Opx + Kfs$) и дечарнокитизации (образование Bt за счёт $Opx-Kfs$ парагенезиса). Эти реакции часто проявлены в породах гранулитовой фации в виде соответствующих реакционных структур, но факторами, определяющими их протекание, могут быть как рост (чарнокитизация) или снижение (дечарнокитизация) температуры, так и изменение активности воды во флюиде.

Реакционные структуры обычны для ретроградного метаморфизма. Кроме Chl или $Hbl-Pl$ псевдоморфоз по гранату, это и мусковитовые псевдоморфозы по ставролиту (реакция $St + Bt \rightarrow Ms + Chl$), и роговобманковые псевдоморфозы по клинопироксену.

Сходные реакционные структуры могут возникать при изохимическом метаморфизме и при метасоматозе в условиях метаморфизма. Это связано с тем, что РТ-параметры стабильности многих парагенезисов зависят от валового состава породы (например, отношения Fe/Mg , глинозёмистости), и смена одних парагенезисов другими (например, замещение граната $Crd-Opx$ симплектитами, замещение St парагенезисом $Grt + Ky$ и т.п. могут происходить не только при изменении температуры или давления, но и при изменении общей железистости породы в результате метасоматоза). Здесь признаком связи реакционных структур с метасоматозом может служить направленное изменение состава новообразованных минералов в реакционных структурах. В

других случаях связь реакционных структур с метасоматозом более очевидна, например, в случае изменения кварц-содержащих гнейсов, в которых в ходе метасоматоза образуется корунд [1].

Общая особенность, необходимая для появления реакционных структур, – это низкая скорость массопереноса в системе относительно скорости процессов на поверхности минералов (роста и растворения во флюиде или расплаве). Таким образом, для возникновения реакционных структур кинетический фактор является одним из решающих.

Особенности реакционных структур и их примеры рассматриваются во многих работах, в частности, в [2-15].

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 17-05-00265

Литература:

1. Серебряков Н.С., Русинов В.Л. Высокотемпературный высокобарный натрий-кальциевый метасоматоз и корундообразование в докембрийском Беломорском подвижном поясе (Карелия) // Доклады РАН. 2004. Т. 395. № 4. С. 529–533.
2. Япаскерт В.О. Структурогенез статического метаморфизма. Москва, изд. МГУ: 2004. 152 с.
3. Barber D.J. and Meredith P.G., Eds., Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks. London, Boston, Sydney, Wellington: Unwin Hyman. 1990. 423 pp.
4. Bard J.P. Microtextures of Igneous and Metamorphic Rocks. Dordrecht, Boston, Lancaster: D. Reidel Publishing Company. 1986. 264 pp.
5. Barker A.J. Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures: 2nd ed. Stanley Thornes, Cheltenham, 1998. 264 pp.
6. Best M.G. Igneous and Metamorphic Petrology: 2nd ed. Wiley-Blackwell, 2002. 752 pp.
7. Blenkinsop T. Deformation Microstructures and Mechanisms in Minerals and Rocks. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. 150 pp.
8. Ferry J.M. Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks // Amer. Mineral. 2000. V. 85. No. 11–12. P. 1573–1588.
9. Mackenzie W.S., Donaldson C.H., Guilford C. Atlas of Igneous Rocks and Their Textures. Longman, 1982. 148 pp.
10. Passchier C.W., Trouw R.A.J. Microtectonics: 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2005. 366 pp.
11. Spry A. Metamorphic Textures. Oxford, New York, Toronto, Sydney: Pergamon Press. 1969. 358 pp.
12. Vernon R.H. Metamorphic Processes: Reactions and Microstructure Development. London, Boston, Sydney: George Allen & Unwin. 1976. 274 pp.
13. Winter J.D. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology: 2nd ed. Pearson Education, 2014. 738 pp.
14. Yardley B.W.D. An introduction to metamorphic petrology. New York: Longman Scientific & Technical, 1994. 248 p.
15. Yardley B.W.D., Mackenzie W.S., Guilford C. Atlas of Metamorphic Rocks and Their Textures. New York, London: Longman, 1990. 120 pp.

БРИДЖМАНИТ – САМЫЙ РАСПРОСТРАНЕННЫЙ МИНЕРАЛ ЗЕМЛИ: ИЗОМОРФИЗМ, ФАЗОВЫЕ АССОЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Бобров А.В.^{1,2,3}

¹МГУ, Москва, ²ГЕОХИ РАН, ³ИЭМ РАН; archi@geol.msu.ru

Бриджманит (Al-(Mg,Fe)SiO₃ со структурой перовскита) является главной фазой нижней мантии Земли, его содержание составляет примерно 70% от ее общего объема [1]. С учетом огромной протяженности нижней мантии, бриджманит можно рассматривать как самый распространенный минерал Земли в целом. Характерно, что бриджманит количественно преобладает и в ассоциации фаз, образующихся при погружении базальтов на глубины нижней мантии, где его доля может достигать 50 об. % [2]. Свое название и, соответственно, статус минерала бриджманит получил только в 2014 году, когда в составе прожилков из метеорита, упавшего в Австралии в 1879 году, было впервые структурно подтверждено присутствие (Mg,Fe)SiO₃-перовскита [3].

Другим источником бриджманита являются включения в так называемых сверхглубинных природных алмазах, где эта фаза ассоциирует с рингвудитом, CaSi-перовскитом, тетрагональной фазой альмандин-пиропового состава (ТАРР), Cr-шпинелью, самородным никелем и сульфидами [4]. Особое значение имеет ассоциация бриджманита с ферропериклазом, так как она однозначно характеризует термодинамические условия нижней мантии, а в условиях переходной зоны и верхней мантии парагенезис фаз аналогичного состава (Mg,Fe)SiO₃ + (Mg,Fe)O считается «запрещенным» и уступает место (Mg,Fe)₂SiO₄ (оливин/вадслеиту/рингвудиту).

Бриджманит из природных алмазов характеризуется достаточно постоянными показателями магнезиальности: от 0,88 до 0,95. Ее вариации могут быть связаны с содержанием Al в MgSiO₃-перовските, поскольку повышение содержания этого элемента вызывает увеличение доли трехвалентного железа в бриджманите. Содержание примесных элементов в природных образцах бриджманита низкое. Концентрация Na₂O достигает 0,9 мас.%, содержание Cr₂O₃ колеблется от 0,1 до 1,12 мас.%, доля TiO₂ обычно не превышает 0,2 мас.%, а содержание NiO крайне низкое, или ниже порога обнаружения. Несмотря на такие низкие показатели, перечисленные выше компоненты можно рассматривать в качестве химических индикаторов субстрата, в котором образовывался бриджманит, что имеет особое значение при оценке условий кристаллизации нижнемантийных алмазов, содержащих мономинеральные включения бриджманита.

Для установления параметров состава бриджманита и условий его образования в мантии Земли большое значение имеют результаты экспериментов, которые довольно активно проводятся в последнее десятилетие. В целом ряде работ рассматривается влияние примесных элементов, таких как хром, титан и натрий, на структурные особенности и условия кристаллизации бриджманита.

Хром в бриджманите. Состав минерала, полученного в системе Mg₂SiO₄–MgCr₂O₄ при 1600°C и 21–24 ГПа изменяется незначительно (2,8–6,7 мас. % Cr₂O₃) и зависит от давления. Минимальные концентрации хрома установлены в бриджманите, устойчивом в ассоциации с рингвудитом при давлении 21 ГПа. Максимальная растворимость Cr₂O₃, зафиксированная для бриджманита в данной системе (~6,7 мас. %) соответствует давлению 24 ГПа. В другой модельной системе Mg₄Si₄O₁₂–Mg₃Cr₂Si₃O₁₂ установлена более высокая растворимость хрома в пределах 4–11 мас. % Cr₂O₃, причем в ассоциации с высокохромистым гранатом перовскит содержит не более 8,5 мас. % Cr₂O₃, а с исчезновением граната (>21 ГПа) доля хрома в минерале значительно возрастает. Важно отметить, что первое появление бриджманита в этой системе фиксируется уже при давлении 19 ГПа, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии хрома на перовскитовую структуру при понижении давления [5].

Титан в бриджманите. В модельной системе MgSiO₃–MgTiO₃ при 1600°C устанавливается широкий диапазон вхождения титана в состав минерала (5–13 мас. % TiO₂), причем в отсутствии других фаз характерно увеличение доли титана в составе бриджманита [6]. Наблюдается довольно четкая отрицательная корреляция между титаном и кремнием, свидетельствующая о преобладании механизма вхождения титана в бриджманит ^{VI}Ti⁴⁺ = ^{VI}Si⁴⁺, при реализации которого содержание магния в минерале практически не изменяется. Характерно, что при давлении более 20 ГПа

вышеописанный бриджманит ассоциирует с другой фазой перовскитовой структуры, также относящейся к ряду твердых растворов $\text{MgSiO}_3\text{--MgTiO}_3$, но имеющей гораздо более высокое содержание титана (до 51 мас. % TiO_2). При этом стабильность фазы простирается в область пониженного давления вплоть до 17 ГПа. В опытах при 20 ГПа и 1600°C с добавлением алюминия к данной системе была впервые получена фаза состава $[\text{Mg}_{5/6}\text{Al}_{1/6}][\text{Si}_{1/2}\text{Ti}_{1/3}\text{Al}_{1/6}]\text{O}_3$, представляющая собой трехкратно увеличенную суперструктуру идеального MgSiO_3 -бриджманита, появление которой связано с упорядочением Ti в одной из октаэдрических позиций минерала [7]. Как и в случае с хромом, высокие концентрации титана могут стабилизировать структуру перовскита в область более низких давлений (20 ГПа и ниже) относительно идеального MgSiO_3 бриджманита.

Натрий в бриджманите. В сложных многокомпонентных системах натрия практически не распределяется в бриджманит. Его содержание не превышает 0,52 мас.%. В относительно простой щелочно-карбонатной системе ($\text{MgSiO}_3 + 20$ мас.% Na_2CO_3) бриджманит способен вмещать в себя достаточно большое количество натрия. Максимальное содержание этого элемента, зафиксированное в исследованных образцах при давлении 24 ГПа и температуре 1700°C, составляет 1,53 мас.% Na_2O . Характерно, что в условиях частичного плавления бриджманит сосуществует с другими натрийсодержащими фазами: карбонатом $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ и рингвудитом (до 4,5 мас.% Na_2O) [8].

Сопоставление результатов экспериментов с данными по включениям в природных алмазах позволяет сформулировать целый ряд положений о роли примесных компонентов в составе бриджманита.

Несмотря на довольно низкую валовую концентрацию хрома в мантии Земли (0,42 мас. % Cr_2O_3), бриджманиты, в том числе ассоциирующие с ферропериклазом в природных алмазах, часто содержат примесь этого элемента. Описанные выше результаты свидетельствуют о высокой емкости структуры бриджманита для хрома, которая дополнительно увеличивается с давлением. Однако, судя по составу природных бриджманитов, вхождение в их состав трехвалентных катионов происходит по механизму $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = \text{Me}^{3+} + \text{Me}^{3+}$, и вхождение хрома в них должно в значительной степени контролироваться концентрацией алюминия в составе минералов. В итоге, хром оказывается наиболее значимой примесью в составе бриджманита помимо алюминия. Самые богатые хромом бриджманиты были описаны во включениях из алмазов в районе реки Сан-Луис, Бразилия [4]. Концентрации Cr_2O_3 в них варьируют от 0,1 до 1,33 мас. %, что почти в 3 раза выше, чем предполагаемые средние содержания хрома в мантии Земли.

Для титана и натрия также характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (~0,2 мас. % TiO_2 и 0,57 мас. % Na_2O в пиролите), однако богатые одновременно титаном и натрием фазовые ассоциации могут возникать в результате погружения океанической коры в мантию. Так, содержание титана в модельном океаническом осадке GLOSS (Global Oceanic Subducted Sediments) достигает 0,6 мас. % TiO_2 , в базальтах срединных океанических хребтов – 1,5 мас. % TiO_2 . В связи с этим, главный механизм концентрирования титана в мантийном веществе связан с процессом корово-мантийного взаимодействия в ходе погружения корового вещества на различные мантийные глубины, и соответственно, примесь титана в бриджманите может служить надежным химическим индикатором участия корового вещества в мантийном субстрате. Таким образом, алмазы, содержащие включения богатых титаном бриджманитов (до 5 мас. % TiO_2 [9]), могут быть отнесены к нижнемантийной «эклогитовой» ассоциации – петрохимическому аналогу соответствующего верхнемантийного парагенезиса [4].

Экспериментально установленная возможность вхождения существенных концентраций натрия в состав бриджманита и его ассоциация с другими богатыми натрием фазами имеет большое значение. Метасоматические преобразования в основании верхней мантии и переходной зоне Земли могут привести к локальному обогащению щелочами (в частности, натрием). Согласно имеющейся экспериментальной информации [8], рингвудит и мэйджорит следует рассматривать как основные фазы-концентраторы Na в переходной зоне. Процессы субдукции метасоматизированного вещества приведут к накоплению натрия в фазах нижней мантии Земли (бриджманите, Ca-перовските, магнизиовюстите). В этих условиях примесь натрия в бриджманите будет служить возможным признаком его равновесия с богатыми натрием щелочными (карбонатно-силикатными) расплавами в нижней мантии Земли.

Работа выполнена по программе научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, при поддержке РФФИ: грант № 12-05-00426.

1. Andraut D. Properties of lower-mantle Al-(Mg,Fe)SiO₃ perovskite // Geological Society of America Special Papers, vol. 421, 2007, p. 15–36.
2. Irifune T., Ringwood A.E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle // Earth and Planetary Science Letters, vol. 117, nos. 1–2, 1993, p. 101–110.
3. Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // Science, vol. 346, issue 6213, 2014, p. 1100–1102.
4. Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: a review of super-deep mineral inclusions in diamond // Earth-Science Reviews, vol. 110, 2012, p. 127–147.
5. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system Mg₄Si₄O₁₂–Mg₃Cr₂Si₃O₁₂ at 10–24 GPa and 1600 °C // Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 169, 2015, no. 2.
6. Matrosova E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Pushcharovsky D. Yu., Irifune T. Titanium-rich phases in the Earth's transition zone and lower mantle: Evidence from experiments in the system MgO–SiO₂–TiO₂(±Al₂O₃) at 10–24 GPa and 1600 °C // Lithos, vol. 366–367, 2020, no. 105539.
7. Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Walter M.J., Pushcharovsky D. Yu., Irifune T. Bridgmanite-like crystal structure in the novel Ti-rich phase synthesized at transition zone condition // American Mineralogist, vol. 102, no. 1, 2017, p. 227–230.
8. Bindi L., Tamarova A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Tschauner O., Walter M.J., Irifune T. Incorporation of high amounts of Na in ringwoodite: possible implications for transport of alkali into lower mantle // American Mineralogist, vol. 101, no. 2, 2016, p. 483–486.
9. Thomson A.R., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Araujo D, EIMF, Walter M.J. Origin of sub lithospheric diamonds from the Juina 5 kimberlite (Brazil): constrains from carbon isotopes and inclusion compositions // Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 168, 2014, 1081.

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МОДЕЛЕЙ РАСТВОРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ: КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РАСПЛАВ-ПОРОДА

Борисова А. Ю.^{1,2} и Жак Шотт¹

¹ *Институт Геологических и Экологических наук, г. Тулуза, Франция*
anastassia.borisova@get.omp.eu; jacques.schott@get.omp.eu

² *Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, РФ*

Во время восхождения к поверхности планеты расплавы и магмы, образующиеся на глубине, встречаются с породами или магматической кашей. Эти взаимодействия и перемешивание магм являются основными регуляторами магматической дифференциации. Скорость этих взаимодействий до сих пор малоизвестна. Целью данной работы является обзор результатов высокотемпературных экспериментов и недавно опубликованных кинетических моделей растворения минералов в силикатных расплавах, частичного плавления основных типов пород, а также реакций между силикатными расплавами и основными породами, составляющими кору и мантийной литосферы, чтобы заложить основы новой кинетической модели.

Эксперименты по растворению минералов показывают, что преобладающим механизмом, контролирующим скорость растворения пороодообразующих минералов в силикатных расплавах, далеких от равновесия в системах с высоким соотношением расплава и породы, является диффузионный или конвективный перенос, а не реакция, контролируемая поверхностью минерала. Напротив, во время частичного плавления и растворения магматических минералов, близких к равновесию и с низким соотношением расплав / порода, общая скорость реакции может контролироваться поверхностной реакцией, а не переносом. Скорость растворения (dr / dt) (10^{-7} см/с) силикатных минералов (кварц, плагиоклазы, орто- и клинопироксены и форстеритовый оливин) при 1300 ± 50 °C и давлении <1 ГПа оказывается обратной функцией вязкости силикатного расплава по уравнению:

$$dr / dt = 289e^{-1,105\eta},$$

где η (log пуаз, Па · с) - вязкость расплава. Это уравнение может применяться для процессов взаимодействия расплава и породы, таких как ассимиляция мантии и земной коры, при физико-химических условиях ниже 1 ГПа. Расширенная база данных по основным пороодообразующим минералам в условиях более высоких давлений и температур может быть непосредственно применима для новой кинетической модели ассимиляции литосферы магмами, смешения магм, а также для моделирования мантийного метасоматоза.

WHY ARE THE YELLOW PAVING STONES IN SOFIA'S CITY CENTER YELLOW?

Encheva S.M.¹, Petrov P.M.¹, Lakov L.I.²

¹ Earth and Man National museum, Sofia, ² Institute of Metal Science, Equipment and Technologies "Akad. A. Balevski" with Hydroaerodynamics Centre (IMSETHAC), BAS, Sofia, e-mail: sencheva@abv.bg

The yellow paving stones have covered the central part of Sofia for more than a century and have become a symbol of the city, a witness of the cultural and historical past of our country after the Liberation (1878). Sofia, the young capital of the restored Bulgarian state, emerged after five centuries of Ottoman rule and in only a few decades was transformed from a typical oriental place into a city with a European face.

According to rumors spread at the beginning of the last century, the yellow paving stones had been a gift for King Ferdinand's wedding, but historical facts reveal they had been ordered by the then mayor of Sofia, Martin Todorov, who wanted to give the capital a more refined and modern look. The period in which the central streets were covered with the yellow paving stones also coincided with the emergence of some of the most emblematic buildings in Sofia - the National Theater, the Central Sofia Market Hall, the cathedral temple "St. Alexander Nevski". The question of the choice of material for the new pavement arose in 1906 with the two options of ceramic or granite. The metropolitan community eventually choose the yellow ceramic because of its aesthetics and despite its higher cost, which was financed with an external loan in the amount of 35 million gold leva.

Following a competitive tender, the Izida company in Sofia started importing the yellow paving stones from Budapest where they were made of marl crushed into powder, moulded and sintered at a temperature of 1300°C. In the period from 1907 to 1908, 60 000 m² of the yellow paving stones were laid in Sofia's centre.

In 2013, the yellow paving stones were declared a cultural heritage site and are subject to a special cultural preservation law. Today, however, the yellow carpet in the centre requires major repairs. These have proven challenging not only because of the limited availability of new stones in stock, but also because, until recently, there has been a lack of clear information about their manufacturing process and technology.

In 2016, Prof. Dr. Lyuben Lakov of the IMSETHAC, BAS, led a new project for the development of technology for the production of the yellow bricks, using as raw material marl from deposit near the town of Popovo, North Eastern Bulgaria. The technical parameters of the project are described by Lakov et al. [1] and in a patent № 112274/04.13.2016. The produced specimens have the same appearance as the old ones and are of better quality. They have a higher coefficient of static friction in both dry and wet conditions and a higher wear resistance than those of the old stones. They are characterized by about 80 times smaller surface porosity and 19 times lower water absorption compared to the original stones. The following characteristics have been obtained: compressive strength of 2900-3000 kg/cm², wear resistance of 0.05 g/cm², micro-hardness of 760 - 800 kg/mm², and thermal resistance of 30 heat cycles of air with temperatures varying from 500°C to 20°C.

The present investigation discusses the reasons for the colour of both, new and original old yellow stones (bricks) emblematic for the Sofia's city centre.

The X-ray powder diffraction patterns of both materials were carried out on diffractometer TUR M 62 at the Earth and Man National Museum using U=32 kV, I=15 mA, CuK α radiation. In both cases they indicate the presence of two major crystalline phases: diopside and anorthite, a certain amount of amorphous phase, as well as traces of wollastonite, quartz, and fayalite.

Chemical analyses were carried out using a Scanning Electron Microscope JEOL JSM 6010 Plus/LA&EDS System at University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia. Fe²⁺/Fe³⁺ were determined in the chemical laboratory of Sofia University "St. Kliment Ohridski". In all bricks the iron is almost entirely trivalent (3.95 wt% Fe₂O₃ and 0.4 wt% FeO for the old bricks, 5.47 wt% and 0.28 wt% for the new ones). Recalculation of the microprobe analyses based on those Fe²⁺/Fe³⁺ ratios have been done. The chemical composition (average of 3 analyses) of the pyroxenes is shown in the table below.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Old bricks	53.19	0.57	8.45	5.71	0.58	0.20	11.15	18.53	0.66	1.02	100.07
New bricks	47.70	1.00	13.52	9.07	0.46	0.00	7.67	19.38	0.50	0.88	100.17

The results are represented in a triangular diagram with coordinates: diopside, esseneite and Ca-molecule

Tschermak (Fig. 1). The fields of the diagram are according to Cosca and Peacor [2] and correspond to the dominant cation in position M1 – Fe^{3+} (esseneite), Al^{3+} (CaTs) and Mg (diopside). During recalculation Fe^{2+} and Mn^{2+} have also been added but their amounts are insignificant and hence do not change the positions of the points. Fig. 1 shows that the analysis of the pyroxenes from the old and the new bricks respectively, falls unambiguously within the “fassaite” field. The old bricks have greater variations in the content of Al^{3+} , whereas the new ones – in Fe^{3+} . For comparison a determination of the colour using the system of Munsell for the new bricks and for the original ones has been made. The record of colour, specified in the nomenclature of the Munsell Soil Color Charts, is represented by hue, value and chroma. The determination itself is carried out by placing a test sample directly behind the opening which then separates the closest colour determinants in the card [3]. Equivalent colour characteristics for the old and the new paving stones were established. A slight difference in hue is only present with respect to the upper surface, due to the fact that the old bricks are partially worn (Fig. 2).

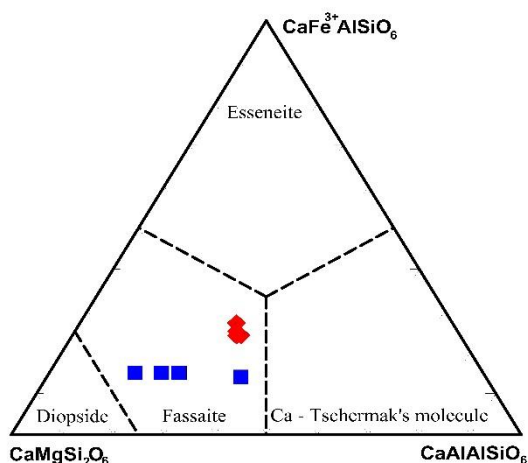


Fig. 1. Clinopyroxen composition in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ - CaAlAlSiO_6 (fields of the diagram according to [2]; blue squares – original bricks, red rhombs – new bricks)

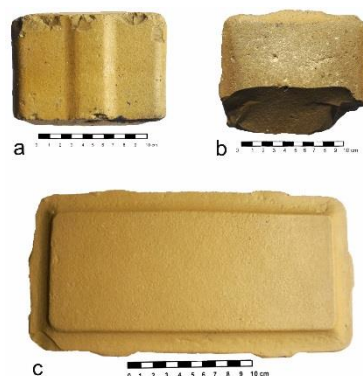


Fig. 2. Old brick (a, b) and new brick (c) with equivalent colour

The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of IMA describes fassaite as “subsilitic aluminian ferrian diopside” [4]. According to Spiridonov [5] the definition of IMA is incorrect: “fassaite” is a special clinopyroxene, poor in Si and rich in Ca and Al. It is of particular petrogenetic importance; for instance, it is a typomorphic mineral for high temperature Mg-skarns.

According to experimental studies of Huckenholz [6], “fassaite” represents a high temperature solid solution of diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (or ferrous diopside – salite), calcium Tschermak’s molecule CaAlAlSiO_6 and ferriTschermak’s (FTS) molecule $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$. “The colour of synthetic fassaite solid solutions (fassaite₈₈) depends on the amount of the ferri-Tschermak’s molecule dissolved in the structure. Clinopyroxenes close to ideal fassaite composition ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$) are slightly yellow with a touch of green. They turn to a more brownish yellow when the amount of FTS increases...”

It should be noted that the idea of “fassaite” as a reason for the yellow colour of some bricks is also applied by Kreimeyer [7]. According to him: “There is a close relationship between the occurrence of high-temperature crystalline phases and the colour of clay bricks after being fired under oxidizing conditions at 1000 °C. Firing colours in various red shades expected on the basis of the relatively high Fe content (3–7 wt%) may fail to appear due to the incorporation of Fe in specific high-temperature crystalline phases rather than its occurrence as free iron oxide in the form of hematite. X-ray investigations show that these minerals could be one or the other of mullite or metakaolinite and a fassaitic pyroxene in which the iron is present in its trivalent form. Yellow and beige to light brown colours result in the formation of these minerals... Fassaitic pyroxene is formed from CaCO_3 -rich materials in which the CaCO_3 is fine grained and homogeneously dispersed.”

So why are the yellow paving stones yellow?

The colour of the yellow bricks refers to the process of oxidation and reduction of the Fe-oxides, which is generally true. However, the most accurate answer is mineralogical – the reason for the yellow colour is that one of the major phases is the special variety of diopside – “fassaite”.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 18-55-18003 Болг_а.

References:

1. Lakov L., Encheva S, Tsonev P, Vasilev V, Jivov B., Toncheva K. Manufacturing technology, chemical and phase composition of new “yellow brick”, obtained on the base of sedimentary rocks // In: Proceedings of IX International Scientific Conference on Civil Engineering Design and Construction (Science and Practice). September 15–17, 2016, Varna, Bulgaria, CD, 2016, pp. 121–127 (in Bulgarian).
2. Cosca M.A, Peacor D.R. Chemistry and structure of esseneite ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$), a new pyroxene produced by pyrometamorphism // *Am. Mineral.*, vol. 72, 1987, pp. 148-156.
3. Kulev I. Archaeometry // University edition "St. Kliment Ohridski", Sofia, 2012, 839 p. (in Bulgarian).
4. Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // *Mineral. Mag.*, vol. 52, 1988, pp. 535-50.
5. Spiridonov E.M. Genetic mineralogy. Part 3. Mineral genesis in post-magmatic processes. 2-1. Magnesian skarns, Training course, Department of mineralogy, MGU // Internet: slidegur.com/doc/1696786/magnezial._nye-skarny, 2014, (in Russian).
6. Huckenholz H.G., Lindhuber W. and Springer J. The join $\text{CaSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quaternary system and its bearing on the formation of granditic garnets and fassaitic pyroxenes // *Neues JB Miner. Abh.*, 121, 1974, pp. 160-207.
7. Kreimeyer R. Some notes on the firing colour of clay bricks // *Applied Clay Science*, 2, 1986, pp. 176–183.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ВУЛКАНИЧЕСКИЙ ГАЗ – СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ» И ДИФFUЗИОННОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕГАЗАЦИИ

Зеленский М.Е., Симакин А.Г.

ИЭМ РАН (г. Черногловка), zelen@iem.ac.ru

Водные флюиды играют ключевую роль в переносе и распределении элементов на поверхности Земли, в коре и верхней мантии из-за подвижности флюидов и хороших транспортных свойств. Фумарольные газы и эруптивные вулканические газы также относятся к водным флюидам с экстремально низкими плотностями от 0.15 до 0.6 кг/м³ и температурами от ~ 80 до 1200 °С. Подобно более плотным флюидам, вулканические и фумарольные газы содержат небольшие количества микроэлементов (включая металлы и металлоиды), которые выносятся на поверхность и выбрасываются в атмосферу. Общая эмиссия микроэлементов при дегазации силикатных расплавов с эруптивными и фумарольными газами является значительной и влияет на перераспределение элементов на планете (например, Nriagu, 1989; Hinkley et al., 1999; Mather, 2015). Это особенно заметно для некоторых редких летучих элементов (As, Se, Te, Re, Cd, Tl, Bi), демонстрирующих высокое обогащение в вулканических газах по сравнению с материнскими магмами.

Дегазация поверхностного силикатного расплава (лавовые потоки и лавовые озера) происходит преимущественно за счет диффузии летучих компонентов расплава и летучих соединений металлов и металлоидов в мелкие (≤ 1 мм) квазистационарные газовые пузыри. [Далее мелкие пузыри последовательно сливаются во все более крупные пузыри; скорость всплытия пузыря пропорциональна квадрату его радиуса, что позволяет наиболее крупным пузырям достичь поверхности лавы за время, не превышающее время жизни лавового потока.] Любой процесс, который контролируется диффузией – это неравновесный процесс, обусловленный градиентами концентраций элементов или градиентами химических потенциалов. Более того, коэффициенты диффузии разных элементов и летучих компонентов расплава (например, H₂O) различаются для расплава данного состава при данной температуре на 2-3 порядка. Казалось бы, сильное диффузионное фракционирование элементов и само определение диффузии как принципиально неравновесного процесса должно неизбежно приводить к тому, что состав газа в диффузионном пузыре никогда не достигает равновесия с расплавом.

Тем не менее, можно показать, что сочетание диффузионных потоков индивидуальных элементов и летучих компонентов в пузырь, растущий в поверхностном или приповерхностном базальтовом расплаве, приводит к такому составу газа, который мало отличается от равновесного состава в системе «вулканический газ - силикатный расплав». Согласно закону Бертелло – Нернста, коэффициент распределения компонента X между фазами A и B равен $Kd = C_X^A / C_X^B$, где C_X – концентрация компонента. Для системы газ – расплав уравнение может быть переписано в виде $Kd = C_{X,eq}^{fl} / C_{X,eq}^m$, где индекс *eq* показывает, что система газ – расплав находится в равновесии.

Согласно нашим расчетам [1], в случае диффузии в приблизительно статический пузырь (число Пекле $\ll 1$) при малой степени везикуляции расплава, эффективный (измеренный) коэффициент распределения газ-расплав Kd^* может быть выражен как функция равновесного коэффициента

распределения Kd следующим образом: $Kd^* = \frac{Kd \cdot \bar{D}_X}{Kd \cdot \Delta C_W + \bar{D}_X}$; $\bar{D}_X = D_X / D_W$, где D_X и D_W –

коэффициенты диффузии компонента X и воды соответственно и ΔC_W – пересыщение расплава по воде.

Особый случай представляет собой рост газового пузыря с плотностью порядка 0.15 – 0.20 кг/м³, в приповерхностном базальтовом расплаве с ненулевым пересыщением в воде. При росте такого пузыря диффузионный пограничный слой вокруг пузыря истончается за счет адвекции (растяжения) расплава вокруг быстро растущего пузыря. Утончение пограничного слоя увеличивает диффузионный поток металлов в пузырь. Эффект становится заметен, если отношение парциальных плотностей воды в расплаве и в газе $R_\rho = \Delta C_W^{melt} \cdot \rho_m / C_W^{fl} \cdot \rho_{fl} \approx \Delta C_W^{melt} \cdot \rho_m / \rho_{fl}$ превышает ~10. Для обычных базальтовых расплавов (Толбачик, Килауэа) отношение парциальных плотностей воды находится в пределах 30 – 40, поэтому влияние адвекции является существенным. С помощью приближенного аналитического решения и численного моделирования нам удалось показать [1], что вблизи границы

пузырька формируется пограничный слой с резким экспоненциальным профилем концентрации и большим градиентом концентрации, который ускоряет диффузию и приводит к зависимости диффузионного потока $q \propto \sqrt{D}$. В этом случае $Kd^* = \frac{Kd \cdot \sqrt{D_X}}{Kd \cdot \Delta C_w + \sqrt{D_X}}$.

Данное выражение имеет два предела. При малых Kd или при низком содержании воды порядка 0.2–0.3 мас. %, характерных для поверхностных лавовых озер и лавовых потоков, диффузионный поток достаточно велик, чтобы эффективно переносить компонент X из расплава в пузырь. Тогда можно пренебречь членом $Kd \cdot \Delta C_w \ll \sqrt{D_X}$ и эффективный Kd^* становится равен равновесному Kd . В противоположном случае, когда $Kd \cdot \Delta C_w \gg \sqrt{D_X}$, мы можем пренебречь $\sqrt{D_X}$ и, следовательно, $Kd^* = \sqrt{D_X} / \Delta C_w$: наблюдаемый коэффициент распределения пропорционален квадратному корню из коэффициента диффузии и обратно пропорционален пересыщению по воде. В обоих случаях наблюдаемые коэффициенты распределения элементов Kd^* между газом и поверхностным базальтовым расплавом (лавовые потоки и лавовые озера) близки к равновесным коэффициентам распределения Kd для большинства элементов.

Принимая во внимание данное обстоятельство, мы рассчитали коэффициенты распределения Kd^* для 58 элементов согласно формуле $Kd^* \approx Kd = C_{X,eq}^{fl} / C_{X,eq}^m$, исходя из составов вулканического газа и силикатного расплава шести базальтовых вулканов, расположенных в разных тектонических обстановках (зона субдукции и вулканы типа рифт/хотспот). В качестве модельных вулканов были выбраны Толбачик (Камчатка), Килауэа (Гавайи), Этна (Сицилия), Амбрим (Новые Гебриды), Эрта – Але (Эфиопия) и Масайя (Никарагуа). Все исследованные вулканы находились в момент отбора проб либо в стадии длительного эффузивного извержения, либо содержали поверхностное или близповерхностное лавовое озеро. Опубликованные для этих вулканов микроэлементные составы газа и расплава (пород) были скорректированы в соответствии с алгоритмом, который позволил в значительной степени устранить аналитические погрешности.

Полученные значения Kd^* варьируют в диапазоне от ~ 1100 для серы до 0.0001 для циркония, т.е. в пределах семь порядков. Лишь 14 элементов имеют $Kd^* > 1$, включая легколетучие S, Se, Te и галогены, а также Tl, Re, Os, Bi, Cd, Au, In и As. Щелочные металлы имеют Kd^* в диапазоне от 0.1 для Cs до 0.01 для Na. Коэффициенты распределения остальных породообразующих элементов менее 0.001. Kd^* для микроэлементов в газе зависят от свойства самих элементов и концентраций лиганд-образующих элементов в газе, таких как сера и хлор. Элементы, присутствующие в газе преимущественно в виде галогенидов, имеют более высокие Kd^* в газах, богатых HCl (зона субдукции), тогда как элементы, предпочтительно образующие сульфиды, гидриды и свободные атомы в газе, имеют более высокие Kd^* в богатых серой, бедных HCl и относительно восстановленных газах вулканов типа рифт/хотспот. Результаты расчетов Kd^* представлены в графическом виде на рис.1.

Численные расчеты методом конечных объемов [1] показывают, что быстрое уравнивание поднимающихся пузырей газа с окружающим расплавом почти устраняет разницу между Kd^* , рассчитанным для дегазирующих потоков лавы (нет связи с глубокой магмой) и для лавовых озер (имеет место конвективный массообмен с глубокой магмой). Дегазация непосредственно со свободной поверхности расплава незначительна; наследование состава пузырей газа от восходящей магмы (в вертикальном канале) мало влияет на состав поверхностных газовых эмиссий. Коэффициенты распределения для некоторых летучих элементов (S, Cl), рассчитанные на основе сравнения состава вулканического газа и горных пород, согласуются со значениями, определенными ранее посредством экспериментов или теоретического моделирования.

Данные о коэффициентах распределения элементов в системе «вулканический газ - силикатный расплав» могут быть использованы при оценке глобальных выбросов элементов вулканами, при расшифровке внутренней структуры постоянно дегазирующих вулканов и при исследовании переноса элементов в рудообразующих процессах.

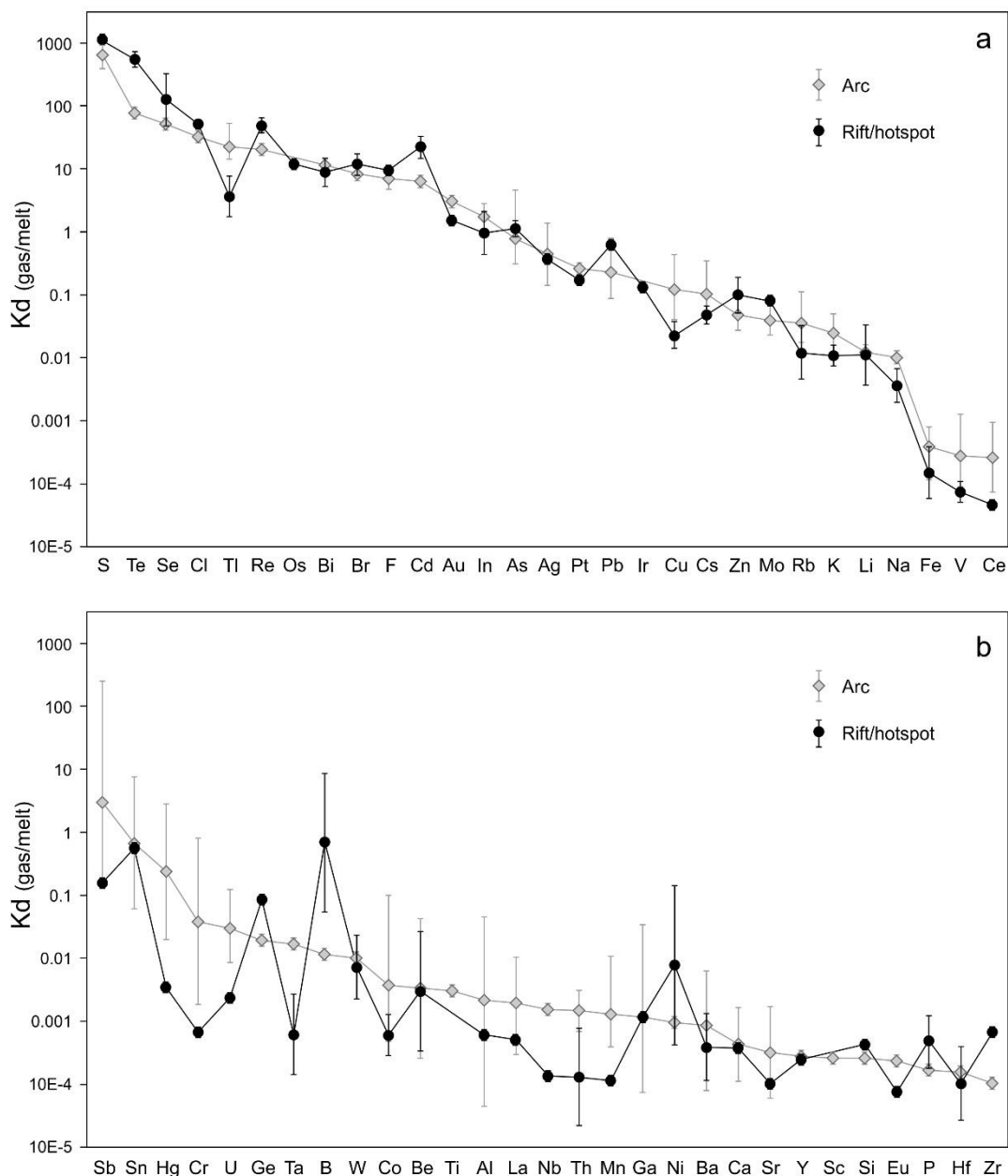


Рис. 1. Графическое представление коэффициентов распределения элементов в системе «вулканический газ - силикатный расплав» в порядке убывания с погрешностями. Дуговые и рифтовые вулканы / горячие точки показаны отдельно. (а) Более надежные данные (низкая неопределенность) и некоторые важные элементы с единичными анализами (Os, Ir). (б) Элементы с высокой неопределенностью (1.5–3 порядка) или с однократным анализом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 1. -05-00777.

Литература:

1. M. Zelenski, A. Simakin, Yu. Taran, V.S. Kamenetsky, N. Malik. Partitioning of elements between high-temperature, low-density aqueous fluid and silicate melt as derived from volcanic gas geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (in press).

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ КАРБОНАТИТОВ.

Сорохтина Н.В., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н.

ГЕОХИ РАН, Москва, nat_sor@rambler.ru

Традиционными месторождениями благородных металлов являются интрузивные комплексы основного и ультраосновного составов, такие как, Бушвельд (ЮАР), Великая Дайки (Зимбабве), и Cu-Ni сульфидные месторождения базитовых интрузий Норильского типа, в том числе щелочно-ультраосновные массивы Кондер, Инагли и др.. Сульфидная составляющая в этих месторождениях варьирует от полного отсутствия до сильного обогащения, главным образом сульфидами Cu и Ni [1]. Карбонатитовые интрузии рассматриваются как перспективные в связи с выявлением в них благороднометальной минерализации, например, в карбонатитах щелочно-ультраосновных массивов Палабора, ЮАР и Ковдор, Кольский п-ов [2], Вуориярви, Кольский п-ов, Гули, Полярная Сибирь [3].

Благороднометальные ассоциации принадлежат к сульфид содержащим породам карбонатитовой серии. В Ковдоре в настоящее время, главным образом, в сульфидных концентратах обнаружено 34 минерала PGE, Au и Ag. Анализ карбонатитов и фоскоритов этого массива показал достаточно высокие содержания PGE ~ 2 ppb, Au ~ 5 ppb, Ag ~ 16 ppm [4]. В выделенных из пород сульфидных концентратах содержания значительно выше и составляют - 1.23 ppm PGE, 0.2 ppm Au и 13 ppm Ag [5]. В массиве Вуориярви сульфид содержащие породы карбонатитовой серии развиты повсеместно, и потенциальны на благородные металлы [4]. Было установлено, что концентрации (ppb) в фоскоритах составляют - 1.8 Pt, 2.8 Pd, 1.0 Au, 400.0 Ag, в карбонатитах – 2.7 Pt, 5.7 Pd, 2.6 Au, 95.0 Ag. В сульфидном концентрате из этих пород – 25.0 Pt, 114.0 Pd, 25.0 Au, 23000.0 Ag.

Изучение сульфидсодержащих карбонатитов и фоскоритов Ковдора и Вуориярви позволило выделить три типа сульфидных ассоциаций: борнит-халькопиритовая, халькопирит-пирротиновая и поздняя пиритовая. Во всех ассоциациях карбонатитов и фоскоритов сульфиды кристаллизуются позже главных породообразующих минералов и магнетита.

В Ковдорском массиве определено, что PGE, Au и Ag в большей степени концентрируются в карбонатитах с борнит-халькопиритовой ассоциацией, где в халькопирите установлено (ppm) - 2.5 Pt, 11.3 Pd и 13.5 Au, а в борните – 6.2 Pt, 17.4 Pd и 22.0 Au [6]. Нами в пирротин-халькопиритовой ассоциации из этого массива по данным La-ICPMS, в пирротине установлены (ppm) - 0.16 Pt, 0.29 Pd, 0.10 Au, 15.57 Ag, халькопирите - 0.46 Pt, 6.46 Pd, 0.16 Au и 641.06 Ag. Большинство минералов благородных металлов кристаллизуется в борнит-халькопиритовой ассоциации, в пирротин-халькопиритовой выявлены минералы Au и Ag.

Согласно f_{S_2} -T диаграмме (рис.1) [7-9], T°C формирования борнит-халькопиритового парагенезиса не превышает 480°C, при более высокой температуре, ассоциация борнита и халькопирита с магнетитом становится не стабильна. Состав борнита показывает, что распад первичного борнитового твердого раствора и кристаллизация отдельных кристаллов борнита происходили при температуре около 400 °C (рис. 2). Такие значения температур являются определяющими для формирования ранних минералов Os, Ru, Pt и Pd - эрликманита, рустенбургита, самородной Pt, изоферроплатины. При уменьшении температуры и повышении в расплаве активности Cu и Fe образуются платиноиды, содержащие Sb, Pb, As, Bi и Te (сперрилит, татьянаит, мончеит, штумпфлит и др.).

Пирротин-халькопиритовый с серебряной минерализацией парагенезис формировался при $T \leq 335^\circ\text{C}$, т.к. более высокой температуре пирротин реагирует с халькопиритом с образованием пирита и кубанита. Оценка T°C проведена по распределению Co между халькопиритом и пирротинном [11] и по содержанию Cu в пирротине [12], и составляет 250-300°C (рис. 3). Минеральный состав серебряных фаз и температура их кристаллизации близки к определенным ранее для карбонатитов Гулинского массива - 150°C [3], что позволяет считать процесс формирования серебряной минерализации в интрузивных карбонатитах универсальным, связанным с поздней гидротермальной переработкой пород карбонатитовой серии. С понижением температуры до 200°C и изменением активности S в ассоциации кристаллизуются Au и Ag-содержащие минералы (самородные Au и Ag, штрмейерит, ленаит, гессит и др.).

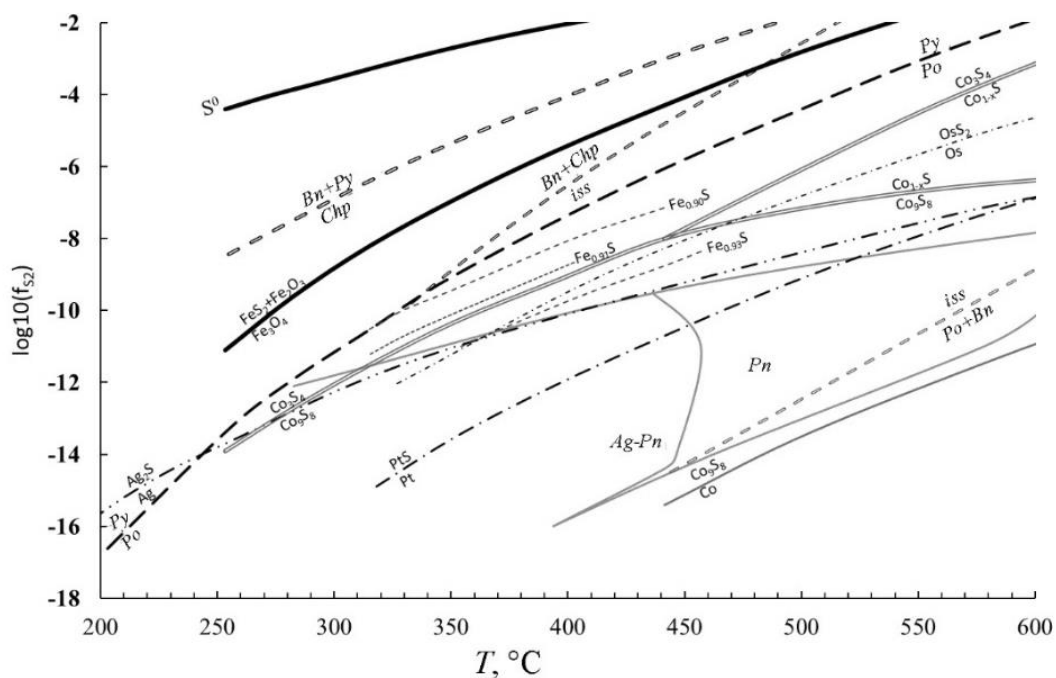


Рис.1 Границы устойчивости минералов Fe, Cu, Co, Ag и Pt в зависимости от температуры и фугитивности серы [7-9]. Пунктиром показана фугитивность серы в равновесии с пирротинном состава $Fe_{0.90}S$, $Fe_{0.91}S$ и $Fe_{0.93}S$. Принятые сокращения минералов: Py -пирит, Po - пирротин, Pn - пентландит, Ag-Pn – аргентопентландит, Chp - халькопирит, Bn - борнит, iss - промежуточный твёрдый раствор.

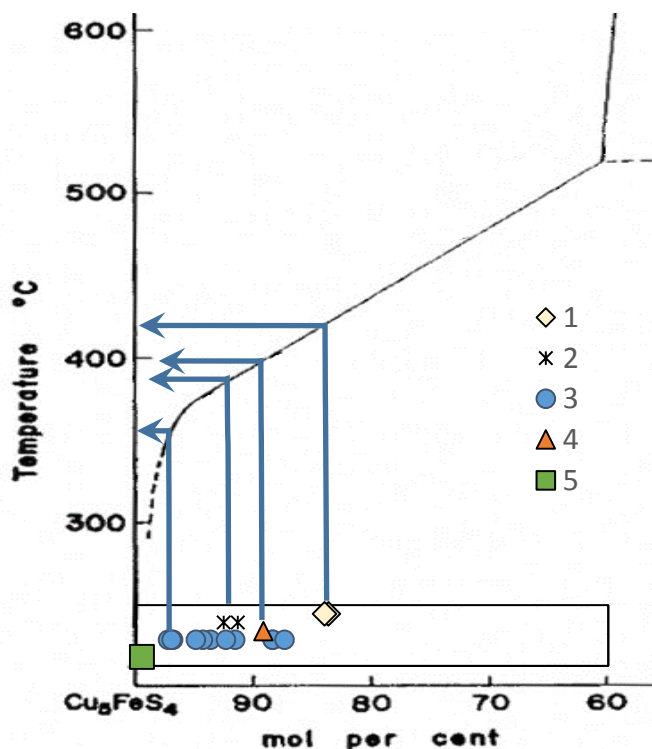


Рис. 2 Оценка температуры распада борнитового твердого раствора и кристаллизации отдельных зерен борнита [10]. 1 – сростки борнита с халькопиритом, 2 - борнит из структур распада с халькопиритом, 3 - зерна борнита, 4 - сростки борнита с рустенбургитом, 5 - оторочка борнита по халькопириту.

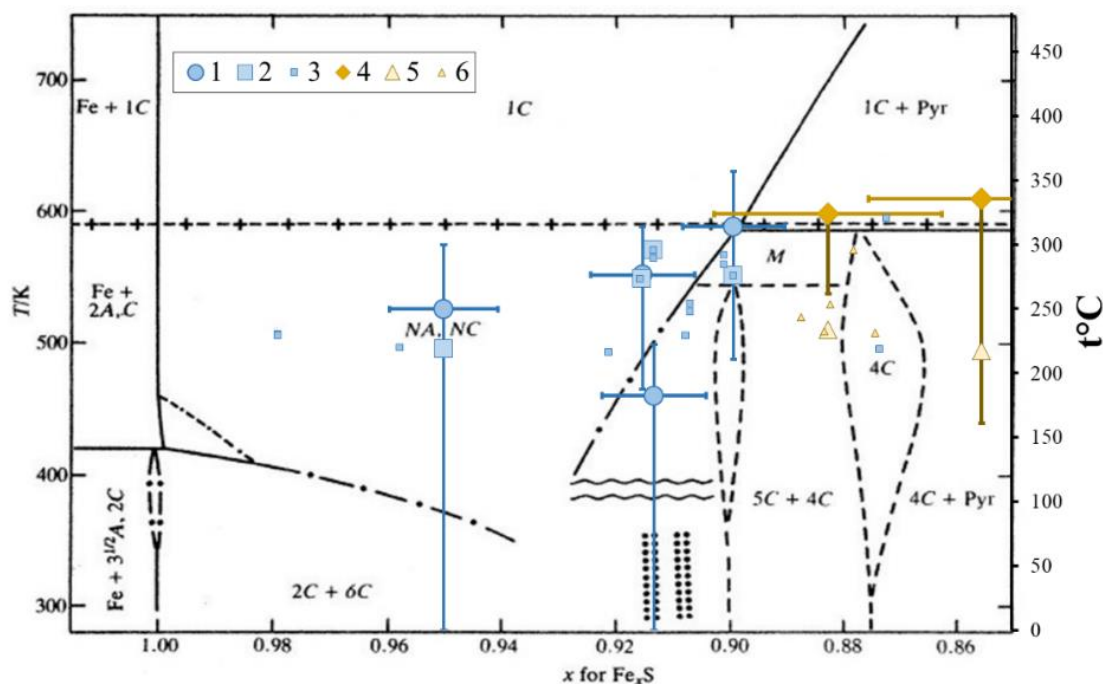


Рис. 3 Состав и оценка температуры образования пирротина из халькопирит-пирротиновой ассоциации фоскоритов и карбонатитов Ковдора и Вуориярви на фазовой диаграмме Fe-S [9, 11,12]. 1-3 - Ковдорский массив: 1 - оценка температуры по распределению Co и 2 - по содержанию Cu между халькопиритом и пирротинном, 3 - предельная температура по содержанию Cu в пирротине, не ассоциирующем с халькопиритом. 4-6 - массив Вуориярви: 4- оценка температуры по распределению Co между халькопиритом и пирротинном, 5- предельная температура по содержанию Cu в том же пирротине, 3- предельная температура по содержанию Cu по единичным анализам различных образцов.

Изученная серебряная минерализация в пирротин-халькопирит-сфалерит-галенитовой ассоциации из фоскоритов и карбонатитов массива Вуориярви могла формироваться близко-одновременно, галенит и гессит – существенно позже. При этом более ранний пирротин начал кристаллизоваться при $T \sim 624^\circ\text{C}$, сфалерит и часть пирита при $470\text{-}550^\circ\text{C}$, халькопирит при 330°C , а галенит - не ниже 140°C , поскольку при этой температуре из него был сформирован гессит.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00590

Литература:

- 1 Налдретт А.Д. (2003) Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд. С-Петербург: СПбГУ, 487 с.
- 2 Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Rudashevsky V.N., Sukharzhvskaya E.A. (2004) A review and comparison of PGE, noble metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. In Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province. (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society, 375-406.
- 3 Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. (2019) Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы. Геохимия. 64(11), 1111-1132.
- 4 Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И., Балаганская Е.Г., Вурсий Г.Л. (2002) Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона. Геология и полезные ископаемые Кольского п-ва. 2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика. Апатиты: КНИЦ РАН, 48-63.
- 5 Путинцева Е.В., Петров С.В., Филиппов Н.Б. (1997) Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения. Обогащение руд (5), 22-25.
- 6 Petrov S.V., Martynova A.A., Shelukhina Y.S. (2018) Noble metal minerals in carbonatites of Kovdor massif. Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Moscow: GEOKHI RAS, 237-239

- 7 Fleet M.E. (2006) Phase Equilibria at High Temperatures. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 61. 365-419.
- 8 Lusk J., Bray D.M. (2002) Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu–Fe–S and Fe–S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460 C. *Chem. Geol.* 192, 227–248.
- 9 Sack R.O., Ebel D. S. (2006) Thermochemistry of sulfide mineral solutions. *Rev. Miner. Geochem.*, 61. 265-364.
- 10 Sugaki A. (1965) Studies on the Join Cu_5FeS_4 - $CuFeS_{2-x}$ as Geothermometer. *Journal of Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* Vol. 53 pp. 1–17
- 11 Безмен Н.И., Ерёмин Н.И., Наразаули И.Г., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. (1978) Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. *Геохимия* (3), 384-389.
- 12 Hutchison M.N., Scott S.D. (1981) Sphalerite Geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S System. *Economic Geology* Vol 76, pp. 148-155.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ КАК ФАКТОР КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Сук Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка;
sukni@iem.ac.ru*

Многочисленные данные изучения предельной растворимости ряда рудных компонентов (REE, Nb, Ti, P) в силикатном расплаве свидетельствуют об их содержании, как правило, не превышающем первые проценты. Однако даже такие содержания в природе не реализуются, и их недостаточно для формирования богатых месторождений путем прямой кристаллизации из расплава. Поэтому необходим механизм, позволяющий сконцентрировать рудные элементы в достаточном количестве. Таким механизмом является жидкостная несмесимость, которая позволяет объяснить концентрирование рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации. Кроме того, существуют также флюидно-магматические системы, в которых высококонцентрированный солевой расплав, отделяясь от алюмосиликатного расплава, может непосредственно образовывать собственные несиликатные породы – например, карбонатиты [14, 15] или апатитовые руды [1, 3, 5].

Ранее экспериментальными исследованиями была выявлена жидкостная несмесимость в системах различных типов. Это, так называемые, простые системы (не содержащие солевых компонентов), силикатно-солевые системы (с участием фосфатов, фторидов, хлоридов, сульфатов и т.п.), а также системы, в которых наблюдается расслаивание на два силикатных расплава. В частности была выявлена эффективность фторидной рудной экстракции для извлечения из расплавов таких рудных элементов, как W и REE [4, 12], фосфатной рудной экстракции для извлечения из расплавов REE и Ti [6], а также экстракция Ba, Sr и при определенных условиях REE карбонатным расплавом [13, 16, 7, 8].

Здесь рассматривается жидкостная несмесимость в силикатно-солевых (карбонатных, фосфатных, фторидных, хлоридных) системах, алюмосиликатных флюидных системах с рудными компонентами, в системах с расслоением силикатный расплав I – силикатный расплав II, а также распределение петрогенных и рудных элементов между несмесимыми фазами с определением их коэффициентов разделения.

Опыты проводились на установке высокого газового давления в сухих условиях и в присутствии воды (10-12 мас.% от навески) при магматических параметрах. После опытов твердые фазы анализировались на рентгеновском микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия) и на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450, с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

В расслаивающихся силикатно-фторидных системах получены коэффициенты разделения редкоземельных элементов между гранитным расплавом и существенно натровой фторидной фазой [4, 12] при 900-1200°C и P = 1-2 кбар. Показано, что REE обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава, а V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава. При 1200°C и 1 кбар присутствуют две расплавные фазы: алюмосиликатный расплав и фторидный расплав, содержащий REE. Величины $K_i = (C_i^{F-ф}) / (C_i^{AlSi-melt})$ для группы REE практически не зависят от давления, их усредненные значения составляют для: Y – 17.7, La – 19.1, Ce – 15.5, Gd – 14.4, Dy – 10.4. Сравнение этих данных со значениями, полученными при 900°C, показывает, что коэффициенты разделения для La и Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжелых редких земель, включая Y, величина $K_i = (C_i^{F-ф}) / (C_i^{AlSi-melt})$ увеличивается в среднем на 37%.

Жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы была получена при плавлении трахириолитов при T=1250°C, P=5.5 кбар. Оценки коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и фторидно-кальциевым расплавами (1250°C и 5.5 кбар) показали, что они составляют для: Y – 20.5 (17–24), La – 17.5 (11–24), Ce – 14.5 (13–15), Gd – 17 (12–23), Dy – 20 (16–25), в скобках вариации значений K [11, 12]. По-видимому, изменение

характера распределения REE по сравнению с системой с существенно натровой фторидной фазой связано с различием состава фторидного расплава по содержанию в нем натрия и кальция.

В силикатно-хлоридных системах (1200°C и 2 кбар) наблюдается высокая эффективность хлоридной экстракции в отношении вольфрама, так что он практически полностью переходит в расплав NaCl. Ti и Zr хлоридными расплавами из алюмосиликатных расплавов практически не экстрагируются [10].

В силикатно-фосфатных системах (1250°C и 2 кбар) получена жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и фосфатным расплавами. Показано, что Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве. Характер разделения Al, K и Zr зависит от исходного состава системы. Коэффициенты разделения ($K_i = C_i^{\text{фосф}}/C_i^{\text{сил}}$) уменьшаются с увеличением отношений $(Ca+Mg)/(Na+K)$ и $(Ca+Mg)/(Si+Al)$ и с ростом апгаитности силикатного расплава. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения ($K = C^{\text{фосф}}/C^{\text{сил}}$) для REE всегда много больше единицы, для: Ti составляли 2–3.4, Nb – от 4 и выше, Ta – 1.8–3.1, Sn – 1.36–4.63 [10]. Таким образом, в ходе проведенных исследований экспериментально воспроизведены процессы жидкостной несмесимости, моделирующие обособление апатит-уртитового горизонта в нефелин-сиенитовом Хибинском массиве, определившие его рудогенерирующую специализацию.

В силикатно-карбонатных системах (1100°C и 2 кбар) накопление REE в карбонатной фазе зависит от исходного состава системы. Коэффициенты разделения ($K = C^{\text{REE}}_{\text{карб}}/C^{\text{REE}}_{\text{сил}}$) возрастают с уменьшением отношений $Ca/(Na+K)$ и $Ca/(Si+Al)$ и увеличением $(Al+Si)/(Na+K+Ca)$. Nb и Ta в изученных системах концентрируются в силикатном расплаве, а Ba и Sr накапливаются в карбонатных фазах [7, 8]. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможности формирования карбонатитовых месторождений редких земель исключительно в связи со щелочным магматизмом.

В алюмосиликатных системах, содержащих рудные компоненты, при $T=1200$ и 1250°C , $P=2$ кбар под давлением водного флюида получено капельное титанатно-силикатное расслоение. Расплав титанатных капель резко обогащен Ti, REE и Nb и обеднен Si и Al. Для TiO_2 коэффициенты разделения ($K = C_{\text{кап}}/C_{\text{сил}}$) больше 5, для SiO_2 – меньше 0.35, для Nb_2O_5 приблизительно составляют 10–20, а для REE – больше 15. Для SrO коэффициенты разделения варьируют от 2.3 до 7.6 [9]. Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что богатые лопаритовые руды не могут образоваться путем прямой кристаллизации лопарита из расплава. Их образование можно объяснить только возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой магматический расплав значительно обогащается рудными компонентами и может рассматриваться в качестве рудообразующего.

Исследованы процессы жидкостной несмесимости во флюидонасыщенном расплаве трахириолита в условиях, имитирующих вулканический процесс, то есть с понижением температуры и давления от 1200°C и 5 кбар до 1000°C и 1 кбар в присутствии 14–15 мас.% воды [2]. Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L_1 (матрица) и L_2 (капли). Выявлено обогащение фазы капель La, Nb (коэффициенты разделения оксидов этих элементов составляют ≈ 29 и ≈ 10 соответственно), Fe, Rb и Cs (коэффициенты разделения оксидов этих элементов равны 1.26, 2.01, 1.97 и 2.15, соответственно), Fe и Cr (коэффициенты разделения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на Cr_2O_3) равны 4.25 и 7.43 соответственно), а также Mo и W (коэффициенты разделения которых в пересчете на MoO_3 и WO_3 равны 1.11 и 1.20 соответственно).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о ключевой роли жидкостной несмесимости в процессе концентрирования рудного вещества на магматической стадии, в результате которой могут формироваться месторождения и рудопроявления различных типов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты № 97-05-64158, 01-05-64839, 07-05-00217 и 15-05-03393 и Научных школ (НШ-5367.2008.5, НШ-3634.2010.5).

Литература:

1. Делицына Л.В., Делицын Л.М., Павлов Е.Г. и др. Несмесимость жидких фаз в системе $Ca_5(PO_4)_3F - SiO_2 - NaF - CaO - MgO$ и ее значение в генезисе апатитовых руд // Докл. АН СССР. Т. 305. № 1. 1989. стр. 162-166.
2. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.А. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. Т. 27. № 2. 2019. стр. 206-224.

3. Маракушев А.А. Проблема генезиса расслоенных интрузивов. В кн.: «Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузивах». М.: Наука. 1979. стр. 5-29.
4. Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах // Петрология. Т. 2. № 1. 1994. стр. 4-23.
5. Мелентьев Б.Н. Взаимоотношения галогенидов с некоторыми силикатными и фосфатными расплавами. В кн.: «Проблемы минералогии и петрологии». Л.: Наука. 1972. стр. 190-201.
6. Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах // Петрология, Т. 5. N 1. 1997. стр. 23-31.
7. Сук Н.И. Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем // Петрология. Т. 9. N 5. 2001. стр. 547-558.
8. Сук Н.И. Экспериментальное исследование карбонатно-силикатной несмесимости в связи с образованием барий-стронциевых карбонатитов // Петрология. Т. 11. № 4. 2003. стр. 443-448.
9. Сук Н. И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент) // Петрология. Т. 20. № 2. 2012. стр. 156-165.
10. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: «КДУ», «Университетская книга». 2017. 238 с.
11. Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. Эволюция расплавов трахириолитов по экспериментальным данным // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2018) Москва, 18-19 апреля 2018 г. М: ГЕОХИ РАН. 2018, стр. 129-132.
12. Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. Т. 27. № 5. 2019. стр. 577-597.
13. Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites // In "Carbonatites. Genesis and evolution". Bell K., Ed., London: Unwyn Hyman, 1989, P. 405-427.
14. Hamilton D.L., Freestone J.C., Dawson J.B., Donaldson C.H. Origin of carbonatites by liquid immiscibility // Nature. V. 279. 1979. p. 52-54.
15. Koster van Groos A.F., Wyllie P.J. Liquid immiscibility in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ at pressures up to 1 kilobar // Amer. Jour. Sci. V. 264. 1966. p. 234-255.
16. Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B. Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave // Journal of Petrology. V. 39. N 11&12. 1998. p. 2095-2104.

Материалы докладов

ВЛИЯНИЕ МЕТАСОМАТОЗА НА СОСТАВ МИНЕРАЛОВ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА

Акимова Е.Ю.^{1,2}, Кольцов А.Б.²

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

² Санкт-Петербургский государственный университет, e.akimova@spbu.ru

В пределах Беломорского подвижного пояса известно множество мелких проявлений корундсодержащих пород. Большинство авторов поддерживает гипотезу метасоматического генезиса пород с корундом [3, 4 и т.д.]. Согласно схеме минеральной зональности [3], в случае метасоматитов апогнейсового типа в первой зоне в кианит-гранат-биотитовых гнейсах исчезает кварц, появляется ставролит (кианит замещается ставролит-плагиоклазовыми симплектитам), во второй зоне возникает кальциевый амфибол, а в третьей – натрожедрит (ставролит замещается корунд-натрожедрит-плагиоклазовыми симплектитам) и корунд. Предполагается, что эта зональность сформировались в результате высокотемпературного высокобарного (600–700°C, 7–8 кбар) метасоматоза, который выражался в десиликации пород и привнесом Са и Na (апогнейсовый тип) [3]. Петрохимические данные для корундсодержащих пород апогнейсового типа [3] свидетельствуют также о выносе калия.

Отмечаются следующие закономерности изменения составов минералов корундсодержащих пород при метасоматозе. Биотиты корундсодержащих пород более магнезиальные, чем биотиты вмещающих гранат – биотитовых гнейсов чупинской толщи (в последних xMg находится в довольно узком диапазоне от 0.57 до 0.62, в этот же диапазон попадает магнезиальность биотитов из гранатовых амфиболитов). В биотитах вмещающих гнейсов, в отличие от биотитов корундсодержащих пород, отсутствует Na, а в биотитах из гранатовых амфиболитов $xNa \leq 0.04$. Плагиоклаз из вмещающих гнейсов представлен олигоклазом №17 – 24, т.е. в корундсодержащих породах, а в особенности, в породах с псевдоморфозами ставролита по кианиту, плагиоклаз зачастую более основной, чем в гранат – биотитовых гнейсах. В гранатах из корундсодержащих пород возрастает доля пироповой и гроссуляровой компоненты, по сравнению с вмещающими гнейсами, где в гранате $Alm_{66-79}Prp_{16-24}Grs_{5-10}$. Наиболее высокой долей гроссуляровой компоненты характеризуются гранаты из пород с псевдоморфозами ставролита по кианиту (14 – 19% на фоне 5 – 7% в безамфиболовых корундсодержащих породах и 7 – 14% в амфиболсодержащих породах с корундом), но она в них не выше, чем во вмещающих гранатовых амфиболитах, где доля гроссуляровой компоненты в гранате достигает 30%. Пироповая компонента гранатов самая низкая в безамфиболовых корундсодержащих породах (12 – 26%), несколько выше она в породах с псевдоморфозами ставролита по кианиту (21 – 31%), в амфиболсодержащих породах с корундом она максимальна. Роговые обманки гранатовых амфиболитов (паргаситы и магнезиальные роговые обманки) отличаются от роговых обманок в породах с корундом значительно меньшей глинозёмистостью ($^{IV}Al = 1.1-1.7$ ф.к., $^{VI}Al = 0.7-0.9$ ф.к.), более высоким содержанием Si (6.3–6.9 ф.к.). Составы роговых обманок сильно варьируют от пород с псевдоморфозами ставролита по кианиту к корундсодержащим породам: возрастает глинозёмистость и содержание Na (от 0.38 до 1.27 ф.к.), расчётное Fe^{3+} . При этом падает содержание ^{B}Ca , поэтому Na входит в позицию В (переход от чермакитов к барруазитам), в то время как позиция А остаётся частично незаполненной.

Поскольку химический состав минералов метасоматитов зависит не только от Т и Р, но и от режима вполне подвижных компонентов [1], представляет интерес исследование влияния метасоматоза на составы минералов корундсодержащих пород.

Диаграммы, отражающие зависимость состава минералов от режима вполне подвижных компонентов (SiO_2 и Na_2O), построены при помощи программы *werami*, входящей в программный комплекс *Perple_X* (версия 6.9.0) [5] в дополнение к ранее построенному псевдосечению для заданного среднего химического состава мигматизированного кианит-гранат-биотитового гнейса [2]. Химические потенциалы SiO_2 и Na_2O были предварительно рассчитаны при помощи термодинамического калькулятора *friendly*. Использована термодинамическая база данных *hp02ver.dat*. Диаграммы рассчитаны при $T=650^\circ C$, $P=8$ кбар [3] в условиях присутствия углекислотного флюида с $X(CO_2)=0.3$. Выбраны модели твёрдых растворов (файл *solution_model.dat*): для моноклинного амфибола – *Amph(DPW)*, для ромбического амфибола – *o-Amph*, для граната – *Gt(HP)*, для ставролита – *St(HP)*, для биотита – *Bi(HGP)*, для полевого шпата – *feldspar*, для шпинели – *Sp(HP)*,

для ортопироксена – Орх(HP), для клинопироксена – Срх(HP).

Состав плагиоклаза контролируется изменением химического потенциала как SiO_2 , так и Na_2O (рис. 1). Видно, что десиликация приводит к смещению состава плагиоклаза в сторону более основного, что и отмечается во внешних зонах метасоматической зональности, а возрастание $\mu(\text{Na}_2\text{O})$ при этом способствует сохранению постоянства состава плагиоклаза либо даже его раскислению, которое наблюдается во внутренних зонах.

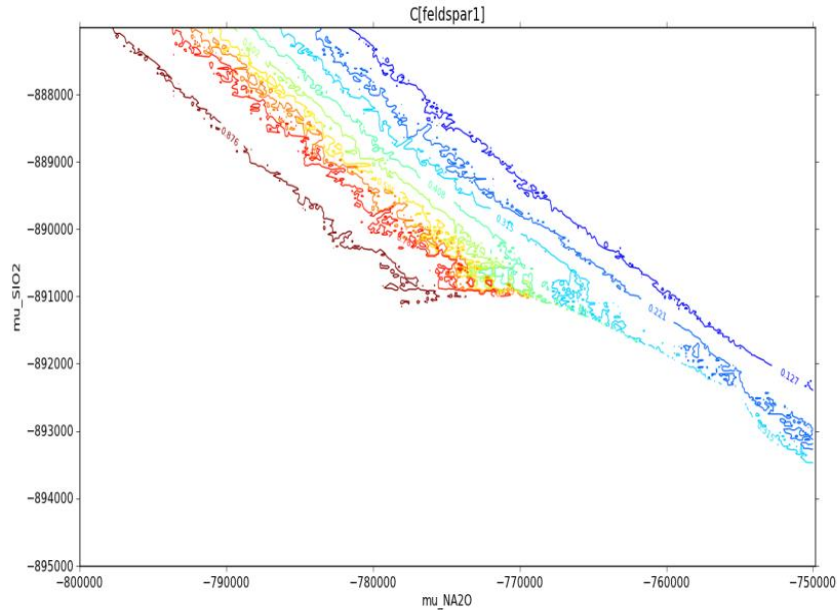


Рис. 1. Зависимость содержания анортитовой компоненты в плагиоклазе от $\mu(\text{SiO}_2)$ и $\mu(\text{Na}_2\text{O})$.

Кальциевость граната возрастает при десиликации, но сохраняется почти постоянной при возрастании $\mu(\text{Na}_2\text{O})$ (рис. 2), что также находит отражение в реальных составах минералов.

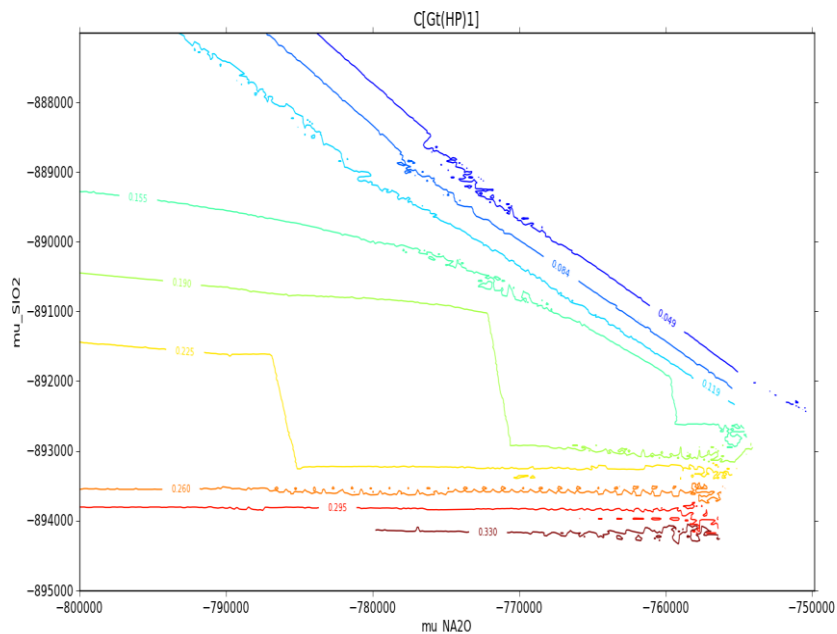


Рис. 2. Зависимость кальциевости граната от $\mu(\text{SiO}_2)$ и $\mu(\text{Na}_2\text{O})$.

Глинозёмистость биотита сохраняется относительно постоянной при десиликации, только если она сопровождается ростом $\mu(\text{Na}_2\text{O})$ (рис. 3). Именно поэтому в корундсодержащих породах,

несмотря на общую высокую глинозёмистость пород, отмечается умеренно-глинозёмистый биотит. К сожалению, модель твёрдого раствора биотита не позволяет учесть вхождение Na на место K, фиксируемое в корундсодержащих породах.

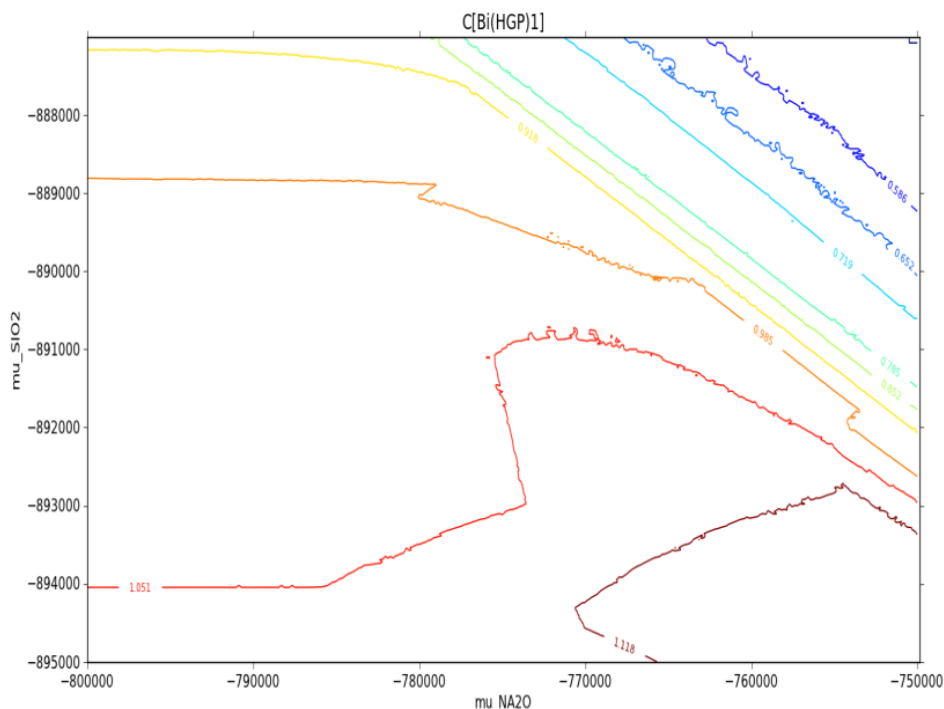


Рис. 3. Зависимость глинозёмистости биотита от $\mu(\text{SiO}_2)$ и $\mu(\text{Na}_2\text{O})$.

Моделирование вариаций состава роговой обманки представляет собой сложную задачу в силу несовершенства моделей твёрдых растворов.

Уже первые результаты дают понять, что наблюдаемые в корундсодержащих породах вариации составов минералов (основности плагиоклаза, глинозёмистости биотита, кальциевости биотита) в значимой мере определяются режимом вполне подвижных компонентов, что является дополнительным подтверждением метасоматической природы этих пород. Наблюдаемые изменения состава плагиоклаза, граната, биотита хорошо воспроизводятся в модели, включающей десиликацию и щелочной Na-метасоматоз с сопутствующим выносом K.

Литература:

1. Кольцов А.Б. Условия образования слюд и хлоритов переменного состава в метасоматических процессах // Геохимия. 1992. № 6. С. 846–857.
2. Мыскова Т.А., Милькевич Р.И., Львов А.Б., Миллер Ю.В. Происхождение чупинских гнейсов Беломорья в свете новых литолого-геохимических данных // Литол. и полез. ископ. 2000. № 6. С. 653—664.
3. Серебряков Н.С. Петрология корундсодержащих пород чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (на примере Чупинского сегмента). Автореферат кандидатской диссертации. М., 2004. 30 с.
4. Терехов Е.Н., Левицкий В.И. Геолого-структурные закономерности размещения корундовой минерализации в Северо-Западном Беломорье // Известия вузов. Геология и разведка. 1991. № 6. С. 3–13.
5. Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 236. P. 524–541.

ПЕРЕХОД СОСТАВА СПЕССАРТИН-ГРОССУЛЯР-ПИРОП-АЛЬМАНДИНА В ПИРОП-ГРОССУЛЯР-АНДРАДИТ В КИМБЕРЛИТАХ РИО-РАНЧ (ЗИМБАБВЕ)

Архипенков А.И.¹, Иванов А.С.², Шмаков И.И.³

¹НИГП АК «АЛРОСА» ПАО (г. Мирный), *arkhipenkovai@alrosa.ru*

²НИГП АК «АЛРОСА» ПАО (г. Мирный), *IvanovAS@alrosa.ru*

³ALROSA (ZIMBABWE) Ltd, *ShmakovII@alrosa.ru*

Работа выполнена на рентгеновском микроанализаторе Суперпроб JXA-8230. Параметры изучения: ускоряющее напряжение тока пучка 20 kV, сила тока 100 nA, время измерения 70 сек., абсолютная погрешность <0.01%. Ниже на (рис. 1) по линии от центра к краю изучен состав зерна граната.

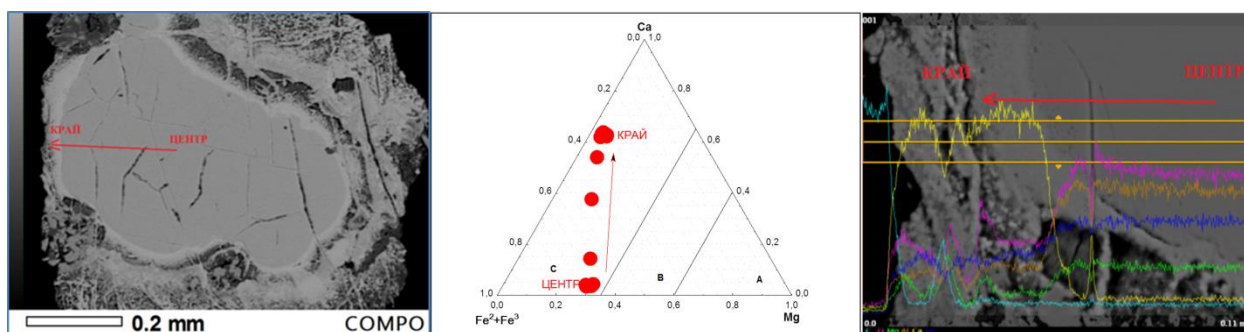


Рис. 1. Слева – фотография зерна в фазовом контрасте (COMPO). В центре - треугольная диаграмма изменения состава эклогитового граната по трендовой линии зерна от центра к краю и справа – тренды линии характеристических импульсов по основным элементам: С голубая, О лиловая, Mg зеленая, Al коричневая, Ca желтая, Fe синяя.

На треугольной диаграмме (рис. 1) область группы гранатов – С по (Taylor and Neal, 1989) включает гранаты из гроссидитов, корундовых и коэсит-корундовых эклогитов.

Последовательно, как показано на диаграмме происходит преобразования граната. По классификации Dawson J.B. and Stephens W.E. [1] происходит изменение составов от G5 – G3 – G4 – G6. Группа G5 - этой группе относятся гранаты с высоким содержанием FeO (в среднем 28,3%) Группа G3, к данной группе можно отнести зерна с наиболее высокими содержаниями FeO и CaO. Группа G4 группа характеризуется повышенными содержаниями FeO и TiO₂. Группа G6 - высокие содержания CaO и FeO и MgO.

На рисунке зафиксирован переход состава спессартин-гроссуляр-пироп-альмандина - Mn_{0,09}Ca_{0,12}Mg_{0,8}Fe_{1,9}Al₂Si_{2,95}O₁₂ в пироп-гроссуляр-андрадит - Mg_{0,8}Ca_{2,9}Fe_{1,5}Si_{2,85}O₁₂. По линии от центра к краю выполнены количественные определения состава (таблица 1).

ВЫВОДЫ.

Отмеченные нами преобразование в зерне граната в краевой его зоне характерны для образования карбонатита, которые образуются при малых степенях плавления карбонатсодержащей метасоматизированной мантии.

Результаты изучения кимберлитов [2] показали, что эти породы могут быть получены из метасоматизированных карбонатсодержащих лерцолитов и эклогитов в основании литосферной мантии. При повышении степени частичного плавления и ассимиляции силикатных минералов литосферной мантии вблизи источника также при движении к поверхности расплав становится кимберлитовым по составу.

Таблица 1. Составы гранатов выполнены в 15 точках по линии от центра края зерна граната

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
1	37,0	0,00	21,5	0,0	31,0	1,3	7,1	1,4	0,03	99,3
2	37,3	0,00	21,4	0,1	30,8	1,3	7,1	1,3	0,02	99,3
3	37,0	0,00	21,6	0,0	31,0	1,3	7,3	1,2	0,02	99,3
4	37,4	0,00	22,0	0,1	29,8	1,3	7,5	1,3	0,00	99,2
5	37,6	0,01	22,0	0,1	29,5	1,2	7,5	1,3	0,02	99,3
6	38,1	0,01	21,4	0,0	29,2	1,3	7,6	1,5	0,02	99,3
7	38,4	0,07	19,1	0,1	29,1	1,1	6,5	5,2	0,04	99,5
8	36,8	0,37	13,4	0,0	27,0	0,7	3,9	15,5	0,04	97,7
9	35,1	0,98	8,8	0,1	24,4	0,3	2,3	24,4	0,03	96,3
10	33,9	1,42	6,3	0,2	23,7	0,2	1,5	30,3	0,02	97,5
11	33,4	1,42	5,7	0,1	23,5	0,1	1,4	31,6	0,00	97,3
12	33,5	1,29	5,6	0,2	23,3	0,1	1,5	32,4	0,01	98,0
13	33,3	0,96	5,8	0,1	23,2	0,1	1,7	32,3	0,02	97,6
14	33,9	0,62	6,3	0,2	22,8	0,1	2,2	31,4	0,02	97,7
15	34,4	0,40	6,6	0,1	22,6	0,1	2,2	31,7	0,06	98,1

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dawson J.B. and Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths // J. Geol., 1975, V. 83. P. 589-607.
2. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К. Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом. Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1—2, с. 361—383

МИГРАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ВАЛДАЙСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ (ЛИЗИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)

Баранов Д.Ю.¹

¹ГЕОХИ РАН (г. Москва), dmitrybaranovjob@gmail.com

Для изучения поведения микроэлементов в зоне аэрации используется метод заложенных лизиметров с ненарушенным строением почвенного субстрата. Ненарушенное строение почвы в теле лизиметрической установки позволяет создать обстановку максимально приближенную к естественным условиям среды. почвенные воды являются главным агентом миграции микроэлементов в почвенном профиле. Поведение металлов в почвах определяется рядом химических и физико-химических гомогенных и гетерогенных процессов. Металлы могут находиться в растворенном состоянии во влаге зоны аэрации, адсорбироваться на неорганических элементах почв, связываться с нерастворимым органическим веществом, осаждаться, а также входить в структуру минералов. Поведение металлов в почвенных растворах определяют следующие процессы: массоперенос, осаждение-растворение, комплексообразование, гидролиз, ионный обмен, окисление-восстановление. Мобильность тяжелых металлов в почвах зоны аэрации зависит от их концентрации, химических форм и растворимости [2].

Территории, слабо подверженные антропогенному влиянию отражают природные механизмы миграции микроэлементов. Поэтому для исследования была выбрана особо охраняемый природный территория северной части Валдайской возвышенности. На участке, выбранном для изучения, можно выделить все основные типы элементарного ландшафта по условиям миграции элементов: элювиальный, трансэлювиальный, супераквальный и аквальный [1]. Для учета влияния рельефа на миграцию микроэлементов вглубь почвенного профиля исследовались различия и сходства между элювиальным и трансэлювиальными типами элементарных ландшафтов.

На исследуемом участке было заложено 6 лизиметров, учитывающих возможное влияние почвенных слоев и рельефа на миграцию микроэлементов в зоне аэрации. Исследуемый участок располагался в 20 км на СЗ от г. Валдай рядом с оз. Гусиное. Лизиметры были на глубину 20 и 30 см, т.к. данные мощности почвенного слоя характеризуют основные изменения профиля по данным минерального и гранулометрического анализов. 3 лизиметра из 6 установленных, были заложены на локальном поднятии (холме) с относительно ровным рельефом, что характерно для элювиального типа элементарного ландшафта, а 3 другие на пологом склоне холма, что приурочено к трансэлювиальному типу элементарного ландшафта. Для предотвращения попадания крупной взвеси в принимающую емкость, у основания лизиметра устанавливался инертный Фильтрат отбирался систематически в весенне-осенний сезон в среднем один раз в 1,5 месяца из емкости объемом 2 л. Из-за ограничений, связанных с рекомендациями по эксплуатации лизиметров исследования проводились в период устойчивого сохранения положительных температур воздуха и до начала выпадения твердых атмосферных осадков, начиная с середины апреля и заканчивая началом-серединой ноября.

Формирование микроэлементного состава почвенных вод зависит от типа элементарного ландшафта, типа почв, а также от сезона года. На поведение микроэлементов в почвенных водах комплексное воздействие оказывают геохимические (выщелачивание, сорбция и др.) и биологические (разложение растительных остатков, микробиологические процессы и др.) процессы.

Установлено, что миграция Ni в профиле почвы зависит от содержания пылеватых и глинистых частиц, а Zn от кислотности среды. Преобладание кварца и полевых шпатов обуславливает повышенные содержания Al и Fe (примесные элементы), Sr и Ba (изоморфные заместители Na). Миграция Pb и Cd в нижние горизонты почвы происходит в составе органических комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФ грант № 18-17-0184

Литература:

1. Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов. Смоленск: Ойкумена, 2002, 288 стр.
2. Плеханова И.О., Абросимова Г.В. Влияние атмосферных выпадений на микроэлементный состав почв модельных экосистем почвенных лизиметров. // Почвоведение (3), 2016 стр. 47–53.

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В МАНТИИ ЗЕМЛИ – ПРИЗНАК КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Бенделиани А.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2,3}, Бинди Л.^{4,5}, Ирифуне Т⁶.

¹ *Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, a.bendeliani@outlook.com*

² *Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва*

³ *Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка*

⁴ *Университет Флоренции, Флоренция, Италия*

⁵ *Университет Эхиме, Мацуяма, Япония*

К настоящему моменту накоплен значительный объем экспериментальных данных по фазовым отношениям практически во всех водных и безводных системах, моделирующих процессы в мантийном субстрате [1]. Единственной из рассматриваемых систем, в ходе высокобарической эволюции которой напрямую могут образовываться водосодержащие фазы, является GLOSS, который состоит из 76 мас.% терригенного осадка, 7 мас.% карбонатов, 10 мас.% опала и 7 мас.% H₂O в составе водосодержащих минералов [2].

Проведенные эксперименты позволили получить в большинстве образцов реакционную зону на границе между составами GLOSS и перидотита и, тем самым, провести моделирование процесса корово-мантийного взаимодействия при различных давлениях, соответствующих верхней мантии (7 ГПа, 12 ГПа), переходной зоне (18 ГПа) и самой верхней части нижней мантии (24 ГПа). Отметим, что эксперименты подобного рода при 18 и 24 ГПа проведены впервые, а фазовые отношения в системах, отвечающих «чистому» GLOSS, ранее не изучались. Впервые рассмотрены реакции между мантийным перидотитом и GLOSS, приводящие к образованию водосодержащих фаз высокого давления на уровне переходной зоны и самых верхних частей нижней мантии Земли. Полученные фазовые ассоциации указывают на участие корового субстрата, в частности GLOSS, в образовании водосодержащих высокоглиноземистых фаз, некоторые из которых могут рассматриваться в качестве вероятных поставщиков воды в переходную зону и нижнюю мантию Земли.

Эксперименты проводились в Геодинамическом Исследовательском Центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония) на многопуансонных аппаратах типа Kawai. Стартовый состав GLOSS (мас. %: 58,66 SiO₂; 0,62 TiO₂; 11,93 Al₂O₃; 5,22 FeO; 0,32 MnO; 2,49 MgO; 5,96 CaO; 2,44 Na₂O; 2,04 K₂O; 3,02 CO₂; 7,30 H₂O) аналогичен составу глобального субдуцированного океанического осадка [2]. Исходная смесь перидотита соответствует составу гранатового лерцолита (Ol₆₀Orx₁₆Cr_{x12}Grt₁₂) с добавлением избыточного количества хрома (мас. %): 44,99 SiO₂; 3,39 Al₂O₃; 11,27 FeO; 37,17 MgO; 2,41 CaO; 0,27 Na₂O; 0,5 Cr₂O₃. Для системы GLOSS-перидотит использовалась так называемая закладка типа «сэндвич»: ампула заполнялась смесями в последовательности перидотит-GLOSS-перидотит, в объемном соотношении 1:1:1.

При 18 ГПа в системе GLOSS-перидотит важным признаком корово-мантийного взаимодействия является образование фазы D наряду с другими высокоглиноземистыми водосодержащими фазами (SuB, фаза δ). Присутствие фазы D не характерно для системы «чистого» GLOSS. В водонасыщенном перидотите поле стабильности фазы D простирается до давлений 20 ГПа в ассоциации с SuB [3] и 25 ГПа в системе CMFASH [4]. В настоящих экспериментах именно перераспределение таких элементов, как Si и Mg, контролирует образование фазы D в обеих зонах при давлении 18 ГПа.

Как известно, с повышением давления мэйджоритовый гранат сменяется ассоциацией минералов перовскитовой структуры (бриджманита и CaSiO₃). В настоящих экспериментах при 24 ГПа и 1400°С в системе GLOSS-перидотит основной объем образца занимает бриджманит, который является резко преобладающей фазой в обеих зонах, и лишь в реакционной области на границе между этими зонами начинает количественно уступать водосодержащим высокоглиноземистым фазам. Железо в бриджманите преимущественно входит в состав минерала из зоны метаперидотита, а в зоне осадка концентрации Al₂O₃ превышают таковые в зоне измененного перидотита. Несмотря на существенные концентрации алюминия в составе синтезированных бриджманитов, принципиально важно, что в водонасыщенной системе бриджманит не способен вмещать значительные концентрации Al₂O₃, что приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз. Этот факт определяет одну из

главных особенностей полученных образцов – массовую кристаллизацию водосодержащих высокоглиноземистых фаз в зоне взаимодействия. Магний перераспределяется из зоны метAPERИДОТИТА в зону осадка, и, таким образом, фаза D кристаллизуется только в реакционной зоне. В обеих зонах при 24 ГПа фиксируется появление CaSiO_3 -перовскита. При температурах 1000-1300°C наблюдается повсеместное образование фазы D в ассоциации с фазой δ . Обратим внимание на то, что фаза D содержит в своем составе алюминий, причем его концентрации в фазе D из зоны осадка больше, чем в фазе D из зоны перидотита. Отметим, что вхождение алюминия в структуру фазы D не зависит напрямую от концентраций Al_2O_3 в бриджманите. Таким образом, добавление воды в систему провоцирует замещение водосодержащими фазами глиноземистого бриджманита вне зависимости от концентраций алюминия в составе минерала.

С целью выяснения механизмов изоморфных замещений в бриджманите, было рассчитано содержание кислорода в его формуле. Количество атомов кислорода, в основном, оказывается ниже 3 ф.е., что указывает на соответствующий кислород-дефицитный (вакансионный) механизм изоморфизма в бриджманите [5]. Этот механизм подразумевает постепенный рост отношения $(\text{Mg,Fe})\text{O}/\text{SiO}_2$ при замещении кремния алюминием в октаэдрической позиции. Анализ составов бриджманитов из литературных источников [6] указывает на возможность проявления стехиометрического $(\text{Mg} + \text{Si} = 2\text{Al})$ изоморфизма, наряду с вакансионным типом. В настоящих экспериментах минерал обладает как довольно высокими концентрациями $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, так и примесью Al_2O_3 . Признаки стехиометрического механизма в настоящих экспериментах практически не фиксируются.

Таким образом, корово-мантийное взаимодействие при 24 ГПа приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз, в частности фазы D. Бриджманит в условиях водонасыщенной системы не содержит существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз.

Отметим, что с увеличением давления фаза δ способна вмещать в себя меньшие концентрации Al_2O_3 и H_2O , накапливать Mg и в большей степени Si. На продолжении тренда обнаруживается фаза D, характеризующаяся диапазоном составов от $\text{Mg}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_6\text{H}_{2+2x}$, где $x = \{0; 0,45\}$, до идеального $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$. Обратим внимание на то, что отношение $\text{Al}/\text{Si} < 1$, таким образом, составы фаз не обращены в сторону идеального крайнего члена $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$. Так как концентрации алюминия в фазе D обычно не превышают 1 ф.е. Al, может образовываться фаза δ , которая вмещает в себя более значительные концентрации алюминия из состава стартовой смеси. Важно отметить, что вхождение алюминия в фазу D увеличивается с температурой, таким образом, концентрации воды в составе фазы снижаются, что согласуется с предыдущими экспериментальными исследованиями [7-9].

К настоящему моменту связь содержания алюминия в структуре фазы D с P-T параметрами мало изучена. Дальнейшее детальное изучение термодинамических условий стабильности фазы D в простой системе MASH позволит более точно определить параметры вхождения различных концентраций Al_2O_3 в фазу. Как было показано в работе [9], в условиях холодной субдукции фаза D не способна накапливать значительные количества алюминия, поэтому можно сделать предварительный вывод о том, что главным концентратором этого элемента в водонасыщенной системе, обогащенной Al_2O_3 (GLOSS), будет являться фаза δ , а не фаза D.

Наблюдается увеличение концентраций H_2O в составе суперводной фазы B с уменьшением давления. При этом состав SuB по содержанию в ней H_2O контролируется концентрациями H_2O в сосуществующей фазе Egg и обнаруживается обратная корреляция концентраций воды в составе фаз. Новые фазы, синтезированные при давлении 24 ГПа, также содержат значительные концентрации воды. Магнезиальная фаза Egg представляет собой твердый раствор в ряду от идеальной Egg - $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$ до полиморфа фазы H - MgSiH_2O_4 [10]. С увеличением концентраций магния в структуре, фаза Egg способна вмещать большее количество воды, чем зафиксированное в настоящих экспериментах без какого-либо фазового перехода. P-T условия образования Mg-сурсассита [11] сильно превышают поле стабильности, определенного в предыдущих экспериментальных исследованиях, в 10 ГПа и 800°C. Наличие октаэдрически координированного Si в структуре фазы свидетельствует о том, что реакции, определяющие поле стабильности обогащенного кремнием

магнезиального сурсассита, сильно отличаются от реакций образования Mg-сурсассита, и определены участием фазы D, а не фазы A.

Таким образом, с увеличением давления наблюдается последовательное возникновение водосодержащих фаз, которые имеют широкий диапазон изоморфизма и, в частности, могут содержать в себе значительные концентрации глинозема, расширяющие P-T диапазоны их стабильности. В качестве самостоятельных соединений могут образовываться высокоглиноземистые водосодержащие фазы, такие как фаза Egg и δ .

Проведенные экспериментальные исследования вносят вклад в развитие идеи корово-мантийного взаимодействия при погружении океанической коры на различные глубины и позволяют уточнить ее отдельные аспекты. Последовательное образование водонасыщенных фаз с увеличением давления при реакционном взаимодействии изучаемых пород, демонстрирует возможность существования стабильного резервуара воды на значительных глубинах. В условиях нижней мантии, в водонасыщенной системе бриджманит не будет вмещать существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз. Одной из первоочередных задач дальнейших исследований является детальное изучение таких фаз спектроскопическими методами. Кроме того, не менее интересным представляется определение влияния различных концентраций алюминия на стабильность фазы D и фазы δ с целью уточнения максимально допустимых концентраций воды в их составе на глубинах, соответствующих верхней части нижней мантии Земли.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-35-00171

Литература

1. Litasov K.D., Ohtani E. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // in Ohtani, E., ed., *Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper*, v. 421, 2007, p. 115–156
2. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chemical Geology*, v. 145, 1998, p. 325–394.
3. Kawamoto T. Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H₂O- saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 143–144, 2004, p. 387–395.
4. Litasov K.D., Ohtani E. Phase relations and melt compositions in CMAS pyrolite–H₂O system up to 25 GPa // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 134, 2002, p. 105–127
5. Lauterbach S., McCammon C.A., Aken P.V., Langenhorst F., Seifert F. Mossbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O₃ perovskite: A highly oxidized component of the lower mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 138, 2000, p. 17–26.
6. Litasov K.D., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubi T., Kondo T. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*, v. 211, 2003, p. 189–203
7. Frost D.J. The stability of dense hydrous magnesium silicates in earth's transition zone and lower mantle // In *Special Publication No. 6, Mantle Petrology: Field Observations and High-pressure Experimentation* (eds. Y. Fei, C.M. Bertka, and B.O. Mysen) // *Geochemical Society*, 1999, p. 283–296.
8. Boffa Ballaran T., Frost D.J., Miyajima N., Heidelbach F. The structure of a super-aluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D // *American Mineralogist*, v. 95, 2010, p. 1113–1116.
9. Pamato M.G., Myhill R., Boffa Ballaran T., Frost D.J., Heidelbach F., Miyajima N. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate // *Nat Geosci*, v. 8, 2014, p. 75–79
10. Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., Matrosova E., Irifune T. Incorporation of Mg in phase Egg, AlSiO₃OH: Toward a new polymorph of phase H, MgSiH₂O₄, a carrier of water in the deep mantle // *American Mineralogist*, v. 105, 2020a, p. 132–135.
11. Bindi L., Welch M.D., Bendeliani A.A., Bobrov A.V. Si-rich Mg-sursassite Mg₄Al₅Si₇O₂₃(OH)₅ with octahedrally-coordinated Si: a new ultra-high-pressure hydrous phase // *American Mineralogist*, v. 105, 2020b, p. 1432–1435.

СИНТЕЗ ЭКЗОТИЧЕСКИХ ТИТАНАТОВ (ПРАЙДЕРИТА, ИМЭНГИТА И МАТИАСИТА) В СИСТЕМЕ ХРОМИТ-ИЛЬМЕНИТ-РУТИЛ-Н₂O-CO₂-K₂CO₃ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РТ УСЛОВИЯХ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Воробей С.С.^{1,3}, Бутвина В.Г.², Сафонов О.Г.^{1,2}, Косова С.А.²

¹*МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва, e-mail: Patesonchic77@mail.ru*

²*ИЭМ РАН им. Д.С.Коржинского, г. Черноголовка*

³*ГЕОХИ РАН им. В.И.Вернадского, г. Москва*

Согласно изученным природным данным присутствие К-титанатов являются неопровержимыми факторами модального мантийного метасоматоза, что дает необходимость в экспериментальном синтезе, воспроизводя природные взаимодействия.

С целью изучения реакций образования редких титанатов в процессе метасоматического изменения основных пород в мантийных условиях были поставлены эксперименты в системе, близкой к природным - хромит + ильменит/рутил с флюидом Н₂O-CO₂-K₂CO₃. Эксперименты проводились с использованием трех типов твердофазных аппаратов высокого давления, имеющихся на базе ИЭМ РАН, г. Черноголовка: (1) «цилиндр-поршень» ЦП-40 (опыты при 2.0 ГПа, 900-1000°C), (2) «наковальня с лункой» НЛ-40 (опыты при 3.5 ГПа, 1200°C), (3) «наковальня с лункой» НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячеек (опыты при 5 ГПа, 1200°C).

Впервые был синтезирован хромистый прайдерит, не содержащий Ва при реакции: хромит + ильменит/рутил с флюидом Н₂O-CO₂-K₂CO₃ при 5 ГПа и 1200⁰. Возможность образования этого минерала в результате реакций высокохромистой шпинели, ассоциирующей с рутилом и/или ильменитом, с калиевым водно-карбонатным флюидом в условиях верхней мантии позволяет интерпретировать ассоциацию Сг-прайдерита с карбонатно-силикатными включениями в хромитах гранатовых перидотитов Богемского массива [1] и в ильменитах ксенолитов кимберлитовой трубки Бултфонтейн, ЮАР [2].

Соотношения Fe, Сг и Тi в синтезированных прайдеритах аналогичны соотношениям этих катионов в природных Сг-содержащих прайдеритах из метасоматизированных перидотитов [2, 3]. Это указывает на то, что состав Сг-содержащего прайдерита, по-видимому, не зависит как от условий образования этого минерала, так и от ассоциации, в которой он образуется. Тем не менее, даже богатый хромом прайдерит не образуется по хромиту напрямую, а требует присутствия каких-либо Тi-содержащих фаз.

При тех же РТ параметрах поставлены эксперименты, которые впервые показали возможность совместной кристаллизации матиасита и К-Сг прайдерита в результате реакции высокохромистой шпинели и рутила с калиевым водно-карбонатным флюидом (расплавом) в условиях верхней мантии.

Экспериментально продемонстрирована совместная кристаллизация имэнгита и прайдерита, что подтверждает возможность совместного образования титанатов в результате метасоматоза верхнемантийных перидотитов с участием карбонатных флюидов или расплавов [4, 5] в условиях высокой активности калия [6].

Однако в проведенных экспериментах не удалось получить имэнгит при реакции флюида напрямую с хромитом, что наблюдается в природных ассоциациях [7, 8, 9, 10]. Синтезированные имэнгиты отличаются от природных большим содержанием Тi и Fe, а также Nb (Таблица 1; Рис. 1), что наследуется от ильменита, за счет которого имэнгит образовывался.

Как известно из литературных данных, стабильность имэнгита и К-Ва-прайдерита, а также его Fe³⁺, Fe²⁺-содержащих разновидностей ранее упоминалась в экспериментах по синтезу из смесей оксидов и простых титанатов при давлениях 3.5 и 5 ГПа [11].

Имэнгит стабилен при 5ГПа,1200⁰С, а К-Ва прайдерит при 3.5 и 5 ГПа и образуется до температуры 1500°C. Эти результаты подтверждают возможность сосуществования указанных титанатов с алмазом в условиях верхней мантии.

Модальный мантийный метасоматоз выражается в образовании нехарактерных для перидотитов и эклогитов фаз [12]. Среди них особое место занимают минералы групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита [13] - редкие титанаты. Все полученные данные в результате проведенных экспериментов указывают на специфические условия образования К-титанатов в условиях верхней мантии.

Активности H₂O и/или CO₂ рассматриваются как наиболее важные факторы мантийного метасоматоза [14 и ссылки в этой работе, 15]. Присутствие K в системе является очень важным в процессе “модального” мантийного метасоматоза, который сопровождается возникновением новых K-содержащих минералов [14-16]. Данные эксперименты показывают, что образование редких K-титанатов, скорее всего связано с повторяющимися стадиями метасоматоза в мантийных перидотитах.

Таблица 1. Представительные анализы имэнгита и матиасита (*FeO=FeO+Fe₂O₃).

№№	B1-12	B1-3	B1-1-2	B1-1-12
Минерал	Yim	Yim	Yim	Ma
TiO ₂	34,29	38,34	36,11	51,16
Cr ₂ O ₃	25,31	21,9	23,14	2,29
FeO*	23,09	26,3	24,4	32,42
Al ₂ O ₃	1,97	1,68	1,56	0,39
K ₂ O	4,78	4,88	5,15	1,89
MnO	1,79	1,80	1,68	2,82
MgO	2,20	1,82	2,27	5,36
Nb ₂ O ₅	2,94	3,44	2,35	2,00
Сумма	96,37	100,16	96,66	98,33
	Per 19 O			Per 38 O
Ti	4,04	4,34	4,23	12,05
Cr	3,14	2,60	2,85	0,57
Fe ³⁺	2,24	2,41	2,47	8,48
Fe ²⁺	0,48	0,57	0,39	-
Al	0,36	0,30	0,29	0,14
K	0,96	0,94	1,02	0,75
Mn	0,24	0,23	0,22	0,75
Mg	0,51	0,41	0,53	2,50
Nb ⁵⁺	0,24	0,27	0,19	0,28

Условные обозначения:

Прайдериты:

- ✕ - из гранатовых перидотитов Богемского массива, Чехия (Naemura et al., 2015);
 - ⊕ - из шпинелевых гарцбургитов. Капвааль, Южная Африка (Jaques et al., 1989);
 - ◆ - синтезированный при 5 ГПа, 1500С и 3 ГПа, 1200С (Foley et al., 1994);
 - △ - образованный в системе рутил-шпинель-флюид при 5 ГПа и 1200С (изученные нами данные);
 - ▲ - образованные в системе ильменит-шпинель-флюид при 5 ГПа, 1200С (изученные нами данные).
- * Fe=(Fe³⁺+Fe²⁺).

Имэнгиты:

- - из кимберлитового силла Проспект 039, Гуанимо, Боливар, Венесуэла (Nixon, Condliffe, 1989);
 - - синтезированные из оксидов при 5 ГПа and 1350С (Foley et al., 1994);
 - - синтезированные из оксидов при 9 ГПа и 50-1300°С (Konzett et al., 2005);
 - - образованные в системе ильменит-шпинель-флюид при 5 ГПа и 1200С (изученные нами данные).
- Матиаситы:**
- ☆ - из перидотитов, Яхерсфонтейн, Южная Африка (Haggerty et al., 1983);
 - ★ - синтезированные из оксидов при 5 ГПа (Foley et al., 1994);
 - ★ - синтезированные из оксидов при 7 ГПа (Konzett et al., 2005);
 - ★ - синтезированные из оксидов при 5 ГПа (изученные нами данные).

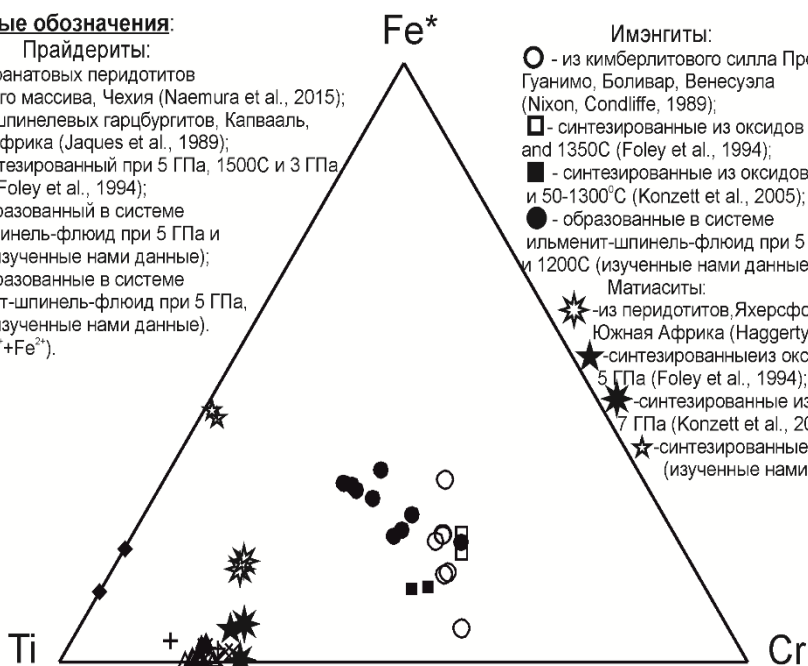


Рис. 1. Диаграмма Ti – Fe – Cr, иллюстрирующая вариации состава синтетических имэнгита, матиасита и прайдерита в сравнении с составами природных минералов

Литература:

1. Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. // *Geology*. 2012. V. 40. № 11. P. 967-970.
2. Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. // *J. of Miner. and Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 20-28.
3. Haggerty S.E. // *Mantle xenoliths*, Ed. by P. H. Nixon (Wiley, Chichester). 1987. P. 670–691.
4. Konzett J., Yang H., Frost D.J. // *Journal of Petrology*. 2005. V. 46. № 4. P. 749-781.
5. Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. // *Geology*. 2012. V. 40. № 11. P. 967-970.
6. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 893-908
7. Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle. In: Lindsley, D.H. (Ed.), *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy*. 1991. V. 25. P. 355– 416.
8. Nixon P.H., Condliffe E. // *Mineral. Mag.* 1989. V. 53. P. 305-309.
9. Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D. M. DeR., Kaminsky F.V., Lavrentyev Yu.G., Usova L.V. // *Composition and Processes of Deep-Seated Zones in Continental Lithosphere*. Novosibirsk. 1998. P. 185—186.
10. Bulanova G.P., Muchemwa D.G., Pearson B.J., Griffin S.P., Kelley S., Klemme C.B. // *Lithos*. 2004. V.77 P. 181-192.
11. Foley S., Hofer H., Brey G. (1994). High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 164-174.
12. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism. In: Harlov D.E. and Austerheim H. (Eds.) *Metasomatism and the chemical transformation of rock*, Berlin Heidelberg: Springer. 2013. P. 471-533.
13. Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle. In: Lindsley, D.H. (Ed.), *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy*. 1991. V. 25. P. 355– 416.
14. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism. In: Harlov D.E. and Austerheim H. (Eds.) *Metasomatism and the chemical transformation of rock*, Berlin Heidelberg: Springer. 2013. P. 471-533.
15. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 893-908
16. Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes – the kimberlite sample. *Continental Basalts and Mantle Xenoliths* (Eds. Hawkesworth C.J., M. J. Norry M.J.). Shiva, Cheshire, 46–91.

РЕЗУЛЬТАТЫ НОРМАТИВНОГО ПЕРЕСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ БАЗАЛЬТОИДОВ МОРОЗОВСКОЙ И СОКОЛЬНИНСКОЙ СВИТ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПАЙ-ХОЯ

Вовчина Т.А.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ta_kaneva@mail.ru

Район исследования расположен на северной оконечности Югорского полуострова в северо-западной части хребта Пай-Хой (Пайхойское поднятие). В структуру Пайхойского поднятия входит Амдерминский блок, в ядре которого на дневную поверхность выступает сложно устроенный комплекс пород, относимый к верхнему докембрию и несогласно перекрытый верхнекембрийско-ордовикскими отложениями [1]. Блок представляет собой горст-антиклинорий, северо-восточное крыло которого сложено карбонатными отложениями верхнерифейской амдерминской свиты, а юго-западное – вулканогенно-осадочными и терригенными комплексами пород верхнерифейской морозовской свиты и верхнерифейско-вендской сокольнинской свиты. Стратиграфических переходов между породами выделяемых картируемых подразделений не выявлено, все три свиты имеют между собой тектонические контакты. В пределах основного поля распространения морозовской свиты и в блоке, сложенном породами сокольнинской свиты, развиты субвулканические тела, прорывающие только породы соответствующих свит.

Магматические образования Амдерминского блока как в морозовской, так и сокольнинской свит представлены разнообразными вулканогенными породами – эффузивными, эксплозивно-обломочными и субвулканическими.

Морозовская свита сложена большей частью породами от трахибазальтов до трахиандезитов и их литокристаллокластическими и кристаллолитокластическими псефито-псаммитовыми туфами, а также в подчиненном количестве андезитами, дацитами, риодацитами и риолитами. Субвулканические образования морозовской свиты представлены обильнопорфировыми базальтами, трахибазальтами, андезибазальтами и трахиандезибазальтами.

Вулканогенные породы в составе сокольнинской свиты представлены породами от андезибазальтов до риодацитов, а также кристаллолитокластическими и кристалловитрокластическими псефито-псаммитовыми туфами переменного состава.

По петрохимической классификации магматические образования морозовской свиты характеризуются широким спектром составов от пикробазальтов до риодацитов. Большая часть составов попадают преимущественно в область субщелочной серии, лишь породы среднего и кислого составов относятся к серии нормальной щелочности. Наблюдаются вариации от низкокалиевых, через умереннокалиевые (преобладают) до высококалиевых разновидностей. По содержанию TiO_2 породы морозовской свиты разделились на низкотитанистые (развиты в пределах основного поля свиты) и высокотитанистые (слагают блок возвышенностей Нядэйпэ-Няруйпэ).

Вулканыты сокольнинской свиты по химическому составу варьируют от базальтов до риолитов. На диаграмме $(Na_2O+K_2O)-SiO_2$ большая часть составов локализуется в области серии нормальной щелочности и лишь несколько точек основного и среднего составов – в области субщелочной серии. По содержанию K_2O породы преимущественно умереннокалиевые до высококалиевых.

Вулканыты морозовской и сокольнинской свит относятся к известково-щелочной серии. Высокотитанистые базальты морозовской свиты блока Нядэйпэ-Няруйпэ принадлежат толеитовой серии.

Для базальтоидов морозовской и сокольнинской свит северо-западного Пай-Хоя был сделан пересчет анализов на нормативный минеральный состав по методу CIPW (табл.). В нормативном составе субвулканических образований морозовской свиты, а также в преобладающей части проб из ее покровов присутствует оливин (2.98 – 24.1 мас. % и 0.7 – 20.6 % соответственно). В единичных составах совместно с оливином (17.9 – 11.8 мас. %) выявлен нефелин (0.58 – 6.14 мас. %). Отличающиеся высоким содержанием титана базальтоиды морозовской свиты блока Нядэйпэ-Няруйпэ содержат в нормативном составе кварц (0.22 – 4.44 мас. %) и гиперстен (10.78 – 27.19 мас. %), что позволяет отнести их к пересыщенным толеитам. В базальтоидах сокольнинской свиты также отмечаются нормативные кварц (2.44 – 20.25 мас. %) и гиперстен (5.47 – 29.52 мас. %), но в других соотношениях с нормативными плагиоклазом и клинопироксеном.

Таблица 1. Результаты нормативного пересчета химических составов вулканитов основного состава морозовской и сокольниковской свит

№ пробы			Q	Co	Or	Ab	An	Ne	Di	Hy	Ol	Mt	Il	Hm	Ap	Cc	
4913-1	1	Морозовская свита			2,38	29,25	14,18		11,09	7,93	12,25	1,66	0,51		0,24	17,29	
4913-11	2				5,67	37,28	20,7		2,87	13,22	11,83	1,99	0,78		0,2	0,7	
4918-2				0,94	40,75	15,96	1,69	6,25		20,6	1,44	0,65		0,13	8,38		
4920-10				7,32	39,83	18,3	0,58	5,88		17,88	1,92	1,31		0,2	3,29		
2708-03				1,59	32,21	30,69		1,78	3,96	18,94	4,3	1,14		0,15	0,8		
2711-01				3,42	23,41	16,73	6,14	25,71		11,81	3,56	0,89		0,24	3,18		
2713-01				7,67	34,32	13,68		9,87	1,32	13,87	2,96	0,84		0,18	12,57		
4810/3				3,04	1,42	38,04	6,46		20,42	10,78		10,42	5,36		0,52	0,18	
4811				2,34	1,95	45,48	6,02		5,93	10,56		11,74	6,45	2,08	3,34	0,66	
4521/1				4,44	0,12	34,74	16,12		4,22	17,3		7,79	4,32	5,51	0,39	1,61	
4919-3			3			0,53	43,96	16,97		18,05	3,96	6,21	4,85	1,08		0,17	0,82
4810				11,02	2,22	0,06	35,59	8,71		26,67		4,26	1,2		0,37	5,98	
4498/5				6,65		0,3	31,45	16,09		7,42	28,97		3,95	0,67		0,07	0,09
4910/1				10,26		6,2	42,94	4,96		7,89	4,25		10,15	5,88	1,23	3,36	0,02
4022-1	2	Сокольниковская свита	17,8	7,08	1,48	21,3				29,52		3,31	1,16		0,11	17,95	
4038-10			10,4	8,09	2,89	38,46	0,22			22,53		2,4	0,95		0,2	9,27	
4806-3	3		6,28	1,49	10,51	31,11	20,39			21,69		2,85	1,12		0,22	0,23	
4048/1				12,55		4,19	35,84	18,68		4,55	10,86		4,39	1,31		0,39	4,14
4483/8				13,91	7,05	9,39	35	2,89			19,81		1,96	1,05		0,28	4,7
4486/1				13,72	5,3	0,18	39,31	5,92			19,41		6,52	1,18		0,22	7,59

Примечание: 1 – пикробазальты; 2 – базальты и трахибазальты; 3 – андезибазальты и трахиандезибазальты.

Таким образом, нормативные пересчеты по методу *SIPW* показали, что низкотитанистые базальтоиды морозовской свиты являются недосыщенными кремнеземом оливин-нормативными, а высокотитанистые вулканиты блока Нядэйпэ-Няруйпэ – кварц-нормативными породами. Базальтоиды сокольнинской свиты относятся к кварц-нормативным составам.

Работа осуществлялась в рамках темы НИР «Литосфера северо-востока Европейской платформы и севера Урала: вещественно-структурная эволюция, корреляция геологических событий, геодинамика, геохронология». ГР № АААА-А17-117121270035-0.

Литература:

1. Канева Т. А. Петрогенезис и геодинамика позднедокембрийских вулканитов северо-западного Пай-Хоя // Вестник И-та геологи Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар: Геопринт, 2016. № . №12. – С. 3–15.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ca-Al-O И Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Искрина А.В.^{1,2}, Спивак А.В.², Бобров А.В.^{1,2,3}, Дубровинский Л.С.⁴

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка, ³ГЕОХИ РАН, Москва, ⁴Баварский Геоинститут, Байройт, Германия; iskrina@iem.ac.ru

Алюминий занимает первое место среди металлов и третье место среди элементов после кислорода и кремния по распространенности в земной коре. По данным различных исследователей относительное содержание Al_2O_3 в мантии Земли колеблется в пределах 4,0-4,5 мас. % [1], в то время как концентрация алюминия в земной коре достигает 16,4 мас. % [2]. Предполагается, что алюминий в переходной зоне и нижней мантии концентрируется в постшпинелевых фазах со структурами кальциоферрита (CF) и кальциотитаната (CT) [3; 4]. В настоящий момент группа соединений со структурами кальциоферрита и кальциотитаната изучена недостаточно. Поэтому необходимо подробнее изучить энергетически выгодные для существования постшпинелевые фазы различного состава и области их стабильности. Также следует расширить диапазон давлений и температур, при которых изучаются эти соединения, с целью установления наличия возможных фазовых и изоструктурных переходов.

Эксперименты по синтезу фаз в системе Ca-Al-O с добавлением Fe проводились при $P=15$ и 24 ГПа, $T=1600^\circ\text{C}$, а в системе Mg-Al-Cr-O при давлениях 18 и 22 ГПа и температуре 1600°C на 1200 -тонном многоопансионном прессе Sumitomo в Баварском Научно-исследовательском институте экспериментальной геохимии и геофизики (BGI) (Германия). Были синтезированы $CaAl_2O_4$, $Ca(Al,Fe)_2O_4$ и новая, ранее не известная фаза $Ca_2Al_6O_{11}$ [5], а также фазы $Mg(Al,Cr)_2O_4$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$. Полученные соединения изучены методами оптической микроскопии, SEM и микрозондового анализа. С помощью монокристаллической рентгеновской дифракции расшифрованы структуры и предложены кристаллохимические формулы фаз. Структурные данные полученных фаз приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные данные для фаз, полученных в результате экспериментов в системах Ca-Al-O и Mg-Al-Cr-O.

	Система Ca-Al-O			Система Mg-Al-Cr-O	
	$Ca_2Al_6O_{11}$ (тетрагон.)	$CaAl_2O_4$ (ромб.) (CF)	$Ca(Al,Fe)_2O_4$ (ромб.) (CF)	$Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ (ромб.)	$Mg(Cr,Al)_2O_4$ (ромб.) (CT)
Пространственная группа	$P4_2/mnm$ (#136)	$Pnma$ (#62)	$Pnma$ (#62)	$Pbam$ (#55)	$Cmcm$ (#63)
Параметры ячейки					
<i>a</i>	11.1675	8.8569	8.9785	12.3493	2.8328
<i>b</i>	11.1675	2.8561	2.9158	9.4931	9.3956
<i>c</i>	2.83180	10.2521	10.4253	2.8298	9.5898
α	90°	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°	90°	90°
γ	90°	90°	90°	90°	90°
<i>V</i>	353.16(2)	259.34(5)	286.7(19)	331.74(63)	255.24(1)
ρ (г/см ³)	3.93	4.08	4.08	-	4.51

Фазы $CaAl_2O_4$ и $Ca(Al,Fe)_2O_4$ имеют структуру кальциоферрита (CF). А фаза $Mg(Cr,Al)_2O_4$ – структуру кальциотитаната (CT). В работе [6] описывается переход из структуры CF в структуру CT. Обе они образованы краевыми и угловыми октаэдрами с полыми каналами, параллельными оси *b* (структура CF) и оси *a* (структура CT), соответственно, в которых расположены большие катионы,

например, Ca и Mg. В СТ структуре позиция большого катиона расположена строго прямо, а в CF структуре немного развернута к близлежащим каналам (рис. 1).

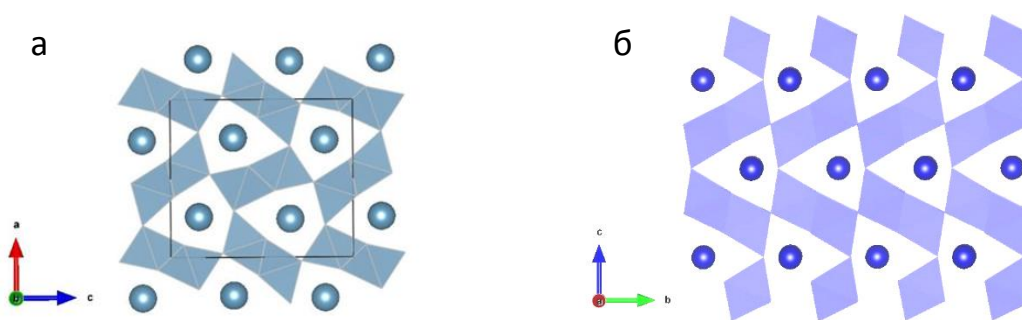


Рис. 1. Кристаллические структуры CF фазы (а) и СТ фазы (б), соответственно. Октаэдры выделены голубым цветом, атомы больших катионов (синие шары) заселяют все пустоты в каналах.

Фаза $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ имеет модифицированную структуру людвигита (mLd), которая также наблюдалась для соединений $Mg_2Al_2O_5$ и $Fe_2Cr_2O_5$ [7]. Возможно, данная структура является «промежуточной», исключая возможность прямого перехода от кальциоферритовой к кальцититанатовой структуре в некотором диапазоне давлений. Однако, это предположение требует дальнейших уточнений.

Для соединения $Ca(Al,Fe)_2O_4$ проведено исследование сжимаемости до ~ 61 ГПа с использованием синхротронного излучения, впервые получено PV -уравнение состояния. Для трёхвалентного железа Fe(III) при давлении примерно 50 ГПа происходит переход из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Структура кальциоферрита и пространственная группа $Pnma$ сохраняются во всем изученном диапазоне давлений. Фазовые переходы не наблюдаются, что говорит о стабильности данного соединения в условиях мантии Земли.

Для фаз $Ca_2Al_6O_{11}$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$ впервые были получены спектры комбинационного рассеяния (рис. 2).

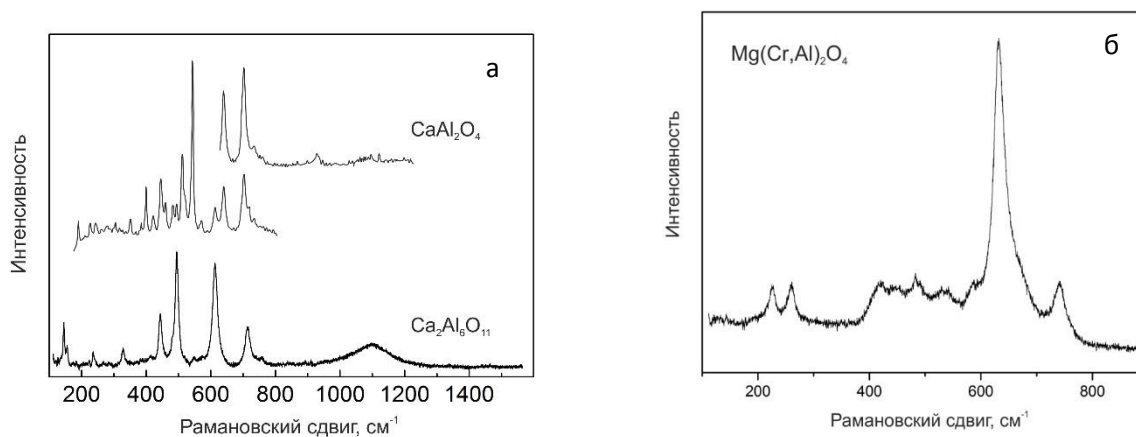


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния для фаз $CaAl_2O_4$ (по данным [8]), $Ca_2Al_6O_{11}$ (а) и $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (б).

По итогам уже проведённых исследований можно сделать вывод, что в системе Ca-Al-O кальциевые алюминаты стабильны в широкой области давлений и температур вплоть до нижнемантийных; они являются одним из конечных членов ряда твердых растворов постшпинелевых фаз, кристаллизующимися в структурном типе CF; в то же время в системе Mg-Al-Cr-O наблюдается присутствие фазы со структурой СТ и фазы со структурой mLd. Все вышеописанные фазы, несомненно, стабильны в мантийных условиях, могут рассматриваться в качестве постшпинелевых фаз и являться концентраторами алюминия и других элементов в глубинных оболочках Земли.

Работа выполнена в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова, в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН и при поддержке РФФИ (проект № 20-35-90095).

Литература:

1. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth. *Chem Geol* 1995 120:223–253
2. Green D.H., Hibberson W.O., Jaques A.L. Petrogenesis of mid-ocean ridge basalts. In: *The Earth: its origin, structure and evolution* (ed. M.W. McElhinney)// Academic Press, London. 1979. P. 265–299.
3. Ringwood, A.E. A model for the upper mantle// *J. Geophys. Res.* 1962. 67. P. 857-866. Ringwood, A.E. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*// New York – Toronto. McGraw-Hill. 1975. 618 p.
4. Irifune, T., Tsuchiya, T. Phase transitions and mineralogy of the lower mantle. *Treatise Geophys.* 2. 2007. 33–62.
5. Iskrina, A.V., Spivak, A.V., Bobrov A.V., Eremin, N.N., Marchenko, E.I., Dubrovinsky, L.S. Synthesis and crystal structures of new high-pressure phases CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ // *Lithos.* 374–375. 2020. 105689.
6. Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J. H., Kavner A., Caldwell A.W. High-pressure transformations in MgAl_2O_4 // *J Geophys Res.* 1998. 103. P. 20813—20818.
7. Enomoto, A., Kojitani, H., Akaogi, M., and Yusa, H. High-pressure transitions in MgAl_2O_4 and a new high-pressure phase of $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, 182. 2009. P. 389–395
8. Kojitani, H., Nishimura, K., Kubo, A., Sakashita, M., Aoki, K., Akaogi, M., 2003. *Phys. Chem. Minerals.* 30, 409–415.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ.

Калинин Г.М., Ковальская Т.Н., Варламов Д.А. Ковальский Г.А., Чайчук К.Д.

ИЭМ РАН (г. Черноголовка), garik@iem.ac.ru

В данной работе проведено экспериментальное изучение образования минеральных ассоциаций, которые соответствуют постмагматическим изменениям в породах Тикшеозерского массива (Северная Карелия, Россия). Материал для исследований был собран в ходе полевых сезонов 2010-2017 гг.

Петрологическое изучение пород, слагающих массив, выявило образование кайм щелочных амфиболов вокруг зерен клинопироксена ряда диопсид-геденбергит, вторичных щелочных амфиболов (по составу соответствующих рихтерит-катафориту) и заметное количество более низкотемпературных минералов – содалита и канкринита, а также и других низкотемпературных минералов, содержащих в своем составе натрий, калий и хлор (Kovalskaya et. al, 2020). Проведенные ранее экспериментальные исследования в этой области показали, что комплекс дифференцированных пород массива образован сложным процессом эволюции гетерогенной флюидно-магматической системы (Ковальская и др. 2018).

С целью изучения влияния флюидных систем различного состава на формирование минералов Тикшеозерского массива, были проведены эксперименты с комбинированными по анионным и катионным группам флюидами: 1М Na₂SO₄+1М K₂SO₄; 1М NaCl+1М KCl; 1М Na₂SO₄+1М NaCl; 1М K₂SO₄+1М KCl. В качестве стартовых материалов использовалось измельчённое габбро массива Луккулайсваара по составу близкое к габбро Тикшеозерского массива, но менее подверженное вторичным изменениям. Эти же стартовые материалы использовались в предыдущих сериях опытов (Kovalskaya et al., 2019).

Опыты по синтезу проводились в ИЭМ РАН (лаборатория синтеза и модифицирования минералов) в платиновых ампулах диаметром 4 мм на установке высокого газового давления УВД-10000. Режим опыта был смоделирован следующим образом: плавление реакционной смеси при 1100°C и давлении 3кбар в течение трех часов, после чего происходило изобарическое охлаждение до 850°C с выдержкой в течение 5 суток, а затем температура системы опускалась до 500°C с тем же давлением и выдерживалась ещё 5 суток. Общая длительность опытов составила 11 суток. Полученные образцы исследованы с помощью цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA X-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Исследование показало, что в ходе опытов из измельченного габбро массива Луккулайсваара образовались амфиболы и клинопироксены, по составу близкие к амфиболам Тикшеозерского массива (Табл.1).

Таблица 1. Составы синтезированных амфиболов и клинопироксенов (мас. %).

	Синт. Amf	Синт. Amf	Синт. Amf	Синт. Amf	Синт. Срх	Синт. Срх	Синт. Срх	Синт. Срх
Флюид	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺
SiO ₂	42,46	48,97	40,98	41,45	46,48	50,19	46,35	48,33
TiO ₂	3,11	1,07	1,62	2,19	2,54	0,18	1,03	0,53
Al ₂ O ₃	11,26	8,51	11,74	12,17	7,00	2,34	6,02	5,04
FeO	13,73	15,12	19,28	14,98	10,36	14,23	10,30	10,39
MnO	0,36	0,43	0,02	0,18	0,21	0,54	0,09	0,48
MgO	15,27	13,66	10,29	13,06	12,06	13,58	12,08	11,19
CaO	10,25	10,41	10,65	12,36	18,54	16,44	21,74	23,42
Na ₂ O	2,90	0,88	2,55	2,35	0,50	0,49	0,65	0,54
K ₂ O	0,53	0,20	0,44	0,44	0,06	0,12	0,00	0,00
Сумма	99,87	99,25	97,57	99,18	97,75	98,11	98,26	99,89

Для полученных амфиболов и клинопироксенов была рассчитана Кристаллохимическая формула (Табл.2).

Таблица 2. Коэффициенты кристаллохимической формулы (на 6 атомов кислорода для C_{rx} и на 22 атома для A_{mf}).

	Синт. A_{mf}	Синт. A_{mf}	Синт. A_{mf}	Синт. A_{mf}	Синт. C_{rx}	Синт. C_{rx}	Синт. C_{rx}	Синт. C_{rx}
Флюид	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	K^+
Si^{4+}	5,8	6,91	5,89	5,76	1,78	1,89	1,76	1,8
Ti^{4+}	0,32	0,11	0,18	0,23	0,07	0,01	0,03	0,02
Al^{3+}	1,81	1,42	1,99	1,99	0,32	0,13	0,27	0,22
Fe^{3+}	0,52	0,81	0,68	0,74	0,02	0,12	0,20	0,18
Fe^{2+}	1,05	0,97	1,64	1,00	0,32	0,32	0,12	0,14
Mn^{2+}	0,04	0,05	0,002	0,02	0,007	0,02	0,003	0,02
Mg^{2+}	3,11	2,87	2,20	2,71	0,69	0,84	0,68	0,65
Ca^{2+}	1,50	1,57	1,64	1,84	0,76	0,64	0,88	0,93
Na^+	0,77	0,24	0,71	0,63	0,04	0,04	0,05	0,04
K^+	0,09	0,04	0,08	0,08	0,003	0,01	0,00	0,00

Результаты экспериментов выявили в системах флюидов с преобладанием анионов SO_4^{2-} и катионов K^+ - калиевый полевой шпат, а также плагиоклаз различного состава был обнаружен во всех системах. Полученные данные говорят о преобладании определённых компонентов составляющих флюид в различных частях массива, выраженном в различном соотношении и составе минералов, слагающих массив. Экспериментальное изучение в данной области продолжается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 10-05-00870

Литература:

1. Экспериментальное исследование постмагматических процессов Тикшеозерского массива / Т. Н. Ковальская, Д. А. Варламов, Ю. Б. Шаповалов и др. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. — ВЕСЭМПГ-2018, 19–20 апреля. — ГЕОХИ РАН Москва, Геохи, 2018. — С. 207–210.
2. Минеральные ассоциации Тикшеозерского массива (Северная Карелия, Россия) / Т. Н. Ковальская, Д. А. Варламов, А. Р. Котельников, Г. М. Калинин // IX Международный симпозиум "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение". 16-18 октября 2017. Доклады. София, Болгария. — Национальный музей Земля и люди София, Болгария, 2018. — С. 183–190.
3. Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Yu .B., Kotelnikov A.R., Kalinin G.M.. (2019) Experimental study of postmagmatic process in gabbroides of Tiksheosersky massif (north Karelia), Proceedings of XXXVI International Conference "Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits", GEOKHI RAS Moscow, 156-157.
4. Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Y.B., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R. (2020) Experimental Study of Amphibolization of the Basic Rocks in Tiksheozersky Massif (Northern Karelia, Russia) // In: Eds. Litvin Yu.A., Safonov O.G. «Advances in Experimental and Genetic Mineralogy», Springer Mineralogy. Springer, Cham; pp 337-349.

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗОВ ТРУБКИ АЙХАЛ ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

Комаровских А.Ю., Рахманова М.И.

ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), komarovskikh@niic.nsc.ru

Эксплуатация трубки Айхал Алакит-Мархинского поля Якутской кимберлитовой провинции началась в августе 1961 года и продолжается в настоящее время. Существует достаточно большое количество работ, касающихся характеристик алмазов из данного месторождения. Это полуокруглые комбинационные кристаллы ряда октаэдр-ромбододекаэдр с дитригональной формой граней {111}. Минеральные включения в алмазах относятся к ультраосновной ассоциации. Согласно данным спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения, среднее значение общего содержания азота составляет 133 ± 44 ppm, а среднее значение относительного содержания азота в В-форме $38 \pm 10\%$. Усредненные относительное содержание плейтлетс (1365 см^{-1}) и водорода (3107 см^{-1}) составляют приблизительно $\sim 4 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 0.6 \text{ см}^{-1}$, соответственно [1]. При этом следует отметить, что имеется мало данных о центрах фотолюминесценции (ФЛ) и центрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для алмазов из данной кимберлитовой трубки [2-4].

Данная работа посвящена исследованию выборки кристаллов алмаза (50 штук массой от 23 до 240 мг) методами ИК, ЭПР и фотолюминесцентной спектроскопии. Спектры ЭПР были записаны с использованием ЭПР спектрометра Varian E-109 (continuous-wave CW режим) в X и Q диапазоне частот при температуре 80 и 300 К. Спектры фотолюминесценции записаны при температуре 80 К при помощи спектрометра ДФС-24, снабжённого diode-pumped solid-state (DPSS) лазерами с длиной волны излучения 405 и 532 нм. ИК-спектры сняты с использованием ИК-фурье спектрометра Bruker AIFS-166 в диапазоне длин волн $700\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре с разрешением 1 см^{-1} и диаметром пучка 30 мкм. Большая часть алмазов имеет октаэдрический габитус. В выборке присутствует большое количество желтых, серых, зеленых и коричневых кристаллов различных оттенков и насыщенности. Из 16 кристаллов алмаза были изготовлены пластинки по плоскостям (100) или (110). Спектры ИК поглощения были записаны по точкам, в то время как спектры фотолюминесценции и ЭПР для всего объема образца.

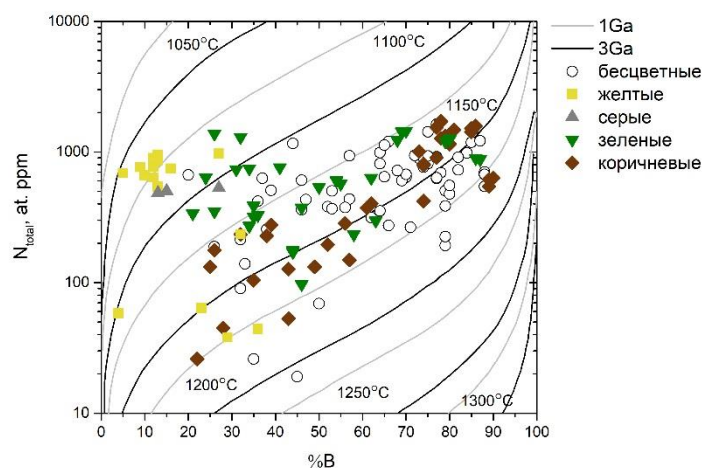


Рис. 1. Соотношение содержания структурно связанного азота N_{total} и степени его агрегации %B в зависимости от температуры и возраста алмаза 1 и 3 млрд. лет (по работе Taylor et al. [5]).

Проведенные исследования алмазов из месторождения Айхал при помощи методов оптической и ЭПР спектроскопии позволили выявить ряд особенностей их дефектно-примесного состава. Было установлено, что согласно диаграмме Тейлора (Рис. 1) для большей части алмазов температура алмазообразования составляет $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. Эти данные коррелируют с данными о плейтлетс-дефектах. Пик поглощения, соответствующий плейтлетсам, очень интенсивен и достигает величины 50 см^{-1} . Интенсивность и положение пика коррелируют с концентрацией В-центров для большинства образцов (Рис. 2). Такие алмазы относятся к «регулярному» типу для которых модельная температура составляет примерно $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ [6]. Наблюдаемые спектры ЭПР дефектов N_3V и С также свидетельствуют о пребывании в мантии при высоких температурах. Интересная особенность была обнаружена в спектрах ФЛ алмазов из данного месторождения. Для большинства кристаллов

наблюдается интенсивный спектр с бесфононной линией (БФЛ) 563.5 нм. Структура наблюдаемого дефекта остается неизвестной, было обнаружено, что спектр исчезает в результате отжига при 600°C (2 часа), что указывает на механизм вакансионно-междоузельной аннигиляции. Рассматривая окраску алмазов из месторождения Айхал, можно дать некоторые обобщенные комментарии. Желтые и серые кристаллы выделяются на диаграмме Тейлора, что согласуется с результатами исследования поведения плейтлетс-дефектов. В спектрах ИК-поглощения наблюдается незначительное количество С-центров, таким образом, центры N_3V могут вносить вклад в желтый цвет кристаллов алмаза. Для зеленых кристаллов в спектрах ФЛ доминируют системы N_3 (503.2 нм), 563.5 нм, NV^0 (575 нм), NV^- (637 нм) и GR1 (741 нм). Таким образом, природные алмазы из месторождения Айхал могли быть подвержены радиационному облучению. Коричневые кристаллы имеют характерную систему 490.7 нм в спектрах ФЛ. Центр 490.7 нм типичен для пластически деформированных кристаллов алмаза различного типа, содержащих В-дефекты. Принято считать, что коричневый цвет обусловлен мультивакансионными дефектами, которые могут быть вызваны пластическими деформациями [7].

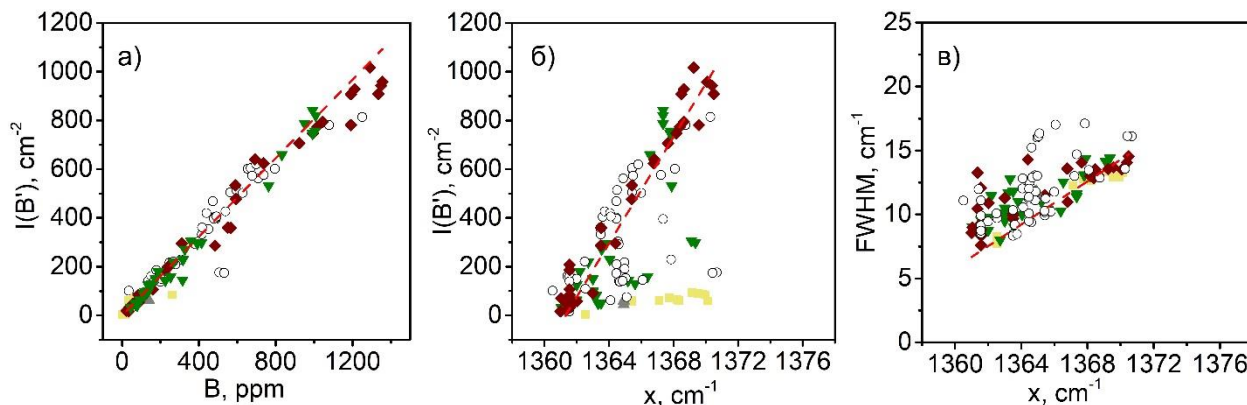


Рис. 2. а) Соотношение интенсивности пика плейтлетс-дефекта ($I(B')$) и концентрации В центров. б) Соотношение интенсивности пика плейтлетс-дефекта ($I(B')$) и положения его максимума (x). в) Соотношение ширины пика плейтлетс-дефекта (full-width at half maximum, FWHM) и положения его максимума (x). Процедура получения интегральной интенсивности пика так же как и линия тренда для «регулярных» алмазов взяты из работы [6].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-1608.2019.5

Литература:

1. Хачатрян Г. К. Азот и водород в алмазах мира как индикаторы их генезиса и критерии прогноза и поисков коренных алмазных месторождений. Диссертация на соискание ученой степени д.г.-м.н., ЦНИГРИ, 2016.
2. Палажченко О.В. Алмаз из месторождений Архангельской алмазоносной провинции. Диссертация на соискание ученой степени к.г.-м.н., МГУ, ГЕОХИ РАН, 2008.
3. Zedgenizov D.A., Harte B., Edinburgh Ion Microprobe Facility (EIMF), Shatsky V.S., Politov A.A., Rylov G.M., Sobolev N.V. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 151. – P. 45-57.
4. Skuzovatov S.Yu., Zedgenizov D.A. Protracted fluid-metasomatism of the Siberian diamondiferous subcontinental lithospheric mantle as recorded in coated, cloudy and monocrystalline diamonds // Mineralogy and Petrology. – 2019. –V. 113. – P. 285–306.
5. Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamonds // Geochim et Cosmochim Acta. – 1996. – V. 60. – P. 4725–4733.
6. Speich L., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B. The behaviour of platelets in natural diamonds and the development of a new mantle thermometer // Contribution to Mineralogy and Petrology. – 2018. –V. 173. – P. 39.
7. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Nechaev D.V. Diamond crystallization from an Mg-C system at high pressure high temperature conditions // Cryst. Eng. Comm. – 2015. – V. 17. – P. 4928-4936.

НЕОБЫЧНЫЕ ФТОРЦИРКОНОСИЛИКАТЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ ГОРЫ ТАХТАРВУМЧОРР В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Ковальский Г.А.^{1,2}, Варламов Д.А.¹, Пеков И.В.²

¹ИЭМ РАН, г. Черногоровка; ²Геологический факультет МГУ, Москва, geandr.kovalsky@gmail.com

Минералы, изученные в данной работе, обнаружены в специфических хибинитовых пегматитах цирконосиликатного проявления Тахтарвумчорр (Хибины, Кольский полуостров). Судя по стехиометрии и рентгенографическим данным, одни из них относятся к представителям групп ловенита и сейдозерита, а другие родственны им. Члены групп ловенита и сейдозерита – диортосиликаты с дополнительными анионами, характеризующиеся общей формулой $X_{16}(Si_2O_7)_4(O,OH,F)_8$, где $X = Ca, Na, Ti, Zr, Nb, REE, Mn, Fe$ [Christiansen et al., 2003].

Проявление минералов группы келдышита и других цирконосиликатов находится в пределах старого молибденового рудника на горе Тахтарвумчорр в юго-западной части Хибинского щелочного массива. Оно залегает среди трахитоидных хибинитов и представляет собой крупное пологопадающее жильное тело, сопровождающееся свитой мелких жил. Это тела пегматоидной породы, состоящей в основном из микроклин-пертита, канкринита, натролита и эгирина. Наиболее типичные второстепенные и акцессорные минералы — нефелин, альбит, энigmatит, щелочной амфибол, эвдиалит, циркон, лампрофиллит, ринкит (ловчоррит), апатит, ильменит, флюорит и молибденит. Основной потенциально промышленный компонент здесь — микропористая келдышитоподобная фаза $NaHZrSi_2O_7$, известная как М34, находящаяся в тесных сростаниях с паракелдышитом и цирконом [Хомяков, 2011]. Как показали работы последнего десятилетия, разнообразие минералов циркония, встречающихся на проявлении Тахтарвумчорр, еще шире. В частности, здесь недавно открыт чирвинскиит $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH,F)_6$ — представитель нового структурного типа [Yakovenchuk et al., 2019], а нами обнаружены другие фторцирконосиликаты, которым и посвящено настоящее сообщение. Также нами зафиксированы низконатриевый цирконосиликат, по химическому составу близкий к фазе М34, но содержащий меньше Na, и ловенитоподобный минерал, который схож с ловенитом [Минералы, 1972], но отличается от него большими содержаниями Na и особенно Ca и меньшим количеством Mn и Fe. По данным рентгенофазового анализа он схож с изученными нами образцами ловенита из Ловозера (Кольский п-ов) и Дугдинского массива (Тува). Если идеализированная формула "обычного" ловенита, рассчитанная на 4 атома Si, имеет вид $Na_2Ca_2(Mn,Fe)_2(Zr,Ti)_2[Si_2O_7]_2O_2F_2$, то наш образец наиболее близок к $Na_{2.5}(Ca,Mn,Fe)_{3.5}Zr(Ti,Nb)[Si_2O_7]_2(F,O,OH)_4$.

Данные, приведенные в настоящей работе, являются предварительными. Охарактеризованные здесь четыре фторцирконосиликата пока изучены недостаточно, но, судя по устойчивому химическому составу, это хорошо индивидуализированные минеральные фазы. Они существенно различаются между собой и отличаются от известных членов групп ловенита и сейдозерита по соотношениям F, Na, Zr, Mn и Fe. Судя по данным расчета эмпирических формул, все эти фазы скорее всего содержат OH-группы, но в различном количестве. Упрощенные формулы этих фторцирконосиликатов, рассчитанные на $Si_4O_{14}(F,O,OH)_4$ (фазы 1 и 2) или $Si_4O_{14}(F,O,OH)_6$ (фазы 3 и 4), таковы:

- (фаза 1) $Na_{3.5}Ca_2Zr_2(Zr,Ti,Nb)Si_4O_{14}(F,OH,O)_4$,
- (фаза 2) $Na_3Ca_{1.5}(Fe,Mn)Zr(Ti,Nb)_{1.5}Si_4O_{14}(F,OH,O)_4$,
- (фаза 3) $Na_4Ca_{1.5}(Fe,Mn)Zr_2(Ti,Nb)_{1.5}Si_4O_{14}(F,O,OH)_6$,
- (фаза 4) $Na_5Ca_{1.5}(Fe,Mn)Zr(Ti,Nb)_{1.5}Si_4O_{14}(F,OH,O)_6$.

В фазах 3 и 4 величина отношения $\sum X/Si$ составляет 10/4, как и в чирвинскиите [Yakovenchuk et al., 2019], но по сравнению с ним фаза 3 содержит меньшие количества крупных катионов (Na+Ca) и обогащена высокозарядными катионами, а фаза 4 немного отличается соотношением Zr, Ti и Nb. Однако, учитывая, что высокозарядные катионы Zr, Ti и Nb могут быть перераспределены при расчете формулы, можно с большой долей вероятности предположить, что фаза 4 всё же является чирвинскиитом или, точнее, его более обогащенным фтором аналогом. В отличие от них, фазы 1 и 2 схожи с минералами групп ловенита и сейдозерита по величине отношения $\sum X/Si$, составляющей в идеализированном варианте 8/4. Все четыре этих фторцирконосиликата тесно связаны пространственно (и, возможно, генетически) с ловенитоподобным минералом: они либо развиваются

по нему, либо находятся с ним в непосредственной ассоциации. Возможно, они являются результатом преобразования ловенитоподобного минерала.

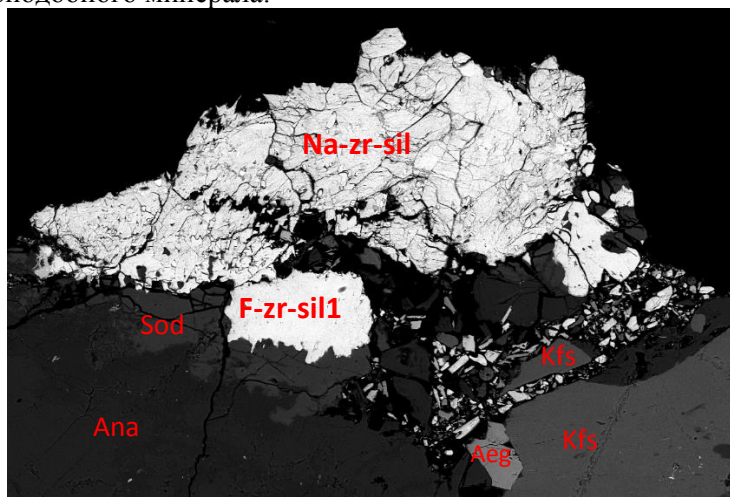


Рис. 1. Сrostки имеющих неправильную форму выделений фазы М34 и фторцирконосиликата 1 на контакте калиевого полевого шпата и содалита. РЭМ-фотография в отраженных электронах. Ана – анальцит, Sod – содалит, Aeg – эгирин, Kfs – калиевый полевой шпат, F-zr-sil1 – фторцирконосиликат № 1), Na-zr-sil – фаза М34. Ширина поля снимка – 0.8 мм.

На рис. 1 изображены сrostки зерен фазы М34 и фторцирконосиликата 1 на контакте анальцита, содалита и калиевого полевого шпата.

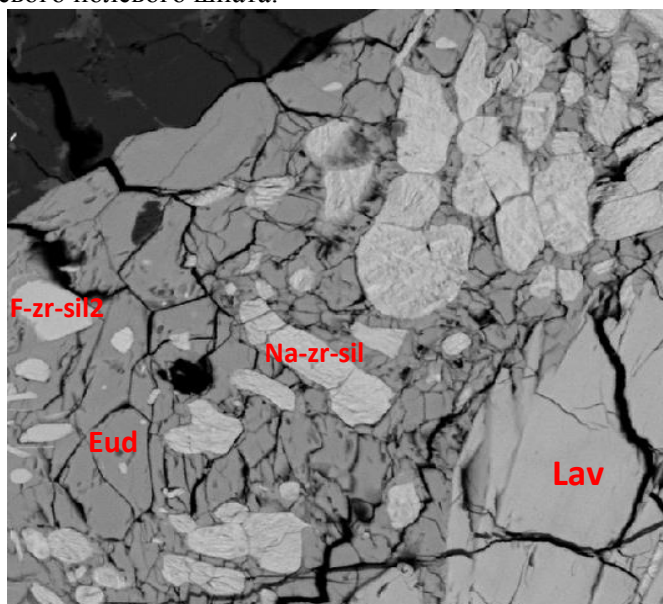
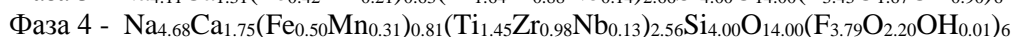
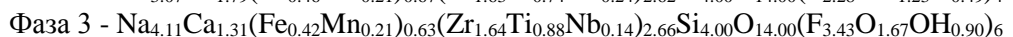
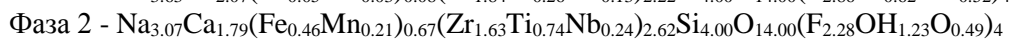
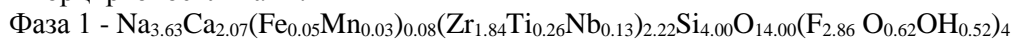


Рис. 2. Округлые и удлиненные зерна фазы М34 и фторцирконосиликата 2 в массе эвдиалита. В правой части поля снимка расположен призматический кристалл ловенитоподобного минерала. РЭМ-фотография в отраженных электронах. F-zr-sil2 – фторцирконосиликат 2, Na-zr-sil – фаза М34, Lav – ловенитоподобный минерал, Eud – эвдиалит. Ширина поля снимка – 0.2 мм.

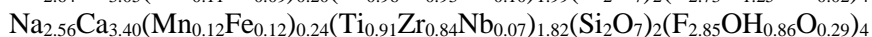
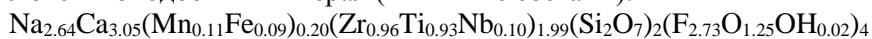
На рис. 2 изображена ассоциация фазы М34 (зерна длиной до 0.05 мм) и фторцирконосиликата 2 (зерна до 0.04 мм) в массе эвдиалита в ассоциации с ловенитоподобным минералом.

С помощью электронно-зондового анализа изучен химический состав и получены эмпирические формулы всех четырех обсуждаемых фторцирконосиликатов и ловенитоподобного минерала:

Фторцирконосиликаты:



Ловенитоподобный минерал (типичные составы):



На основании данных электронно-зондовых анализов установлены закономерности распределения катионов и фтора в изученных цирконосиликатах. Так, ловенитоподобный минерал и фаза 4 в целом обеднены среднеразмерными катионами, в то время как их количество во фторцирконосиликатных фазах 1, 2 и 3 больше. Как в ловенитоподобном минерале, так и во всех недоизученных фторцирконосиликатах крупные катионы преобладают над высокозарядными приблизительно в одинаковой пропорции. Установлено, что ловенитоподобный минерал является существенно кальциевым по сравнению с остальными фторцирконосиликатами, где Na преобладает над Ca. Среди недоизученных фторцирконосиликатов фазы 3 и 4 являются промежуточными в этом отношении между ловенитоподобным минералом и фазами 1 и 2: содержание Na в них приблизительно равно содержанию Ca. Фторцирконосиликатные фазы 1, 2 и 4 существенно обогащены F (от 3.2 до 4.2 атома на формулу = а.ф.), в то время как фаза 3 является низкофтористой (содержание F варьирует от 2.0 до 2.3 а.ф.). В ловенитоподобном минерале содержание F несколько уменьшается с увеличением количества высокозарядных катионов

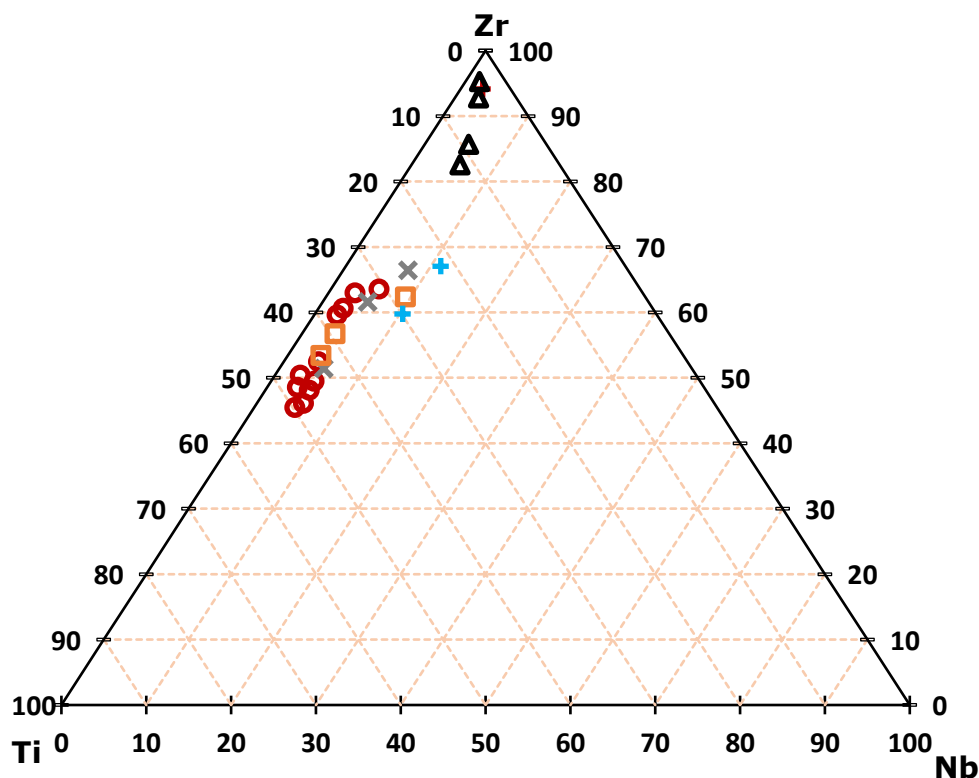


Рис. 3. Соотношения Zr, Ti и Nb (а.ф.) в ловенитоподобном минерале (O) и недоизученных фторцирконосиликатах: фаза 1 (X), фаза 2 (□), фаза 3 (+), фаза 4 (Δ).

Из рисунка 3 видно, что ловенитоподобный минерал и все недоизученные фторцирконосиликаты содержат приблизительно одинаковое количество примесного Nb, но в ловенитоподобном минерале и фторцирконосиликатных фазах 1 и 2 количества Ti и Zr сопоставимы, в то время как во всех остальных фторцирконосиликатных фазах доминирующим является Zr, причем фаза 4 существенно обогащена Zr относительно Ti по сравнению с фазой 3.

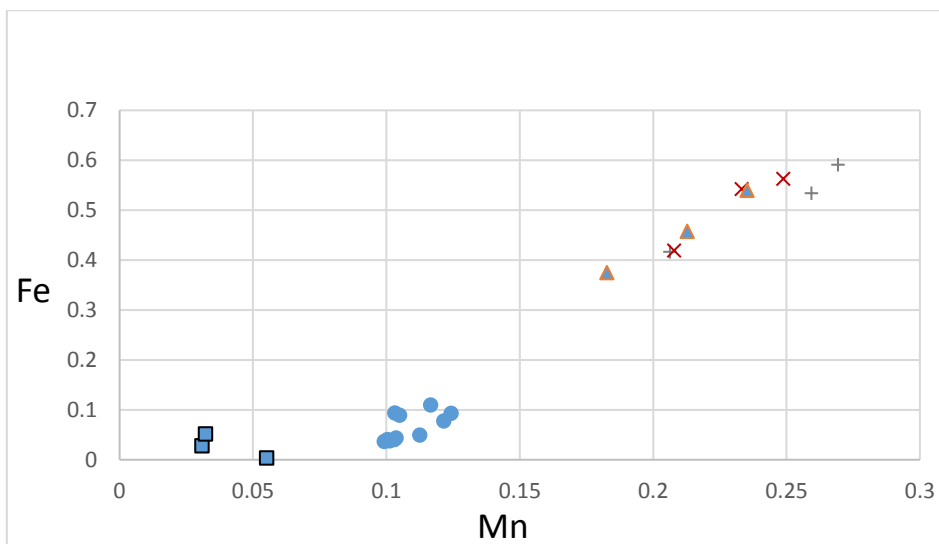


Рис. 4. Соотношение Fe и Mn (а.ф.) в ловенитоподобном минерале (O) и недоизученных фторцирконосиликатах: фаза 1 (+), фаза 2 (X), фаза 3 (Δ), фаза 4 (□).

На рисунке 4 видно, что ловенитоподобный минерал содержит больше Mn (от 0.10 до 0.13 а.ф.), чем Fe (от 0.04 до 0.10 а.ф.), а во фторцирконосиликатных фазах 1, 2 и 3 отношение Mn:Fe близко к 1:1. От них отличается фаза 4, в которой суммарное содержание данных элементов совсем мало (не более 0.1 а.ф.), причем Mn среди них преобладает.

Таким образом, в пегматитах нефелиновых сиенитов проявления Тахтарвумчорр в Хибинском щелочном массиве выявлены и первично изучены четыре фторцирконосиликата необычного состава, а также ловенитоподобный минерал, несколько отличающийся по химическому составу от "классического" ловенита. Охарактеризованы морфология изучаемых минералов, их взаимоотношения между собой и с породообразующими минералами, выявлены закономерности распределения катионов и фтора между ассоциирующими цирконосиликатами.

Следующим этапом работы может быть проведение детальных рентгенографических и спектроскопических исследований, а также рентгеноструктурного анализа этих минералов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 17-05-00179

Литература:

1. Хомяков А.П. Минералы группы келдышита // Природа. 2011. № 12. С. 35-39.
2. Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E. Crystal chemistry of the rosenbuschite group // Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. P. 1203-1224.
3. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. and Ivanyuk G.Yu. Chirvinskyite, $(\text{Na,Ca})_{13}(\text{Fe,Mn},\square)_2(\text{Ti,Nb})_2(\text{Zr,Ti})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH,O,F})_{12}$, a new mineral with a modular wallpaper structure, from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals 2019, vol. 9, paper 219, p. 1-15. doi:10.3390/min9040219

НОВАЯ НАХОДКА КВАРЦА С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ В ЗОНЕ СОЧЛЕНЕНИЯ ДОНБАССА С ПРИАЗОВЬЕМ

Крисак О.С.

Донецкий национальный технический университет, Донецк; krisakoleg@gmail.com

Кварц с углеводородными включениями или так называемые «диаманты Донбасса» встречаются в северной зоне мелкой складчатости Донбасса, Чистяково-Снежнянской и Селезневской синклиналях, а также установлены на Никитовском рудном поле и на ряде шахт Донецко-Макеевского угленосного района [5, 6]. Устанавливается тесная связь местонахождения кварца, содержащего метановые включения с зонами распространения угля умеренной степени метаморфизма (от длиннопламенных к тощим) и площадями газоносности каменноугольных отложений [4]. Однако, во время проведения полевых работ автором в 2019 году кварц с углеводородными включениями был обнаружен за пределами угленосных формаций среднего карбона, где отсутствуют газо- и нефтевыделения.

В административном отношении участок распространения кварца с углеводородными включениями находится на юго-западной окраине г. Комсомольское (Старобешевский р-н, Донецкая Народная Республика), в геолого-структурном отношении приуроченный к зоне сочленения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом.

Жильная минерализация установлена в сильно окремненном известняке светло-серого цвета, приуроченного к нижнекаменноугольным отложениям (горизонт C_1^{ye}). Во вмещающей породе кварц выполняет трещины различной ориентировки. В основном проявлены отдельные хорошо образованные двухголовые индивиды, реже кристаллы формируют сростки. В зависимости от прозрачности и относительного времени образования выделено две разновидности кварца: серый полупрозрачный кварц и более поздний водяно-прозрачный горный хрусталь.

Кристаллы серого кварца ромбоэдрического габитуса, с преобладающим развитием граней ромбоэдров $\{1011\}$, $\{0111\}$ и менее развитыми гранями призмы $\{1010\}$. Проявлены как гексагонально-ромбоэдрические, так и искаженно-ромбоэдрические облики. В последнем случае искаженность кристаллов связана с различной степенью развития эквивалентных граней ромбоэдров на каждой вершине. Кварц с равномерной серой окраской, местами на ребрах граней призмы проявлена дымчатая пятнистая окраска. Размер отдельных индивидов по главной кристаллографической оси C от 1,5 до 5 см, реже более 8 см.

Поверхность граней призмы кристаллов серого кварца, как правило, матовая и без видимых скульптур роста. Только в зонах развития дымчатой окраски грани блестящие, покрыты редкими и широкими слоями роста. Грани ромбоэдров матовые с глубокими индукционными гранями ромбоэдрических кристаллов кальцита, иногда полностью покрыты коркой диккита. Крайне редко на гранях проявлены неслоистые вицинали роста II типа по Г. Кальбу (рис. 1 а). Размер отдельных скульптур от 0,1 до 4 мм. Местами матовая поверхность граней связана с развитием многочисленных аксессуариев роста размером до 0,2 мм.

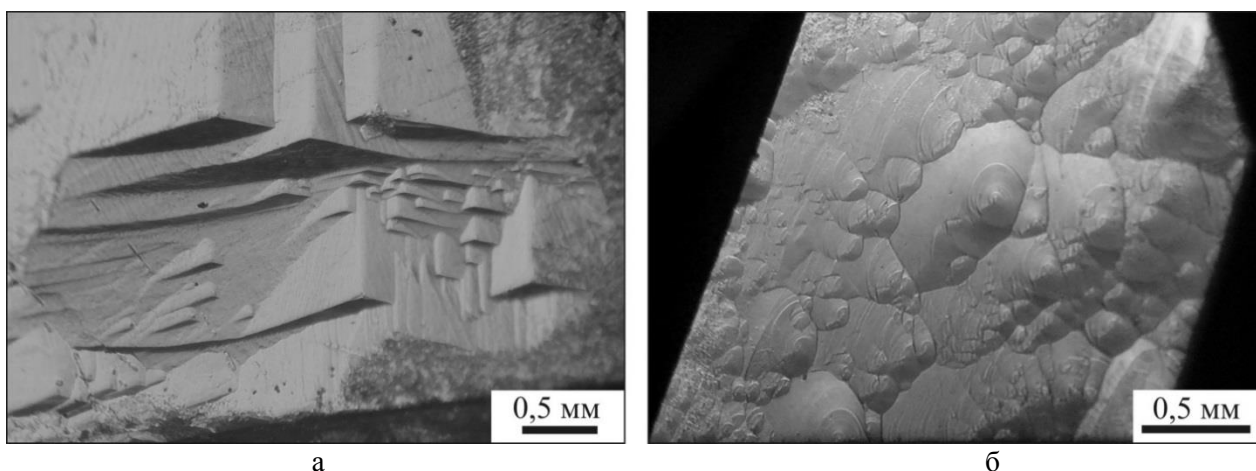


Рис. 1. Скульптуры роста на гранях ромбоэдров кварца: а – неслоистые вицинали роста II типа по Г. Кальбу на гранях серого кварца; б – округлые спиралевидные бугорки роста на гранях горного хрусталя.

В кристаллах серого кварца проявлено большое количество включений минералообразующей среды, которые представлены вакуолями неправильной и более или менее уплощенной формы. В основном включения размером 1-2 мм приурочены к граням ромбоэдров. Состав включений двухфазный (газово-жидкий). Помимо флюидных включений в кристаллах наблюдаются чешуйки углеродистого состава типа антраксолитов. Минерал черного цвета с сильным блеском образует скопления в местах прикрепления кристаллов к призальбандовой части жильных полостей.

Водяно-прозрачные кристаллы горного хрусталя нарастают на кристаллы серого кварца или непосредственно на зальбанд трещин. Кристаллы призматического габитуса с существенно преобладающим развитием граней призмы $\{1010\}$, грани ромбоэдров $\{1011\}$, $\{0111\}$ менее развитые. На 50 % индивидов наблюдаются слабо развитые тригональные дипирамиды $\{1121\}$. В связи с не равномерным развитием эквивалентных граней ромбоэдров на каждой вершине индивиды приобретают искаженный или уплощенный облик. Размер отдельных кристаллов от 1-5 мм до 2 см.

Грани ромбоэдров в основном покрыты неслоистыми буграми роста. Местами грани полностью покрыты множеством округлых спиралевидных бугорков роста (рис. 1 б). Размер отдельных скульптур от 0,1 до 0,8 мм. Значительно реже грани ромбоэдров покрыты тонкослоистыми вициналями роста I типа по Г. Кальбу. Размер вициналей не превышает 1 мм. Поверхность граней тригональной дипирамиды менее блестящая и покрыта множеством мелких (до 0,1 мм) трудно различимых скульптур роста.

В кристаллах горного хрусталя наблюдается множество первичных включений минералообразующей среды. Мелкие включения (до 0,1 мм) представлены в виде отрицательных кристаллов и имеют двухфазный состав (газ-жидкость). Пространственно эти включения приурочены к центральной части кристаллов. Нередко под гранями призмы имеются включения крайне неправильной формы. Стенки вакуолей включений покрыты пленкой твердого парафинообразного вещества желто-бурого или коричневого цвета. Местами во включениях проявлены тонкие чешуйки антраксолита. Размер включений от 0,1 до 4 мм. В ультрафиолетовом свете включения не люминесцируют.

Также в кристаллах установлены довольно крупные (до 5 мм) первичные включения слегка уплощенной формы. Характерной особенностью включений является их состав – помимо жидкости и газа проявлена нефть темно- или светло-коричневого цвета. Нефть обволакивает пузырек газа, а местами в виде мелких капелек находится на стенках вакуоли включений (рис. 2 а). В ультрафиолетовом свете нефть люминесцирует в голубых тонах (рис. 2 б).

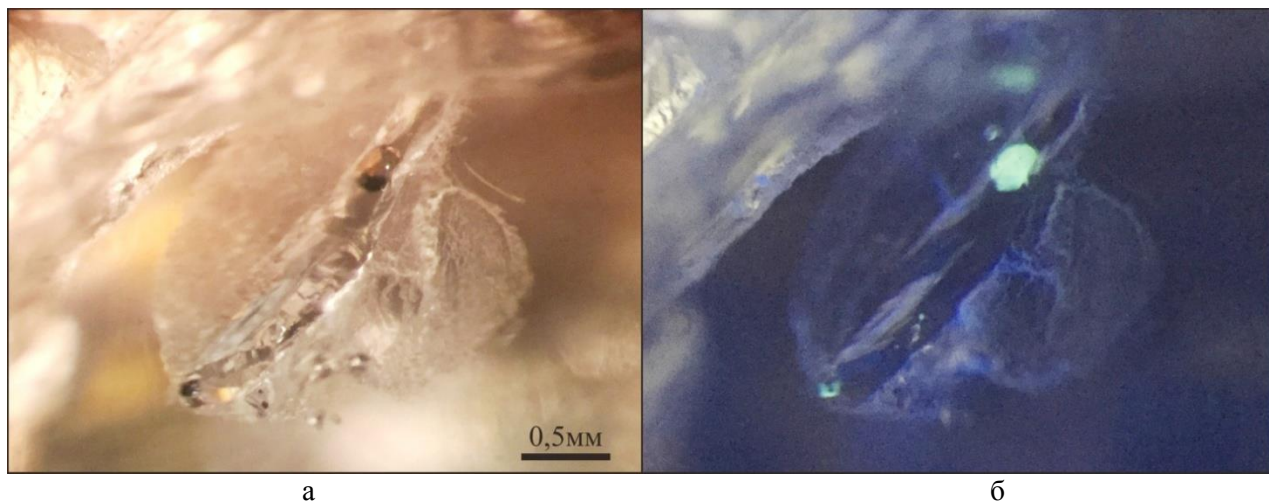


Рис. 2. Трехфазное включение (газ-жидкость-нефть) в кристалле горного хрусталя: а – в поляризационном свете; б – в ультрафиолетовом свете.

По аналогии с люминесцирующими свойствами включений в кварце типа «мармарошских диамантов» Карпат [1, 2] нефть во включениях исследуемых кристаллов относится к легкой.

Помимо флюидных включений в кристаллах наблюдаются отдельные скопления чешуек антраксолита размером до 2-3 мм.

Таким образом, в пределах зоны сочленения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом установлено две генерации кварца с углеводородными включениями. Первая генерация представлена кристаллами серого кварца, содержащие первичные флюидные включения двухфазного

состава (газ-жидкость). Также в кристаллах проявлены скопления антраксолита. Вторая генерация – водяно-прозрачные кристаллы горного хрусталя, характеризующиеся наличием флюидных включений трехфазного состава (газ-жидкость-нефть) и включений с пленкой твердого парафинообразного вещества. В кристаллах также проявлены скопления антраксолита.

На основании изменения морфологии граней кристаллов и состава включений можно предполагать, что процесс минералообразования происходил под действием постепенного повышения щелочности рН среды [3] на фоне понижения температуры гидротермальных растворов. Именно на последних стадиях образования кварца минералообразующий флюид помимо метановой фазы содержал жидкие углеводороды.

Проведение детальных термобарогеохимических, термометрических и других геохимических методов исследований позволит восстановить последовательность минералообразования, а также соответственно миграцию углеводородных флюидов в пределах зоны сочленения Донбасса с Приазовьем.

Литература:

1. Гулій В. Пізня сульфідно-кварц-карбонатна мінералізація в породах Кросненської зони в межах траси нового Бескидського тунелю / В. Гулій, С. Кріль, І. Ємельянов та ін. // Мінерал. зб., 2016. – № 66, вип. 2. – С. 77-87.
2. Дудок І. Особливості кристаломорфології «мармароських діамант» зі Словацьких Карпат / І. Дудок, О. Вовк, С. Каролі // Мінерал. зб., 2002. – № 52, вип. 2. – С. 96-101.
3. Зациха Б.В. Типоморфизм минералов полиметаллических и ртутных месторождений Закарпатья / Б.В. Зациха, В.Н. Квасница, С.А. Галий, О.И. Матковский. – Киев: Наук. думка, 1984. – 168 с.
4. Зинчук И.Н. Золото-полиметалевих рудопроявів Центрального Донбасу: Дис. ... к. геол. наук: 04.00.02 / И.Н. Зинчук, Львів, 2003. – 27 с.
5. Зинчук И.Н. Флюидный режим гидротермального минералообразования Центрального Донбасса / И.Н. Зинчук, В.А. Калюжный, А.С. Щирица. – Киев: Наук. думка, 1984. – 104 с.
6. Крисак О.С. Структурные и литологические факторы локализации кварца типа «мармарошских диамантов» в Селезневской синклинали Донбасса / О.С. Крисак // сборник трудов III Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Ростов-на-Дону, ЮФУ, 2018. – С. 124-126.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЕВОГО РИХТЕРИТА С УЧАСТИЕМ ФЛЮИДА $K_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O-CO_2$ ПРИ 3 ГПА.

Лиманов Е. В., Бутвина В. Г., Сафонов О. Г., Ван К. В.,

ИЭМ РАН, Черноголовка; limanov.ev@iem.ac.ru

Исследование модального мантийного метасоматоза сопряжено с изучением ксенолитов мантийных пород, конечный химический и минеральный состав которых зависит от состава участвующих флюидов и интенсивности самого метасоматоза. В различных исследованиях отмечались группы мантийных ксенолитов, отражающих процесс постепенной трансформации гранатовых лерцолитов и гарцбургитов (GP), через флогопит содержащие аналоги (GPP) во флогопитовые перидотиты (PP) [1, 2]. Дальнейшее развитие процесса метасоматоза, обусловленное ростом активности щелочных компонентов, может привести к появлению наряду с флогопитом К-рихтерита [3, 4] – специфического низкоглиноземистого К-Na-Ca-амфибола. Этот минерал интерпретируется как минералом-индикатором наивысшей степени метасоматоза мантийных перидотитов. Он образуется в ходе реакции $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = KRich + 2Fo$ с участием водно-углекислых флюидов, содержащих солевые компоненты.

Нами проведено экспериментальное исследование в системе энстатит-диопсид в присутствии флюида $K_2CO_3-Na_2CO_3-CO_2-H_2O$, при температуре 1000°C и давлении 3 ГПа. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов при 1000°C и 3 ГПа.

$Na_2CO_3+K_2CO_3 / C_2H_2O_4*2H_2O$			
Na/K	10/90	30/70	50/50
I 50/50	Ol	Ol	Ol
	-	Amph	Amph
	Cpx	Cpx	-
	Opx	Opx	Opx
II 70/30	-	Ol	Ol
	-	Amph	-
	Cpx	Cpx	Cpx
	Opx	Opx	Opx
III 30/70	Ol	Ol	Ol
	Amph	-	Amph?
	Cpx	Cpx	Cpx
	Opx	Opx	Opx

Было проведено 3 серии опытов, отличающихся соотношением Na_2CO_3 и K_2CO_3 по массе: I – 50:50; II – 70:30, III – 30:70 и общим содержанием карбонатов к флюиду H_2O-CO_2 . В первой серии экспериментов образование амфибола оказалось возможным при отношении $(K_2CO_3+Na_2CO_3) / (CO_2+H_2O) = 30/70$ по массе. О реализации вышеуказанной реакции свидетельствует присутствие наряду с амфиболом среди продуктов экспериментов новообразованного оливина. С увеличением щелочной составляющей во флюиде содержание тремолитовой составляющей в амфиболах уменьшается, а их составы смещаются в сторону рихтерита (рис.1). Это сопровождается изменением кальциевости обоих пироксенов. При высоком содержании щелочных компонентов во флюиде

клинопироксен встречается преимущественно в виде включений в оливине, подтверждая успешное протекание исследуемой реакции.

Образование амфибола во второй серии опытов оказалось возможным так же при отношении $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/(CO_2+H_2O) = 30/70$ по массе (рис. 2а). Его появление сопровождается снижением кальциевости обоих пироксенов, а также образованием оливина. При высоких содержаниях щелочных компонентов амфибол оказывается нестабилен, его место занимает щелочной расплав.

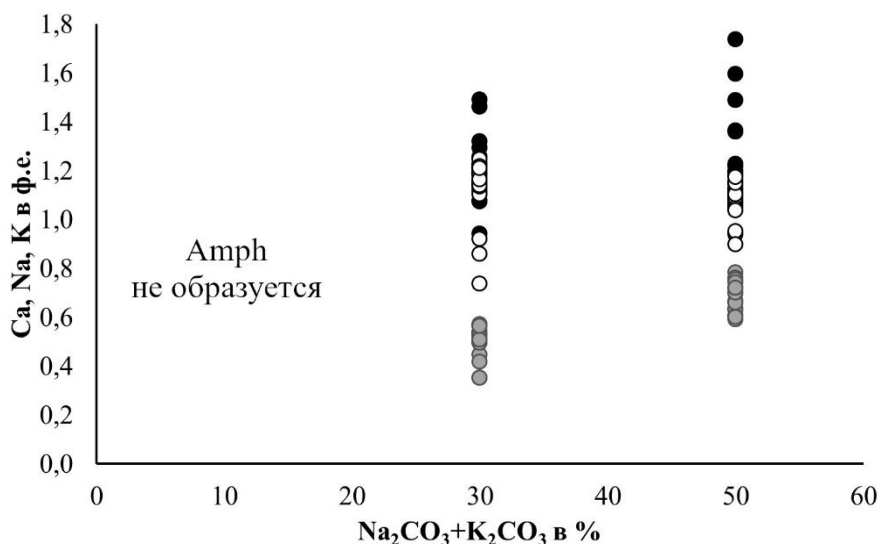


Рис.1. Изменение состава амфибола в I серии опытов в зависимости от содержания $Na_2CO_3+K_2CO_3$ во флюиде. Черные точки – Na, белые – Ca, серые – K.

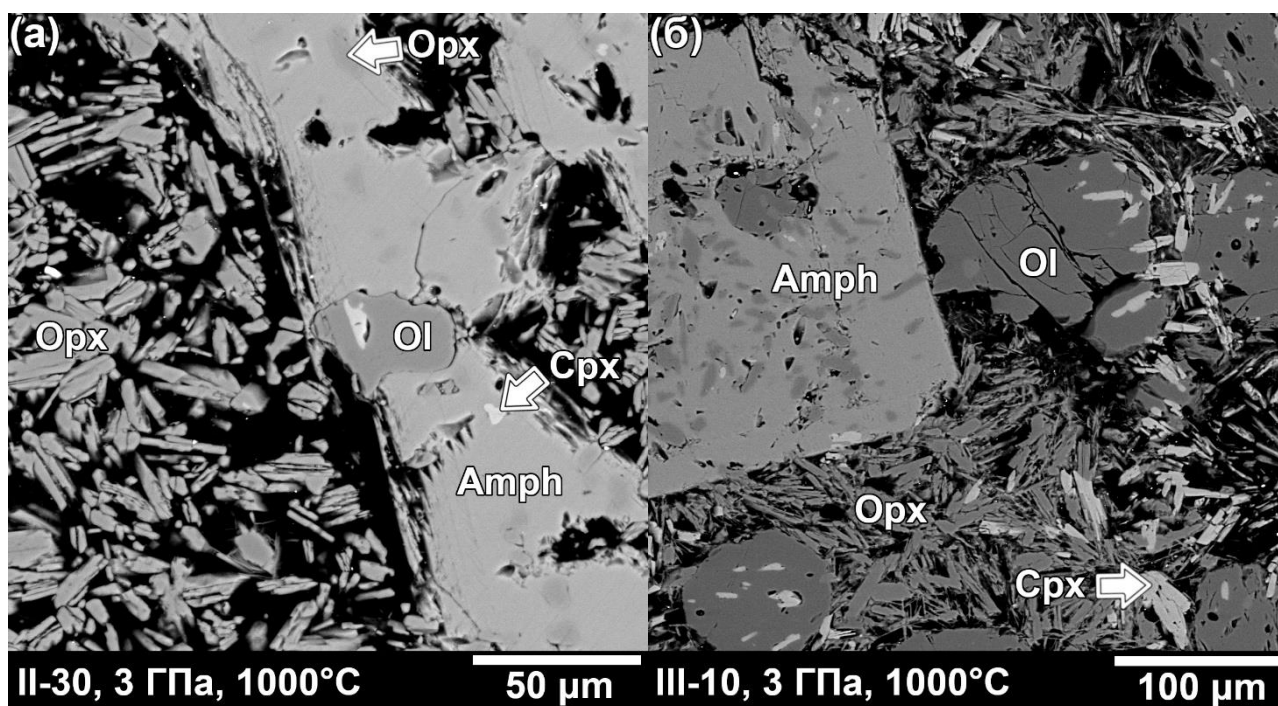


Рис. 2. Изображения экспериментальных образцов в отражённых электронах. Тёмные призматические включения в амфиболе – ортопироксен, тёмные округлые – оливин, светлые включения в оливине и амфиболе – клинопироксен.

При соотношении $Na_2CO_3/K_2CO_3 = 30/70$ стабильный амфибол образуется лишь при соотношении $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/(CO_2+H_2O) = 10/90$ (рис. 2б). С увеличением же содержания $K_2CO_3+Na_2CO_3$ во флюиде амфибол встречается лишь в виде тонких игл, размерами до 2 микрон, что характеризует его как закалочную фазу. С увеличением щелочной составляющей во флюиде

количества тремолитовой составляющей в амфиболе, а также калия – снижаются, происходит рост магния и натрия, соответственно.

Предварительные эксперименты продемонстрировали, что образование К-содержащего рихтерита обуславливается не только количеством щелочных компонентов во флюиде, но и зависит от отношения Na/K во флюиде. Богатые калием флюиды не способствуют образованию этого амфибола, а стабилизируют ассоциацию пироксенов и оливина. Изучение закономерностей изменения компонентного состава рихтеритовых амфиболов важно для оценки активности щелочных компонентов во флюиде и давления в процессах модального мантийного метасоматоза перидотитов верхней мантии. Предварительные результаты указывают на различное поведение минеральных взаимоотношений, в зависимости от состава флюида и требуют дальнейшего уточнения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 12-05-31017

Литература:

1. van Achterbergh, E., Griffin, W. L., & Stiefenhofer, J. (2001). Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(4), 397–414. doi:10.1007/s004100000236
2. Luguét, A., Behrens, M., Pearson, D. G., König, S., & Herwartz, D. (2015). Significance of the whole rock Re–Os ages in cryptically and modally metasomatised cratonic peridotites: Constraints from HSE–Se–Te systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 441–463. doi:10.1016/j.gca.2015.06.016
3. Khar'kiv, A. D., & Savrasov, D. I. (1980). Xenoliths of phlogopite-bearing rocks in kimberlites of Yakutia. *International Geology Review*, 22(6), 697–708. doi:10.1080/00206818209466930
4. Erlank, A. J., Waters, F. G., Haggerty, S. E., & Hawkesworth, C. J. (1986). Characterisation of metasomatic processes in peridotite nodules contained in kimberlite. *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*, 4(1), 232-234. <https://doi.org/10.29173/ikc1127>

ФОРМА И СТРОЕНИЕ АГРЕГАТОВ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ ТИПОВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА

Михайлова П.С.¹, Бубликова Т.М.², Балицкий В.С.², Некрасов Н.А.², Сеткова Т.В.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), ²ИЭМ РАН (г. Черноголовка), mihaylowa.pol@yandex.ru

Малахит [CuCO₃·Cu(OH)₂] – распространенный минерал зоны окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений, один из наиболее популярных поделочных камней. Это качество он приобрел благодаря многообразию текстурных рисунков, яркой окраске, хорошей полируемости и относительной легкости в обработке. Изучением условий образования, исследованием строения и морфологии малахита занимались известные русские ученые [1, 2, 3, 4 и др.]. В настоящее время продолжают исследования структуры, физико-химических свойств природного малахита, а также разрабатываются методы, позволяющие получать его синтетический аналог [5, 6, 7, 8 и др.]

Задачей нашего исследования было изучение внутреннего строения и морфологии природного малахита в сравнении с его синтетическим аналогом. Для изучения выбраны образцы природного заирского малахита месторождения Колвези (ДР Конго). Синтетический малахит был получен в рециркуляционно-испарительном кристаллизаторе по методу, разработанному в ИЭМ РАН [9]. В процессе синтеза использованы высококонцентрированные (2.0 m NH₄OH) растворы аммиака. Все выбранные для исследований образцы имеют комбинированную текстуру (волнистую, ленточную и почковидную, концентрически-зональную). Образцы малахита идентифицировали на основе порошковых рентгенограмм, снятых на дифрактометре Bruker D8-advance. Внутреннее строение и химический состав (табл.1) исследовали на сколах и полированных поверхностях с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС/EDS) INCA Energy 450.

Таблица 1. Химический состав образцов синтетического и природного малахита, в мас. %

Компоненты	K ₂ O	CuO	NiO	P ₂ O ₅
Синтетический малахит	0.34 – 0.52*	54.26 – 56.86	0.70 – 0.75*	–
Природный малахит (ДР Конго)	–	57.86 – 59.22	–	0.28 – 0.30

Примечания.* Наличие примеси Ni в составе синтетического малахита обусловлено его содержанием в материал кристаллизатора (сталь X18H10T), K – в шихтовом материале; прочерк — содержание компонентов ниже предела обнаружения рентгеноспектральным микроанализом.

В изученных образцах природного и синтетического малахита визуально хорошо различимы чередующиеся слои светло- и темно-зеленого цвета с четко выраженной границей между ними. Толщина зон колеблется от десятых долей до 5 мм. Часть образцов имеет ленточную, волнистую текстуру. Как видно из рис. 1а, волнистые эквидистантные и параллельные слои заирского малахита сложены столбчатыми агрегатами диаметром 2 – 8 мкм, которые располагаются параллельно или под небольшим углом друг к другу, образуя “веретенообразную” структуру. Другая часть образцов сложена кристаллами, которые имеют длиннопризматический габитус, частично уплощенными. Размер кристаллов в поперечнике 2 – 20 мкм (рис. 1б). Параллельно-шестоватые агрегаты синтетического малахита более упорядочены, расположены параллельно. Кристаллы, слагающие агрегат, длиннопризматического и игольчатого габитуса, часто сдвойникованы. Размеры призматических кристаллов в поперечнике 5 – 40 мкм. Уплощенные кристаллы в изученных образцах встречаются значительно реже (рис. 1в, г). Как в природном, так и синтетическом малахите отчетливо проявляется закономерность: в зонах более светлой окраски образцов агрегаты располагаются под углом к направлению роста, зоны сложены агрегатами малахита меньших размеров (см. рис. 1г).

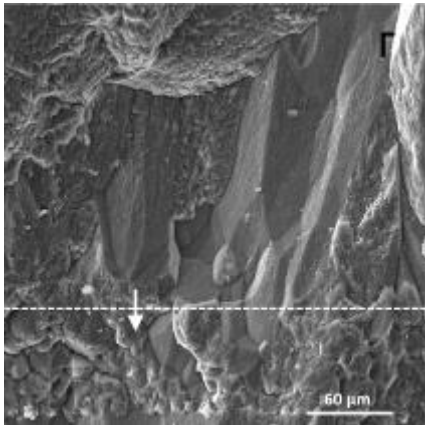
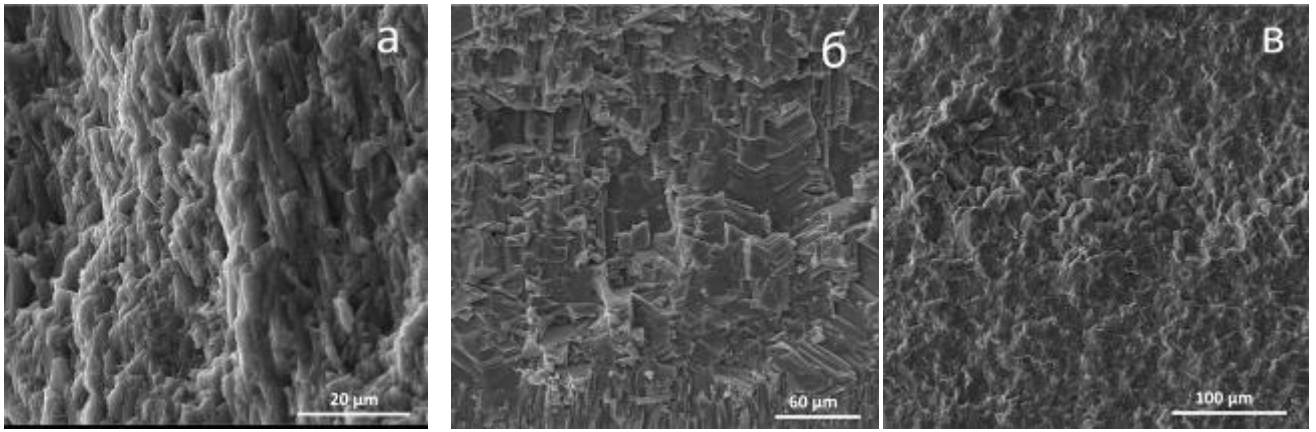


Рис. 1. РЭМ – изображения образцов малахита волнистой, ленточной текстуры. Природный малахит (месторождение Колвези, ДР Конго): а – столбчатые агрегаты и б – кристаллы малахита призматического габитуса; синтетический малахит: в – параллельно-шестоватые агрегаты и г – кристаллы синтетического малахита. Штриховая линия на рис. 1г – граница, разделяющая светло- и темно-зеленый слои малахита (верхняя часть рисунка).

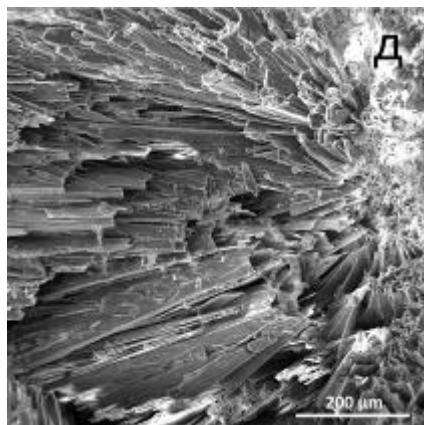
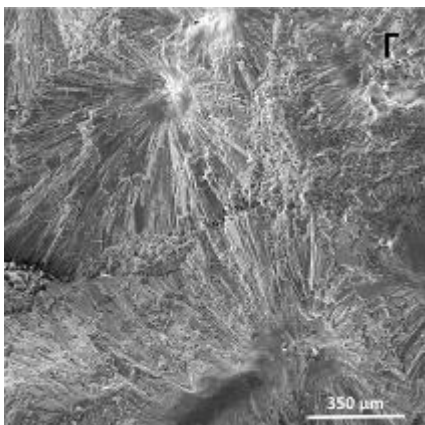
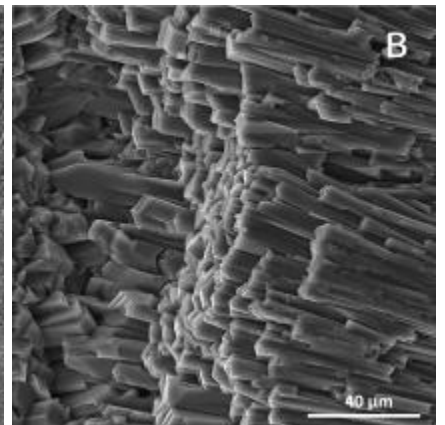
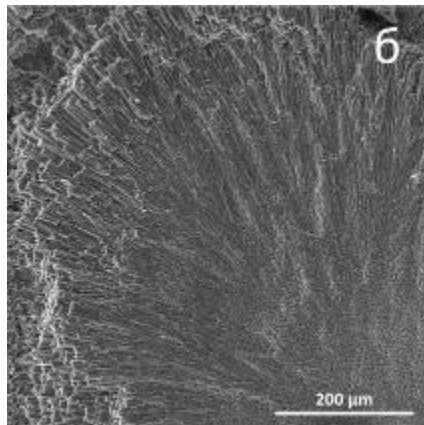
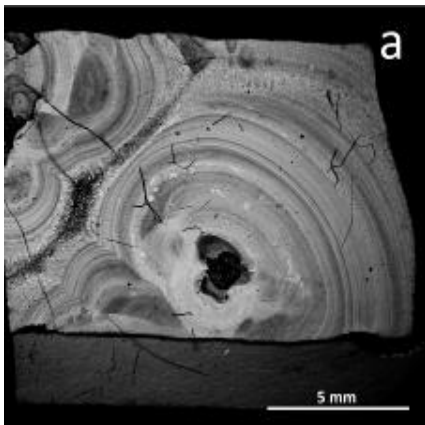


Рис. 2. РЭМ – изображения малахита концентрически-зональной текстуры: а, б – сферолиты, в – слагающие их кристаллы, заирского малахита; г – сферолиты и д – слагающие их кристаллы синтетического малахита.

Почковидный малахит, природный и синтетический, имеет концентрическое ритмично-зональное строение, при котором наблюдается чередование зон с геометрическим отбором среди сферолитов (рис. 2а, г). Изученные образцы заирского малахита имеют контрастную окраску от светло- до темно-зеленой. Сферолиты сложены кристаллами призматического габитуса, кристаллы удлиненные, размером в поперечнике 5 – 15 мкм, часто сдвойникованы (рис. 2б, в).

При небольшом количестве центров зарождения, в условиях свободного роста кристаллов диаметр сферолитов достигает 7 – 10 мм. В отличие от природного, выращенный малахит имеет менее контрастную окраску при изменении цвета от светло- до темно-зеленого. Между кристаллами малахита, слагающими сферолиты, в основании присутствуют пустоты неправильной формы, заполненные порошковатым криптокристаллическим малахитом. Использование в процессе синтеза сильноконцентрированных растворов приводит к одновременному образованию большого количества центров зарождения сферолитов. При высокой скорости кристаллизации (до 0.3 мм/сут) сферолиты быстро разрастаются до соприкосновения друг с другом, прекращая свой рост и ограничивая рост соседних сферолитов. Размеры сферолитов порядка 300 – 500 мкм, кристаллы в сферолитах призматического габитуса, удлиненные, преимущественно уплощенные. На поверхности изученных образцов визуально определяются почки размерами до 5 – 7 мм в диаметре. Почковидные образования состоят в основном из нескольких сросшихся сферолитов, более мелкие из них – из одного разросшегося сферолита.

Таким образом, несмотря на разнообразие текстурных рисунков и некоторое различие в размерах кристаллов и форме агрегатов принципиальных различий в строении изученных образцов природного малахита (ДР Конго) и синтетического малахита не выявлено.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 12-05-31030

Литература:

1. Черепанов В.А. Некоторые закономерности морфологии, строения и замещений в агрегатах малахита из уральских месторождений // Записки ВМО. 1951. Ч. 80. Вып. 3. С. 214 – 219.
2. Чухров Ф.В. О парагенезисе малахита в зоне окисления // Труды Минерал. музея АН СССР. 1952. Вып. 4. С. 151 – 156
3. Григорьев Д.П. О генезисе натечных, или метаколлоидных, колломорфных агрегатов минералов // Записки ВМО. 1953. Ч. 82. Вып. 1. С. 7 – 22.
4. Вертушков Г.Н. Веретенникова Т.Ю., Мазурин К.П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила // Минералогия и петрография Урала. 1976. Вып. 124. С. 3 – 21.
5. Муkenди Э.Б. Критерии геолого-промышленной оценки малахита Демократической Республики
6. Конго. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва, МГРИ. 2009. 21 с.
7. Попов В.А., Попова В.И., Блинов И.А., Пономарев В.С. Меднорудяное месторождение // Минералогический альманах. 2015. Т. 20. Вып. 3. 116 с.
8. Шуйский А.В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: дис. канд. геол.-мин. наук. СПб., СПбГУ, 2015. 185 с.
9. Bublikova T. M., Balitsky V. S., Khanin D. A., Nekrasov A. N., Setkova T. V. Features of the Internal Structure of a Synthetic Malachite. Moscow University Geology Bulletin // 2019. Vol. 74. No. 1. P. 73–80.
10. Balitsky V.S., Bublikova T.M., Sorokina S.L., Balitskaya L.V., Shteinberg A.S. Man-made jewelry malachite // Gems and Gemology. 1987.V. 23.P. 152 – 157.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ И ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЗЕЛЕНОКАМЕННЫХ ПОЯСОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЯСА ГИЯНИ, ЮАР)

Митяев А.С.^{1,2}, Сафонов О.Г.^{1,2}, Варламов Д.А.¹

¹ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского (г. Черноголовка), ²Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, (г. Москва), classic_ten@mail.ru

Гранитоидный магматизм является важнейшим процессом, способствующим перераспределению материала в пределах континентальной коры, тем самым стабилизируя ее структуру [1]. Образование гранитных магм обычно связывают с процессами высокотемпературного метаморфизма и с формированием в нижней и средней коре гранулитов, которые выступают как рститы от частичного плавления разнообразных коровых субстратов. В свою очередь, образование гранулитов характеризуется специфическим флюидным режимом, в котором ведущую роль играет CO₂ [напр. 2]. Поэтому возникает резонный вопрос о роли углекислых флюидов в образовании гранитоидных магм. Несмотря на почти 40-летний период исследований, нет единого мнения о влиянии CO₂ на выплавление гранитоидных расплавов в условиях континентальной коры. Ряд экспериментальных исследований 1980-х годов [напр. 3] показали, что CO₂ усиливает процесс образования недосыщенных водой гранитоидных магм (например, чарнокитов). Другие же исследователи [напр. 4] категорически отвергают эти результаты, основываясь на хорошо известном факте, что CO₂, понижая активность H₂O, негативно влияет на плавление в гранитных системах [5]. Тем не менее, вопрос о связи гранитообразования и углекислых флюидов остается, поскольку природные данные по первичным флюидным включениям в минералах гранитоидов, особенно связанных с областями высокотемпературного метаморфизма, однозначно подтверждает эту связь [6]. Одним из направлений в решении этого вопроса может быть модель, согласно которой субстратом для гранитоидных магм в отдельных случаях могли служить породы, изначально содержащие карбонаты. В ходе прогрессивного метаморфизма такие субстраты могут быть источником как магм, так и углекислых флюидов. Такие ситуации, например, возможны при погружении материала докембрийских зеленокаменных поясов, обычно богатого карбонатами гидротермального или морского происхождения, под высокометаморфизованные горячие блоки гранулитовых комплексов в ходе их подъема. К настоящему времени накоплен колоссальный объем экспериментального материала по плавлению метаморфических пород различного состава: метабазитов, метапелитов, метаграувакк, тоналитовых гнейсов [напр. 7] в интервале давлений и температур, соответствующим P-T параметрам средней и нижней континентальной коры, а также в присутствии флюидов различного состава, от водных до комплексных водно-углекисло-солевых [8]. Эксперименты моделируют и объясняют процессы образования различных типов гранитоидов, от тоналитов и трондьемитов до щелочных разностей. Однако экспериментальные данные по образованию гранитных расплавов в метаморфических субстратах, содержащих первичные карбонаты, ограничены. Такие эксперименты активно проводятся при давлениях более 20 кбар, моделируя поведение карбонатсодержащих субстратов в зонах субдукции [напр. 9]. Они подтверждают возможность генерации гранитоидных (в широком значении этого термина) расплавов, сосуществующих с флюидом CO₂ при повышенных давлениях. Однако эксперименты с карбонатсодержащими породами для условий континентальной коры (до 15 кбар) не проводились ранее, а процессы плавления в этих условиях могут значительно отличаться от таковых при высоких давлениях. В связи с этим встает вопрос об экспериментальном и петрологическом изучении генерации гранитных расплавов и сопутствующих флюидов в карбонатсодержащих метаморфических субстратах различного состава в условиях средней и нижней коры.

В качестве материала использовались карбонатсодержащие метаультрабазит и метапелит из докембрийского зеленокаменного пояса Гияни на кратоне Каапвааль, на который надвинут неархейский гранулитовый комплекс Лимпопо, ЮАР. Эксперименты проводились на аппарате типа «цилиндр-поршень» в ИЭМ РАН.

Эксперименты с метаультрабазитом (хлорит-амфибол-карбонатный сланец) проводились при температурах 600, 700 и 800°C, давлении 7 кбар и длительности экспериментов 7 - 9 суток. При 600°C заметных изменений в образце не выявлено. При 700°C в зернах карбоната доломит-анкеритового ряда появляются многочисленные поры (рис. 1), свидетельствующие об его разложении и, вероятно,

растворении водным флюидом, образованном при дегидратации хлорита. Содержание магниальной составляющей карбоната заметно снижается с 0.43 до 0.35, но растет отношение $Ca/(Ca+Mg+Fe)$ до 0.57, указывая тем самым, вероятно, на активное перераспределение магниальной карбонатной компоненты во флюид. На контактах зерен карбоната с хлоритом и амфиболом появляется ортопироксен. При 800°C происходит практически полное разложение карбоната, на контактах зерен карбоната с амфиболом и хлоритом образуются каймы орто- и клинопироксенов (Рис. 1). Состав реликтов карбоната становится близким к кальциту ($X_{Ca} = 0.80-0.90$). Как и следовало ожидать, свидетельств частичного плавления сланца не установлено.

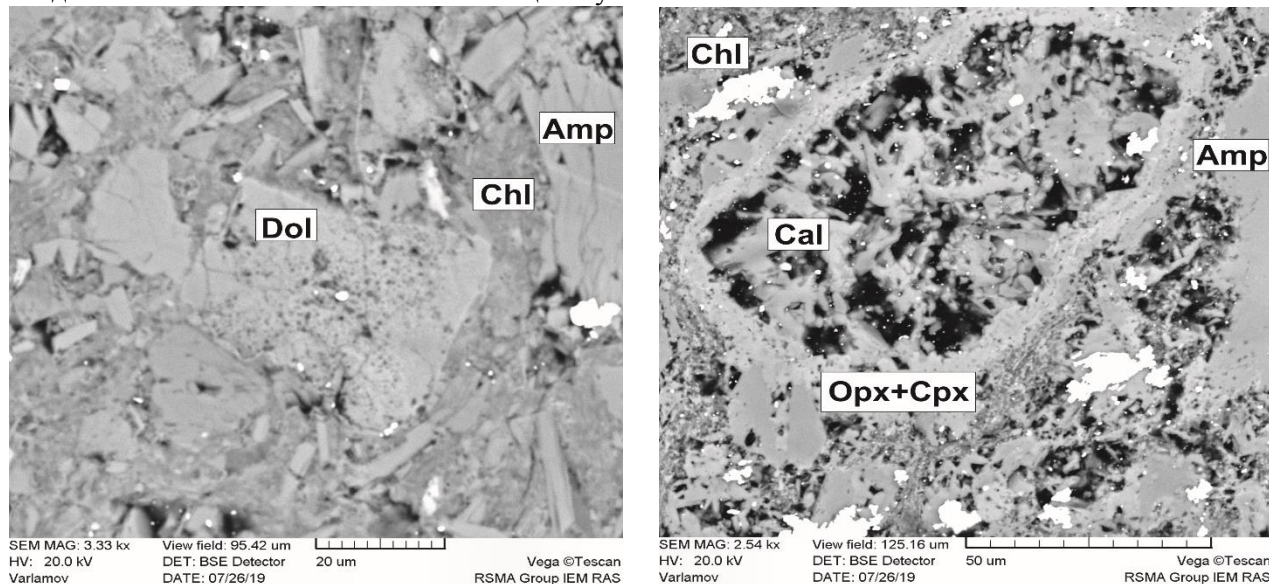


Рис. 1. Продукты экспериментов по дегидратации и декарбонатизации хлорит-амфибол-карбонатного сланца при 7 кбар. Левый рисунок - 700°C: поры в зернах карбоната свидетельствуют, вероятно, об его растворении в водном флюиде, образованном при дегидратации хлорита. Правый рисунок - 800°C: практически полное разложение карбоната и образование кайм орто- и клинопироксенов.

Эксперименты с карбонатсодержащим метапелитом (биотит+плаггиоклаз+кварц+кальцит+доломит+мусковит) были проведены при температурах 850°C и 900°C и давлении 10 кбар. В продуктах опыта при 850°C отсутствует мусковит, а на границах между биотитом, плаггиоклазом и кальцитом возникают тонкие пленки расплава (Рис. 2). Итак, температура солидуса породы при указанном давлении близка к 850°C. Образующийся расплав имеет следующий состав (приведенный к 100 %): SiO_2 44-50 мас. %, Al_2O_3 28-31 мас. %, MgO 1-2 мас. %, FeO 4-6 мас. %, Na_2O 4-8 мас. %, K_2O 2-4 мас. %, CaO 2-6 мас. %, TiO_2 0.2-0.9 мас. %. Важно отметить, что вокруг зерен кварца пленки расплава редки. Вероятно, кварц не участвовал в реакциях частичного плавления, объясняя низкие содержания SiO_2 в стеклах. Частичное разложение зерен кальцита указывает на процесс отделения водно-углекислого флюида. Результаты эксперимента показывают, что пленки являются первыми порциями расплавов, образованными при частичном плавлении породы с активным участием карбонатной составляющей.

При температуре 900°C возникают обширные участки расплава (рис. 2), а карбонат в образце отсутствует, что указывает на его полное разложение в интервале 850°C - 900°C. Щелочно-известковые расплавы ($MAL_1 = 7-8$ при $SiO_2 = 71 - 75$ мас. %) имеют отношение $FeO/(FeO+MgO) > 0.8$, $ASI < 1.1$ и нормативным составом, близким к гранитам. В стеклах присутствуют многочисленные поры от пузырей, указывающие на присутствие свободной флюидной фазы в ходе эксперимента. Вокруг бывших зерен карбоната образуются каймы клинопироксена. В образце все еще присутствует реликтовый биотит, однако он разлагается с образованием ортопироксена. Таким образом, при увеличении степени плавления карбонатсодержащего метапелита, расплавы становятся более кремнекислыми, приближаясь к «гранитным», при этом происходит полное разложение карбоната с образованием пироксенов.

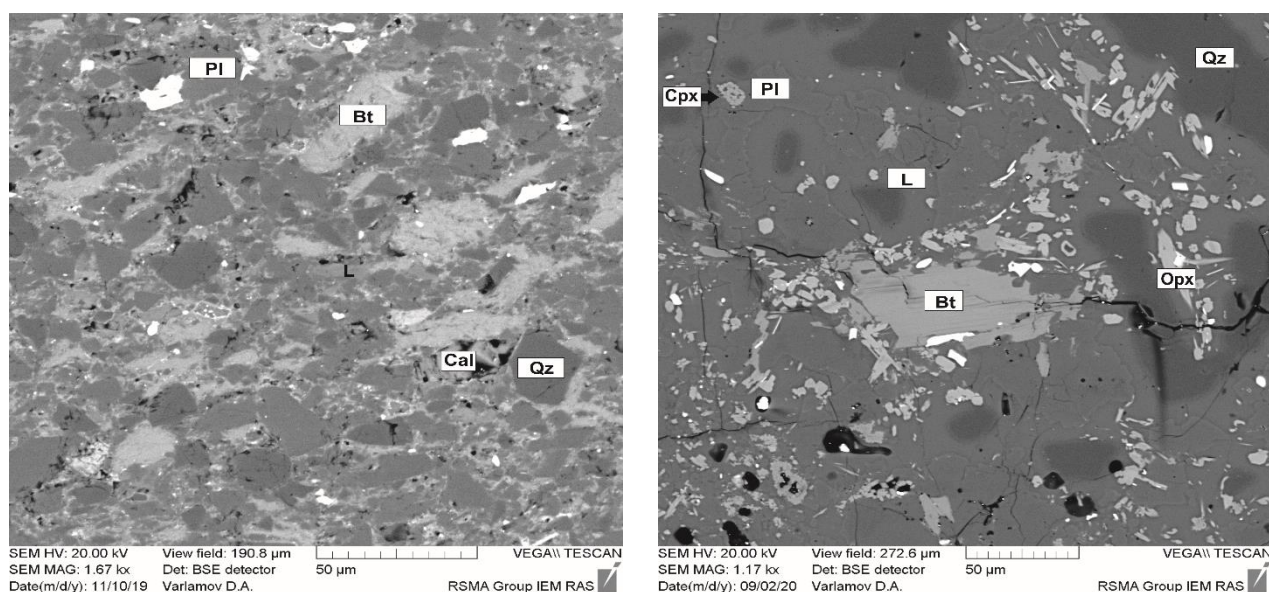


Рис. 2. Слева - продукты экспериментов по частичному плавлению карбонатсодержащего метапелита (биотит+плаггиоклаз+кварц+кальцит) при 10 кбар и 850°C. На контакте биотита с плаггиоклазом и кальцитом образуются тонкие пленки обедненного SiO₂ расплава (L) (см. текст). Справа – продукты эксперимента при 900°C. Образуются обширные участки «гранитных» расплавов. Карбонат в образце отсутствует. Появляются новообразованные фазы – орто- и клинопироксен.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-35-90013 и, частично, гранта РНФ №18-17-00206.

Литература:

1. Brown M. (2013) Granite: from genesis to emplacement. *GSA Bull.*, 125, 1079–1113.
2. Santosh M., Omori S. (2008) CO₂ flushing: a plate tectonic perspective. *Gondwana Res.*, 13, 86- 102.
3. Wendlandt R. F. (1981) Influence of CO₂ on melting of model granulite facies assemblages - A model for the genesis of charnockites. *Am. Mineral.*, 66, 1164-1174.
4. Clemens J. D. (1993) Experimental evidence against CO₂-promoted deep crustal melting. *Nature*, 363, 336-338.
5. Ebadi A., Johannes W. (1991). Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz-Ab-Or-H₂O-CO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 286-295.
6. Safonov O.G., Mityaev A.S., Yapaskurt V.O., Belyanin G.A., Elburg M., Rajesh H.M., Golunova M.A., Shcherbakov V.D., Butvina V.G., van Reenen D.D., Smit A.C. (2020) Carbonate-silicate inclusions in garnet as evidence for a carbonate-bearing source for fluids in leucocratic granitoids associated with granulites of the Southern Marginal Zone, Limpopo Complex, South Africa. *Gondwana Res.*, 77, 147-167.
7. Moyen J., Stevens G. (2006) Experimental constraints on TTG petrogenesis: implications for Archean geodynamics. *Geophys. Monograph-AGU*, 164, 149.
8. Safonov O.G., Kosova S.A., van Reenen D.D. (2014) Interaction of biotite-amphibole gneiss with H₂O-CO₂-(K, Na)Cl fluids at 550 MPa and 750 and 800°C: Experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust. *J. Petrol.*, 55, 2419-2456.
9. Tsuno K., Dasgupta R. (2012) The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: Relative efficiency of H₂O and CO₂ subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 319, 185-196.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ «SiO₂-TiO₂» В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РЕАГЕНТОВ

Огурцова Ю.Н., Антоненко М.В., Губарева Е.Н., Огурцова В.С.

БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород), ogurtsova.y@yandex.ru

Композиционный материал системы SiO₂-TiO₂ является одним из представителей фотокаталитических композиционных материалов (ФКМ), представляющий собой фотокатализатор – диоксид титана, распределенный на кремнеземной подложке, с целью улучшения его функциональных характеристик [1, 2]. ФКМ получали золь-гель методом с использованием титансодержащего органического прекурсора – тетрабутоксититана. Его растворяли в этаноле, а затем в полученный раствор вводили материал кремнеземной подложки (опока, диатомит). После перемешивания на магнитной мешалке, материал высушивали и обжигали при температуре 550 °С [3].

Интерес представляет влияние микроструктурных особенностей кремнеземной подложки на результат золь-гель синтеза. В ходе исследования были изучены микроструктурные особенности исходных кремнеземных материалов (опока, диатомит) [4, 5] и синтезированных на их основе фотокаталитических композиционных материалов, с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (Tescan). Также проводился рентгеноспектральный микроанализ с использованием энергодисперсионного спектрометра.

Опока, имеющая осадочное биогенно-хемогенное происхождение, после предварительного дробления и помола сложена частицами с широким диапазоном размеров и неправильной формы (рис. 1, а). Поверхность частиц высокоразвита за счет опал-кристобалитового строения, частицы преимущественно плотные (рис. 1, б, в).

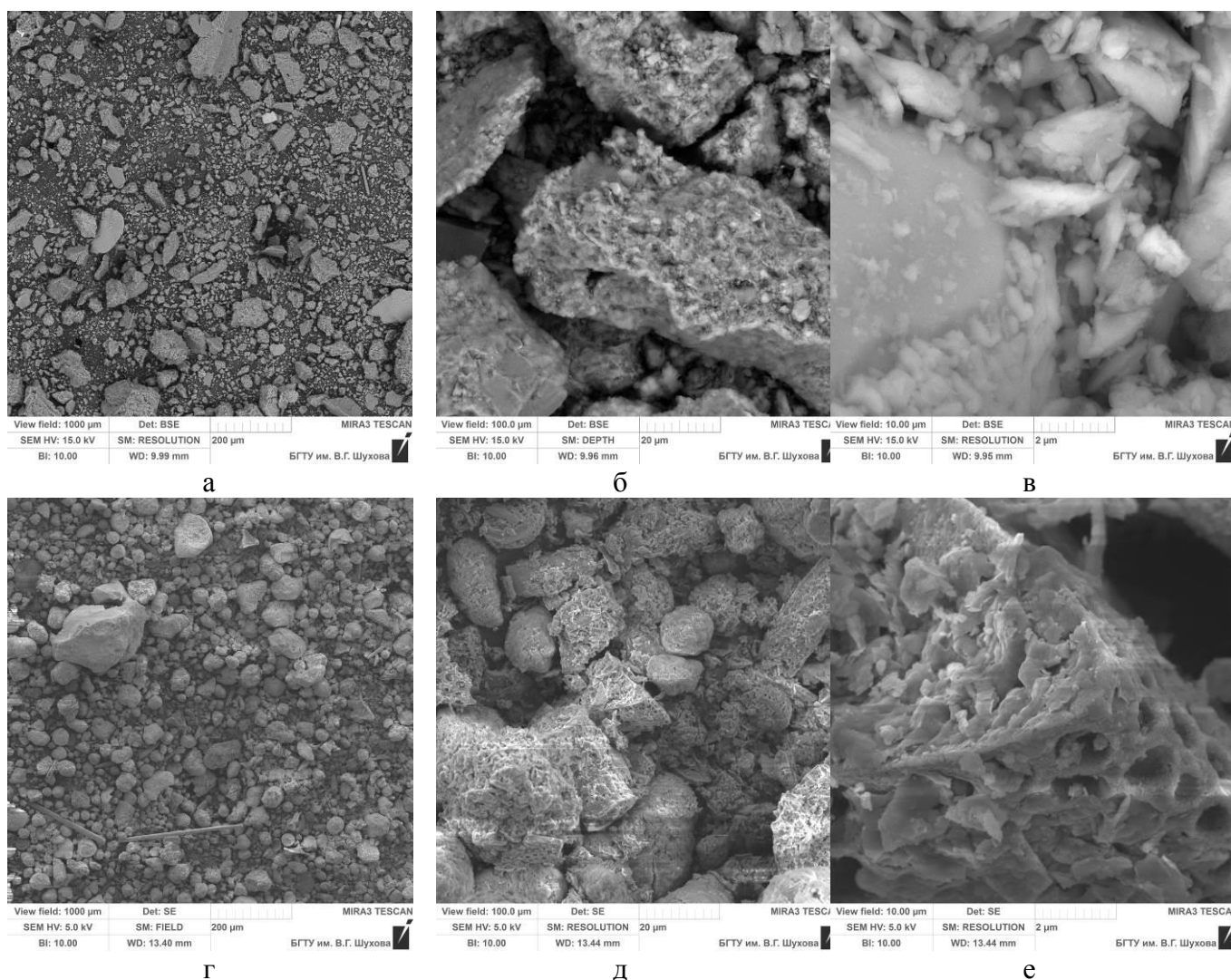


Рис. 1. Микроструктурные особенности сырьевых материалов: а, б, в – опока, г, д, е – диатомит

Диатомит, имеющий осадочное биогенное происхождение, состоит преимущественно из округлых частиц близкого размера (см. рис. 1, г), однако присутствуют панцири водорослей и другие останки кремневых организмов, крупные аморфизованные частицы неправильной формы (см. рис. 1, г, д). Поверхность частиц с аморфизованной структурой высокоразвита, присутствуют микро- и наноразмерные поры, кристаллические частицы (см. рис. 1, е).

Анализ особенностей микроструктуры (рис. 2) и элементного состава поверхности (рис. 3) синтезированного ФКМ показывает, что частицы кремнеземного сырья частично покрыты титансодержащими новообразованиями.

В составе ФКМ (рис. 2 б, д) отмечается присутствие агломератов сферических частиц диоксида титана, внешний вид новообразований схож (рис. 2 в, е). Размер отдельных частиц составляет 100–200 нм при осаждении на опоке (рис. 2, в) и 50–100 нм на диатомите (рис. 2, е). Осаждение анатаза на поверхности кремнеземного сырья избирательно, его скопления отмечаются на частицах, обладающих развитой аморфизованной поверхностью. В то время как закристаллизованные частицы кремнеземного сырья с гладкой поверхностью остаются не покрытыми новообразованиями диоксида титана. Стоит отметить, что многочисленные пористые элементы раковин диатомовых водорослей с размером пор 1–2 мкм не вносят значительный вклад в осаждение новообразований.

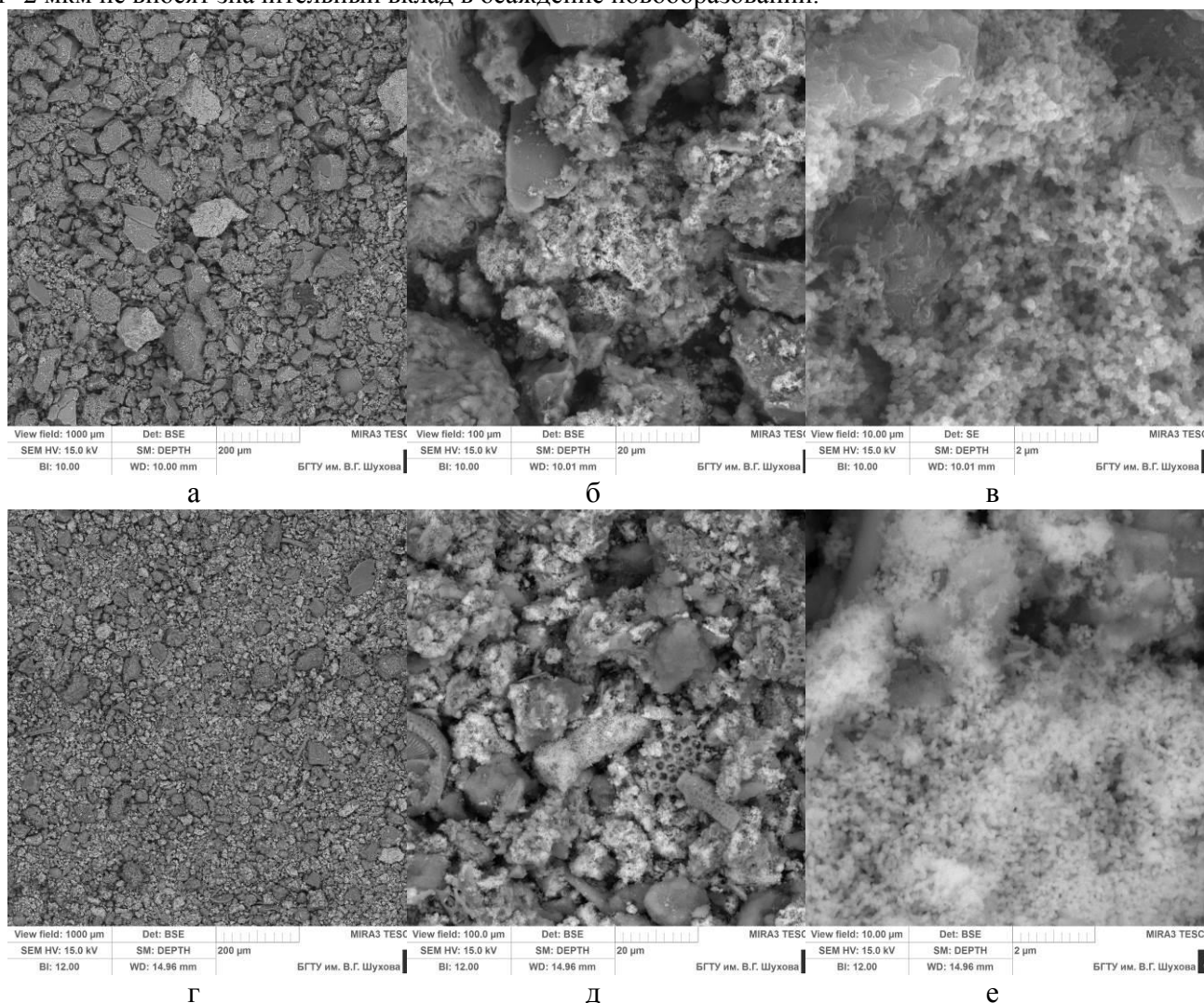


Рис. 2. Микроструктурные особенности синтезированных фотокаталитических композиционных материалов на основе: а, б – опоки, в, г – диатомита

Картирование синтезированных порошков по химическим элементам Si и Ti (рис. 3) позволило оценить распределение титансодержащих новообразований на поверхности частиц кремнеземного сырья. На образцах отчетливо видны конгломераты титансодержащих новообразований. На поверхности диатомита отмечается высокая равномерность их распределения (рис. 3, б), у опоки покрытие кремнеземных частиц точечно и неравномерно (рис. 3, а).

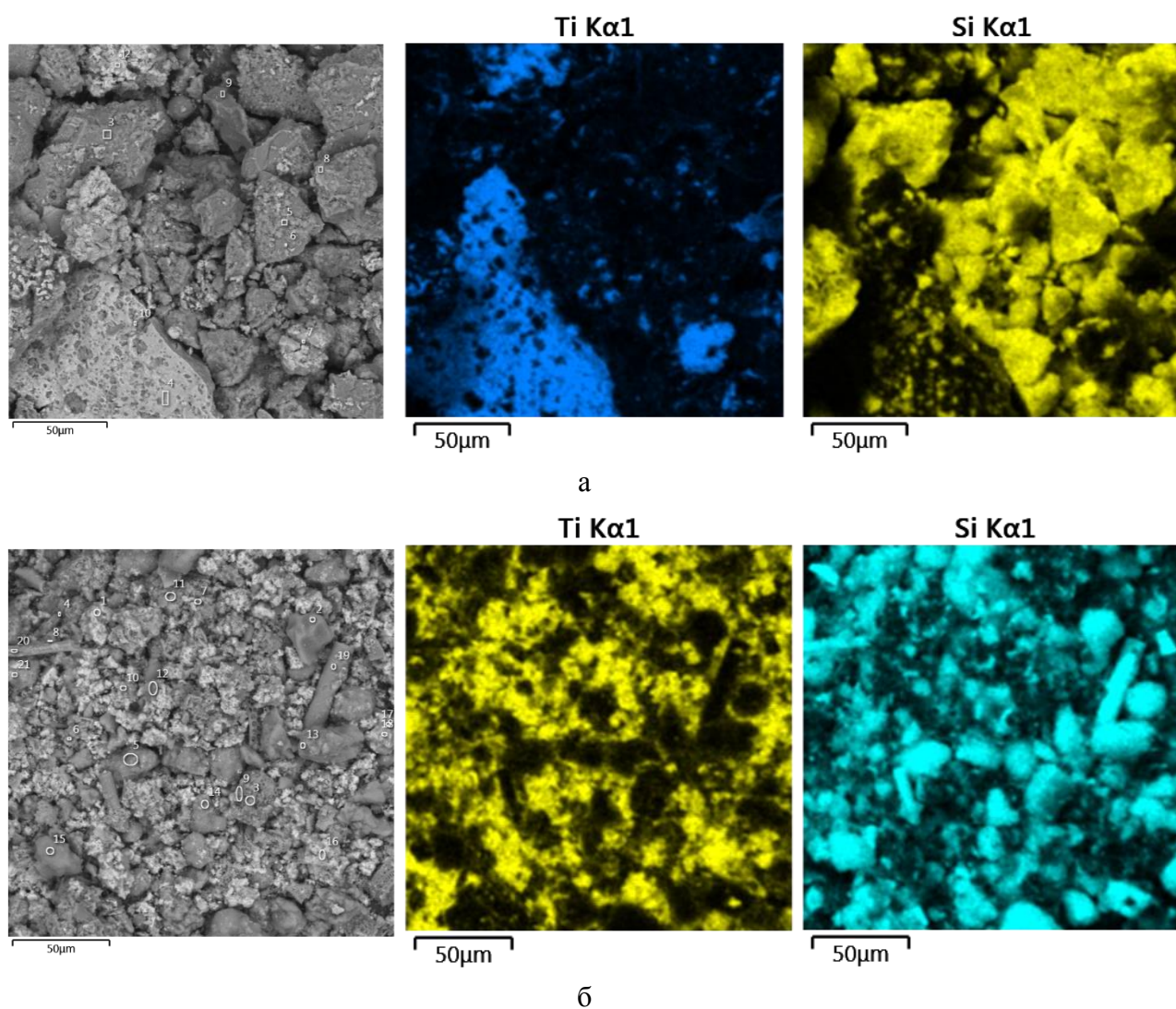


Рис. 3. Картирование по элементам синтезированных фотокаталитических композиционных материалов на основе: а – опоки, б – диатомита

Таким образом, морфология и форма частиц кремнеземной подложки наряду с минеральным составом при прочих равных условиях влияют на равномерность распределения титансодержащих новообразований и их размер. Наиболее равномерного распределения титансодержащих новообразований с меньшим размером частиц удалось достичь при использовании диатомита, содержащего частицы преимущественно округлой формы и с размерами в пределах 0,1–100 мкм, при этом осаждение произошло на аморфизованных частицах с развитой поверхностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00263) с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Литература:

1. Чжан Ц., Вэй А., У Ц., Чжан Д. Фотокаталитическое разложение бромзамещенных тригалометанов в присутствии наноразмерного гибридного фотокатализатора TiO_2 на диатомите // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 436–440.
2. Баскаков С.А., Баскакова Ю.В. Композитный гранулированный аэрогель оксид графена/ TiO_2 как высокоэффективный фотокатализатор // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 105–111.
3. Губарева Е.Н., Баскаков П.С., Строкова В.В., Лабузова М.В. Особенности структуры золей диоксида титана и морфологии пленок на их основе // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 48 (74). С. 78–83.
4. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Полубарова Ю.В. Влияние фазовых превращений в процессе обжига опоки на ее физико-механические свойства // Региональная архитектура и строительство. 2020. № 1 (42). С. 77–85.
5. Чудкова О.А., Лукутцова Н.П., Хотченков П.В. Декоративно-отделочные изделия на основе наномодифицирующей добавки // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С. 64–66.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ В КАЛИЕВЫХ СИЕНИТАХ

Плюснина О.Е.¹, Чевычелов В.Ю.², Самсонов А.В.³

¹ МГУ им.М.В.Ломоносова, ² ИЭМ РАН (г.Черноголовка), ³ ИГЕМ РАН (г.Москва),
o_plusnina@mail.ru

В работе изучается проблема происхождения калиевых сиенитов, формирующих силлы в южной части Угуйской грабен-синклинали на северо-западе Алданского щита.

По петрографическим данным изучаемые силлы соответствуют магматическим породам, по содержанию основных петрогенных элементов они близки к мономинеральному расплаву состава калиевого полевого шпата (табл.1). Данные расплавы были крайне подвижны и, вероятно, имели сравнительно невысокие температуры. Предположения основаны на достаточно небольшой мощности силлов при их большой протяженности.

Возникает вопрос о причинах и условиях формирования подобного расплава. По одной из гипотез, ведущую роль в подобном процессе сыграло присутствие фтора в сиенитовом расплаве. В породе присутствуют ксенолиты, содержащие карбонатный материал или плагиоклазы, впоследствии замещенные флюоритом (рис.1).

В эксперименте использовались два образца КПШ-сиенитов для установления максимальной растворимости фтора в данном расплаве (табл.1). Образец 99642-727.5 был помещен в 1-3 ампулы, образец 102834-768 – в четвертую. Исследование проводилось на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (газовая бомба) в ИЭМ РАН. Было поставлено 4 опыта в платиновых ампулах при добавлении фторсодержащего флюида в различных видах к порошку чистой породы. Источниками фтора служили 1М р-р HF, 2М р-р KF, а также гиератит (K_2SiF_6). Таблицы с составами добавочного флюида в каждой из ампул представлены ниже (табл.2).

Гиератит помещался в первую и третью ампулы, предварительно смешиваясь с порошком породы в пропорциях 1/3 и 1/6, соответственно. Далее в первую ампулу добавлялся раствор плавиковой кислоты, а в остальные ампулы – раствор фторида калия. Содержание фтора, относительно навески в каждой из ампул показано в таблице 2.

Все ампулы были помещены в газовую бомбу, где после достижения $T_1=850^{\circ}C$ и $P=2.5Kбар$, выдерживались при данных параметрах 5 часов. После температуру понизили до $T_2=800^{\circ}C$, и продержали образцы еще трое суток. По завершению эксперимента была проведена быстрая закалка расплава со скоростью 100 град./мин.



Рис.1. Флюорит, развивающийся по Са-содержащим минералам в ксенолите вмещающих пород. Фотография керна, вскрывающего силлы калиевых сиенитов.

Дальнейшее изучение образцов показало, что наиболее результативными опытами стали 1 и 3. Измерения состава стекла производились по маленьким площадкам, не содержащих видимых включений фторидов, с помощью электронного микроскопа с ЭДС-приставкой в ИЭМ РАН. В первом образце было зафиксировано равномерное распределение фтора со средним значением 3 мас.%, а также постоянная пористость по площади стекол и присутствие фторидной фазы (рис.2 и 3). В третьем образце распределение глобулей, фторидной фазы и содержания фтора в чистом стекле было неравномерно и колебалось от 0.5 до 3.5 мас.%. Причем содержания фтора в стекле не зависят от зон, наблюдаемых на рис.4.

Фторидные фазы, зафиксированные в образцах, по своему составу отвечают флюориту и, предположительно калиевому аналогу криолита (приблизительная формула соединения по полученным данным K_3AlF_5).

Таблица 1. Данные химических анализов используемых образцов.

№ образца	99642-727.5	102834-768
SiO ₂	63.93	63.99
TiO ₂	0.17	0.16
Al ₂ O ₃	16.75	17.09
Fe ₂ O ₃	1.99	1.92
MnO	0.065	0.073
MgO	0.11	0.13
CaO	0.96	1.33
Na ₂ O	0.19	0.37
K ₂ O	15.78	14.89
P ₂ O ₅	0.05	0.04
ППП	2.47	2.09
S	<0.02	0.02
СУМ	97.27	97.62

Таблица 2. Данные по заполнению ампул добавочным флюидом и рН среды после вскрытия.

№ амп.	вид добавочного флюида	содержание F, %	рН при вскрытии
1	+HF + K ₂ SiF ₆	12.26	сух.
2	+ KF	8.30	9
3	+KF + K ₂ SiF ₆	12.30	9
4	+ KF	8.26	6



Рис.2. Равномерное распределение глобулей по стеклу в обр.1. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

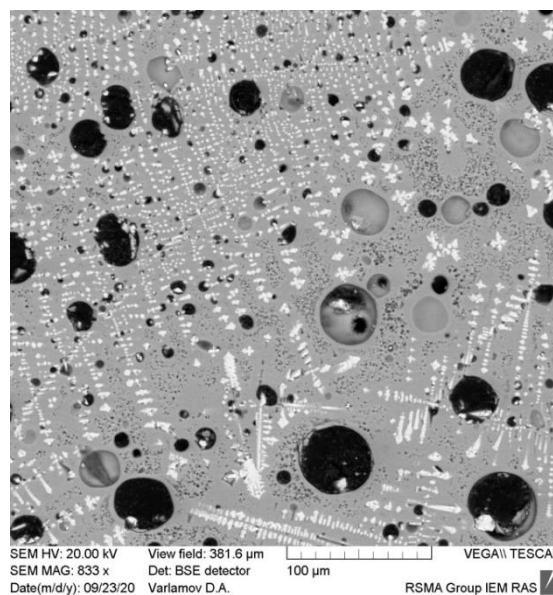


Рис.3. Фторидная фаза в обр.1. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

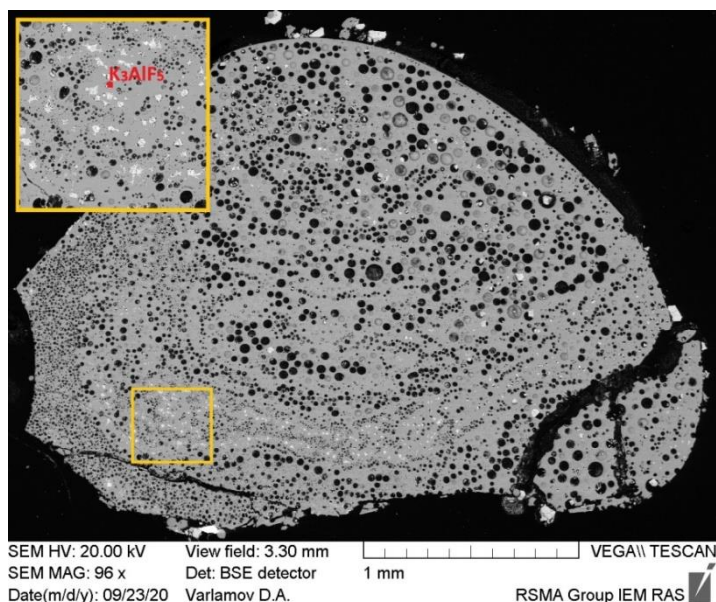


Рис.4. Неравномерное распределение пористости и фторидов в обр.3. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Литературные и экспериментальные данные показывают, что содержание фтора в кислых и щелочных расплавах может достигать 10 и более мас.%. В первую очередь содержание фтора увеличивается с ростом апгаитности расплава и особенно с содержанием кальция в расплаве.

В проведенном эксперименте были использованы щелочные сиениты (тингвайты) с достаточно низким содержанием кальция (до 1.3мас.%), однако, полученные данные показывают достаточно высокую, до 3.7 мас.%, растворимость фтора в изучаемом расплаве.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 18-05-01001

Литература:

1. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование) // М.: ГЕОС, 2005. 188с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ЗООПЛАНКТОННЫХ ОРГАНИЗМАХ ЭКОСИСТЕМЫ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

Подлепина Д.М.

Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; e-mail: daria.podlepina@gmail.com

Изучение компонентов экосистемы Баренцева моря представляет особый интерес ввиду антропогенной нагрузки на Арктический регион.

Целью данного исследования является определение содержаний микроэлементов в компонентах экосистемы Баренцева моря и выявление характера их накопления в цепи вода - зоопланктон - донные отложения.

Полевой материал, используемый в работе, был отобран в июле 2017 года в составе 68 рейса Научно-Исследовательского Судна «Академик Мстислав Келдыш» под руководством Института Океанологии РАН им. П.П. Ширшова с трех, располагающихся по мере удаления от берега Кольского полуострова вглубь Баренцева моря. Всего 30 проб. Для исследования содержаний микроэлементов в зоопланктоне были взяты 14 станций, распределенных по площади моря.

Определение валовых содержаний элементов проводилось методом рентгенфлуоресцентного анализа с использованием прибора Спектроскан МАКС-GVM. Для анализа микроэлементов в вытяжках использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Содержание органического углерода (Сорг) определяли методом сухого сжигания на экспресс-анализаторе АН-7529. Для подготовки к анализам осадок высушивали при температуре 70 С° и растирали.

По результатам анализа валовых концентраций Zn, Cu и Pb во всех пробах не превышают фоновых. Концентрации Co и Ni почти во всех пробах выше фоновых значений. По Cr более чем в половине проб наблюдается превышение фоновых концентрации. Для всех изученных элементов, за исключением As, преобладает литогенный источник, в то время как для As имеет место дополнительный привнос вещества из иного источника.

Для изученных глубин (до 10 см) и микроэлементов (Co, Ni, Cu, Pb) в целом характерно равномерное распределение форм нахождения по глубине. При этом для Co и Pb по мере отдаления вглубь Баренцева моря отмечается резкое увеличение форм, связанных с аморфными гидроксидами Fe и Mn на поверхности осадка.

Для Cu в целом очевидно преобладание форм, связанных с органическим веществом и сульфидами. Органическая форма Cu составляет в среднем 58-74 % от суммы условноподвижных форм.

Ni проявляет в прибрежной и отдаленной от берега колонках наибольшую склонность к связыванию с ОВ (46-49 % от суммы условно-подвижных форм). При этом на наиболее отдаленной от берега станции имеется тенденция к увеличению вклада форм, связанных с аморфными гидроксидами Fe и Mn (51 % от суммы условно-подвижных форм).

В морских зоопланктонных организмах *Calanus Glacialis* наибольшее содержания обнаруживают Cu и Ni, минимальные значения характерны для Zn и Co.

В соответствии со значениями коэффициентов бионакопления Кб, рассчитанных по отношению к содержанию ТМ в воде, зоопланктонный организм *Calanus Glacialis* макроконцентратор по отношению к Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, As, Cd.

Данное исследование проводилось в рамках проекта РНФ 14-27-00114-п “Седиментобиогеохимические исследования морей европейской части России (рассеянное осадочное вещество, донные осадки, диагенез). Взаимодействие геосфер, потоки вещества и энергии”

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРОД МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Полтавская С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), svetlanapoltavskaya@yandex.ru

Майкопская серия

Майкопская серия (олигоцен - нижний миоцен) широко распространена на всей территории Предкавказья. Из-за плохой фаунистической расчлененности в разных районах Кавказского региона выделяют ряд горизонтов и свит, стратиграфическая корреляция которых не всегда очевидна. Отложения майкопа представлены толщами глин с редкими прослоями косослоистых и линзовидных песчаников и алевролитов мощностью от нескольких десятков до 4000 м. [3].

Майкопские породы характеризуется значительной неоднородностью по концентрации органического вещества (ОВ) и его типов. Наиболее благоприятной обстановкой для формирования повышенных концентраций ОВ было хадумское время

Преобразование керогена

Согласно осадочно-миграционной теории происхождения нефти и газа источником УВ является ОВ, претерпевшее катагенетическое преобразование в процессе преобразования осадков [1].

Кероген является предшественником нефти и горючих газов в геосфере. Его важнейшей особенностью является неповторимость химической структуры.

По данным Rock-Eval пиролиза при прогреве происходит снижение показателя водородного индекса, характерное для преобразованных осадочных пород в естественном катагенезе, что говорит о протекании процесса термического преобразования органического вещества аналогичного природному катагенезу [2].

Методы экспериментального исследования

Для отражения результатов работы были проведены гидротермальные эксперименты по изучению трансформаций минеральных фаз и преобразования органического вещества пород Майкопской серии. После продукты экспериментов были изучены методами РФА и пиролиза Rock-Eval.

Результаты исследований

Для выполнения поставленных целей был проведена серия экспериментов. Образец хадумских отложений Майкопской серии (K18-16, K18-17) был поставлен в гидротермальный эксперимент при разных температурах на разное время (от 1 до 14 суток) (Табл 1).

Таблица 1. Общие данные по гидротермальному эксперименту

Образец K18-16, K18-17 в гидротермальном эксперименте					
Т, °С	Дней в опыте				
150	1	3	5	9	14
200	1	3	5	9	-
250	1	3	5	9	-
300	1	3	5	9	-
350	1	3	5	9	-

Исходный образец и продукты опытов были изучены методами РФА и пиролиза Rock-Eval. По полученным данным были изучены закономерности, иллюстрирующие динамику изменения свойств керогена в результате гидротермального воздействия (Рис. 1-3).

Как известно, качество нефтематеринских пород характеризуется типом органического вещества, его содержанием в породе и генерационным потенциалом. Тип органического вещества (и, отчасти, степень его термической зрелости) обычно определяют по пиролитическим аналогам диаграммы Ван Кревелена, причем чаще используют модифицированные диаграммы в осях HI – T_{max} (Волков, 2016). На рисунке 3 приведена диаграмма зависимости HI от T_{max} по результатам данных пиролиза Rock-Eval. Полученные данные распределены в областях значений водородного индекса (HI)

не превышающих значений 100 мг УВ/г $C_{орг}$, значения T_{max} варьируют от 365 до 469 °С, что отвечает керогену III типа.

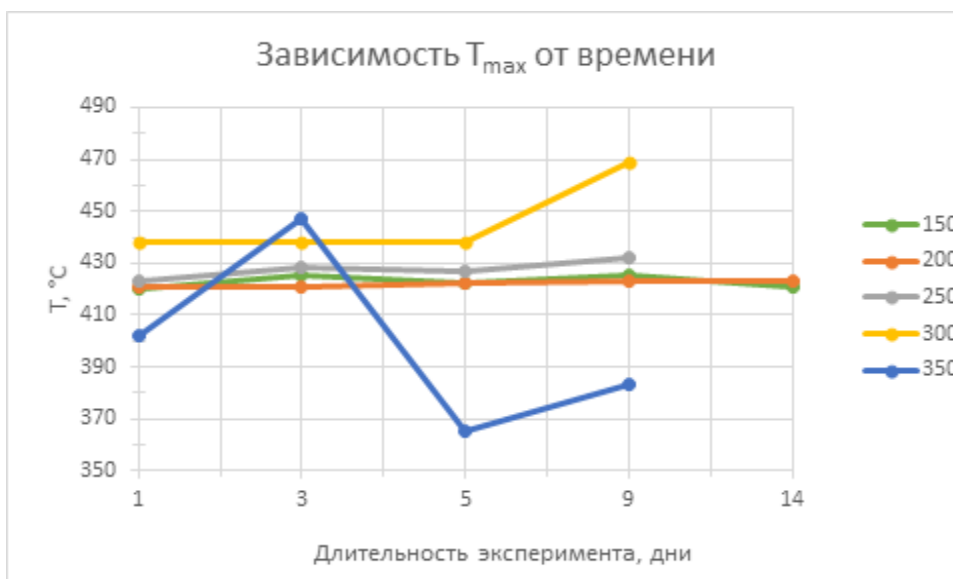


Рис. 1. Диаграмма зависимости T_{max} от времени (по результатам данных пиролиза Rock-Eval)

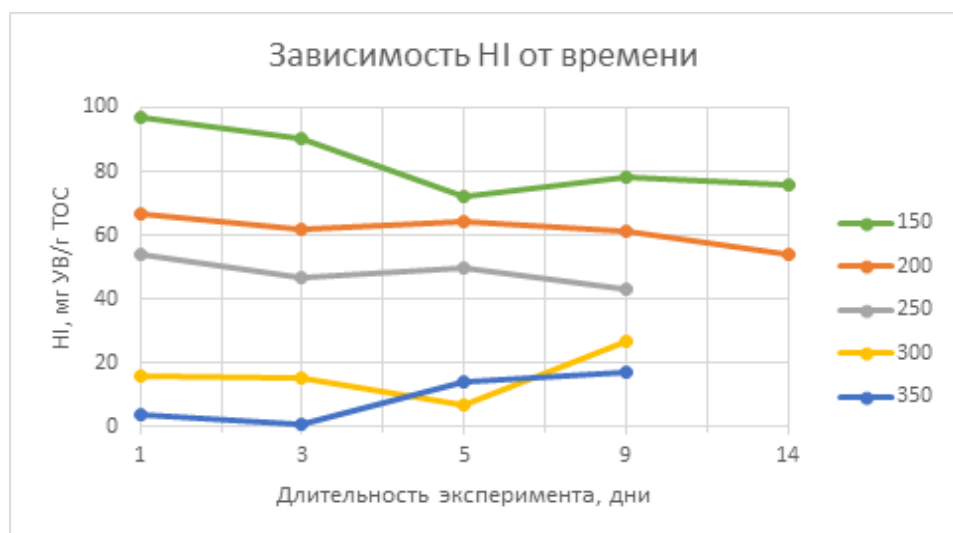


Рис. 2. Диаграмма зависимости HI от времени (по результатам данных пиролиза Rock-Eval)

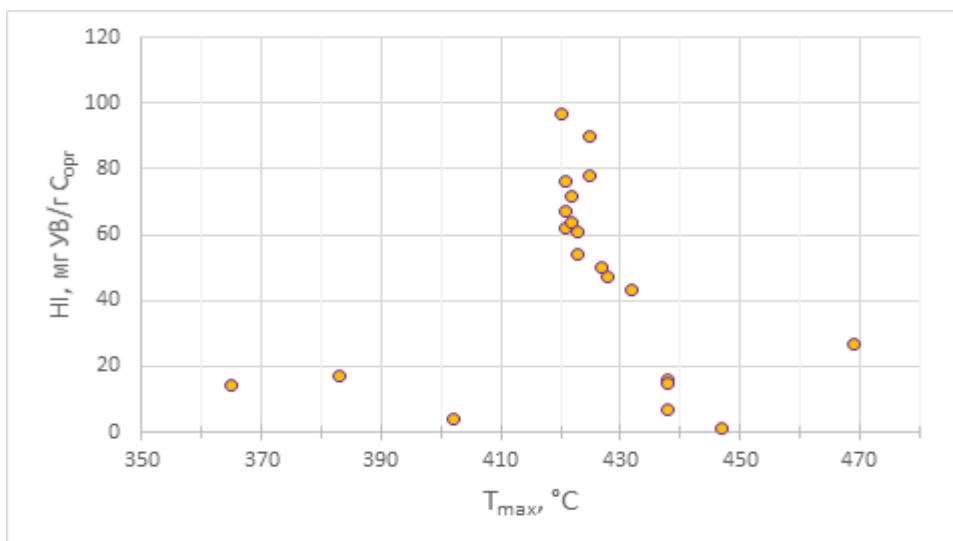


Рис. 3. Диаграмма зависимости HI от T_{max} (по результатам данных пиролиза Rock-Eval)

Литература:

1. Белецкая С.Н., Механизмы и факторы первичной миграции нефти. Моделирование первичномиграционных процессов//Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2007 (2).
2. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В., Изучение преобразования керогена методом 13С ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества//Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2015, № 6г. С. 33-39.
3. Шарафутдинов В. Ф. Геологическое строение и закономерности развития майкопских отложений Северо-Восточного Кавказа в связи с нефтегазоносностью. Автореф. дисс. докт. г.-м. наук //М.: МГУ. – 2003.2.

Поведение редкоземельных элементов, иттрия и скандия при Понижении температуры в модельной гранитной системе с высокими содержаниями воды и фтора

Русак А.А.¹, Щекина Т.И.², Алферьева Я.О.², Граменицкий Е.Н.², Котельников А.Р.³,
Бычков А.Ю.², Бычкова Я.В.²

¹*ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва,*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,*

³*ИЭМ им. Д.С. Коржинского РАН, Черногловка*

aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru

Введение. Главной проблемой экспериментального исследования являлось найти фазу, концентрирующую редкие элементы на магматической и постмагматической стадиях при насыщении модельной гранитной системы Si-Al-Na-K-F-O-H водой, фтором и литией. Этот вопрос поднимался в литературных источниках [1,2], в которых говорится, что возможным концентратором редких и редкоземельных элементов может быть алюмофторидный солевой расплав. Имеется в виду фаза, образующаяся при отделении богатого фтором лейкократового алюмосиликатного расплава на поздних стадиях дифференциации. В работе [3] этот факт был подтвержден в экспериментальных исследованиях при РТ-параметрах, характерных для гранитной системы. Добавление к модельной гранитной системе лития на фоне накопления фтора приводит к образованию солевых фторидных расплавов, образующихся по механизму силикатно-солевой несмесимости [4]. В работе для сравнения были проведены эксперименты в модельной гранитной системе без лития и с литием с участием редкоземельных элементов (REE) при температуре 800 °С и давлении 1 кбар с содержанием воды 10 и 30 мас. % [5]. Результаты показали, что в экспериментах без лития образовывались дендритные кристаллы алюмофторидов натрия и калия (по стехиометрии они соответствовали минералу – криолиту (CrI)), а фториды REE образовывали собственную фазу на границе этих кристаллов или окаймляли их, т.е. существовало равновесие: алюмосиликатный расплав (L) + Na-K CrI (FP) + фториды REE. В экспериментах с литием существовало другое равновесие, а именно, алюмосиликатный расплав (L) + щелочно-алюмофторидный солевой расплав (LF), в виде закаленных округлых глобулей, которые концентрировали в себе все REE, а также скандий (Sc), иттрий (Y) и литий (Li) с коэффициенты распределения (Kd) значительно больше 1. Скандий ведет себя несколько двойственно, он имеет Kd меньше, чем у иттрия, что обусловлено его большим сродством к алюмосиликатному расплаву. Таким образом, было показано, что добавление лития влияет на фазовые отношения и на распределение элементов в модельной гранитной системе.

Цели и задачи работы. Главной целью работы являлось изучение модельной гранитной системы в интервале температур от 800 до 400 градусов и давлении 1 кбар, а также изучение характера распределения REE, Y и Sc. В работе были поставлены следующие задачи: 1) провести эксперименты при температурах от 800 °С до 400 °С и P = 1 кбар; 2) проследить, как изменяется фазовый состав системы и как распределяются REE, Sc и Y при понижении температуры в модельной гранитной системе с высокими содержаниями фтора и различными содержаниями воды.

Методика экспериментов. Всего было проведено 6 серий экспериментов при температурах 800, 700, 600, 550, 500 и 400 °С и давлении 1 кбар. В качестве опорного состава алюмосиликатного расплава для опытов использовался состав близкий к гранитной эвтектике Qtz-Ab-Or (A-40/11) при P = 1 кбар и содержании F = 1 мас. % [6] и Li = 1,5 мас. %. Составы твердой шихты задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с определенными соотношениями Si, Al, Na+K+Li и фторидной солевой фазы (криолита) в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов.

Для приготовления исходных составов опытов при T = 800, 700, 600, 550, 500 и 400 °С и P = 1 кбар использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO₂, LiF, K₂SiF₆, NaF, AlF₃, Al₂SiO₅,

Al_2O_3 и дистиллированная вода. Для опытов, поставленных при $T = 800$ и 700 °C и $P = 1$ кбар, редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также Y и Sc вводились в виде оксидов по 0,5 мас. % элемента. В опыты добавлялось от 0 до 50 мас. % дистиллированной воды в зависимости от массы навески. А для опытов, поставленных при $T = 600$, 500 и 400 °C и $P = 1$ кбар, оксиды REE вводились в систему определенными парами, чтобы на микроанализаторе не происходило перекрывание пиков REE: (1) Y_2O_3 , La_2O_3 ; (2) Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 ; (3) CeO_2 , Eu_2O_3 и Ho_2O_3 ; (4) Dy_2O_3 ; (5) Pr_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 ; (6) Er_2O_3 , Yb_2O_3 ; (7) Nd_2O_3 , Tm_2O_3 ; (8) Sc_2O_3 , Gd_2O_3 в количествах по 2 мас. % элемента от массы твердой шихты. Дистиллированная вода добавлялась в каждую ампулу по 5-15, в ряде опытов до 20-50 мас. % от массы навески.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке (ИЭМ РАН). Точность контроля и регулировки температуры составляла ± 5 °C; давления ± 50 бар. Для каждой ампулы проводился контроль массы до и после проведения опыта. Опыт считался удачным, если расхождение массы было не больше 0,001г. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии МГУ. Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при токе 0,7 нА. Главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. Анализ REE проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 30 нА. Концентрации REE, Y, Sc и Li для опытов при 800 и 700 °C определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. В связи с малым количеством анализируемого вещества концентрации пересчитывали на содержание в фазах алюминия, заблаговременно определенные микронзондовым анализом.

Результаты экспериментов.

Фазовые отношения. При понижении температуры в гранитной системе усиливаются процессы кристаллизации, что соответственно и влияет на фазовый состав системы. При $T = 800$ °C и $P = 1$ кбар существует равновесие: алюмосиликатный расплав (L) + щелочной алюмофторидный солевой расплав (LF) + флюид, при содержании воды в системе больше 10 мас. %. При уменьшении температуры на 100 °C из глобулей солевого расплава начинает кристаллизоваться K-Na CrI, при этом в них еще сохраняется большая доля жидкой фазы, насыщенной REE и Li. При $T = 600$ °C из алюмосиликатного расплава кристаллизуется кварц и фторсодержащий калиевый алюмосиликат, предположительно, полилитонит, а из солевого расплава – Li-K-Na CrI, грейзит (LiF) и фториды REE, Y и Sc. При дальнейшем уменьшении температуры система всё больше приближается к солидусу. При $T = 550$ и 500 °C существует 3 фазы: алюмосиликатный и солевой расплавы и водный флюид. Из алюмосиликатного расплава продолжает выделяться кварц в виде крупных округлых кристаллов (более 100 мкм), внутри которых нередко наблюдается криолит. Это может служить доказательством совместной кристаллизации кварца со щелочными алюмофторидами. Новым фактом является кристаллизация двух разновидностей криолита – практически натриевого и натриево – калиевого. На границе силикатной и солевого фаз продолжается кристаллизация Li-слюды. Из солевого расплава кристаллизуется криолит также существенно Na- и более K- состава. Небольшие участки солевого расплава, занимающие промежутки между кристаллами криолита, все ещё сохраняются в образцах вплоть до 500 °C (рис.1). Они сложены закалочными агрегатами фторидов и алюмофторидов Li и фторидов REE, Y и Sc. По предварительным данным при $T = 400$ °C и $P = 1$ кбар алюмосиликатный расплав сохраняется, но он находится в метастабильном состоянии.

Распределение REE, Sc и Y между фазами. Все REE, Y и Sc распределяются в пользу солевого расплава. Коэффициенты разделения (K_d) элементов REE, Y и Sc между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами зависят от давления, температуры и содержания воды [7]. K_d увеличиваются при увеличении содержания воды в системе до 15-20%. При уменьшении температуры K_d уменьшаются. Например, при снижении температуры от 800 до 700 °C при прочих равных условиях коэффициенты разделения для REE, Y и Sc уменьшаются в несколько раз.

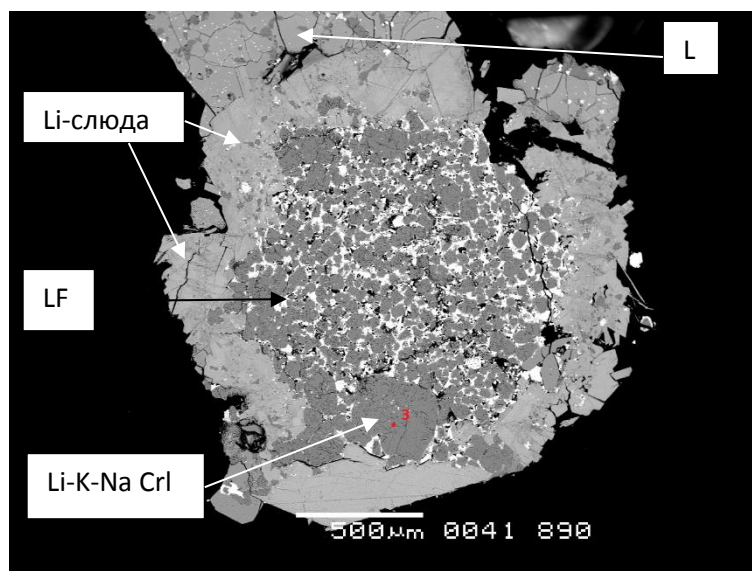


Рис. 1. Общий вид обр. (оп. 888, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ кбар}$). Внизу крупный кристалл Li-K-Na CrI, внутри глобуля агрегат зёрен CrI+(ScGd)F₃+LiF. Солевой глобуль окружён каймой Li-слюды.

Вывод. Таким образом, при снижении температуры от 800 до 500 °C и приближении к солидусу в высокофтористой водонасыщенной модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H сохраняется отделившийся солевой расплав, насыщенный Li и REE, который является средой, из которой образуются минералы редких земель. Проведенные эксперименты могут служить доказательством существования солевой фазы при низких температурах, вплоть до 500 °C. Они позволяют предположить, что солевые расплавы, насыщенные Li и REE, могут представлять собой фазу, из которой кристаллизуются редкоземельные минералы и в природных криолитсодержащих гранитных массивах, богатых REE, таких как Улуг-Танзек, Катугин, Ивигтут, Мадейра и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-05-00859.

Литература:

1. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. -188 с.
2. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. Петрология, 2013, том 21, № 5, с. 499-516.
3. Русак А.А. Фазовые отношения в модельной гранитной системе с водой и фтором и распределение редкоземельных элементов между силикатным и солевым расплавами и флюидом. Магистерская дипломная работа. МГУ, М., 2019, - 102 с.
4. Алферьева Я.О. Явление силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si-Al-Na-Li-H-F-O. Автореферат дис. Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012. -23 с.
5. Щекина Т.И., Котельников А.Р., Русак А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Первые результаты по распределению редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами и водным флюидом. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016) 19-20 апреля 2016 года. — Т. 1. — ГЕОХИ РАН, Москва, 2016. — С. 72–73.
6. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. Contrib. Mineral. Petr. V. 76., 1981, pp. 206-215
7. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Bychkov A.Y. Influence of pressure on distribution of Rare-Earth Elements between silicate and salt melts in the granite system with the maximum Fluorine concentration. EMPG XVI. 2018. -p. 87.

Применение петрофизических исследований при изучении минералов-индикаторов кимберлита Таймалырского района (Республика Саха-Якутия).

Рыбин И.В.

ФИЦ ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону; iliaribin@mail.ru, rybin@ssc-ras.ru

Таймалырский район расположен в пределах Приморской и Северо-Сибирской низменностей и, частично (юго-восточная часть площади), Средне-Сибирского плоскогорья (рис. 1). В административном отношении площадь работ принадлежит к Булунскому улусу, частично к Оленекскому и Анабарскому улусам Республики Саха (Якутия).



1- административная граница республики Саха (Якутия); 2- административные границы районов; 3- речные и морские порты; 4- аэродромы; 5- грунтовые автодороги; 6- автозимники; 7- горнодобывающие предприятия; 8- Таймалырский район

Рис. 1. Обзорная схема Таймалырского района.

На территории объекта развиты терригенно-осадочные породы позднего палеозоя – кайнозоя, содержащие ареолы с алмазами и их спутниками. Основными задачами петрофизических исследований являются:

1. Получение статистически представительных характеристик плотностных и магнитных параметров по литологическим разновидностям разных стратиграфических комплексов, развитых на территории объекта, с целью моделирования гравимагнитных полей.

2. Магнито-минералогические исследования компонентного состава минералов-индикаторов кимберлита (МИК) магнитной фракции (ферримагнитные пикроильмениты) из триасовых коллекторов с целью решения вопросов идентификации древних ореолов.

Петрофизические исследования пород осадочного чехла предусматривают отбор и изучение литифицированных пород перми-мела, а также специальные исследования пикроильменитов из древних (норий-карний) ореолов МИК.

Литифицированные породы перми-мела занимают более 90% площади исследуемой территории. По аналогии с изученными аналогами соседних территорий, породы относятся к слабомагнитным образованиям. В настоящее время аппаратура позволяет проводить высокоточные магнитометрические измерения такого класса пород. Для интерпретации гравимагнитных данных, удовлетворяющих современному уровню исследований, необходимо получить корректные статистические (дискриптивные) характеристики по следующим петрофизическим параметрам:

1. Объемная плотность (ОП);

2. Полный спектр магнитных параметров, включающий:

- магнитную восприимчивость (МВ);

- вектор естественной остаточной намагниченности (ЕОН);

- вектор индуктивной намагниченности (ИН);

- вектор суммарной намагниченности (СН);

- фактор Q.

3. Для доказательства природы ЕОН необходимо провести комплекс лабораторных экспериментов, включающий:

- анизотропию магнитной восприимчивости (АМВ) по определению магнитной текстуры (формы T, линейности L и расслоения F) [1];

- магнито-минералогический анализ (ММА) [2–5], состоящий из:

а) изучения коэрцитивных спектров (КС) индуцированной намагниченности I_i , коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности I_g и остаточной коэрцитивной силы H_{cg} ;

б) дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) по определению точек Кюри;

- палеомагнитные исследования (ПМИ) по изучению компонентного состава векторов ЕОН [6].

Другая важная проблема, стоящая перед геологами – решение вопросов генезиса и возраста предполагаемых коренных источников алмазов с целью разработки стратегии их поисков. По мнению Гаранина В.К., Кудрявцевой Г.П., Трухина В.И. и других исследователей, одним из перспективных направлений решения этого вопроса является магнито-минералогические методы диагностики МИК (пикроильмениты, хромшпинелиды, магнетиты и др.). Исходя из работ М. Я. Фолисевича [7], среди МИК древних ореолов монотисовых слоев (норий-карний) имеет место пикроильменит, по которому предлагается провести магнито-минералогические исследования, включающие дифференциальный термомагнитный анализ (ДТМА) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Независимые данные, полученные с помощью этих методов, дополняют комплекс физических, химических, оптических и др. типоморфных признаков МИК и сделают выводы более корректными.

Как известно, температура Кюри T_c пикроильменитов однозначно связана с их составом [5]. Причем содержание гейкилитовой компоненты ($MgTiO_3$) в твердом растворе мало влияет на изменение T_c пикроильменитов, в основном T_c определяется соотношением содержания гематита (Fe_2O_3) – ильменита ($FeTiO_3$). Чем больше содержание гематитовой компоненты в пикроильмените, тем выше температура Кюри [4–5]. Известно, что соотношение гематит-ильменит в гемоильменитах определяется РТ-условиями кристаллизации – чем больше содержание ильменита в гемоильмените, тем глубже происходит образование гемоильменита [8]. Предполагая, что данные закономерности сохраняются и для пикроильменитов, можно считать, что температура Кюри пикроильменитов отражает различные условия, влияющие на алмазоносность трубок: глубину их образования и скорость движения от очага образования к поверхности.

Изучение T_c пикроильменитов из разных кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции проведены на основе ДТМА в палеомагнитной лаборатории по методике [2–3]. На основе изучения объекта Алакит-Сохсолохский показано, что алмазоносность кимберлитов пропорциональна скорости подъема и глубине образования пикроильменитов.

Относительное разделение пикроильменитов по классам можно провести и на основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). На основе полученных спектров ЭПР пикроильменитов из кимберлитовых трубок Якутии, можно сделать следующие выводы:

- спектры ЭПР всех изученных пикроильменитов обусловлены ферромагнитной и суперпарамагнитной фазами, общее и относительное содержание которых варьирует в широких пределах;

- пикроильмениты трубок Заполярная и Айхал могут быть объединены в одну группу по слабой интенсивности наблюдаемых сигналов, резко отличающей их от образцов из других исследованных трубок;

- спектры ЭПР пикроильменитов из трубки Удачная сходны между собой и отличаются от других образцов большей шириной линии поглощения ферромагнитной фазы;

- пикроильмениты из трубок Удачная, Юбилейная и Зарница характеризуются в целом интенсивными сигналами резонансного поглощения;

- наиболее выраженными вариациями относительной доли ферромагнитной и суперпарамагнитной фаз в пределах образцов из одной трубки отличаются пикроильмениты трубок Юбилейная и Зарница.

Таким образом, для успешного проведения петрофизических исследований при изучении минералов-индикаторов кимберлита данной территории необходима следующая стадийность работ:

Полевые работы по отбору ориентированных образцов из разных литологических типов пород осадочного чехла (поздний палеозой – мезозой).

Пробоподготовка по изготовлению кубиков с ребром:

- 20 мм для высокоточных магнитометрических измерений;

- 10 мм для экспериментов.

Лабораторные работы, включающие:

- макроскопическое описание пород;

- микроскопическое описание пород;

определение:

- объемной плотности;

- магнитной восприимчивости;

- вектора естественной остаточной намагниченности (ЕОН);

- вектора индуктивной намагниченности (ИН);

- вектора суммарной намагниченности (СН);

- фактора Q.

- анизотропии магнитной восприимчивости;

- магнито-минералогический анализ (ММА), включающий изучение коэрцитивных спектров (КС) и дифференциальный термомагнитный анализ (ДТМА) по определению точек Кюри;

- палеомагнитные исследования (ПМИ) по изучению компонентного состава векторов ЕОН.

Литература:

1. Tarling D.H., Hrouda F. The magnetic anisotropy of rocks. London, Chapman&Hall, 1993, 217 p.
2. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. Казань: Изд-во КГУ. 1979. - 231 с.
3. Ибрагимов Ш.З., Ясонов П.Г., Денисов И.Г. Разложение на компоненты кривых температурной зависимости намагниченности насыщения многофазной ферромагнитной фракции образцов горных пород /Известия РАН, Сер. Физика Земли, 1999, №12. С. 65-69.
4. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Ильменит из кимберлитов. М., Изд-во МГУ, 1984. 240 с.
5. Кудрявцева Г.П. Ферромагнетизм природных оксидов. М.: Недра, 1988. - 232 с.
6. Палеомагнитология. Авт.: Храмов А.Н., Гончаров Г.И., Комиссарова Р.А., Писаревский С.А., Погарская И.А., Ржевский Ю.С., Родионов В.П., Слауцитайс И.П. Под ред. Храмова А.Н. - Л.: Недра, 1982. - 312 с.
7. Фолисевиц М.Я. Отчет о ревизионно-поисковых работах масштаба 1:500 000 по оценке перспектив коренной алмазности Лено-Анабарского междуречья в 1995-1999 гг. Фонды АмГРЭ, 1999.
8. Шолпо Л.Е. Использование магнетизма горных пород для решения геологических задач. Л.: Недра, 1977. - 182 с.

Применение специализированных минералогических исследований при изучении минералов-индикаторов кимберлита ТАЙМАЛЫРСКОГО РАЙОНА (Республика Саха-Якутия)

Рыбин И.В.

ФИЦ ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону; iliaribin@mail.ru, rybin@ssc-ras.ru

Таймалырский район расположен в пределах Приморской и Северо-Сибирской низменностей и, частично (юго-восточная часть площади), Средне-Сибирского плоскогорья (рис. 1). В административном отношении площадь работ принадлежит к Булуновскому улусу, частично к Оленекскому и Анабарскому улусам Республики Саха (Якутия) [1, 2].



2- административная граница республики Саха (Якутия); 2- административные границы районов; 3- речные и морские порты; 4- аэродромы; 5- грунтовые автодороги; 6- автозимники; 7- горнодобывающие предприятия; 8- Таймалырский район

Рис. 1. Обзорная схема Таймалырского района.

Минералогические исследования являются важной составной частью любых поисковых работ, но особое место они занимают при поисках алмазных месторождений. Данные исследования исключительно важны для решения ряда задач как общегеологического (научного), так и прикладного характера. Значительную долю минералогических исследований при алмазописковых работах занимает изучение типоморфных особенностей важнейших минералов-индикаторов кимберлитов (МИК), таких как пироп, пикроильменит, хромшпинелид и др. Важность типоморфных особенностей кимберлитовых минералов из россыпей объясняется тем, что изучение их позволяет расшифровать условия россыпеобразования и провести реконструкцию истории развития ореолов. По типоморфным особенностям МИК можно определить литодинамический тип ореолов, фациальную принадлежность вмещающих их осадков, степень удаления до коренного источника и многое другое. Особое место в изучении типоморфных особенностей МИК занимает исследование их морфологии. Детальные исследования физиографии МИК позволяют не просто устанавливать литодинамические обстановки, через которые они прошли, но и определять особенности этих обстановок, оценивать интенсивность влияния тех или иных факторов, их продолжительность, последовательность этапов морфогенеза и т.д.

В рамках изучения настоящего объекта, несомненно, полезно применение оптической компьютерной системы для визуализации и качественной обработки изображений макро- и микроморфологии МИК на базе бинокуляра.

Проводились обработка шлихов (фракционирование), количественный и полуколичественный минералогические анализы тяжелой фракции и предварительное описание кимберлитовых минералов. Описание МИК включало в себя:

- для граната – подсчет зерен и разделение (в количественном выражении) по классам крупности и сохранности (по 5-ти балльной шкале), разделение по цветности на три группы (оранжевые, красные и красно-фиолетовые), определение типа коррозии (дислокационный, кубоидный, пирамидально-черепитчатый и неопределенный тип) и подсчет количества осколков, трещиноватых зерен и зерен с включениями;

- для пикроильменита, кроме подсчета зерен, разделения по гранулометрии, сохранности и подсчета осколков, определяется тип поверхности (матировка эндогенная, шероховатая и шиповидная), количество агрегатных зерен, зерен с гипергенной коррозией и вторичными оболочками;

- для хромшпинелида все морфологическое описание сводится к определению формы зерен (октаэдри, вицинальные и неопределенные) без определения класса сохранности, не считая подсчета зерен и разделения по классам крупности.

- по остальным кимберлитовым минералам (оливин, циркон, хромдиопсид и др.) проводится только подсчет зерен и разделение их по классам крупности.

На основании такого описания достаточно трудно, а порой и просто невозможно провести качественно сравнительный анализ и идентификацию отдельных поисковых объектов (проб, участков) и достоверно выполнить прогнозные построения.

После обработки и предварительного минералогического описания кимберлитовых минералов шлихи всех проб (шлиховых, проб-протолочек, поддонов из мелко-объемных проб) поступают для дальнейших детальных минералогических исследований. Материал абсолютно всех шлихов, за исключением «пустых», в которых не обнаружены МИК, подвергается ревизии – беглому просмотру. Из опыта работ следует, что процент «пустых» шлихов в среднем составляет 15% от их общего количества, включая пробы-протопочки (все пробы-поддоны из мелко-объемных проб обычно содержат МИК).

Из общего количества шлихов, подвергнутых беглому просмотру, наиболее важные в поисковом и минералогическом отношении пробы и шлихи с представительным набором кимберлитовых минералов, достаточно равномерно распределенные по площади работ подвергаются детальному изучению.

Из шлихов с представительным набором кимберлитовых минералов для детальных исследований морфологии отбирается представительное количество каждого минерала, присутствующего в данной пробе (монофракции). Число минералов с представительным количеством зерен колеблется от 2 до 5 и в среднем составляет 3 минерала на пробу (обычно пироп, пикроильменит и хромшпинелид).

По каждому минералу представительная выборка (в среднем 80 зерен) подвергается детальному описанию, которое для МИК включает следующее:

1. Определение процентного содержания целых, трещиноватых, первично и вторично колотых зерен.

2. Определение процентного содержания зерен с примазками и установление состава последних (глинистые, песчаные, карбонатные, серпентин, лейкоксен, анатаз и др.).

3. Определение генетических типов поверхностей (первичные и вторичные) с разделением зерен на две группы.

4. Определение в процентном отношении количества зерен с вторичными скульптурами, а также зерен-осколков, значительно менее информативных.

5. Разделение зерен на классы сохранности (мехизноса) по четырехбалльной шкале – I, II, III и IV.

6. Определение разновидностей (типа) первичных поверхностей. Для граната это преимущественно матированная, шероховатая, бугорчатая, ямчатая, циркообразная, бородавчатая, в отдельных случаях – черепитчатая и ступенчатая, имеющие конвергентный характер. Для пикроильменита – матированная, шероховатая, бугорчатая, ямчатая, шиповидная. Для хромшпинелида – это зеркальная, матированная, реже шероховатая. Для оливина, хромдиопсида и циркона – это шероховатая, матированная, реже бугорчатая, в отдельных случаях черепитчатая и ступенчатая (для оливина).

7. Определение разновидностей (типа) вторичных поверхностей. Для граната это преимущественно каплевидная и корродированная, реже занозистая (игольчатая). В отдельных случаях в качестве вторичных поверхностей могут быть черепитчатая (тетрагональных пирамид), ступенчатая. Для пикроильменита – это в основном корродированная. Хромшпинелид химически устойчив, в гипергенных условиях на нем могут образовываться редкие секущие трещины или

развиваться микротрещиноватость с проявлением на сколах красноватых внутренних рефлексов, что также фиксируется при описании минерала.

8. Определение (в %) формы зерен: округлая, угловато-округлая, угловатая и остроугольная. Для гранатов дополнительно определяется количество кубоидов. При наличии зерен с кристаллографической огранкой, что встречается крайне редко, таковые также отмечаются. Для пикроильменитов кроме округлой, угловато-округлой, угловатой и остроугольной учитываются такие формы, как гексагональная и лепешковидная. Для хромшпинелидов определяется количество октаэдров, октаэдров с вициналями, сростков октаэдров и мириоэдрических кристаллов.

9. Определение в процентном отношении цветowych разновидностей граната с разделением их на пять основных групп – лиловые, фиолетовые, красные, оранжевые, розовые. Иногда дополнительно из лиловых разновидностей выделяются гранаты малинового цвета, имеющие густо-красный цвет с фиолетовым оттенком. Известны и зеленые гранаты, установленные в некоторых кимберлитовых телах, однако в шлихах они практически не встречаются.

10. Определение в процентном отношении количества зерен с включениями.

11. Определение в процентном отношении количества измененных зерен.

12. Определение в процентном отношении количества дихроичных (для граната) зерен.

13. Определение в процентном содержании количества зерен пикроильменита с раковистым и зернистым изломом (зерна монокристалльного и агрегатного строения).

Основная информация, полученная в результате детального исследования зерен МИК, отображается в табличной форме отдельно для каждого минерала. В дальнейшем данная информация используется для сравнительного анализа отдельных участков и площадей и составления обобщенных сокращенных заключений по участкам и полных заключений по району. В конечном итоге, типоморфные особенности кимберлитовых минералов данных таблиц являются основой для минералогического районирования территорий и прогнозных построений.

Выборочно наиболее важные в генетическом отношении минералы, а также «спорные» зерна МИК, подвергаются более «тонкому» детальному исследованию на оптической компьютерной системе с различным увеличением, их описанием и цифровым фотографированием зерен и их поверхностей, с вводом изображений в компьютер и занесением их в банк данных.

Кроме этого, проводится цифровое фотографирование выборок алмазов по участкам, а также и отдельных характерных кристаллов по бассейнам с вводом изображений в компьютер и занесением их в банк данных – всего порядка 30 изображений.

По результатам детальных минералогических исследований минералов составляются обобщенные сокращенные заключения (по одному на каждый участок) и 1 полное заключение по району.

Из наиболее представительных проб минералов после детального изучения их морфологии, отбираются случайные выборки для изучения их состава с помощью электронно-зондовой аппаратуры. Кроме этого, на электронно-зондовый анализ отбираются необычные («аномальные») зерна минералов, в отношении которых имеются спорные вопросы относительно генезиса, как самих минералов, так и их отдельных морфологических особенностей. В связи с тем, что схема отбора МИК для типоморфных исследований, когда минералы отбираются из всех гранулометрических классов, существенно отличается от методики их отбора на определение химсостава (исследуется преимущественно мелкий класс), для данных целей проводится отдельный отбор монофракций МИК для исследований на микроанализаторе.

После рентгеноспектральных исследований МИК на микроанализаторе, анализы в электронной форме поступают непосредственно в распоряжение исследователя, после чего данные химического состава зерен МИК подвергаются статистической обработке на персональном компьютере.

Обработка результатов микрозондового анализа обычно производится в программах Microsoft Excel, Statistika, Tridraw, Ilmenite-Calculator, Minal, Minfile, Spinmin с разбивкой составов на группы (парагенезисы) и построением бинарных и тройных диаграмм, гистограмм и других графиков в различных проекциях.

Литература:

1. Геология СССР. Т. XVIII: Западная часть Якутской АССР, Ч.1: Геологическое описание, кн. 1, – Москва: «Недра», 1970, - 536с.
2. Геология СССР. Т. XVIII: Западная часть Якутской АССР, Ч.1: Геологическое описание, кн. 2, – Москва: «Недра», 1971, - 256с.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ТЕКТОНОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МАКРОТРЕЩИНОВАТОСТИ ПОРОД ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОЛЕЙ ТАЙМАЛЫРСКОГО РАЙОНА ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ (РЕСПУБЛИКА САХА-ЯКУТИЯ)

Рыбин И.В.

ФИЦ ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону; iliaribin@mail.ru, rybin@ssc-ras.ru

Таймалырский район расположен в пределах Приморской и Северо-Сибирской низменностей и, частично (юго-восточная часть площади), Средне-Сибирского плоскогорья. В административном отношении площадь работ принадлежит к Булунскому улусу, частично к Оленекскому и Анабарскому улусам Республики Саха (Якутия).

Применение специализированных тектонофизических исследований макротрещиноватости пород при изучении кимберлитовых полей включает в себя два блока. Первый связан с реализацией в геоинформационных технологиях методики Милашева В. А. по изучению макротрещиноватости в земной коре в связи с локализацией диатрем [1]. Второй блок связан с определением тектонофизических характеристик полей палеотектонических напряжений и кинематики движений по разрывным нарушениям на основе обработки макротрещиноватости и интерпретации геофизических материалов.

Блок 1. По мнению В. А. Милашева, проявления кимберлитового магматизма развиты почти исключительно в пределах блоков земной коры с густой и, главное, с изотропной по ориентировке тектонической трещиноватостью. В.А. Милашев рекомендует использовать площадной анализ мегатрещиноватости для прогноза кимберлитовых тел. Метод включает в себя статистический визуальный анализ роз-диаграмм макротрещиноватости в пределах каждой элементарной ячейки $\sim 2,5 \times 2,5$ км, которая получается в результате перемещения окна осреднения размером 5×5 км по всей площади исследования с шагом по вертикали и горизонтали на половину окна. На основе анализа ограничиваются блоки с наиболее густой изотропной трещиноватостью, в которых, как правило, заключены подавляющее большинство диатрем кимберлитовых полей [2, 3]. Методика была успешно применена на всех известных кимберлитовых полях Якутской алмазоносной провинции.

Последовательность операций с применением ГИС-технологий в программе ArcView 3.x или ArcGIS 9.x предусматривается следующая. Макротрещиноватость в виде структурных линий, выявленная в результате дешифрирования материалов аэро- и космической фотосъемки (МАКС) заносится в слой ГИС. Затем все структурные линии разбиваются на элементарные сегменты по 500 м. Определяются азимуты простирания каждого сегмента. Вся площадь работ разбивается на сеть будущих элементарных ячеек. Методом клиппирования по рамке текущего положения окна осреднения для каждой элементарной ячейки из слоя структурных линий вырезаются все элементарные сегменты линий в отдельный файл. Далее программным способом строится роза-диаграмма макротрещиноватости, проводится статистический анализ распределения трещин по основным румбам, подсчет суммарной протяженности всех макротрещин, вычисляется мера изотропности (анизотропии) макротрещиноватости. Полученные розы-диаграммы масштабируются в графических редакторах и выносятся на сводную карту. По значениям суммарной протяженности всех макротрещин в каждой ячейке и меры изотропности (анизотропии) макротрещиноватости отстраиваются карты изолиний данных показателей и выносятся на итоговую карту.

Блок 2. Вопрос структурного контроля кимберлитовых тел является весьма актуальным, определяющим эффективность поисковых работ на алмазы в пределах Якутской алмазоносной провинции. Данной проблеме посвящены многие работы и исследования.

Однако в силу ряда причин, прежде всего, закрытого характера территорий и недостаточной проявленности разрывных нарушений осадочного чехла в геофизических полях, не удалось пока в полной мере охарактеризовать структурную составляющую в пределах кимберлитовых полей, что существенно снижает достоверность прогноза. Кроме того, недостаточность информации о последовательности формирования и активизации разломов, длительности периодов их активного функционирования только затрудняют прогнозные построения.

Ситуация осложняется еще и тем, что многие разломы фундамента проявляются в осадочном чехле в виде широких зон трещинных и разрывных деформаций без ярко выраженного магистрального сместителя и характеризуются отсутствием значительных смещений. Выявлять подобные структуры в условиях закрытых территорий сложно, поскольку традиционные геолого-структурные методы

изучения разрывных нарушений здесь мало информативны. Необходимо применение новых методик картирования разрывных нарушений на основе детального изучения тектонической трещиноватости. Примером подобного подхода к решению проблемы структурного контроля кимберлитовых трубок являются комплексные тектонофизические исследования разломно-блокового строения отдельных узловых участков Далдыно-Алакитского и Мало-Ботуобинского кимберлитовых районов.

Среди них, прежде всего, следует отметить работы в рамках объекта «Карьерный» [4]. На их основе были сделаны важные выводы о контроле кимберлитовых трубок Айхал и Удачная узлами пересечения-сопряжения субвертикальных разрывных нарушений со сдвиговым характером перемещений по ним. Сами разрывы представлены мощными и протяженными зонами трещиноватости, иногда со стержневыми зонами дробления. Установлены также параметры зон динамического влияния кимберлитоконтролирующих разрывных нарушений в чехле и сделан вывод о структурном контроле размещения кимберлитовых трубок Удачная и Айхал системой субмеридиональных (север-северо-западных) и субширотных (восток-северо-восточных) разломов сдвиговой природы.

Комплексные тектонофизические исследования разломно-блокового строения отдельных узловых участков Алакит-Мархинского поля проводились в последние годы сотрудниками лаборатории тектонофизики ИЗК (г. Иркутск) в рамках договора с Айхальским ГОКом "АЛРОСА". Ниже, в качестве примера, приводятся предварительные результаты проведенных исследований [5, 6].

Прежде всего, была установлена специфика нарушенности платформенных отложений в алмазоносных районах. Разломно-блоковая структура участка локализации кимберлитовой трубки Айхал представлена плитообразными 3-х и 4-угольными блоками, ограниченными на глубине послыными срывами, а по латерали и дистали - крутопадающими разрывами северо-западной, северо-восточной и субширотной ориентировок. При этом большинство границ не выражены одним сместителем, а представляют зоны сгущения разрывов 2-го порядка, которыми часто являются закономерным образом ориентированные системы трещин. Структура месторождения Айхал сформировалась в течение нескольких этапов деформации и представляет собой типичный пример контроля кимберлитов тектоническими нарушениями, как в отношении контактов рудного тела, так и его локализации в узловом сочленении крутопадающих зон разломов северо-восточного, северо-западного и субмеридионального направлений.

Проведенное по результатам полевых исследований физическое моделирование позволило авторам исследований утверждать, что оптимальные условия для структурного контроля кимберлитовых трубок «айхальского» морфотипа присутствуют в сдвиговых зонах, характеризующихся одновременным действием сдвига и сжатия (транспрессионный тип деформаций). В то же время, А.А. Потуроевым для трубки Юбилейная по результатам обработки сопряженных трещин по методу В.М. Гзовского доказывается локализация трубки в оперяющей зоне трещиноватости глубинного разлома типа правостороннего сдвига или сбросо-сдвига [7]. Это уже больше похоже на обстановку трансенсии – сдвига на фоне дополнительного растяжения.

По результатам интерпретации геолого-геофизических данных на площади объекта «Далдынский» установлен правосдвиговый характер смещений по рудоконтролирующим северо-восточным разломам при локализации самих кимберлитовых тел в оперяющих субширотных нарушениях. Проведенная [8] обработка по методике [9] указывает на формирование региональных докембрийских глубинных разломов Алакит-Мархинского поля в обстановке сдвигового поля палеонапряжений в условиях дополнительного сжатия, меньше – растяжения. По методу поясов [10] кинематика разломов определяется для субширотных и северо-восточных как правосдвиговая, субмеридиональных и северо-западных – левосдвиговая, в отдельных решениях кинематика прямо противоположная. Последнее можно рассматривать как существование отдельных эпизодов смены направлений перемещений по разломам либо периодов релаксации палеонапряжений. По результатам предварительных исследований в карьерах, существенная роль сдвиговых деформаций в локализации кимберлитовых тел устанавливается и на Накынском кимберлитовом поле.

Таким образом, формирование кимберлитовых тел Якутской алмазоносной провинции совершалось в условиях сдвигового тектогенеза. Для выявления площадей его проявления проводятся специализированные тематические исследования на площади на основе комплексного изучения макротрещиноватости и линеamentного анализа на основе дешифрирования КС и интерпретации гравимагнитных съемок. Суть методики сводится к следующему. Для определения тектонофизических характеристик важнейшим параметром является не только азимут простирания, но и значения угла падения макротрещин и разрывных нарушений. По данным дешифрирования аэро- и космоснимков выявляются основная сеть макротрещин и разрывных нарушений на дневной поверхности. На основе

обработки геофизических материалов, главным образом, аэромагнитки, путем анализа среднечастотной составляющей магнитного поля строится сеть линеаментов по геофизическим данным, предположительно развитых в средней части платформенного чехла. При совместном анализе поверхностной макротрещиноватости и линеаментов по геофизическим данным в средней части чехла появляется возможность определить для части систем макротрещин и разрывов их угол падения. Дальнейшая обработка заключается в наборе статистически представительной выборки (60 – 120) подобных замеров и статистическая обработка в специализированной тектонофизической программе Structure ver.3.4.

По опыту работ, количество макротрещин, для которых удается определить углы падения незначительно и составляет от 10 - 15 до 30 – 40%. Поэтому статистическое окно, в котором производится обработка данных макротрещиноватости для тектонофизической характеристики значительно больше, чем в методике В. А. Милашева.

Дальнейшая обработка полученных материалов осуществляется в программном комплексе Structure ver.3.4. В результате обработки будет определена кинематика разрывных нарушений и выполнено картирование полей палеонапряжений верхней части разреза чехла по латерали. В состав камеральной обработки в программном комплексе входят:

- ввод данных;
- построение различных типов структурных диаграмм: роз-диаграмм, массовых замеров, сопряженных трещин с определением ориентировки направлений тектонических напряжений по преобладающим или выбранным системам трещин, при наличии поясов трещин – направлений перемещений по методу В. Н. Даниловича;
- определение преобладающих палеотектонических напряжений и типа поля в районе площадкостанции и в домене в целом;
- определение в интерактивном режиме методом подбора кинематики и направлений перемещений по выбранному разлому.

Вся обработка специализированных тектонофизических исследований макротрещиноватости производится на компьютере с применением программ ArcView, Excel, Access, Structure.

Литература:

1. Милашев В.А. Трещиноватость, блоковое строение платформенного чехла и локализация диаграмм. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1997.
2. Милашев В.А. и др. Структуры типовых кимберлитовых полей Якутской провинции (окончательный отчет по теме: "Структуры типовых кимберлитовых узлов Якутской провинции в связи с проблемой сортности алмазов"). 1982.
3. Милашев В.А. и др. Обновленная карта структурного прогноза Мархино-Алакитского кимберлитового поля в м-бе 1:100 000. 1992.
4. Устинов В.И. и др. Отчёт о результатах производственно-тематических работ по теме: "Изучение структурно-тектонических и геохимических особенностей района коренных месторождений алмазов трубок Айхал и Удачная" за 1980-82 гг. 1982.
5. Семинский К.Ж. Внутренняя структура континентальных разломных зон. Тектонофизический аспект. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал «Гео», 2003. – 244 с.
6. Гладков А.С., Семинский К.Ж., Борняков С.А., Лунина О.В., Фролов В.С. Тектонофизический подход к анализу структурного контроля алмазоносных кимберлитовых трубок (на примере трубки Айхал) // Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века. - Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2003.- с.283-287.
7. Корзилов А.Н. и др. Отчет о результатах детальной разведки кимберлитовой трубки Юбилейная с подсчетом запасов алмазов по состоянию на 01.09.78 г. 1978. Фонды АмГРЭ.
8. Салихов Р.Ф. Сдвиговый тектогенез и кимберлитовый магматизм (на примере Далдыно-Алакитского алмазоносного района) // Материалы VI международной конференции "Новые идеи в науках о Земле". – М., МГГРУ, 2003.
9. Гзовский М.В. Основные вопросы тектонофизики и тектоника Байджансайского антиклинория. Части III и IV М.: АН СССР, 1963.
10. Данилович В.Н. Метод поясов в исследовании трещиноватости, связанной с разрывными смещениями. Иркутск, 1961.

Р-Т И ФЛЮИДНЫЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В КСЕНОЛИТАХ ГРАНАТ-БИОТИТОВЫХ ПОРОД ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЮБИЛЕЙНАЯ И СЫТЫКАНСКАЯ, ЯКУТСКАЯ КИМБЕРЛИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

Селиутина Н.Е.^{1,2}, Сафонов О.Г.^{1,2}, Япаскурт В.О.¹, Варламов Д.А.², Шарыгин И.С.³,
Константинов К.М.^{3,4}

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет seliutinane@gmail.com;

² Институт экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН;

³ Институт земной коры СО РАН;

⁴ Научно-исследовательское геологическое предприятие АЛРОСА

Данная работа посвящена изучению коровых ксенолитов гранат-биотитовых пород из кимберлитовых трубок Юбилейная и Сытыканская Алаakit-Мархинского кимберлитового поля (Сибирский кратон). Эти трубки имеют довольно близкий возраст: 363 ± 13 Ма для Сытыканской [3] и 372 ± 4.8 Ма для Юбилейной [2].

Образцы ксенолитов представлены ассоциацией $\text{Grt} + \text{Bt} + \text{Pl} + \text{Kfs} \pm \text{Opx}$. Кварц в породах отсутствует. Породы крупнозернистые, порфириобластовые, зерна граната достигают 1 мм, текстура массивная, местами сланцеватая. Отличительной особенностью пород является высокое содержание калиевого полевого шпата. Зерна граната однородны по содержаниям Mg, Fe и Ca в центральных частях, но содержание Mg и Ca в краевых частях уменьшается. В гранатах встречаются отдельные включения ортопироксена и многочисленные – биотита, циркона, монацита. Для биотитов характерно высокое содержание F (до 1.5 вес. % в центральных зонах и до 2.2 вес. % в краевых) и TiO_2 (до 7.8 вес. %). Биотиты из основной массы и биотиты из включений практически не отличаются по содержаниям F, TiO_2 , Al_2O_3 , но имеют различия по магнезиальности. Более высокая магнезиальность биотитов во включениях, а также пониженная магнезиальность граната-хозяина свидетельствуют об активном Fe-Mg обмене между этими минеральными фазами в ходе остывания. Этот процесс никак не проявлен в обособленных зернах биотита. Ортопироксен подвержен вторичным изменениям, реликты этой фазы присутствуют и в виде включений в гранате, и в виде индивидуальных зерен. Содержание Al_2O_3 выше в зернах ортопироксена из включений в гранате. Плаггиоклаз присутствует как отдельная фаза, а также встречается в виде ламелл в калиевом полевоом шпате.

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса TWQ (версия 2.3) [1] позволили определить температуры равновесий $610\text{--}680^\circ\text{C}$ для ассоциации гранат-ортопироксен и $640\text{--}670^\circ\text{C}$ для ассоциации гранат-биотит. Содержание Al в ортопироксене, сосуществующем с гранатом, отвечает давлениям порядка 4.2-6.0 кбар. Расчеты с использованием равновесия $\text{Grs} + 2\text{Prp} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O} = \text{Phl} + 3\text{En} + 3\text{An}$ показывают, что ассоциация гранат-биотитовых пород отвечает активности воды порядка 0.03-0.04. Такие чрезвычайно низкие значения активности воды, вероятно, демонстрируют воздействие на породы высококонцентрированных рассолов. Широкое развитие калиевого полевого шпата и отсутствие кварца в породах подтверждает это предположение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-05-00266.

Литература

1. Berman, R. G. (2007). winTWQ (version 2.3): a software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations. Geological survey of Canada, open file, 5462, 41.
2. Sun, J., Liu, C. Z., Tappe, S., Kostrovitsky, S. I., Wu, F. Y., Yakovlev, D.,-- & Yang, J. H. (2014). Repeated kimberlite magmatism beneath Yakutia and its relationship to Siberian flood volcanism: insights from in situ U-Pb and Sr-Nd perovskite isotope analysis. Earth and Planetary Science Letters 404: 283-295.
3. Kravchinsky V.A., Konstantinov K.M., Courtillot V., Savrasov J.I., Valet J-P., Cherniy S.D., Mishenin S.G., Parasotka B.S. (2002) Paleomagnetism of East Siberian traps and kimberlites: two new poles and paleogeographic reconstructions at about 360 and 250 Ma. Geophys. J. Int. 48: 1-33.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ВЯЖУЩЕГО С ОРГАНИЧЕСКИМ СТАБИЛИЗАТОРОМ

Сивальнева М.Н., Кобзев В.А.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
г. Белгород, 549041@mail.ru

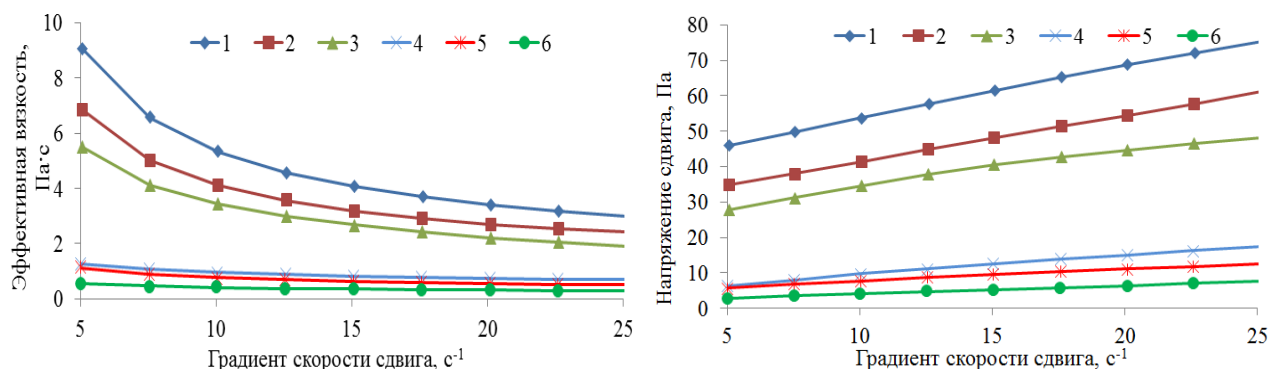
Экологические и технико-экономические аспекты строительной индустрии определяют необходимость в перспективных и эффективных материалах, которые могут быть обеспечены использованием бесцементных вяжущих. Расширение сырьевой базы производства строительных материалов различного функционального назначения возможно за счет разработки бесцементных вяжущих веществ на основе природного и техногенного сырья силикатного и алюмосиликатного составов. К ним относятся наноструктурированные, а также высококонцентрированные вяжущие суспензии, разработанные и изучаемые представителями научной школы БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород) [1–10]. Одним из перспективных направлений реализации данных вяжущих – пенобетон неавтоклавно твердения на основе наноструктурированных вяжущих, полученных из кварцевых пород и перлита [11, 12].

Для расширения сырьевой базы бесцементных вяжущих в данной работе рассмотрена высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия (ВАВС) на основе гранодиорита, которое первоначально обладает более прочной матрицей. Технологическая схема ее получения представлена механохимическим синтезом в водной среде. В качестве сырья использовался отсев гранодиорита с фракцией более 1,25 мм. В виду одностадийности технологии на начальном этапе вводился модификатор помола – жидкое натриевое стекло в количестве 0,5 % [10].

Так как ВАВС позиционируется как основной вяжущий компонент при получении ячеистых композитов, то был проведен обзор стабилизаторов пен, среди которых выбран поливиниловый спирт (ПВС).

Первоначально получали раствор ПВС. Для этого растворяли ПВС в дистиллированной воде, перемешивали на магнитной мешалке при температуре 80–85 °С до полного растворения в течение 60–80 минут (при объеме раствора 0,5 л). С учетом однородного распределения вещества в объеме раствора и технологической простоты получения концентрация ПВС составила 5 %.

Проведены исследования реотехнологических характеристик алюмосиликатного вяжущего, модифицированного раствором ПВС. Анализ полученных результатов позволяет говорить о том, что системы имеют тиксотропный характер течения, который представлен плавным снижением вязкости на всем измеряемом диапазоне. При введении ПВС наблюдается незначительное снижение подвижности. В зависимости от концентрации раствора вязкость увеличивается на 70–88 % от данных кривых, представляющих немодифицированное вяжущее с различным водосодержанием: ВАВС с применением раствора в ПВС в количестве 0,3 % соответствует ВАВС с В/Т=0,34; ВАВС с раствором ПВС 0,4 % – ВАВС с В/Т=0,36; ВАВС с раствором ПВС 0,5 % – ВАВС с В/Т=0,37 (рисунок 1).



а б

Рис. 1 – Реограммы ВАВС, модифицированной раствором ПВС: а – зависимость вязкости от градиента скорости сдвига; б – зависимость напряжения от градиента скорости сдвига; 1 – ВАВС+ПВС (0,3 %), 2 – ВАВС+ПВС (0,4 %), 3 – ВАВС+ПВС (0,5 %), 4 – ВАВС (В/Т=0,34), 5 – ВАВС (В/Т=0,36), 6 – ВАВС (В/Т=0,37)

На следующем этапе работе изучалось химическое взаимодействие модифицирующего компонента ПВС и вяжущей системы ВАВС путем рассмотрения связей гидрофильных групп (R-OH). Идентификация данного взаимодействия осуществлялась путем съемки ИК-спектров следующих образцов и их анализа: ВАВС; ВАВС, модифицированной раствором ПВС; раствора ПВС (рисунок 2).

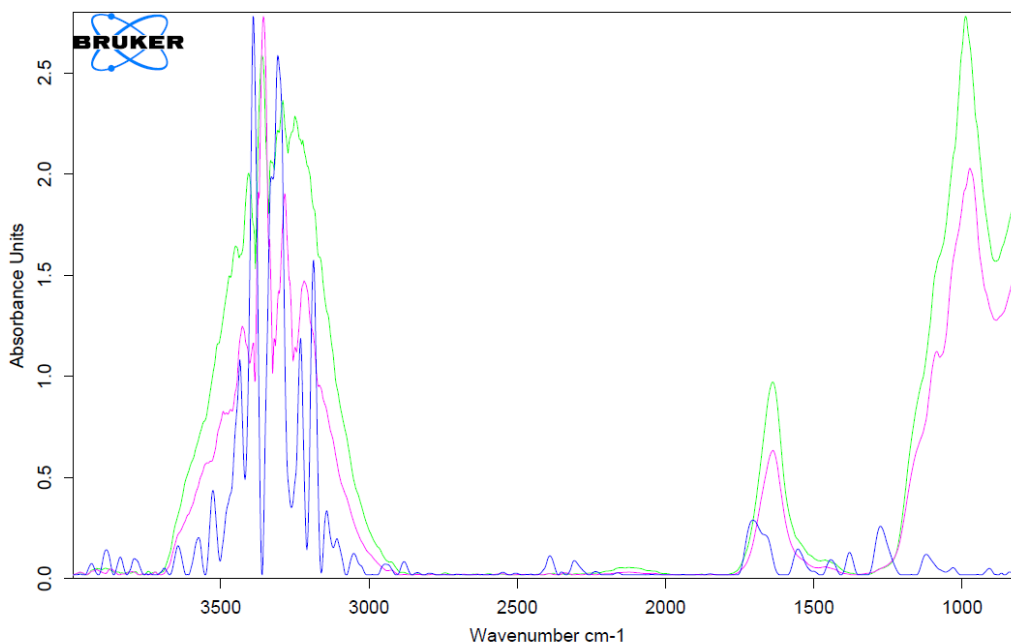


Рис. 2 – ИК-спектры раствора ПВС (синий), ВАВС (зеленый) и их композиции (розовый)

Так, полосы поглощения валентных колебаний R-OH групп в диапазоне $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ образца вяжущей суспензии с концентрацией 0,3 % ПВС демонстрируют непропорционально низкое снижение интенсивностей, характерное при связывании гидроксильных групп, но, в тоже время, широкие малоинформативные полосы деформационных колебаний R-OH в диапазоне $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ не позволяют оценить количественно данный процесс. Для сравнения были выбраны эфирные группы - C-O-C- остатков винилацетата в ПВС (до 11%), являющиеся лиофобными по отношению к ВАВС в отсутствии каталитической щелочи и несвязывающийся с ним, что обнаруживается на кривой композиции «ВАВС+ПВС» в пределах волнового числа $1150\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ (сильные валентные колебания). По сравнению с ними показательным выглядит интенсивное снижение R-OH групп ПВС, что говорит о взаимодействии ПВС с поверхностью ВАВС.

Объяснением могут служить особенности поливинилового спирта, структура которого является конденсационно-коагуляционной. Как известно, протекание процессов структурообразования в водных растворах ПВС обусловлено образованием водородных связей. В его структуре имеются регулярно расположенные гидроксильные группы и гидрофобные алифатические цепи. Вместе с остатками винилацетата (до 11 %) в водной среде они формируют мицеллы, гидрофильные фрагменты которых обращены к вяжущей суспензии. В свою очередь, система алюмосиликатной суспензии в исходном состоянии проявляет гидрофильность и отличается наличием большого количества свободных OH-групп. За счет слабощелочной среды вяжущего можно сделать предположить, что присоединение частиц с молекулами модификатора осуществляется посредством водородных связей через молекулы воды.

Таким образом, в системе «ПВС – ВАВС» снижение подвижности обусловлено формированием ассоциатов за счет связывания частиц вяжущего в виде объемных сетевых структур, создающих подобие набухающего в воде каркаса (рисунок 3).

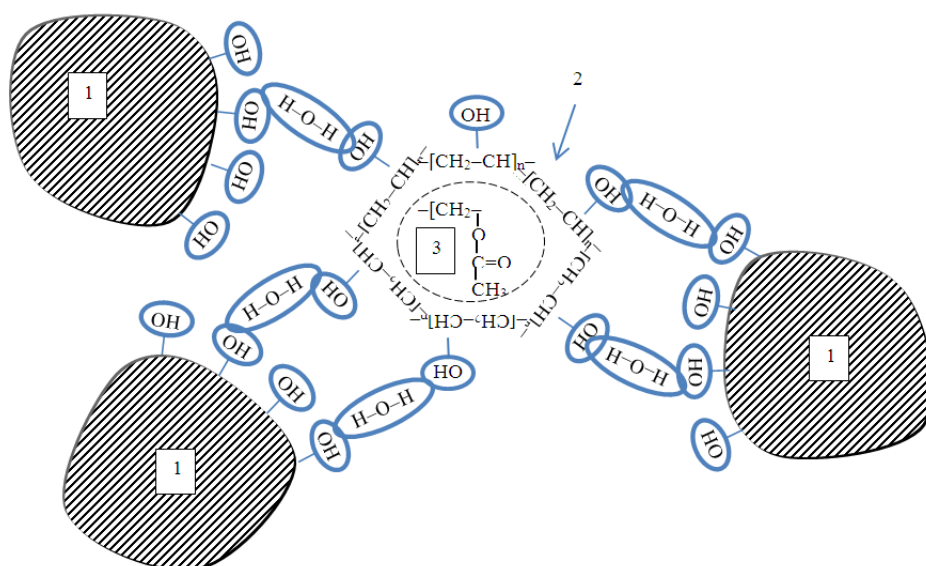


Рис. 3 – Схема механизма взаимодействия молекул модификатора (ПВС) и частиц ВАВС на основе гранодиорита: 1 – частица вяжущего, 2 – мицелла из макромолекул ПВС, 3 – остатки винилацетата

В результате исследований установлена целесообразность применения поливинилового спирта и его влияние на бесцементную высококонцентрированную алюмосиликатную вяжущую суспензию, полученную из отсева гранодиорита, которое заключается в повышении стабильности структурообразующих процессов за счет формирования ассоциатов и связывания частиц вяжущего в виде объемных сетевых структур, создающих подобие каркаса. Поливиниловый спирт выполняет роль неионогенного регулятора размерности и стабильности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

Работа выполнена в рамках реализации Стипендии Президента СП-2116.2018.1

Литература:

1. Череватова А.В., Жерновский И.В., Строкова В.В. Минеральные наноструктурированные вяжущие. Природа, технология и перспективы применения. Саарбрюкен, 2011.
2. Строкова В.В., Череватова А.В., Нелюбова В.В. Силикатные автоклавные материалы на основе высококонцентрированной вяжущей суспензии // Строительные материалы. 2007. № 10. С. 10–16.
3. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // Строительные материалы. 2014. № 1–2. С. 38–41.
4. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Павленко Н.В., Жерновский И.В. Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 11–15.
5. Кожухова Н.И., Строкова В.В., Кожухова М.И., Жерновский И.В. Структурообразование в щелочеактивированных алюмосиликатных вяжущих системах с использованием природного сырья различной кристалличности // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 1. № 4. С. 38–43.
6. Нелюбова В.В., Подгорный И.И., Строкова В.В., Пальшина Ю.В. Автоклавный газобетон с наноструктурированным модификатором алюмосиликатного состава // Строительные материалы. 2016. № 4. С. 72–75.
7. Строкова В.В., Нецвет Д.Д., Нелюбова В.В., Серенков И.В. Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 50–54.
8. Сумин А.В., Строкова В.В., Нелюбова В.В., Еременко С.А. Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 70–75.
9. Череватова А.В., Жерновская И.В., Алехин Д.А., Кожухова М.И., Кожухова Н.И., Яковлев Е.А. Теоретические аспекты создания композиционного наноструктурированного гипсового вяжущего повышенной жаростойкости // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 2. № 4. С. 5–13.
10. Кобзев В.А., Сивальнева М.Н., Нелюбова В.В. Высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия из гранодиорита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 1. С. 12–18.
11. Павленко Н.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Нелюбова В.В., Капуста М.Н. Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов // Строительные материалы. 2012. № 6. С. 10–12.
12. Череватова М.С., Мирошников Е.В., Павленко Н.В. Эффективные теплоизоляционные материалы на основе наноструктурированного вяжущего // Сухие строительные смеси. 2014. № 2. С. 41–42.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ТЕКТИТАХ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Соловьева А.Д.¹, Золотарев А.А.¹, Бочаров В.Н.²

¹ СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ² РЦ «Геомодель», Научный парк СПбГУ (г. Санкт-Петербург),
annasolovjova72@gmail.com

Тектиты – уникальные по химическому составу, а главное по своему распространению и генезису, геологические образования, которые являются специфической формой расплавных импактитов [1]. Основная современная гипотеза происхождения тектитов предполагает образование последних в результате наиболее далекого выброса самых высокотемпературных порций импактного расплава при ударном событии. При выбросе, последующем полете и падении в атмосфере они нередко приобретают округлую, аэродинамическую форму.

В настоящее время известно восемь полей распространения тектитов: центрально-европейское (влтавиты), австрало-азиатское (австралиты, индошиниты, яваниты, биллитониты, филлипиниты и др.), западно-африканское (айвориты), северо-американское (бедиазиты, джорджианиты), западно-казахстанское (иргизиты) и единичные находки в России (Новый Уренгой и Челябинская область) и Гватемале, не имеющие связи с кратерами. Названия тектитам обычно даются по их местонахождению (например, влтавиты по реке Влтава, Чехия; биллитониты по острову Белитунг, Индонезия и т. д.).

Среди тектитов наибольший научный и практический интерес вызывают ливийское стекло и влтавит. Повышенный интерес к ним связан с проблемой определения их генезиса, что определило существование многочисленных гипотез их образования, например, аккреция тектитов из микрошариков («налипушек», названных так П. В. Флоренским) конденсата в горячем облаке на растущей астроблеме [2]. Особая проблема связана с генезисом ливийского стекла. Так как содержание кремнезема в стекле составляет около 98 масс. %, то его температура плавления равна температуре плавления чистого кремнезема – 1727-1713°C, это выше на 500°, чем у других тектитов [3]. Кроме того, стекло не имеет признаков абляции, которые свидетельствовали бы о его полете в атмосфере на большие расстояния [4]. Поэтому, существует гипотеза о том, что ливийское стекло представляет собой импактит, образовавшийся при быстрых плавлении и застывании богатого кварцем нубийского песчаника (Nubian Sandstone), последовавших сразу после импактного события [5, 6]. При данном процессе не образуется кратер, но происходит высокотемпературное плавление поверхностей пород [7, 8]. Существует также теория о том, что стекло имеет вулканический генезис [9]. Во-вторых, интерес к влтавиту и ливийскому стеклу связан с активным использованием их в качестве материалов для ювелирных украшений и предметов декоративно-прикладного искусства, а именно со сложностью диагностики тектитов в изделиях.

Исследования химического состава тектитов и минеральных включений в них проводились на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе Hitachi TM 3000 Quanta, на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N и на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 при 10- и 50-кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000-100 см⁻¹. Время накопления данных от 2 до 10 сек. с количеством повторов от 2 до 15. Рентгеновская микротомография проводилась на микротомографе Skyscan 1172 (Bruker). Показатель преломления стекол определялся методом рефрактометрии, плотность – методом гидростатического взвешивания. Большинство методов являются неразрушающими и сохраняют вещество в исходном виде. Они могут использоваться для диагностики тектитов, например, в ювелирных изделиях.

Влтавиты относят к продуктам дальних выбросов импактного расплава из кратера [10]. Они представляют собой прозрачные темно-зеленые образования (размеры – около нескольких см) с поверхностью подвергнутой химической коррозии. Влтавит имеет показатель преломления (1.455-1.46), отличный от других тектитов (ливийского стекла (1.49), иргизита (1.5), индошинита (1.5)), что указывает на меньшую степень упорядочения стекла, то есть на более высокую скорость охлаждения. Плотность влтавита (2.4 г/см³) схожа с плотностями других тектитов (2.1-2.42 г/см³), при достаточно низкой общей пористости (0.3 %; в том числе, открытая = 0.2 %, закрытая = 0.06 %). Большинство пор имеют размеры от 0.02 до 0.05 мм.

Содержание химических элементов в тектитах является одним из главных показателей условий их образования, а также важным отличительным признаком при их геммологической диагностике. По петрохимическим свойствам (зависимости содержания кремнезема от (K₂O+Na₂O) и MgO) влтавит

относится к соответствующим областям стекол импактного происхождения [11]. Он характеризуется сравнительно высоким содержанием кремнезема (78-84 масс. %), низким содержанием щелочей (3.5-4.5 масс. % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и значительным содержанием магния (0-2.5 масс. % MgO), но отличается от многих других стекол импактного происхождения более низким содержанием железа (0-1.5 масс. % Fe_2O_3) и более высоким – кальция (3.5-4.5 масс. % CaO). Мы предполагаем, что данные признаки связаны с отличным составом горных пород неизменной ударной мишени.

Минеральные включения могут многое рассказать о генезисе стекол, кроме того они позволяют отличать их друг от друга и от многочисленных ювелирных стекол, созданных человеком. Влтавит отличается от других тектитов по составу микровключений, что характеризует особые условия его образования и помогает безошибочно его диагностировать. В составе влтавита нами были диагностированы включения кристобалита (размеры: около 50 мкм, формы: округлые) и альбита (размеры: около 15 мкм, формы: ксеноморфные), а также единичные включения муассанита (размеры: 10-20 мкм, формы: округлые). Последний, возможно, мог быть привнесен в процессе изготовления пластины для исследования.

Ливийское стекло находят в южной части Большого Песчаного Моря (Great Sand Sea) на юго-западе Египта. Наличие астроблемы, приведшей к образованию стекла, до сих пор не было научно подтверждено. Ливийское стекло привлекало пристальное внимание людей еще с эпохи Древнего Египта. Самое известное изделие, изготовленное из этого стекла, это – центральный фрагмент ожерелья фараона Тутанхамона (правившего в 1333-1323 гг. до н. э.) – скарабей. Цвет ливийского стекла варьирует от соломенно-желтого, светло-зеленого до серого; прозрачность – от чистого до мутного; размеры – от нескольких до десятков см. Стекло имеет показатель преломления, равный 1.49, что указывает на высокую скорость застывания расплавленной массы, но, при этом, меньшую, чем у влтавита. У ливийского стекла не наблюдается взаимозависимости плотности и пористости: имея низкую плотность (2.24 г/см^3), оно отличается самой низкой среди других тектитов пористостью (0.09 %; в том числе, открытая = 0.09 %, закрытая = 0.09 %). Данная особенность объясняется высококремнистым составом стекла и условиями его образования [12]. Возможно, ливийское стекло не подвергалось аэродинамическому воздействию, и теория атмосферного взрыва оказывается небезосновательной. Большинство пор имеют размеры от 0.02 до 0.05 мм.

По петрохимическим свойствам ливийское стекло является уникальным образованием. Оно контрастно отличается от других тектитов и, в общем, от природных стекол. Стекло характеризуется отсутствием щелочей, кальция, магния, низким содержанием железа (менее 1 масс. % Fe_2O_3) и самым высоким содержанием кремнезема (85-100 масс. %).

Минеральные микровключения в ливийском стекле по своим размерам, форме и составу сходны с таковыми во влтавите. Нами были диагностированы микровключения кристобалита (размеры: 200 мкм-1 мм, формы: округлые), которые образуют в стекле широкие вытянутые зоны, циркона (размеры: 10-30 мкм, формы: идиоморфные, призматические и разрушенные) и бадделеита (размеры: около 5 мкм, формы: округлые, разрушенные), а также единичные включения оксида титана (предположительно, анатаза; размеры: около 20 мкм, формы: призматические).

Интересными минеральными включениями, с точки зрения генезиса стекла, являются циркон и бадделеит (рис. 1). Циркон при высокобарном метаморфизме частично переходит в свою полиморфную модификацию – рейдит, после чего полностью диссоциирует в оксид циркония. Затем, уже бадделеит, частично или полностью прореагировав с кремнистым расплавом, образует новое поколение циркона (необласти циркона). Включения бадделеита сохраняются, потому что они изолируются новообразованными зернами циркона от дальнейших реакций с кремнистым расплавом [13]. Данные превращения являются еще одним доказательством гипотезы образования ливийского стекла посредством взрыва небесного тела в воздухе над поверхностью и последующего плавления нубийского песчаника. Циркон в ливийском стекле встречается также и в идиоморфной форме.

Особый интерес представляет микровключение, обнаруженное в ливийском стекле (размеры: около 200 мкм, формы: округлые), и аналогичное ему во влтавите (размеры: около 10 мкм, формы: округлые). Отсутствие схожего спектра в базе данных RRUFF и рамановского спектрометра *Horiba LabRam HR800* не позволило точно идентифицировать эту фазу. Самый интенсивный пик рамановского спектра данной фазы совпадает с аналогичным пиком спектра алмаза в области 1300 см^{-1} , но также имеет и отличия – «плечо» в районе 1500 см^{-1} , которое в спектре алмаза отсутствует, поэтому можно предположить, что это одна из модификаций углерода. Возможно, «плечо» в районе 1500 см^{-1} соответствует аналогичному пику графита, что говорит о том, что происходило полиморфное превращение из графита в алмаз или лонсдейлит при импактном метаморфизме [14], при давлении в 40-45 ГПа [15]. Предполагается, что данный минерал является переходной фазой из графита в алмаз

или лонсдейлит, что говорит о сходстве условий образования ливийского стекла и влтавита. Кроме того, наличие углеродной фазы в ливийском стекле является важным аргументом в решении проблемы его генезиса. Оно позволяет отнести его к стеклам, образование которых связано с импактным событием.

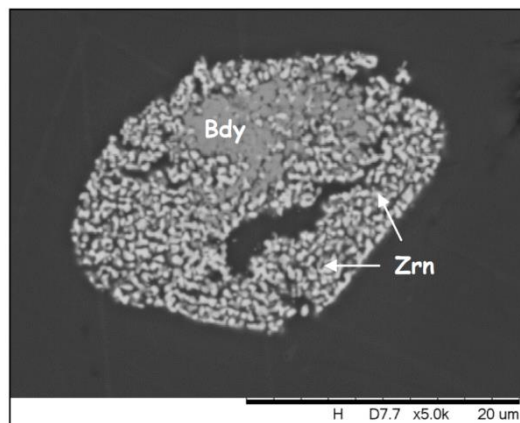


Рис. 1. Включения бадделейта и необластов циркона в ливийском стекле. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Таким образом, влтавит и ливийское стекло – уникальные разновидности тектитов, при этом имеющие схожие условия образования. Они легко генетически и геммологически диагностируются по химическому составу и физическим свойствам, которые могут быть выявлены экспрессными неразрушающими методами. Однако, именно многочисленные минеральные включения являются наиважнейшими «свидетелями» условий формирования тектитов, то есть их генезиса, а также «маркерами», по которым может проводиться геммологическая диагностика стекол.

Литература:

1. Glazovskaya L.I., Golubkov V.V. Tektites and impact glasses of the Zhamanshin crater – peculiarities in connection with genesis problems // *Gemology and Geochemistry*, v. 56, 1996, p. 477 – 480.
2. Фельдман В.И., Глазовская Л.И. Импактитогенез // М: «КДУ», «Университетская книга», 2018, 154 стр.
3. Скрипко и др. Новые поступления метеоритов и импактитов в коллекцию музея землеведения МГУ // *Жизнь Земли*, №39 (1), 2017, стр. 39 – 46.
4. O'Keefe J.A. Tektites and Their Origin, 1976 [Электронный ресурс] // URL: <http://www.originoftektites.com/>.
5. Kleinmann B. The breakdown of zircon observed in the Libyan Desert Glass as evidence of its impact origin // *Earth and Planetary Science Letters*, v. 5, 1968, p. 497 – 501.
6. Frohlich F. et al. Libyan Desert Glass: New field and Fourier transform infrared data // *Meteoritics & Planetary Science*, v. 48, 2013, p. 2517 – 2530.
7. Wasson J.T. Large aerial bursts: An important class of terrestrial accretionary events // *Astrobiology*, v. 3, 2003, p. 163 – 179.
8. Boslough M.B.E., Crawford D.A. Low-altitude airbursts and the impact threat // *International Journal of Impact Engineering*, v. 35, 2008, p. 1441 – 1448.
9. Brugge N. The non-impact origin of the Libyan Desert Glass (LDG) – an unique opaline glass of volcanic origin (hyalite group), 2006.
10. Масайтис В.Л. и др. Геология астроблем // Л: Недра, 1980, 231 стр.
11. Heide K. et al. Glass chemistry of tektites // *Planetary and Space Science*, № 49 (8), 2001, p. 839 – 844.
12. Богатиков О.А., Борсук А.М. Природные стекла – индикаторы геологических процессов // М.: Наука, 1987, 155 стр.
13. Cavosie A.J., Koeberl C. Overestimation of threat from 100 Mt-class airbursts? High-pressure evidence from zircon in Libyan Desert Glass // *Geology*, №47 (7), 2019, p. 609 – 612.
14. Nakamura Y., Toh S. Transformation of graphite to lonsdaleite and diamond in the Goalpara ureilite directly observed by TEM // *American Mineralogist*, №98 (4), 2013, p. 574 – 581.
15. Масайтис В.Л. и др. Апографитовые импактные алмазы из астроблем Рис и Попигай // *Зап. Всерос. минерал. о-во*, № 124 (4), 1995, стр. 12 – 19.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Степанова Т.В.

НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) (г. Мирный, Республика Саха (Якутия)), StepanovaTaV@alrosa.ru

Основной тенденцией современного развития аналитики в геологии является потребность в исследованиях все большего количества образцов, с одновременным увеличением элементоопределений, направленных на выявление новых прогнозно-поисковых критериев оценки перспектив обнаружения месторождений полезных ископаемых. Для решения различных геологических задач одним из эффективных методов анализа вещества является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержаний порообразующих и редкоземельных элементов в различных типах горных пород. Недеструктивный РФА экспрессный, многоэлементный, позволяет проводить определение концентраций элементов от Be до U. В связи с этим потенциальные возможности РФА представляются практически неисчерпаемыми.

В аналитической лаборатории для инструментального обеспечения геохимических методов поисков алмазных месторождений установлен рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger производства Bruker AXS GmbH (ФРГ) с волновой дисперсией с рентгеновской трубкой AG22 с Rh-анодом максимальной мощностью 4 кВт и силой тока до 170 мА, набором кристалл-анализаторов, проточно-пропорциональным и сцинтилляционным детекторами, коллиматорами; Al и Cu фильтрами различной толщины. К прибору прилагается развитое программное обеспечение SPEKTRA^{plus} с обширной библиотекой анализов.

Сотрудниками лаборатории совместно с представителями фирмы-поставщика оборудования был разработан ряд методик на базе программы GEO-GUANT для приближенно-количественного анализа горных пород в виде прессованных с воском таблеток [1]. Число измеряемых по данным методикам элементов – 24 (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Mn, MgO, CaO, P, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb), для которых были установлены индивидуальные параметры измерения для оптимальной точности и разрешения. Недостатками данных методик является достаточно длительное время измерения (48 мин.), при этом попытки уменьшить количество точек измерения фона и этим уменьшить время измерения, приводили к потере качества выполненных измерений, а также ограниченная возможность учета взаимного влияния элементов (максимум до 3 элементов).

Для оптимизации разработанных методик первым этапом был отказ от аналитических возможностей программного пакета GEO-GUANT и создание собственной методики обработки определённых собственных интенсивностей идентифицированных спектральных линий флуоресценции при выполнении сканирования в процентные содержания [2]. Интенсивности аналитических линий элементов сохраняются в специальных файлах двоичного формата, затем переносятся в файл формата Microsoft Excel, где пересчитываются в процентные содержания при помощи созданной программы «Информационно-аналитическая система по стандартным геологическим образцам для многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа».

Определение процентных содержаний измеряемых элементов в данной методике выполняется при помощи стандартных образцов (СО) по предварительно разработанным калибровочным и корректировочным коэффициентам. Калибровочный график представлен в табличном виде, что даёт возможность описания любой нелинейной зависимости процентного содержания элемента от интенсивности спектральной линии элемента по всем интервалам. При создании калибровочной таблицы для каждого элемента используется полный набор СО, эталонов и чистых веществ, имеющийся в лаборатории. Преимущества данного подхода являются отсутствие измерения точек фона, представление калибровочного графика в табличном виде, возможность аппроксимации данных, возможность введения нужного количества корректировочных коэффициентов, устраняющих межэлементные влияния. В результате оптимизации было достигнуто значительное сокращение времени измерения при увеличении элементоопределений – измерение одного исследуемого образца на 45 элементов выполняется за 20 минут.

Литература:

1. Методики количественного химического анализа алюмосиликатных горных пород на содержание элементов рентгеноспектральным флуоресцентным методом БГРЭ-МП-1,2,3,4.
2. Патент на изобретение №2375703 от 10 декабря 2009 года.

ВОЗМОЖНОСТИ АЭС-ИСП ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Степанова Т.В.

НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) (г. Мирный, Республика Саха (Якутия)), StepanovaTaV@alrosa.ru

Среди разнообразия богатств земной коры исключительную ценность имеют редкие и рассеянные элементы, уникальные свойства которых позволяют использовать их в развивающихся и передовых промышленных областях (электроника, оптика, автомобилестроение и другие), сельском хозяйстве (удобрения и пестициды) и медицине (магнитно-резонансная томография). Кларк элементов таких как: Sc, Y, La, Ce, Nd, Yb составляет 10, 29, 29, 70, 3.7, 0.33 ppm соответственно. Вследствие трудностей определения малых содержаний перечисленных элементов рентгенофлуоресцентный анализ сравнительно редко применяется при исследованиях изменения их содержаний в геологических образцах.

В лаборатории НИГП АК «АЛРОСА» разработана методика количественного химического анализа алюмосиликатных и карбонатных горных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [1], которая предусматривает растворение навески пробы в смеси кислот в автоклаве при повышенной температуре и давлении под действием микроволнового излучения. Методика позволяет определять концентрации элементов в следующих интервалах (массовая доля, %): Sc – 0.00020-0.0050, Y – 0.0010-0.020, La – 0.0010-0.50, Ce – 0.0010-0.50, Nd – 0.0010-0.20, Yb – 0.00010-0.0020.

Работа выполнена на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы Thermo Fisher Scientific (США), который управляется от внешнего компьютера с программным обеспечением «iTEVA». Для измерения аналитических линий определяемых элементов использовали следующие длины волн: Sc – 361.384, Y – 371.030, La – 408.672, Ce – 404.076, Nd – 430.358, Yb – 328.937 нм. Анализируемые пробы дробили в щековой дробилке, а затем измельчали с помощью механизированной мельницы до размера частиц 0.075 мм. Извлечение аналитов на этапе пробоподготовки является наиболее важным, поэтому операции разложения твердых проб должны быть тщательно продуманы и оптимизированы.

Для кислотного вскрытия проб горных пород использовали автоклавное разложение в микроволновой системе MARS-5 при высокой температуре и под давлением в смеси концентрированных кислот, которое осуществляется в 2 стадии [2]. На первой используют смесь HF, HCl и HNO₃, охлаждение проб осуществляют при закрытом автоклаве до температуры 80-40°C, на второй стадии разложения используют смесь HCl, HNO₃ и H₂O₂ при температуре процесса разложения 180-210°C. Разложение проб в микроволновой системе MARS-5 позволяет провести весь процесс от начала до конца в одном автоклаве, что снижает трудоемкость подготовки проб, исключает технологические потери и потери летучих компонентов, что повышает достоверность результатов.

Правильность получаемых результатов проверяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, для которого прессуются таблетки на подложке из борной кислоты с анализируемым материалом массой 5 г. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно совпадают в пределах доверительного интервала, что служат доказательством правильности, используемой АЭС ИСП методики.

Литература:

1. Методика количественного химического анализа алюмосиликатных и карбонатных горных пород на содержание: оксидов матричных элементов: Si, Al, Fe(III)общ., Mg, Ca, Na, K, Mn (II), F, Ti и элементов: Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой
2. Степанова Т.В. Буруева М.В. Методика разложения проб алюмосиликатных и карбонатных горных пород в микроволновой системе «MARS» // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020, стр. 352.

СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ.

**Чайчук К.Д.¹, Ковальский Г.А.^{1,2}, Ковальская Т.Н.¹, Ермолаева В.Н.¹, Варламов Д.А.¹,
Калинин Г.М.¹, Верченко П.А.²**

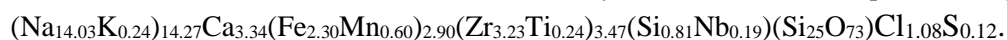
¹*ИЭМ РАН (г. Черногоровка), ²геол. ф-т МГУ (г. Москва), korney.chaychuk@gmail.com*

В настоящее время процесс разложения эвдиалита и выделение из него катионов металлов тщательно изучен и описан [1]. В то же время, синтез его всё ещё представляет из себя проблему и актуален для изучения в экспериментальной минералогии. Данная работа заключается в определении физико-химических условий образования эвдиалита.

Эвдиалит является кольцевым цирконосиликатом натрия, кальция. Идеальная формула – $Na_{15}Ca_6Fe_{2+3}Zr_3(Si_{26}O_{73})(O,OH,H_2O)_3(Cl,OH)_2$, также в составе содержатся примеси Nb, Ta, REE, S, Y и др. Кристаллическая структура эвдиалита крайне сложна, поскольку имеется два типа колец из кремнекислородных тетраэдров: тройное и девятичное.

Обнаруживается эвдиалит только среди магматических щелочных пород (нефелиновых сиенитов) и в пегматитовых обособлениях в парагенезисе с нефелином, полевыми шпатами и т.д. Известны породы с настолько значительным его распространением, что он становится породообразующим, например, эвдиалитовый луаврит. Крупные месторождения находятся в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах (Кольский полуостров) [2]. Также месторождения имеются на территории Канады, США, Гренландии и Норвегии.

Материалы и методы. Опыты по синтезу проводились в ИЭМ РАН (лаборатория синтеза и модифицирования минералов) в платиновых ампулах диаметром 4-5 мм на газовых установках высокого давления при температуре 600°C и давлении 2 кбар в соответствии с предполагаемыми физико-химическими условиями образования пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов [3, 4]. Длительность опытов – 10 суток. Стартовыми материалами служили стехиометричные гели упрощенного эвдиалитового состава; гели создавались с использованием следующих реактивов: Na_2CO_3 , CaO, Fe_2O_3 , $ZrOCl_2$, аморфный SiO_2 . Затравкой служил природный эвдиалит Ловозерского массива (пегматит Северного карьера рудника Умбозеро) в количестве 1-3% от массы навески. В качестве флюида были использованы одномолярные растворы NaCl и NaF, соотношение навеска/флюид – 10/1 по массе. Состав эвдиалита, используемого в качестве затравки следующий:



В результате экспериментов были получены продукты, представляющие из себя тонкокристаллические агрегаты бежево-зелёного цвета.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) синтетических эвдиалитов.

компонент	Опыт 23		Опыт 24		Опыт 25	
	затравка	новый эвдиалит	затравка	новый эвдиалит	затравка	новый эвдиалит
SiO ₂	53.56	49.91	55.13	50.12	53.81	51.02
ZrO ₂	18.59	15.12	19.1	16.03	18.43	17.89
TiO ₂	0.07	0	0.1	0	0.1	0
Al ₂ O ₃	0.24	0.09	0.17	0.1	0.19	0.15
Fe ₂ O ₃	0.28	1.61	0.21	1.32	0.25	1.16
MnO	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0.1	0
CaO	15.41	17.41	15.29	16.95	15.01	16.23
Na ₂ O	7.84	11.50	7.55	10.36	7.73	10.67
K ₂ O	0	0	0.07	0	0	0
SrO	0.79	0.99	0.81	0.13	0.75	0.45
Nb ₂ O ₅	0.82	0.17	0.78	0.15	0.80	0.11
La ₂ O ₃	0.25	0.15	0.20	0	0.23	0
Ce ₂ O ₃	0,25	0	0.15	0	0.20	0
Cl	1.8	2.45	2.1	1.96	2.16	0
F	0	0	0	0	0	2.15
Total	99.2	98.70	99.6	97.12	97.6	99.83

В ходе детального микроскопического изучения при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, в опытах, где в качестве флюида был использован 1М раствор NaCl, была обнаружена типичная ассоциация щелочных пегматитов - эгирин + эвдиалит.

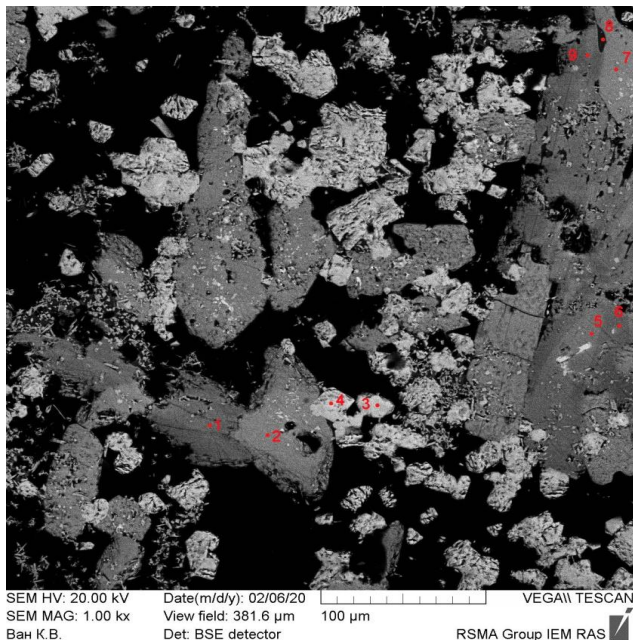


Рис. 1. Продукты опыта по синтезу эвдиалита с 1М раствором NaCl. Точки 1, 2 – зерна затравки эвдиалита, 3, 4 – новообразованный эвдиалит, точки 5, 6 – эгирин.

Данные, полученные в ходе работы, показали, что образованный эвдиалит отличен по составу от затравки, и что при кристаллизации происходит обогащение ниобием из неё. Судя по всему, это обусловлено переходом ниобия в щелочной среде в подвижную форму, так как стехиометричный гель изначально ниобия не содержал. Анионы продуктов опытов полностью отвечает составу флюида: в экспериментах с NaCl в состав входил хлор, в опытах с NaF – фтор.

Последующие исследования будут включать в себя опыты с постепенным введением в стартовые смеси ниобия, стронция и других элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 18-05-00051

Литература:

1. Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В. О химизме и стадийности процессов фазообразования при кислотном разложении эвдиалита (по экспериментальным данным) // *Онтогенез, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015*, pages 167–170. Институт минералогии УрО РАН Миасс, 2015.
2. Smirnova T. N., Pekov I. V., Varlamov D. A., Kovalskaya T. N., Bychkov A. Y., and Bychkova Y. V. Specific features of eudialyte decomposition in oxalic acid. In *Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits Proceedings of XXXII International Conference (2015)*, pp. 119–121;
3. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие // М.: КДУ, 2007, стр. 549-550;
4. Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Хангулов В.В. Эвдиалит как минералого-геохимический индикатор метасоматических процессов при формировании пород комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива // *Геохимия*. 2002. № 10. С. 1098-1105;
5. Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты) // Москва. Ассоциация Экоств, Минералогический Альманах, выпуск 7, 2004. - 176 с.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЯЧЕЙКЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ВНЕШНИМ НАГРЕВОМ

Черткова Н.В.¹, Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.^{1,2}, Литвин Ю.А.¹, Кузюра А.В.¹,
Сафонов О.Г.¹

¹ ИЭМ РАН (г. Черноголовка), ² ИФТТ РАН (г. Черноголовка), nadezda@iem.ac.ru

При моделировании магматических процессов широко используются экспериментальные данные, полученные с помощью закалочных методик. Параллельно с этими методами, в настоящее время идет активное развитие *in situ* методов анализа с использованием ячеек высокого давления с алмазными наковальнями, которые позволяют проводить визуальные наблюдения, спектроскопические и рентгеноструктурные исследования образцов непосредственно при выбранных значениях экспериментальных давлений и температур. Сочетание *in situ* методов анализа с технологией внешнего нагрева дает возможность получить достоверную информацию о фазовых переходах и полях стабильности фаз, содержащих летучие компоненты (например, [1-4]).

В данной работе мы описываем усовершенствованную и введенную в эксплуатацию в институте ИЭМ РАН систему внешнего нагрева, а также методику проведения высокотемпературных экспериментов в аппарате с алмазными наковальнями типа поршень-цилиндр. Закладываемые в ячейку образцы могут быть как в твердом агрегатном состоянии, так и в жидком. Давление в рабочей камере рассчитывается по положению линий флуоресценции рубина [5,6] или других маркеров давления ($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, *c*-BN, алмаз). Температура измеряется при помощи термопары, зафиксированной на одной из алмазных наковален в непосредственной близости от образца. Во время эксперимента фотографии и видео фазовых переходов снимаются на камеру, подключенную к микроскопу. Анализ наблюдаемых в рабочей камере фаз проводится с помощью спектрометра комбинационного рассеяния, с фокусировкой лазерного пучка в заданной точке образца.

Разработанная методика была апробирована в экспериментах по диссоциации борана аммиака (NH_3BH_3) в присутствии силикатов при повышенных температурах и высоких давлениях до 4.6 ГПа.

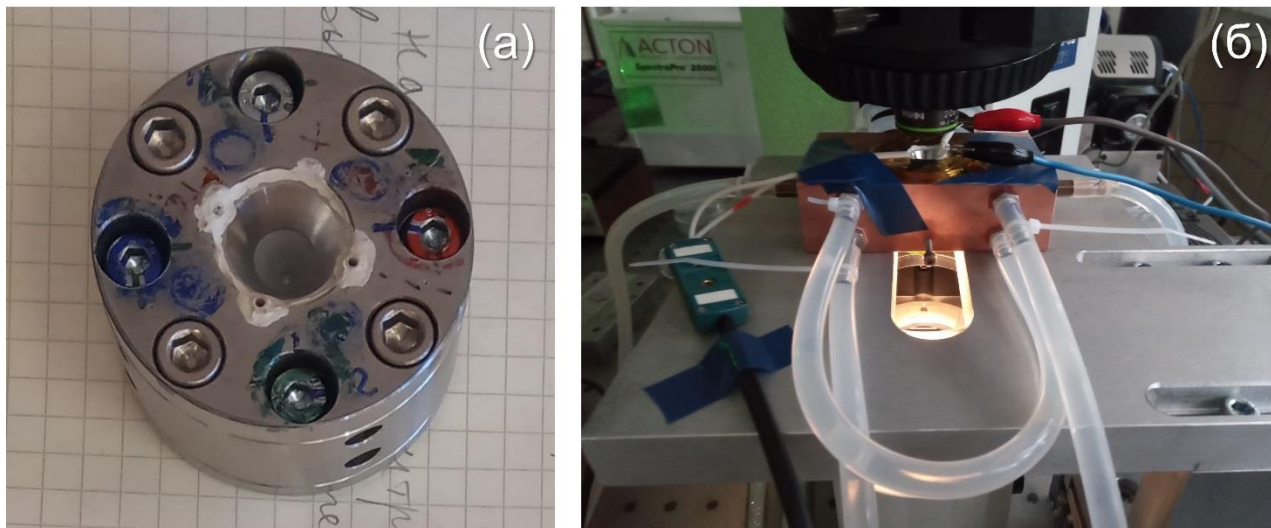


Рис. 1. Фотографии (а) ячейки с алмазными наковальнями и (б) блока охлаждения с ячейкой, установленных под микроскопом во время эксперимента.

Работа выполнена за счет грантов Российского научного фонда (грант № 20-77-00079), РФФИ (грант № 16-05-00850) и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

Литература:

1. Costantino M., Rice S.F. Supercritical phase-separation in $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ mixtures // Journal of Physical Chemistry, Vol. 95, 1991, pp. 9034 – 9036.
2. Zhang R.H., Hu S.M. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with *in situ* IR spectroscopy under high temperatures and high pressures // Journal of Supercritical Fluids, Vol. 29, 2004, pp. 185 – 202.

3. Lobanov S.S., Chen P.N., Chen X.J., Zha C.S., Litasov K.D., Mao H.K., Goncharov A.F. Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // *Nature Communications*, Vol. 4, pp. 1 – 8.
4. Kadobayashi H., Hirai H., Ohfuji H., Ohtake M., Yamamoto Y. In situ Raman and X-ray diffraction studies on the high pressure and temperature stability of methane hydrate up to 55 GPa // *Journal of Chemical Physics*, Vol. 148, 2018, p. 164503.
5. Zha C.S., Mao H.K., Hemley R.J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa // *PNAS*, Vol. 97, 2000, pp. 13494 – 13499.
6. Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K // *Jornal of Appl Phys.* 1992 Dec 15;72(12):5539–44.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiB}_2$ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С.

ИСМАН (г. Черноголовка), chij@ism.ac.ru

Оксид алюминия на сегодняшний день является одним из самых распространенных материалов для производства технической керамики благодаря своей высокой прочности, твердости, коррозионной стойкости и высокой рабочей температуре. Однако из-за хрупкости и низкой трещиностойкости применение оксида алюминия в промышленности ограничено. Улучшить эксплуатационные свойства керамики на основе Al_2O_3 можно за счет введения различных упрочняющих фаз и создания керамических композиционных материалов.

Огнеупорные материалы на сегодняшний день находят широкое применение в металлургической промышленности. Они применяются для футеровки высокотемпературных печей, металлургических конвертеров, ванн и ковшей для разлива металлов, изготовления тиглей для плавки и т.д. Для промышленного производства огнеупоров чаще всего применяются материалы на основе оксидов алюминия и кремния, такие как шамот, каолин и т.д. Однако существуют и другие виды керамических материалов, обладающих перспективными огнеупорными свойствами, например, оксид хрома и оксид циркония, а также муллитовая керамика. Оксидные керамические материалы обладают высокой химической инертностью, что делает их перспективными для изготовления лабораторных и промышленных тиглей для расплавов и высокотемпературных испытаний.

Настоящая работа посвящена получению керамических пластин на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ методом свободного СВС-сжатия. Как показано в работе, композиционная керамика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ обладает превосходными механическими и физическими свойствами (твердость и трещиностойкость) и является перспективной для применения в качестве огнеупорной и режущей керамики, а также нанесения защитных покрытий электроискровыми методами. Однако такая композиция является изолятором, что делает ее непригодной для электроискровой обработки, в частности для электроискрового легирования. Решить эту проблему можно введением проводящих частиц третьей фазы, например, TiB_2 , который не только является отличным проводником, но и обладает высокой твердостью.

В качестве исходных компонентов использовались порошки SiO_2 , алюминия, углерода, титана и аморфного бора. Указанные порошки предварительно просушивались в сушильном шкафу и смешивались в шаровой мельнице в течении 12 часов. Исходные компоненты смешивались в соотношении:



Данная реакция протекает в режиме СВС за счет восстановления оксида кремния алюминием, а также за счет образования диборида титана из элементарных порошков, обе эти реакции проходят с большим выделением тепла. Для инициирования процесса горения в режиме СВС в указанного состава необходим предварительный нагрев исходной заготовки до $300\text{ }^\circ\text{C}$. По результатам термопарных измерений, рисунок 1, температура горения системы составила $1980\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $6,1\text{ мм/сек}$. Температура горения системы превышает температуры плавления некоторых исходных компонентов, а именно алюминия и титана, что указывает на возможность образования продуктов горения с участием жидкой фазы.

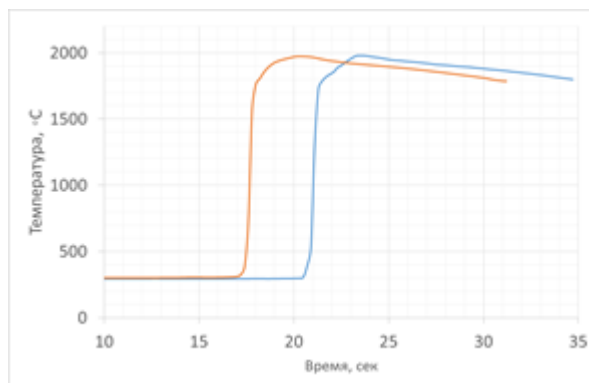


Рис. 1 - Температурный профиль горения исследуемой системы

Результаты рентгенофазового анализа показали, что конечный продукт состоит из трех фаз: оксида алюминия Al_2O_3 , диборида титана TiB_2 и карбида кремния SiC , а также присутствуют следы восстановленного, но непрореагировавшего кремния. Для получения керамических пластин методом свободного СВС-сжатия готовились исходные образцы массой 150 грамм, которые прессовались в прямоугольные заготовки относительной плотностью 0,65. В результате СВС-сжатия, давление на плунжере пресса составило 50 МПа, были получены керамические пластины, размер которых составил 90/40/8 мм. Таким образом, было показано, что метод свободного СВС-сжатия позволяет получать пластины на основе керамических композиционных материалов в одну технологическую стадию.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ FeS–NiS ПРИ ПАРАМЕТРАХ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

Шарапова Н. Ю.¹, Бобров А.В.^{1,2,3}

¹МГУ, Москва, ²ГЕОХИ РАН, ³ИЭМ РАН; millimilanin@mail.ru

Главными источниками алмаза являются кимберлиты и лампроиты, однако их алмазонасность считается унаследованной. В кимберлитах и лампроитах содержатся ксенолиты в дезинтерированном состоянии, схожие по своему составу с найденными в алмазах минеральными включениями. Во многих включениях, как и в ксенолитах мантийных перидотитов и эклогитов важную роль играют сульфидные минералы. Составы сульфидных включений могут предоставить информацию о природе сульфидных расплавов, участвующих в формировании алмаза в мантии Земли, а также определить Р- и Е-тип парагенезисов алмазов.

Наиболее распространенными являются следующие сульфидные минералы: троилит - Tr, пирротин - Po, пентландит - Pn, халькопирит - Cp, железоникелевые моносульфидные твердые растворы на основе пирротина и пентландита - MSSFe, MSSNi, кубанит - Cb, миллерит – Ml [1]. Типичным сульфидным включением является моносульфидный твердый раствор Mss, состав которого описывается системой Fe–Ni–S с небольшой добавкой Cu [2]. Экспериментальные исследования системы Fe–Ni–Cu–S были проведены многими учеными, но так как большинство сульфидных включений содержит лишь небольшое количество Cu, то наиболее важным является изучение системы Fe–Ni–S. Кроме того, очень мало экспериментальных данных, полученных в сульфидных системах при высоких давлениях.

Для изучения фазовых отношений в модельной сульфидной системе FeS–NiS была проведена серия экспериментов при P=7,0 ГПа и T=900–1600°C на твердофазовой установке типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН. Для изучения морфологии поверхности, выявления фазового контраста и химической гетерогенности образцов были получены изображения с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для уточнения состава фаз был проведен электронно-зондовый анализ.

Полученные в ходе опытов образцы характеризуются различными структурно-текстурными особенностями, по которым можно установить их фазовый состав. В образцах первого типа сульфиды образуют плотные массы с изометричными, обычно ксеноморфными выделениями. В образцах, где достигались условия полного плавления, наблюдаются хорошо выраженные закалочные структуры: светлые широкие полосы сульфидного расплава с мелкими закалочными агрегатами сульфидных фаз. В другой группе четко выделяются вкрапленники, представленные Mss на основе Fe или Ni, погруженные в сульфидный расплав. В данном случае мы имеем дело с условиями частичного плавления. Относительные содержания расплава и твердых фаз разные – по ним можно судить о близости экспериментальных точек к линиям ликвидуса и солидуса. Третья группа образцов не отличается наличием пор и закалочных фаз, а представляют собой однородные плотные массы из изометричных зерен Mss с составом, аналогичным составу исходных смесей. Они были получены в опытах, соответствующих субсолидусной области.

Исходя из выделенных текстурно-структурных особенностей и установленного состава фаз (сульфидных минералов и расплавов) была построена схематическая фазовая диаграмма системы FeS–NiS при 7 ГПа и 900–1600°C.

Составы Mss и равновесного сульфидного расплава закономерно различаются. При этом моносульфидный твердый раствор содержит более высокие концентрации железа, то есть относительно тугоплавкого компонента, а отношение [Me/S] обычно чуть меньше единицы и варьирует в пределах 0,98–0,99. Для расплава [Me/S] отношение всегда превышает 1 и лежит в пределах от 1 до 1,44. Характерной особенностью является то, что при понижении температуры, концентрации никеля повышаются в расплавах и сосуществующих Mss, что устанавливается в сериях опытов, проведенных для одних и тех же стартовых составов.

Для того чтобы сопоставить составы полученных сульфидных фаз с сульфидными включениями в природных алмазах была построена барицентрическая треугольная диаграмма в координатах Fe Ni S, представленная на рис.6. На треугольную диаграмму были нанесены составы полученных в эксперименте моносульфидных твердых растворов и расплавов в весовых процентах, представленные, а также данные по составам сульфидов из включений алмазов трубок Якутии. Характерно, что составы полученных нами моносульфидных твердых растворов находятся вблизи обоих полей сульфидных включений в алмазах (Р и Е типов). Составы фаз близки к природным, в

особенности моносulfидные растворы на основе никеля и железа и пентландиты, а расплавная фаза существенно смещена в сторону никеля.

Работа выполнена по программе научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература:

1. Гаранин В. К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками / Дисс. докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2006.
2. Тейлор Л. А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносulfидным твёрдым раствором // Геология и геофизика, т. 50, № 12б 2009, с. 1547–1559.

СОСТАВЫ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОЛЕИТОВЫХ МАГМ РАЙОНА ТРОЙНОГО СОЧЛЕНЕНИЯ БУВЕ (ЮЖНАЯ АТЛАНТИКА) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ГОМОГЕНИЗИРОВАННЫХ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ-ВКРАПЛЕННИКАХ И ЗАКАЛОЧНЫХ СТЕКОЛ

**Шишкина Т.А.¹, Мигдисова Н.А.¹, Сущевская Н.М.¹, Крашенинников С.П.¹,
Щербаков В.Д.²**

¹ ГЕОХИ РАН (г. Москва), ² МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), *t.shishkina@geokhi.ru*

Изучение магматических процессов, протекающих в обстановках срединно-океанических хребтов является одной из основных задач магматической петрологии и геохимии. Особый интерес представляют тройные сочленения океанических хребтов, образующиеся на стыке океанических плит. Одним из примеров подобной геодинамической обстановки является тройное сочленение Буве (ТСБ) в Южной Атлантике, образованное сочленением Срединно-Атлантического (САХ), Американско-Антарктического (ААХ) и Юго-Западного Индийского (ЮЗИХ) хребтов и осложненное наличием горячих точек Буве и Шона. Длительное развитие в условиях комплексной геодинамической обстановки в районе ТСБ привело к формированию комплекса магматических пород с геохимически гетерогенным составом магм, что отражает неоднородность мантийных источников и процессов формирования магматических пород [2, 3].

В данной работе с целью определения составов родоначальных расплавов пород района ТСБ, реконструкции процессов эволюции магм, а также количественной оценки условий дифференциации магм (температура, давление окислительно-восстановительные условия, режим летучих компонентов) были изучены расплавные включения в минералах-вкрапленниках, а также закалочные стекла из пород района ТСБ. Составы расплавных включений во вкрапленниках оливина, плагиоклаза и клинопироксена были определены для представительной коллекции базальтов, отобранных из разных сегментов района ТСБ: остров Буве, хребет Шписс, разломная зона Буве к западу от хр. Шписс, сегмент западной части Юго-Западного Индийского хребта, сегмент южной части Срединно-Атлантического хребта.

Наблюдается принципиальное различие в облике расплавных включений во вкрапленниках из базальтов, сформировавшихся в разных обстановках. Расплавные включения во вкрапленниках из образцов толеитов, отобранных с океанического дна в разных сегментах района ТСБ, являются природно-закаленными стекловатыми каплями расплава во вкрапленниках и не требуют повторной гомогенизации. Однако расплавные включения во вкрапленниках базальтов с острова Буве, которые изливались в наземных условиях, представляют собой тонкораскристаллизованные агрегаты, которые требуют повторной гомогенизации при надликвидусных температурах с использованием специального экспериментального оборудования.

Эксперименты по ре-гомогенизации включений проводились с использованием высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV-1700 при атмосферном давлении и контролируемой летучести кислорода в лаборатории ГЕОХИ РАН. Контроль фугитивности кислорода обеспечивался задаваемыми пропорциями смеси газов Ar, H₂ и CO₂ с использованием системы регуляторов и расходомеров газа Bronkhorst серии EL-Flow [8]. Было проведено две серии экспериментов при следующих условиях: (1) 1150°C, QFM+1; (2) 1250°C, QFM (QFM - окислительно-восстановительные условия относительно буфера кварц – магнетит – фаялит).

Содержания главных, редких и летучих компонентов в природно- или экспериментально-закаленных стекловатых включениях, минералах-вкрапленниках, а также закалочных толеитовых стеклах были определены с использованием ряда аналитических методов: электронно-микронзондовый анализ (главные элементы, H₂O, S, F, Cl), вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS) (редкие элементы, H₂O, F, Cl), рамановская спектроскопия (H₂O).

Составы расплавных включений представлены базальтовыми расплавами (49–53 мас.% SiO₂; 5.5 – 10.0 мас.% MgO), тогда как составы закалочных стекол варьируют от базальтов (9.4 мас.% MgO) до дацитов (1.5 мас.% MgO). Составы оливина-хозяина варьируют в диапазоне Fo79 - Fo89. Следует отметить, что в некоторых случаях подобный разброс составов вкрапленников оливина (10 номер по Mg#) наблюдается в пределах отдельно взятого образца.

Содержания главных петрогенных и летучих компонентов закономерно изменяются в ходе эволюции расплавов. Концентрации главных элементов в стеклах демонстрируют тренды дифференциации расплавов от более примитивных к более продвинутым (рост содержания SiO₂,

снижение содержания MgO в расплаве): содержания SiO₂, Na₂O и K₂O постоянно возрастают, Al₂O₃ и CaO – снижаются. При этом в расплавах с содержаниями MgO на уровне 4.5 мас.% отмечается характерный максимум содержаний FeO и TiO₂, с последующим резким снижением, что отражает момент начала кристаллизации титано-магнетита из расплавов.

Содержания воды в закалочных стеклах варьируют между 0.2 и 1.2 мас.% H₂O. Не обнаружено корреляции между содержанием воды в расплаве и глубиной излияния (отбора) лавы (400 – 2750 м для изученных образцов). При этом наблюдается определенный тренд возрастания содержания H₂O в ходе эволюции расплавов. В большинстве образцов содержания H₂O в расплавных включениях находятся на уровне содержаний в закалочных стеклах, в которых содержатся вкрапленники.

Оценка физико-химических параметров кристаллизации толеитовых магм ТСБ была проведена с использованием ряда геотермометров, геобарометров и оксидометров, основанных на физико-химических равновесиях между минеральными фазами и (или) расплавом).

Температуры равновесия минерал – расплав были определены с использованием ряда методов. Расчеты с использованием распределения Fe и Mg [6] а также Y/Sc [9] между оливином и расплавом выявили диапазон температур 1050–1150°C.

Окислительно-восстановительные условия для магм района ТСБ оценивались с применением ряда методов и показали противоречивые оценки. Оксидометр, основанный на распределении ванадия между оливином и расплавом [10], а также оксидометр, использующий оливин-шпинелевое равновесие [4] дают сходные оценки окислительно-восстановительных условий в диапазоне от QFM+1.3 до QFM+1.9. В то время как оценки значений фугитивности кислорода, основанные на отношении Fe²⁺/Fe³⁺ в стеклах и расплавных включениях, соответствуют значительно более восстановленным условиям: от QFM-0.9 до QFM+0.5 [1, 5]. Различия оценки окислительно-восстановительных условий с применением разных методов могут, с одной стороны, отражать разные этапы эволюции магм, а с другой стороны указывать на перераспределение элементов между фазами или изменения валентного состояния поливалентных элементов на последующих стадиях развития магматической системы или при постмагматических процессах, что требует дополнительных исследований.

Тренды кристаллизации магм района ТСБ были смоделированы с использованием программного комплекса Petrolog3 [7] и являются типичными для океанических толеитов. Они могут быть воспроизведены при кристаллизации родоначального расплава в диапазоне температур между 1300 и 1100°C при давлениях от 5 до 2 кбар.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 19-05-00990.

Литература:

1. Лебедева С.М., Симонов В.А., Быков В.Н., Кабанова Л.Я. Степень окисления железа и фугитивность кислорода в базальтовых стеклах района тройного сочленения Буве // Уральский минералогический сборник, 2001, № 11, с. 270 – 281.
2. Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сущевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливиновых вкрапленников // Геология и геофизика, №11, 2017, стр. 1633 – 1648.
3. Сущевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беязцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве // Российский журнал наук о Земле, 1999, Т.1. №3.
4. Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, vol. 107, pp. 27-40.
5. Borisov, A., Behrens H., Holtz F. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: a new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2018, vol. 173:98.
6. Danyushevsky L.V. The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // Journal of .Volcanology and Geothermal Research., 110, 2001, pp. 265 – 280.
7. Danyushevsky L.V., Plechov P.Yu. Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes // Geochemistry Geophysics Geosystems, 2011, vol. 12.
8. Krashennikov S.P., Sobolev A.V., Batanova V.G., Kargaltsev A.A., Borisov A.A. Experimental Testing of Olivine–Melt Equilibrium Models at High Temperatures // Doklady Earth Sciences, 2017, Vol. 475 (2), pp. 919–922.

9. Mallmann G., O'Neill H.St.G. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt // *Journal of Petrology*, 54 (5), 2013, pp. 933 – 949.
10. Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M. and Holtz F. Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas // *American Mineralogist*, 2018, vol.103, 2018, pp. 369-383.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКЦЕССОРНОЙ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ИЗ ХРОМИТИТОВ ХАРЧЕРУЗСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Юричев А.Н.

Томский государственный университет, juratur@sibmail.com

Акцессорная сульфидная минерализация в реститовых ультрамафитах Харчерузского ультрамафитового массива Хадатинского офиолитового пояса Полярного Урала до настоящего времени оставалась не изученной. Ранее при проведении тематических исследований на территории данного массива на хромитовое оруденение ей не уделялось должного внимания, не смотря на то, что входящие в ее состав рудные минералы являются источником уникальной информации об условиях формирования вмещающих их ультрамафитов и сопутствующей благороднометалльной минерализации, что неоднократно ранее отмечалось в научных работах [4–5, 6–8, 10]. Настоящее исследование представляет собой новые данные по минералогии и распределению акцессорной сульфидной минерализации в массивных хромититах Харчерузского ультрамафитового массива.

Полученные результаты позволили диагностировать следующие акцессорные сульфиды: пентландит и никелистый пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, неназванные сульфидные минеральные фазы $(\text{Ni,Fe})_6\text{S}_5$ и $(\text{Ni,Fe})_5\text{S}_4$, виоларит $(\text{Ni,Fe,Co})_3\text{S}_4$, миллерит NiS , железистый миллерит $(\text{Ni,Fe})\text{S}$, хизлевудит Ni_3S_2 , неназванная сульфидная минеральная фаза Ni_7S_4 , галенит PbS , акантит Ag_2S , халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , джирит Cu_8S_5 , борнит Cu_5FeS_4 , ковеллин CuS и сфалерит ZnS (табл.). По химическому составу, типоморфным особенностям и взаимоотношению друг с другом данную минерализацию можно разделить на три генерации (или парагенетические ассоциации), связанные с различными процессами становления и преобразования вмещающих их хромититов.

Таблица 1. Средний химический состав акцессорных сульфитов из массивных хромититов Харчерузского ультрамафитового массива, вес. %

№	Минерал	n	S	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Ag	Mn
1	Пентландит	2	32,91	30,45	35,29	–	–	–	–	–	–
2	Ni-пентландит	7	32,80	25,52	40,94	–	99,40	–	–	–	–
3	Фаза $(\text{Ni,Fe})_6\text{S}_5$	7	31,51	25,39	41,89	–	–	–	–	–	–
4	Фаза $(\text{Ni,Fe})_5\text{S}_4$	10	30,72	30,37	38,47	–	–	–	–	–	–
5	Виоларит	5	42,30	13,44	42,20	2,88	–	–	–	–	–
6	Миллерит	27	34,93	1,02	63,91	–	99,67	–	–	–	–
7	Fe-миллерит	9	35,85	9,08	54,36	–	–	–	–	–	–
8	Хизлевудит	5	27,08	0,52	71,85	–	99,45	–	–	–	–
9	Фаза Ni_7S_4	7	23,74	0,18	75,92	–	99,79	–	–	–	–
10	Халькопирит	2	35,55	29,19	–	–	34,70	–	–	–	–
11	Халькозин	5	20,91	0,13	–	–	79,03	–	–	–	–
12	Джирит	3	23,76	4,73	–	–	70,83	–	–	–	–
13	Борнит	2	25,61	12,05	–	–	61,67	–	–	–	–
14	Ковеллин	2	33,17	–	–	–	66,66	–	–	–	–
15	Галенит	6	12,87	–	–	–	–	–	86,73	–	–
16	Акантит	9	12,95	0,91	–	–	–	–	–	86,31	–
17	Сфалерит	2	33,98	–	–	–	–	63,97	–	–	0,52

Примечание. Диагностика химического состава выделенных рудных минералов выполнена на сканирующих электронных микроскопах Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным детектором UltimMax100 (Oxford Instruments), Tescan Vega II LMU с энергодисперсионной (с детектором Si(Li) Standard) INCA Energy 350 и волнодисперсионной INCA Wave 700 приставками в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ (г. Томск), аналитик Корбвяк Е.В. n – количество анализов.

К первой генетической группе, очевидно, относятся «первично мантийные» рудные минералы. Из хромититов Харчерузского ультрамафитового массива автором сюда причислены пентландит и халькопирит, отмечающиеся в виде мелких обособленных включений в зернах хромшпинелидов и характеризующиеся стерильными составами, близкими стехиометрическим. Последнее обстоятельство

наряду с кристаллической, а не агрегативной формой выделений халькопирита, склоняет в сторону отнесения его к эндогенным образованиям.

Присутствие халькопирита в составе первой парагенетической ассоциации, наряду с ранее полученными выводами по минерализации ЭПГ (не выявлено ни одного включения металлического твердого раствора системы Os–Ir–Ru при постоянном присутствии дисульфидов ряда лаурит–эрликманит) [9], очевидно, может указывать на высокое парциальное давление серы и значимые содержания меди на момент формирования харчерузских хромититов. Подобная закономерность ранее отмечена для акцессорной сульфидной минерализации из хромититов Эргакского ультрамафитового массива Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна [2–3, 8].

Акцессорные рудные минералы второй парагенетической ассоциации являются доминирующими по своему распространению в изученных хромититах. К данной группе отнесены никелистый пентландит, неназванные малосульфидные минеральные фазы $(\text{Ni,Fe})_6\text{S}_5$ и $(\text{Ni,Fe})_5\text{S}_4$, виоларит, миллерит и его железистая разновидность, хизлевудит, неназванная сульфидная минеральная фаза Ni_7S_4 , халькозин, джирит, борнит и ковеллин. Формирование данной ассоциации автор склонен связывать с процессами массовой лизардитизации хромититов и включающих их дунитов во время регрессивного регионального метаморфизма [6, 10]. Характерной особенностью данной минеральной ассоциации является то, что в ней присутствуют в основном сульфиды системы Ni–Cu–Fe–S и развиты процессы взаимодиффузии компонентов, что приводит к образованию редких разновидностей вторичных сульфидных минералов. Прослеженные взаимодействия позволяют предположить следующие ряды преобразования сульфидов:

- 1) пентландит → никелистый пентландит → $(\text{Ni,Fe})_6\text{S}_5$ → $(\text{Ni,Fe})_5\text{S}_4$ → хизлевудит → Ni_7S_4 ;
- 2) пентландит → виоларит → железистый миллерит;
- 3) хизлевудит → миллерит → железистый миллерит;
- 4) халькопирит → борнит → джирит → халькозин → ковеллин.

При этом автор не исключает возможности и более прямых переходов с пропуском отдельных промежуточных членов ряда.

Выделение слабоизученных неназванных минеральных фаз $(\text{Ni,Fe})_6\text{S}_5$, $(\text{Ni,Fe})_5\text{S}_4$ и Ni_7S_4 , по мнению автора, считается оправданным и находит подтверждение в ранних работах других исследователей [4, 11].

Как было отмечено ранее для реститовых ультрамафитов Урала [1, 4, 9], нередко в химическом составе сульфидов второй парагенетической ассоциации из массивных хромититов отмечаются примеси тугоплавких ЭПГ, которые, очевидно, в процессе регрессивного регионального метаморфизма высвобождались гидротермальными растворами из «первично мантийных» высокотемпературных твердых растворов Os–Ir–Ru и находящихся с ними в равновесии дисульфидов ряда лаурит–эрликманит (RuS_2 – OsS_2) с последующим вхождением в состав вновь кристаллизующихся сульфидов. Так в изученных никелистых пентландитах из харчерузских хромититов автором отмечены содержания рутения (до 7,1 %), иридия (до 2,0 %), осмия (до 0,56 %) и родия (до 1,1 %), а в борнитах – иридия (до 4,7 %) и палладия (до 0,6 %). Подобная тенденция, наряду с частой ассоциацией сульфидов второй парагенетической группы с сульфидами и сульфоарсенидами ЭПГ, существенно повышает практический интерес к их изучению. А широкое развитие сульфидов данной парагенетической группы в хромититах с высокой степенью уверенности позволяет прогнозировать обнаружение в их составе платинометальной минерализации.

В качестве отдельной особенности акцессорной сульфидной минерализации первой и второй парагенетической ассоциаций харчерузских хромититов является практически полная стерильность (за исключением виоларита) в отношении кобальта, что, очевидно, обусловлено спецификой исходного рестита.

Третья парагенетическая ассоциация представлена галенитом, акантит и сфалеритом. Она характеризуется накоплением редких «нетипичных» для реститовых ультрамафитов элементов (Pb, Ag, Zn), которые выступают ни в качестве примесей, а становятся минералообразующими. Появление данной ассоциации автор предположительно связывает с процессом ремобилизации элементов под воздействием просачивающихся более поздних наложенных флюидов, богатых летучими (S, As) и цветными элементами. Формирование таких флюидов, очевидно, связано с процессами более позднего внедрения в реститовые ультрамафиты Харчерузского массива габброидных интрузивных тел.

Литература:

1. Дистлер В.В., Крячко В.В., Юдовская М.А. Условия образования оруденения платиновых металлов в

- хромитовых рудах Кемпирсайского рудного поля // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 1. С. 44–74.
2. Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Кубышев А.И., Катанов С.Г. Перспективы хромитонности и платиноносности гипербазитов Верхнеамыльского района в Западном Саяне / Минеральные ресурсы Красноярского края. Красноярск: РИЦ КНИИГиМС, 2002. С. 314–324.
 3. Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Агафонов Л.В. Рудная минерализация гипербазитов Эргакского массива и перспективы его хромитонности / Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества. Вып. 8. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2005. С. 32–44.
 4. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
 5. Пучков В.Н., Штейнберг Д.С. Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 228 с.
 6. Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды из реститовых ультрамафитов // Руды и металлы. 2015. № 2. С. 29–35.
 7. Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды Кемпирсайского ультрамафитового массива, Южный Урал // Руды и металлы. 2018. № 4. С. 67–75.
 8. Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды и арсениды из хромитов Эргакского ультрамафитового массива, Западный Саян // Руды и металлы. 2019. № 3. С. 71–79.
 9. Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Платиноносность хромитов Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал): новые данные // Записки Российского минералогического общества. 2020. № 3. С. 38–53.
 10. Economou M.I., Naldrett A.J. Sulfides associated with podiform bodies of chromite at Tsangli, Ermetria, Greece // Miner. Deposits. 1984. V. 19 № 4. P. 289–297.
 11. Smith R.C., Barnes J.H. Geochemistry and mineralogy of platinum group elements in some chromite occurrences in the State Line District, Chester and Lancaster Counties, Pennsylvania // Pennsylvania Geology. 2012. V. 41. № 3/4. P. 3–13.

АНОМАЛЬНЫЕ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЕВЕРНОГО ВЬЕТНАМА

Сырбу Н.С.

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, Приморский край, 690041 Россия
syrbu@poi.dvo.ru*

Газогеохимические исследования концентраций метана, гелия и водорода в воде термальных и минеральных источниках, а также подпочвенной атмосферы Северного Вьетнама впервые показали, что регион находится в зоне глубинной дегазации водорода и гелия, поступающих до поверхности по системе разломов в земной коре. Установлен совместный транзит гелия, водорода и метана по этим структурам.

На основе обширного материала газо- и водопробования впервые получена картина распределения концентрации водорода и гелия в районе рифта Красной Реки (Северный Вьетнам). Интенсивные линейные аномалии приурочены к рифту Красной Реки, а также региональному разлому Диен Биен, с которым связаны сейсмические события, эпицентры которых расположены в провинции Диен Биен.

Район исследований включает несколько провинций Северного Вьетнама, расположенные в зоне влияния рифта Красной Реки: Лай Чау, Сон Ла, Хоа Бинь, Иен Бай, Лао Кай, Фу Тхо и Куангнинь. Все они приурочены к разломным зонам СЗ-ЮВ простирания (рис. 1).

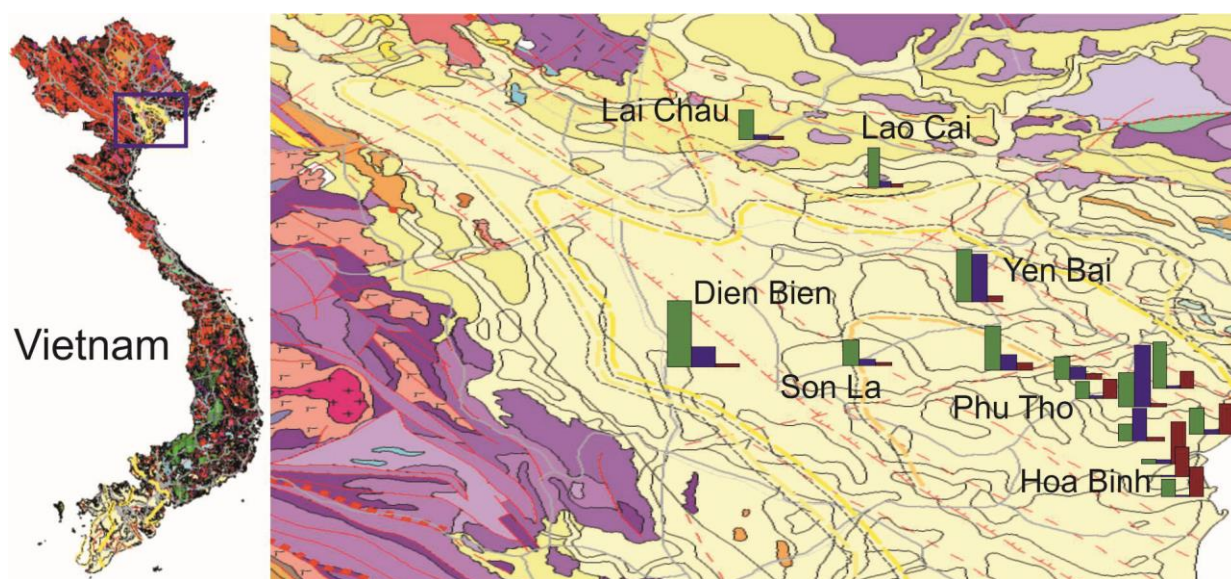
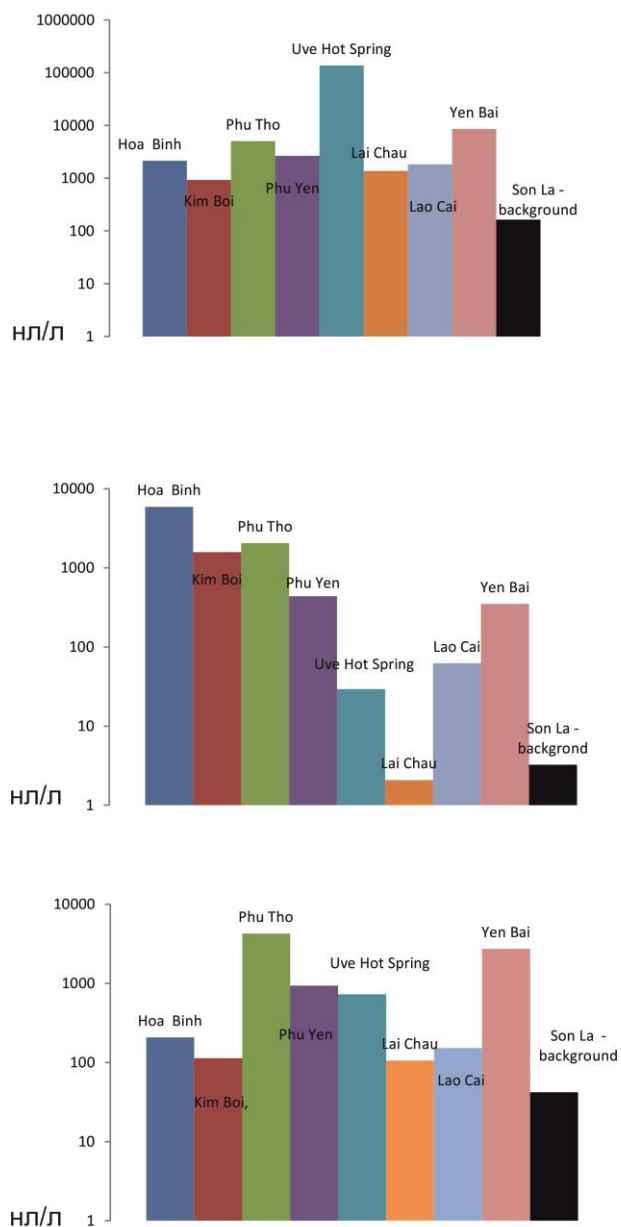


Рис. 1. Распределение метана, гелия и водорода в воде термальных источников района рифта Красной Реки, 2017-2019 гг. Масштаб геологической карты 1:000000 [Geological and georesources..., 2010]

1 – метан; 2 – гелий; 3 – водород; 4 – разломы



а) В распределении гелия и водорода в воде термальных источников обнаруживается ряд высоких аномалий (рис. 2), когда газ поступает в осадочную толщу и подземные воды через сеть разломов.

б) При различных источниках генерации, гелий и водород, вероятно, стали спутниками при прохождении по общим глубинным каналам фильтрации. Так для гелия источник образования понятен - земная кора с рассеянными в ней радиоактивными элементами [Перевозчиков, 2012], то для водорода, в нашем случае, транзит от очагов генерации углеводородных газов.

в) Так, в провинциях Хоа Бинь и Фу Тхо (дельта Красной Реки) расположенные в отдаленных пригородах Ханоя к юго-востоку от его центра, зафиксированы концентрации углекислого газа в воде до 50 %, метана до 2000-5000 нл/л. Поток метана достигал 400-500 мкмоль/(м²*сут) на отдельных источниках. Такие концентрации и поток сопоставимы с аномалиями метана в осадках над углеводородными залежами на шельфе о. Сахалин. В этом же районе в воде термальных источников зафиксированы концентрации водорода 4000-5000 нл/л и гелия - до 2000- 4000 нл/л.

Рис 2. Диаграмма распределения метана (а), водорода (б) и гелия (в) в термальных источниках северного Вьетнама (шкала логарифмическая)

Выводы

В целом, выявленная система гелий- и водород-проводящих зон отражает сеть разрывных структур, по которой наиболее благоприятны условия для субвертикального транзита флюидов в верхней части земной коры, в данном случае – в чехол осадочных отложений эоцен-четвертичного возраста прогиба Шонг Хон и морские песчано-глинистые отложения. Взаимоотношение разрывных структур отражает повышенную флюидопроводимость в регионе северного Вьетнама.

Работы выполнены в рамках совместной Российско-Вьетнамской лаборатории по морским геонаукам (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН и Институт морской геологии и геофизики, ВАНТ) и при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-35-70014.

Литература

1. Перевозчиков Г.В. Поле водорода на месторождении Газли по данным геохимических исследований в нефтегазоносном регионе Средней Азии. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. №1. С.1-13.
2. Geological and georesources map of Viet Nam and adjacent areas. Scale 1:000000. Publishing House Resources- Environment. 2010.

Изучение температуры и скорости горения керамических материалов на основе карбида титана с матрицей ПХ20Н80

Антипов М.С.^{1,2}

1-Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия mora1997@mail.ru

2- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

На сегодняшний день самораспространяющегося высокотемпературного синтеза широко применяется для получения различных порошковых материалов и изделий на их основе. В технологии СВС большое внимание уделяется изучению процессов горения керамических и металлокерамических материалов. Как известно, на эти параметры существенное влияние оказывает относительная плотность исходной шихтовой заготовки [1]. При малой плотности процесс инициирования и горения практически невозможен в связи с малым контактом частиц реагентов. При большой плотности за счет кондуктивного теплоотвода происходит срыв горения и синтез прекращается. Таким образом необходимо определить оптимальный интервал относительной плотности для обеспечения проведения стабильного процесса синтеза и максимальной температуры горения.

Настоящая работа посвящена изучению температуры и скорости горения керамических материалов на основе карбида титана с содержанием матрицы ПХ20Н80 в диапазоне 10-50 масс.% в зависимости от относительной плотности исходных заготовок.

В качестве исходных материалов выбраны порошки титана, сажи и нихрома. Исходный состав порошковых композиций приведен в таблице 1.

Таблица 1

Обозначение материала	Состав, масс.%	Относительная плотность
1	Ti-72, C-18, ПХ20Н80-10	0,5-0,58
2	Ti-64, C-16, ПХ20Н80-20	0,58-0,64
3	Ti-56, C-14, ПХ20Н80-30	0,59-0,68
4	Ti-48, C-12, ПХ20Н80-40	0,65-0,73
5	Ti-40, C-10, ПХ20Н80-50	0,59-0,71

Для каждого состава были спрессованы шихтовые заготовки в диапазоне плотностей, приведенных в таблице 1. Инициирование процесса горения происходила вольфрамовой спиралью, регистрацию температуры проводили вольфрамометрической термопарой. После проведения экспериментов было построено графики, в которых представлены зависимости влияния относительной плотности заготовок на температуру горения.

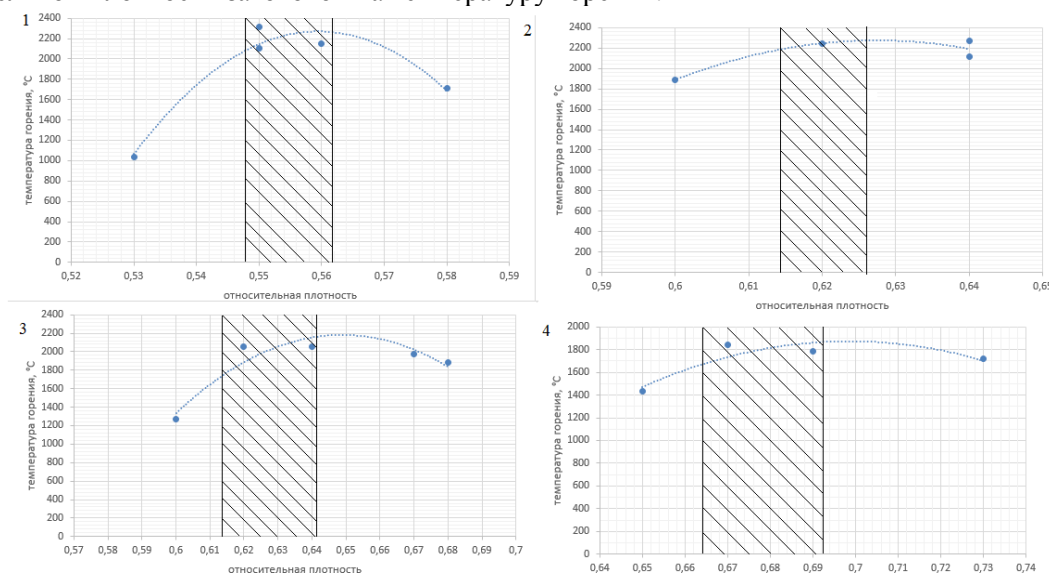


Рисунок 1 - Зависимости температуры горения от относительной плотности шихтовых заготовок

Как показали экспериментальные результаты зависимости температуры горения от относительной плотности носят экстремальный характер. С увеличением относительной плотности температура горения повышается и при предельном значении начинает снижаться. Таким образом можно установить оптимальные интервалы относительной плотности для каждого состава. В графиках присутствует штриховка, обозначающая оптимальную относительную плотность для каждого состава. Так же не представлены зависимости для состава № 5, где процентное соотношение металлической связки равна 50%, в связи с тем, что температура горения не поднялась выше 1500 °С. Это происходит из-за того, что металлическая связка при синтезе инертна к продуктам горения и забирает часть тепла на свое плавление, что снижает температуру горения.

Работа выполнена по гранту РФФИ № 17-48-500553_p_a.

Список литературы:

[1] Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанова А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пособие./ Под научной редакцией В.Н. Анциферова.-М.: Машиностроение-1,2007.