



Тезисы докладов

XVIII Российского Собрания по экспериментальной минералогии

Иркутск 5-10 сентября 2022 г.

Тезисы докладов XVIII Российского Совещания по экспериментальной минералогии. (Иркутск 5-10 сентября 2022 г.)

XVIII Российское Совещание по экспериментальной минералогии является продолжением серии научных конференций, посвященных современным экспериментальным подходам и результатам изучения свойств отдельных минералов и горных пород, а также прикладным аспектам использования природных аналогов минералов и синтетических кристаллов. Свою историю она ведет с 1-ого Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии, которое проходило в Ленинграде с 26 по 28 апреля 1934 г.

За эти годы мероприятие превратилось в основной форум, где ученые, представляющие академическое сообщество, ВУЗы и промышленность России, могут обсудить актуальные проблемы по всему кругу вопросов, включающему в себя фазовые равновесия в силикатных и рудных системах, рост и свойства кристаллов и минеральных наносистем и обменяться опытом экспериментального получения синтетических минералов. Совещание способствует интеграции и обмену опытом между представителями различных научных школ, повысит заинтересованность у студентов и научной молодежи в получении фундаментальных и прикладных знаний в области минералогии и материаловедения.

Организационный комитет:

Председатель – Кузьмин М.И., академик РАН

Заместители:

Непомнящих А.И., д.ф-м.н.

Таусон В.Л., д.х.н.

Ученый секретарь: Елисеев И.А., к.т.н.

Акимов В.В., д.х.н.

Мамонтова С.Г., к.г-м.н.

Радомская Т.А., к.г-м.н.

Канева Е.В., к.г-м.н.

Пархоменко И.Ю., к.х.н.

Сизова Т.Ю., к.ф-м.н.

Левицкий В.И., д.г-м.н.

Перетяжко И.С., д.г-м.н.

Фёдоров А.М., к.г-м.н.

Левицкий И.В., к.г-м.н.

Раджабов Е.А., д.ф-м.н.

Шалаев А.А., к.ф-м.н.

Шендрик Р.Ю., к.ф-м.н.

Мехоношин А.С., к.г-м.н.

Шангина Н.Н.

Программный Комитет:

Председатель – Кузьмин М.И., академик РАН

Сопредседатели:

Аранович Л.Я., академик РАН

Непомнящих А.И., д.ф-м.н.

Пальянов Ю.Н., член-корреспондент РАН

Сафонов О.Г., д.г-м.н.

Шаповалов Ю.Б., член-корреспондент РАН

Анфилогов В.Н., чл.-корр. РАН

Марин Ю.Б., чл.-корр. РАН

Асхабов А.М., академик РАН

Мартынович Е.Ф., д.ф-м.н.

Балицкий В.С., д.г.-м.н.

Оганов А.Р., д.ф-м.н.

Бортников Н.С., академик РАН

Пеков И.В., чл.-корр. РАН

Вотьяков С.Л., академик РАН

Перепелов А.Б., д.г-м.н.

Дорогокупец П.И., д.г.-м.н.

Персиков Э.С., д.г.-м.н.

Жариков Е.В., д.т.н.

Перчук А.Л., д.г-м.н.

Когарко Л.Н., академик РАН

Пушаровский Д.Ю., академик РАН

Кох А.Е., д.т.н.

Реутский В.Н., д.г.-м.н.

Кривовичев С.В., академик РАН

Склярков Е.В., чл.-корр. РАН

Кусков О.Л., чл.-корр. РАН

Таусон В.Л., д.х.н.

Литвин Ю.А., д.х.н.

Шацкий В.С., академик РАН

Луканин О.А., д.г.-м.н.

Юдинцев С.В., чл.-корр. РАН

Пленарные доклады



УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИРКОНА В ВЕЩЕСТВЕ УЛЬТРАМАФИТОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В.Н. Анфилогов, В.М. Рыжков
 ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г Миасс

Выполнен комплекс экспериментальных исследований устойчивости циркона в веществе дунита и в расплаве базальта. Опыты вели при атмосферном давлении в контейнерах из природного дунита. В качестве дунита использовали крупку, полученную из кристаллов оливина, отобранных из ультрамафита. Дунитовый контейнер помещали в алуновдвый тигель и засыпали порошком графита

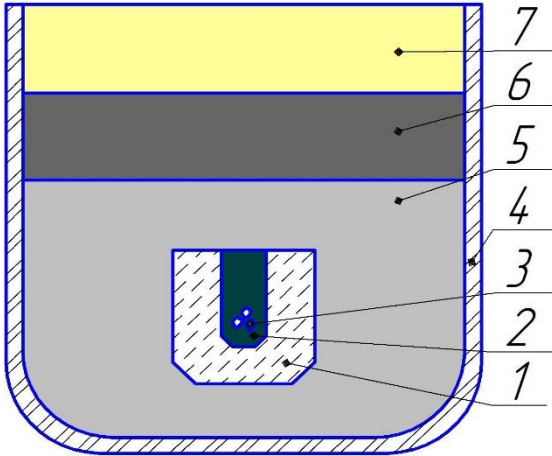


Рис. 1. Схема опытов: 1 - контейнер из дунита; 2 - кристаллы циркона; 3 - порошок дунита; 4 - тигель из Al_2O_3 ; 5 - порошок Al_2O_3 ; 6 - порошок графита; 7 - порошок маршалита

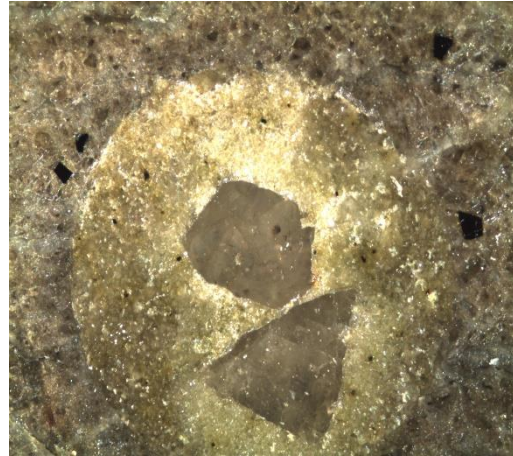


Рис. 2. Обломки кристаллов циркона в дуните после выдержки в течение 2-х часов при температуре $1400^\circ C$.

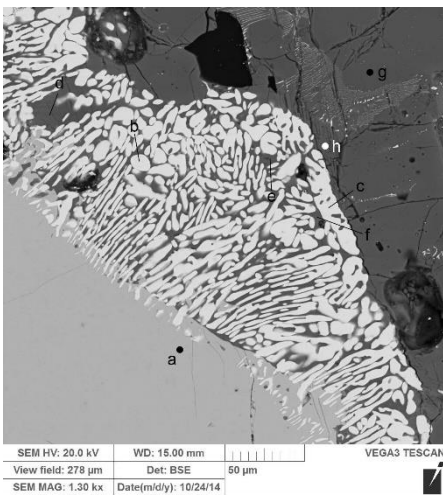


Рис. 3. Кайма из ламелей бадделеита (белое) в зерне циркона (серое). $T = 1550^\circ C$.

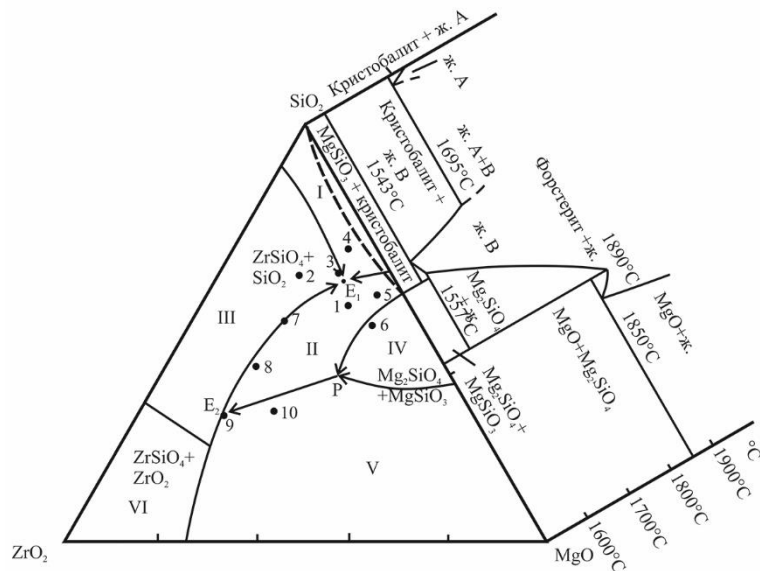


Рис. 4. Диаграмма фазовых равновесий в системе $MgO-ZrO_2-SiO_2$ (экспериментальные данные).

Приведенные результаты показывают, что циркон является устойчивой фазой в ультрамафите при температуре ниже $1450^\circ C$. Выше этой температуры циркон взаимодействует с оливином с образованием бадделеита: $ZrSiO_4 + Mg_2SiO_4 = ZrO_2 + 2MgSiO_3$. Суммы мольных объемов в левой и в правой частях этой реакции равны, поэтому это равновесие не зависит от давления.

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ

А.М. Асхабов

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Начало 21-го века характеризуется возрождением интереса к концепциям, механизмам и моделям роста кристаллов, предполагающих участие или даже определяющую роль в кристаллогенезисе строительных единиц, более крупных, чем отдельные атомы, ионы или молекулы. Последнее, как известно, постулируется в рамках классической теории кристаллообразования (косселевской концепции). Все чаще стали рассматривать иные, более сложные, механизмы роста кристаллов (кластерные, микро- и наноблочные, рост кристаллов путем агрегирования и срачивания кристаллических частиц – кристаллитов и др.). Такие механизмы оказались чрезвычайно распространенными и получили название неклассических.

Серьезные дискуссии разгорелись также и вокруг уже, казалось бы, решенных вопросов образования кристаллических зародышей. Соответственно, теоретические и экспериментальные исследования предзародышевого состояния кристаллообразующих сред привели к альтернативным (неклассическим) моделям зародышеобразования. Как оказалось, новые данные, свидетельствующие об устойчивом существовании и необычных свойствах предзародышевых кластеров, существенно расширяют наши представления о доминеральном состоянии конденсированного вещества и обеспечивают надежную основу для развития различных вариантов неклассических концепций как зарождения, так и роста кристаллов.

В докладе мы обсуждаем историю формирования, современное состояние, физические основы и экспериментальные доказательства неклассических механизмов кристаллообразования. Особое внимание уделено так называемой кватаронной концепции неклассического зарождения и роста кристаллов, которая развивается в наших работах [1-3]. Эта концепция опирается на факт образования и устойчивого существования в кристаллообразующей среде особых наноразмерных кластеров, названных кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. В целом, следует признать, что неклассические концепции кристаллообразования (кватаронная, матричной сборки, микроблочного роста и др.) сейчас весьма популярны, особенно, когда речь идет о сложных случаях биоминерализации, природной кристаллизации. По крайней мере, они уже не являются аутсайдерами в теории роста кристаллов. В чем в настоящее время еще есть необходимость – так это в проведении прямых доказательных наблюдений за процессами образования и роста кристаллов. В этом плане мы находимся в ожидании соответствующих экспериментов на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах, который введен в действие в г. Шенфельде (Германия).

Работа выполнена в рамках государственного задания

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Литература

1. Askhabov A.M. /Quataron nature of the nonclassical mechanism of crystal nucleation and growth.//Vestnik IG Komi UB RAS, 4, 2015. P. 3–7.
2. Askhabov A.M. /New cluster concept of crystal formation. //Crystallography Reports, 7, Vol. 63, 2018. P. 1195–1199.
3. Асхабов А.М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование //Записки Российского минералогического общества, 6, т. 148, 2019, с. 1-13.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМАХ $M_2O-R_2O_3-AO_2-MO_3$ (WO_3, V_2O_5)

Ж.Г. Базарова, А.К. Субанакоев, Б.Г. Базаров

БИП СО РАН, г. Улан-Удэ

Поиск путей создания полифункциональных материалов осуществляется по двум основным направлениям. Первое направление связано с использованием приёмов модифицирования, второе направление – с исследованием многокомпонентных систем (двух и более) [1]. При взаимодействии исходных компонентов в системах образуются новые соединения, на основе которых создаются гибридные материалы, обладающие комплексом химических, физических и механических свойств, не характерных для каждого из исходных компонентов по отдельности.

В этом отношении среди сложных кислородсодержащих соединений перспективным являются двойные и тройные молибдаты, вольфраматы и бораты каркасного строения структурных типов «назикон», перовскит, лангбейнит, пироклор и др. Благодаря широким возможностям варьирования элементного и количественного составов сложноокисидные соединения разновалентных элементов являются удобными модельными объектами для установления взаимосвязей в ряду «состав – структура – свойства вещества – свойства материалов» [2]. Нами исследованы системы $R_2(MO_4)_3 - A(MoO_4)_2$, $M_2O - R_2O_3 - AO_2 - MO_3$ (WO_3, V_2O_5), M – одно-, R – трёхзарядный катионы, A – Zr, Hf, Ti, Sn . В системах установлено образование новых соединений, кристаллизующихся в шести различных структурных типах ($R\bar{3}c, R\bar{3}, R32_1, C2c, P2_1, Cmc$). Представители соединений были выращены в виде монокристаллов, исследованы их структуры и свойства. Определены электрические, термические и оптические характеристики.

При анализе взаимосвязи «состав – структура – свойства» у исследованных соединений выявлена особенность СИП – СЭ (суперионные и сегнетоэлектрические свойства) и низкий КТР (коэффициент термического расширения). Эта особенность обусловлена разупорядочением и «расщеплением» структурных позиций, а также наличием системы каналов, пронизывающих структурные полиэдры.

На основе выявленных закономерностей обоснованы подходы к созданию новых полифункциональных материалов.

***Работа выполнена в рамках Государственного задания
БИП СО РАН № 273-2081-0008.***

Литература

1. Смагин В.П., Ильина Е.Г. / Гибридные оптические материалы – синтез, свойства и место в ряду полифункциональных материалов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007, стр. 523.
2. Спиридонова Т.С., Савина А.А., Кадырова Ю.М., Белых Е.П., Хайкина Е.Г. Новые соединения $Li_3Ba_2V_3(XO_4)_8$ ($X = Mo, W$): синтез и свойства // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23, № 1, стр. 73-80.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ МЕХАНИЗМОВ ГЕНЕРАЦИИ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ В РЕЖИМАХ СЛОЖНОГО СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА В ПРОЦЕССАХ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.С. Бердников^{1),2)}

¹⁾*Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск*

²⁾*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

подавляющее большинство объемных монокристаллов получают методами направленной кристаллизации из расплавов. В технологических системах при реализации этих методов всегда есть характерный перепад температуры и они находятся в поле тяжести, поэтому в расплаве действуют силы плавучести. В методах Чохральского, горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК), Бриджмена-Стокбаргера и бестигельной зонной плавки (БЗП) практически всегда есть участок свободной поверхности расплава с продольным градиентом температуры, поэтому необходимо учитывать наличие термокапиллярного эффекта и термокапиллярной конвекции. В методе Чохральского в большинстве случаев вращается кристалл или кристалл и тигель. В методе Бриджмена вращение тигля также используется для управления гидродинамикой расплава и теплообменом. В методе БЗП вращаются переплавляемый поликристалл и выращиваемый монокристалл. Во всех этих случаях вынужденная конвекция расплава, а методах Чохральского и БЗП конвекция газа возникают из-за действия центробежных сил. Относительная роль этого комплекса основных действующих сил зависит от теплофизических свойств расплавов, кристаллов, материалов тиглей, газовой среды и от абсолютных и относительных размеров конкретных тепловых узлов. Для создания новых технологических процессов и ростового оборудования, оптимизации действующих технологий необходимы знания особенностей сопряженного конвективного или сложного радиационно-конвективного теплообмена в ростовых узлах. В последние годы в ИТ СО РАН продолжались экспериментальные и численные исследования гидродинамики и теплообмена в основных методах направленной кристаллизации [1–4]. Получены новые данные о закономерностях течений, определены диапазоны параметров подобия, соответствующих стационарным и нестационарным режимам течений и теплообмена, режимам с наиболее равномерными распределениями тепловых потоков и плоскими фронтами кристаллизации.

Работа на 70 % выполнена в рамках гос. задания ИТ СО РАН (проект III.18.2.5. гос. рег. АААА-А17-117022850021-3) и на 30% исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00707.

Литература

1. Бердников В.С., Винокуров В.А., Винокуров В.В. /Влияние нестационарных режимов свободной и смешанной конвекции расплавов на теплообмен и формы фронтов кристаллизации в методе Чохральского. //Известия РАН. Серия Физическая, № 10, 2017 стр. 1395–1402.
2. Бердников В.С., Митин К.А., Григорьева А.М., Клещенок М.С. Зависимость полей температуры в кристаллах от их теплофизических параметров и свойств окружающей среды в методе Чохральского при различных режимах теплообмена. //Известия РАН. Серия Физическая, № 9, 2017 стр 1198 – 1204.
3. В. С. Бердников, С. А. Кислицын, К. А. Митин. /Численное моделирование процессов роста кристаллов методом горизонтальной направленной кристаллизации из расплавов с различными числами Прандтля //Известия РАН. Серия Физическая, Т. 81, № 10, 2017 стр. 1389–1394.
4. К.А. Митин, В.С. Бердников, С.А. Кислицын. /Зависимость формы фронта кристаллизации от режима теплообмена в методе Бриджмена–Стокбаргера. //Вычислительная механика сплошных сред, Т. 12, № 1, 2019, стр 106-116. DOI: 10.7242/1999-6691/2019.12.1.10

ТРЕХКАТИОННЫЕ СКАНДОБОРАТЫ $R_xGd_ySc_z(BO_3)_4$: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В ФОТОНИКЕ

А.Е. Кох¹⁾, Н.Г. Кононова¹⁾, А.Б. Кузнецов¹⁾, Е.А. Хан¹⁾, В.С. Шевченко¹⁾,
А. Жамус²⁾, В.А. Светличный²⁾

¹⁾ИГМ СО РАН, Новосибирск

²⁾ТГУ, Томск

В работе [1] было показано, что существуют устойчивые соединения с общей формулой $RSc_3(BO_3)_4$ в ряду легких атомов РЗЭ от La до Gd. Однако для большинства из них характерно большое количество полиморфных переходов [2, 3] за исключением соединения $GdSc_3(BO_3)_4$, которое кристаллизуется только в хантитоподобной (хантит $CaMg_3(CO_3)_4$) структуре с пространственной группой $R32$. Отметим также, что добавление в структуру $LaSc_3(BO_3)_4$ третьего катиона Nd^{3+} помогает избавиться от фазовых переходов. Таким образом соединение $Nd_xLa_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$ положило начало новым трехкатионным скандоборатам с хантитоподобной структурой. Далее в ряде работ были получены нелинейно-оптические кристаллы в ряду $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ со стабильной хантитоподобной структурой при $R=Bi, Gd, Y$ и Lu . Из данного ряда нами синтезированы новые соединения со структурой хантита при $R=Sm$ и Tb : $Sm_{0.5}La_{0.5}Sc_3(BO_3)_4$ и $Tb_{0.5}La_{0.5}Sc_3(BO_3)_4$, выращены объемные кристаллы и исследованы их оптические свойства [4].

В рамках данного доклада будут рассмотрены фазовая диаграмма $GdBO_3$ - $ScBO_3$, влияние добавления третьего катиона на структуру $GdSc_3(BO_3)_4$, а также условия получения нецентросимметричных трехкатионных скандоборатов с общей формулой $R_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$) при различных комбинациях $R=La-Nd$. Отсутствие центра симметрии и наличие редкоземельных катионов делает данные соединения перспективными для целей самоудвоения лазерного излучения. Предварительный вывод состоит в том, что для формирования устойчивой хантитоподобной структуры трехкатионных скандоборатов $R_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$) необходимо наличие катиона с ионным радиусом большим, чем у катиона Sm^{3+} .

Работа выполнена за счет средств проектов FUUF-2019-0008 и РФФИ №19-05-00198

Литература

1. Durmanov S.T. et al. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers // Opt Mater (Amst). 2001. Vol. 18, Iss. 2. P. 243–284.
2. Kuznetsov A.B. et al. Study of an $EuBO_3$ - $ScBO_3$ system and $EuSc_3(BO_3)_4$, $EuSc(BO_3)_2$ orthoborates // Dalton Transactions. 2021. Vol. 50, Iss. 39, P.13894-13901
3. Kuznetsov A.B. et al. Study of an $SmBO_3$ - $ScBO_3$ system and new $SmSc(BO_3)_2$ orthoborate // CrystEngComm. 2021. Vol. 23, Iss. 6, P. 1482-1488.
4. Kuznetsov A. et al. New scandium borates $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$, $R=Sm, Tb$): synthesis, growth, structure and optical properties // Materials Research Bulletin. 2020. Vol. 126. P. 110850

ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРА И РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Zn, Pb) В ПРОЦЕССЕ ДЕГАЗАЦИИ ГРАНИТНЫХ МАГМ ПРИ ИХ ПОДЪЕМЕ К ПОВЕРХНОСТИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

О.А. Луканин

ГЕОХИ РАН, Москва

Представлены результаты компьютерного моделирования распределения хлора и рудных элементов Zn и Pb между расплавом и флюидной фазой, образующейся при дегазации H₂O- и Cl-содержащих гранитных магм, вызванной понижением давления и кристаллизацией в интервале давлений от 0.3-0.5 до 4-5 кбар. Модель разработана на основе обобщения имеющихся экспериментальных данных по растворимости H₂O в расплавах и распределению флюид/расплав хлора, Zn и Pb [1-3]. Она позволяет рассчитывать концентрации рудных элементов во флюидной, расплавной и кристаллических фазах при декомпрессионной и кристаллизационной дегазации магм как в закрытых условиях, когда флюидная фаза остается в системе, так и в открытых условиях, когда образующаяся флюидная фаза полностью или частично удаляется из системы. Рассмотрены факторы, оказывающие влияние на концентрации Zn и Pb во флюиде и степень их извлечения из расплава в процессе дегазации гранитных магм: 1) давление, при котором достигается флюидное насыщение расплавов во время их подъема; 2) исходное содержание хлора в расплаве; 3) степень кристаллизации насыщенного флюидом расплава, 4) открытость магматической системы в отношении флюидной фазы, 5) изменение величины валового коэффициента распределения Zn и Pb между кристаллами и расплавом, в зависимости от соотношения кристаллизующихся минеральных фаз.

Показано, что исходные концентрации летучих компонентов (Cl, H₂O) в расплавах, а также динамика удаления флюида из магм в ходе дегазации во многом определяют масштабы извлечения рудных элементов из гранитных магм при их подъеме к поверхности и кристаллизации. Сделаны количественные оценки максимально возможного выноса Zn и Pb водно-хлоридными флюидами, образующимися при дегазации гранитных магм на разных глубинах в зависимости от исходного содержания летучих в закрытых и открытых условиях.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН

Литература

1. . О.А. Луканин Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации гранитных магм. Сообщение I. Дегазация расплавов при снижении давления // Геохимия, №9, 2015, стр. 801–827
2. . О.А. Луканин Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации гранитных магм. Сообщение II. Дегазация расплавов при их кристаллизации // Геохимия, №8, 2016, стр.. 685-707.
3. . О.А. Lukanin The Scale of Extraction of Ore Elements Zn and Pb by Aqueous Chloride Fluids in the Process of Degassing of Granite Magmas during their Rise to the Surface and Crystallization, // In: Kolotov, V.P., Bezaeva, N.S. (eds) Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences. Springer, Cham . 2022. (accepted).

ВЫСОКОЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, М.Г. Волкова, А.П. Жабоедов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Особо-чистый природный кварц имеет широкое промышленное применение. Он является исходным материалом для получения кварцевых концентратов высокой и ультра-высокой степени чистоты. На основе кварцевых концентратов производится оптическое кварцевое стекло для видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также термостойкая кварцевая керамика самого широкого применения, включая радиопрозрачные обтекатели ракет. Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геолого-промышленных типов. В связи с возрастающей потребностью в высококачественном кварцевом сырье и истощением запасов традиционных кварцевых месторождений возникает острая потребность в поисках и оценке новых источников особо чистого кварцевого сырья. Примером такого принципиально нового источника высококачественного кварцевого сырья являются кварциты Восточного Саяна [1-6].

Приводимые в докладе результаты основываются на детальном изучении трех блоков Гарганского кварценосного района. Гарганский кварценосный район находится в юго-восточной части Восточного Саяна, в северном секторе Тувино-Монгольского массива (Гарганская глыба). Фундамент глыбы перекрыт осадочным чехлом, основание которого сложено рифейскими (возраст 1.25 млрд. лет) кремнисто-карбонатными отложениями иркутской свиты, являющимися продуктивными на высокочистые кварциты. Отложения осадочного чехла прорываются гранитоидными интрузиями сумсунурского комплекса плагиогранитов (790 млн лет). На северо-востоке расположен Ока-Урикский блок. На юго-западе Урда-Гарганский и Уренгенурский блоки. В пределах гарганской провинции нами выделено 7 продуктивных разновидностей кварцевого материала. Кроме того отобрана представительная проба гранулированного кварца Анахчи-Чипикетского жильного поля Патомского нагорья (жила 2821).

В докладе приводятся результаты детального изучения флюидных и минеральных включений во всех разновидностях кварцевого сырья.

Разработаны процессы высокого и сверхвысокого обогащения. Получены кварцевые концентраты, и на их основе кварцевое стекло. Приводятся результаты исследований оптических характеристик и термостойкости кварцевых стекол

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. 2003, т. 390, № 2, с. 219-223.
2. А.М.Федоров, В.А.Макрыгина, А.Е.Будяк, А.И.Непомнящих. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // ДАН. 2012, т. 442, № 2, с.244-249.
3. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018, т.44, № 2, стр.169-177.
4. А. И. Непомнящих, М. Г. Волкова, А. П. Жабоедов, А. М. Федоров. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // Неорганические материалы. 2018, том 54, № 8, с. 850–853
5. М.Г.Волкова, А.И.Непомнящих, А.М.Федоров, А.М.Махлянова, Н.В.Брянский. Флюидные включения в «суперкварцитах» месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян)// Геология и геофизика, 2017, т. 58, № 9, с.1324-1331

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ АЛМАЗА

Ю.Н. Пальянов

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Современные модели генезиса алмаза допускают его кристаллизацию в различных средах, в широком диапазоне P-T параметров и окислительно-восстановительных условий. Экспериментальная минералогия алмаза позволяет рассмотреть дискуссионные вопросы, связанные с составом среды кристаллизации, граничными условиями нуклеации и роста алмаза, флюидным режимом, источниками углерода, а также моделировать механизмы кристаллизации алмаза, возможные в различных геодинамических обстановках.

Экспериментальные исследования проведены в различных системах, моделирующих мантийные алмазообразующие среды, включая карбонатные, силикатные, сульфидные, хлоридные и металлические расплавы (\pm флюиды), флюиды системы C-O-H-N-S, а также алмазосодержащие породы. По результатам экспериментов граничные условия кристаллизации алмаза зависят от состава среды, P-T параметров и кинетики процессов.

Наиболее актуальной проблемой является моделирование механизмов образования алмаза, включающих состав среды, движущую силу процесса кристаллизации и источник углерода. Экспериментально обоснованы механизмы образования алмаза в ассоциации с мантийными минералами, включающие генерацию CO₂-флюида за счет реакций декарбонатизации с последующим восстановлением CO₂ до алмаза. В качестве восстанавливающих агентов при кристаллизации алмаза из CO₂ или карбонатных расплавов экспериментально обоснованы водород, сульфиды, карбиды и металлы.

Эксперименты в системе «карбонат-Fe(Fe, Ni)» позволили реализовать редокс механизм образования алмаза, моделирующий взаимодействие металл-содержащих (Fe, Ni) пород мантии с субдуцированными карбонатами. В результате такого взаимодействия алмазы синтезированы как в восстановительных (Fe, Ni), так и в окислительных (расплав карбоната) условиях исключительно за счёт углерода исходного карбоната.

Впервые предложена и экспериментально обоснована модель образования алмаза в условиях мантии Земли при воздействии электрического поля на карбонатные и карбонатно-силикатные расплавы, соответствующие по составу природным алмазообразующим средам [1]. Установлено, что за счет разности потенциалов (0,4-1 вольт) происходит экстракция углерода из карбонатов и кристаллизация алмаза на катоде в ассоциации с мантийными минералами. В изученном процессе карбонаты являются главными компонентами среды кристаллизации алмаза и единственным источником углерода.

При моделировании процессов генезиса алмаза в металл-углеродных расплавах экспериментально обосновано, что образование алмаза в процессе сульфидизации является одним из вероятных механизмов образования алмаза в восстановленных доменах мантии Земли, который реализуется по двум сценариям: (1) за счет смешения металл-углеродных и сульфидных расплавов и (2) в результате миграции серного флюида/расплава через силикатную матрицу к металл-углеродному расплаву [2].

Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 19-17-00075П)

Литература

- [1] Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, A.G. Sokol et al. Diamond formation in an electric field under deep Earth conditions // Science Advances, 2021; 7 : eabb4644.
- [2] Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, Yu.V. Bataleva et al. Diamond formation during sulfidation of metal-carbon melts // Diamond and Related Materials, 2021, v.120,108660.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МАГМАТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ПРИ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Э.С. Персиков¹⁾, П.Г. Бухтияров¹⁾, Л.Я. Аранович,^{1,2)}

¹⁾ ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ ИГЭМ РАН, Москва

В продолжение наших ранних исследований [1] получены новые экспериментальные данные по взаимодействию магматических расплавов с водородом при температурах (1100 - 1250 °С) и давлениях водорода (0.5 - 100 МПа), позволяющие понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в магмах в земной коре и вулканическом процессе в восстановительных условиях ($f(\text{O}_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$). Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления. Установка включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом. Внутри этого сосуда установлено уникальное устройство, которое впервые обеспечивает проведение длительных экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода. В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка), высокожелезистый габбро-норит Йоко-Довыренского интрузива (Северное Забайкалье) и андезит вулкана Авача (Камчатка). На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами: 1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2 – магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в расплаве не идут до конца. 2. Первоначально гомогенный магматический расплав становится гетерогенным: образовавшаяся H_2O растворяется в расплаве и во флюидной фазе (первоначально чистый водород) и образуются расплавы переменного, более кислого состава и мелкие металлические обособления ликвационной структуры. 3. Сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляется при реальных температурах магм в природе (≤ 1250 °С), значительно меньших соответствующих температур плавления железа и его сплавов с никелем и кобальтом (Рис. 1). 4. Структура и размеры экспериментально установленных металлических обособлений хорошо согласуется с природными данными о находках небольших количеств самородных металлов, прежде всего железа и его сплавов с никелем и кобальтом, в магматических породах различного состава и генезиса.

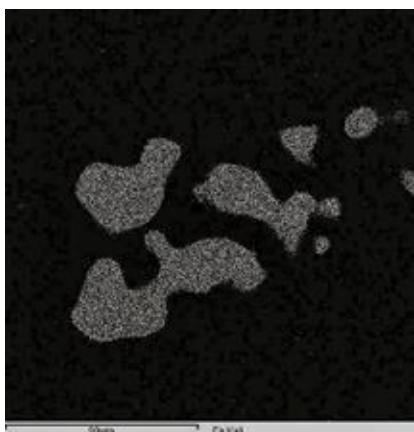


Рис. 1. Капли железа, образовавшиеся в расплаве базальта под давлением водорода (в рентгеновских лучах FeK_α ; $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С, выдержка 5 час, (светло серый цвет - капли железа, черный цвет – базальтовое стекло)

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 20-22-00124, и частично, госзадания в рамках темы № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН

Литература

1. E. S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L.Y. Aranovich, A.N. Nekrasov, O.Yu. Shaposhnikova (2019). Experimental modeling of the formation of native metals in the earth's crust in the interaction of hydrogen with basalt melts. *Geochemistry International*. v. 57, No 10, p. 1035-1044

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АПКОНВЕРСИИ В CdF₂-Ln

Е. Раджабов¹⁾, Р. Шендрик¹⁾, В. Панкратов²⁾, А. Сарасковски²⁾

¹⁾Институт геохимии СО РАН, Иркутск

²⁾Институт физики твердого тела, Рига

Оптические и апконверсионные свойства фторида кадмия изучены в значительно меньшей степени, чем в родственных материалах со структурой флюорита. Преобразование инфракрасного излучения в видимое (апконверсия) трехвалентных лантаноидов (Ln) в CdF₂ активно исследуется последнее время [1].

Целью наших исследований являлась изучение механизмов и измерение выхода апковерсии в кристаллах CdF₂ с примесью фторидов Er, Ho, Yb при возбуждении в инфракрасных полосах поглощения ионов лантаноидов.

Одними из наиболее эффективных апконверсионных люминофоров является SrF₂-Yb-Ho, SrF₂-Yb-Er [2, 3]. Мы обнаружили, что кристаллы CdF₂-Yb, Er более эффективны чем SrF₂-Yb-Ho при освещении светом около 1000 нм (см. Табл.1).

В спектрах возбуждения кристаллов CdF₂-Yb-Er наблюдаются полосы в области переходов ⁴I_{15/2}-⁴I_{9/2} ионов Er³⁺ (около 800 нм) и в области переходов ⁴I_{15/2}-⁴I_{11/2} Er³⁺, ²F_{7/2}-²F_{5/2} Yb³⁺ (около 980 нм) (Рис.1).

Кристалл	Энергетический световыход в %
SrF ₂ -0.1% HoF ₃ -3% YbF ₃	0,100
CdF ₂ -3% ErF ₃ -3% YbF ₃	0,158
CdF ₂ -5% ErF ₃ -10% YbF ₃	0,163
CdF ₂ -0.3% HoF ₃ -3% YbF ₃	0,039
CdF ₂ -1% HoF ₃ -10% YbF ₃	0,014

Табл. 1. Световыход видимой апконверсии измеренный через светофильтр СЗС25 (300-800нм) при возбуждении излучением лазера 980 нм

1600 нм позволяет использовать CdF₂-Yb-Er в качестве апконверсионного материала.

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. Fartas, R., et.al. (2020). Near infrared and upconversion luminescence of Tm³⁺-Yb³⁺ codoped CdF₂ single crystals. Journal of Luminescence, 228, 117594.
2. Ляпин, А. А., и др.. (2018). Ап-конверсионная люминесценция фторидных люминофоров SrF₂: Er, Yb при возбуждении 1.5 μm. Оптика и спектроскопия, 125(4), 516.
3. Раджабов, Е. А., Шендрик, Р. Ю. (2019). Эффективная апконверсия в щелочно-земельных фторидах, активированных Yb³⁺-Ho³⁺. Изв. РАН. Сер.физ., 83(3), 360-364.

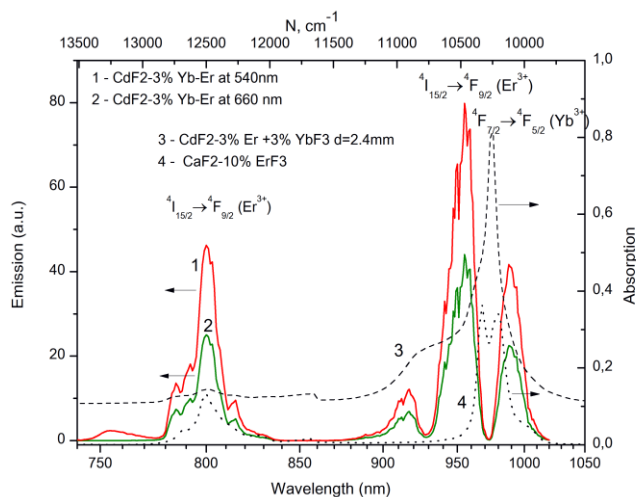


Рис. 1. Спектры возбуждения апконверсии (1,2) в кристаллах CdF₂-Er-Yb при комнатной температуре и спектры поглощения (3,4)

Если полоса возбуждения около 800 нм однозначно обусловлена переходами в ионах эрбия, то полосы возбуждения в области 900-1000 нм могут быть обусловлены переходами как в ионах эрбия так и в ионах иттербия с переносом энергии на ионы эрбия. Сравнивая поглощение ионов эрбия и иттербия можно сделать вывод, что в области 900-950 нм возбуждение апконверсии обусловлено ионами иттербия, поскольку поглощение ионов эрбия в этой области мало.

Высокая эффективность возбуждения видимого свечения светом 750-1020, 1450-

РОЛЬ ЗАКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА В ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНАХ СУБДУКЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ И ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

А.Г. Сокол, И.Н. Куприянов, О.А. Козьменко, Д.А. Коцюба

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Флюиды, образующиеся в зонах субдукции, в значительной мере обеспечивают транспорт вещества из пород слэба в мантию и поэтому играют ключевую роль в генерации мантийных магм и агентов метасоматоза. В настоящее время мы с использованием набора экспериментальных методик, в том числе алмазной ловушки, проводим работы по реконструкции состава закритических флюидов, которые могут образовываться в зонах субдукции при декарбонатизации и дегидратации пелита (на примере глинистого сланца Майкопской свиты), а также изучаем процессы фракционирования макро- и микрокомпонентов между фазами пелита. Условия экспериментов ($P=3,0-7,8$ ГПа и $T=750-1070^\circ\text{C}$) моделируют субдуцирование морских осадков на мантийные глубины. Уже при 3,0 ГПа и 750°C пелит трансформируется в эклогитоподобную ассоциацию фаз, состоящую из граната, омфацита, фенгита, кианита, коэсита, сульфидов и акцессориев: монацита, циркона, рутила и Fe-Mg карбоната. С ростом P-T параметров (P до 7,8 ГПа и T до 940°C) все перечисленные фазы, за исключением карбоната, остаются стабильными. По данным ГХ-МС основные C-, H-, N-содержащие компоненты флюида после закалки представлены: H_2O – 31-75, CO_2 – 18-63, N_2 – 6-7 и NH_3 – 0,4-1,6 (отн.%). H_2S и SO_2 присутствуют в следовых количествах. Реконструированный с помощью алмазной ловушки пелитовый флюид содержит значительное количество $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ (до 38 мас.%) и уже при 3,0 ГПа и 750°C оказывается обогащен петрогенными компонентами: SiO_2 – 34, Al_2O_3 – 11, K_2O – 6, CaO – 3, MgO – 2 (мас.%). Согласно первым данным, вторая критическая точка для исследованной пелитовой системы располагается ниже 3,0 ГПа. Причем CO_2 не влияет на растворимость во флюиде петрогенных компонентов. Получены и обрабатываются первые данные по фракционированию в пелите редких и редкоземельных элементов.

Фенгитовый мусковит и К-кимрит являются ключевыми минералами-концентраторами азота в зонах субдукции. В образцах природного пелита (1835 ppm N) фенгитовый мусковит при $f\text{O}_2$ вблизи NNO стабилен как в равновесии с богатым летучими расплавом при 3,0 ГПа и 900°C , так и с закритическим флюидом при 5,5-7,8 ГПа и $1000-1070^\circ\text{C}$. По данным ИК спектроскопии он, в первом случае, содержит 115 ppm $(\text{NH}_4)^+$, а во втором 759-962 ppm $(\text{NH}_4)^+$. К-кимрит появляется в пелитовой системе при валовом содержании азота 3,2-5,9 мас.% (за счет введения меламина, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) при 6,3 ГПа и 1000°C , а также при 7,8 ГПа и 1070°C . В этом случае содержание NH_3 в закаленном флюиде растет до 24-30 отн.%, а $f\text{O}_2$ снижается до NNO-2,8 лог. ед. К-кимрит по данным ЭДС-СЭМ, ИК-и КР-спектроскопии обладает уникальными свойствами. Он содержит от 5,2 до 7,0 мас.% N (1,4-1,6 мас.% $(\text{NH}_4)^+$, до 1 мас.% NH_3 и 4-6 мас.% N_2). Полученные для относительно окисленного пелита высокие коэффициенты распределения азота $D_N^{Ms-Fluid}$ (0,6-2,4) и $D_N^{Ms-Melt}$ (0,4-0,6) свидетельствуют о стабилизации с ростом давления NH_4 -содержащего фенгитового мусковита при температурах горячей субдукции. Полученные данные позволили сделать вывод, что критическим этапом в транспорте азота в мантию в условиях горячей субдукции является его начальная фаза, включающая дегидратацию и плавление морских осадков при $P \leq 3,0$ ГПа. Транспорт пелита на большие глубины ($P > 3,0$ ГПа) будет приводить лишь к относительно незначительной экстракции азота из зон субдукции в окружающую мантию. В случае образования в породах К-кимрита ($D_N^{Cym-Ms} \sim 20$) он может образовывать мощные редокс независимые резервуары азота в мантии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-17-00005).

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШИРОКОГО КРУГА ТИПОМОРФНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГНЕТИТЕ, ГЕМАТИТЕ И СФАЛЕРИТЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В.Л.Таусон, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, Д.Н.Бабкин, О.Ю.Белозерова

Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Методом термоградиентного гидротермального синтеза, сопряженного с внутренним пробоотбором флюида, при 450°C и давлении 100 МПа изучено распределение кристалл-раствор и сокристаллизация широкого круга элементов в системах с магнетитом, гематитом и сфалеритом. Для детального изучения состояния элементов в кристаллах и на их поверхности применяли методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), масс-спектрометрии с индуктивно связанно плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в сопряжении со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и сканирующей зондовой микроскопией (СЗМ в АСМ и СТМ-модах), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В магнетите наиболее высокие коэффициенты сокристаллизации $D_{Me/Fe}$ наблюдаются для Cr, Ni, V и Al (1-7), более низкие установлены для Co (0.2), а также Ti, Zn и Mn ($n \cdot 10^{-2}$ - 10^{-3}). В гематите $D_{Me/Fe}$ наибольшие для Al и V (6-7), за ними идет Ti (0.4). Медь является наиболее несовместимой в обоих минералах ($2-3 \cdot 10^{-5}$). По литературным данным известны значения $D_{Me/Fe}$ в магнетите для Mn, Zn и Cu в области 600-800 °C; они хорошо согласуются с полученными нами результатами, демонстрируя линейные зависимости $\ln D - 1/T$ для Mn и Zn и отсутствие зависимости от T для Cu. Это подтверждает корректность экспериментальной методики, возможность ее использования в условиях совместного присутствия нескольких сокристаллизующихся элементов. Элементы с содержаниями в объеме кристалла ниже ~0.1%, т.е. относящиеся к микроэлементам, обладают способностью накапливаться в поверхностных слоях, входя в составы поверхностных неавтономных фаз (ПНФ) оксигидроксидного состава. Поверхностная сегрегация обеспечивает существенный вклад в среднее содержание элемента даже при малой толщине ПНФ, им обогащенной (~100-300 нм). Это приводит к расхождению результатов ААС и локальных методов, например, для Cu – на 1-3 порядка величины. Эффект поверхностного обогащения при гидротермальном росте наблюдался и при изучении распределения РЗЭ, для которых поверхностные $D_{PЗЭ/Fe}$ были почти на 2 порядка выше объемных.

При указанных выше параметрах T, P определены коэффициенты сокристаллизации основных примесных элементов сфалерита – $D_{Me/Zn}$, где Me - Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd и Hg. В опытах варьировали концентрацию раствора-минерализатора (NH₄Cl), pH и летучесть серы (вплоть до появления ассоциации сфалерит+пирротин). Согласно полученным данным, наибольшую устойчивость к изменению химических условий в системе проявляют Fe, Mn, Co и Cd. Никель плохо входит в сфалерит, возможно, по причине его нахождения в растворе в форме Ni³⁺, хотя его D близок к Fe (~0.2). Серебро имеет относительно постоянный D на уровне 2, что может говорить о его структурном вхождении в сфалерит при содержаниях до ~700 ppm. Заметное повышение D наблюдается для Fe и Co только при самых низких fS_2 ($<10^{-7.8}$ бар). Марганец становится совместимым элементом в сфалерите при низких fS_2 , что позволяет объяснить образование в различных природных сульфидных проявлениях высокомарганцовистых сфалеритов и вюртцитов. Поведение ртути связано с ее переходом в нейтральную форму в восстановительных условиях; она перестает входить в сфалерит при $fS_2 < \sim 10^{-7}$, будучи наиболее хорошо совместимым элементом в сфалерите при других условиях. Случаи высоких концентраций Cd в природном сфалерите, по-видимому, связаны с кристаллизацией минерала из кислых растворов при повышенной летучести серы вследствие увеличения $D_{Cd/Zn}$.

***Работа выполнена в рамках государственного задания
по Проекту № 0284-2021-0002.***

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛМАЗА

А.Ф. Хохряков, Ю.Н. Пальянов

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск

Накопленный за последние десятилетия объём экспериментальных данных позволяет выявить основные факторы и закономерности природного растворения алмаза. Эксперименты по растворению алмаза проведены в модельных карбонатных, карбонатно-силикатных и силикатных средах, в расплавах кимберлита, лампроита, щелочного базальта и карбонатитовых расплавах как в без флюидных системах, так в присутствии H_2O и/или CO_2 . Растворение реализовано при давлениях от 3,0 ГПа до 7,5 ГПа, температурах от 1100 °С до 1750 °С и в широком интервале редокс условий, от глубоко восстановительных условий при буфере Ti-TiO до резко окислительных значений, соответствующих буферу гематит-магнетит. Растворение алмаза прослежено от начальных стадий растворения до полного растворения кристаллов, что позволило построить схему эволюции форм растворения от плоскогранных кристаллов до округлых тетрагексаэдровидов «уральского типа».

Экспериментально выявлены основные факторы, которые могли определять скорость растворения алмаза в природных условиях. Показано, что скорость растворения алмаза возрастает с увеличением степени карбонатизации расплава, содержания флюида и, в частности, воды в системе, температуры и фугитивности кислорода. Однако установлено, что скорость растворения алмаза существенно уменьшается с ростом давления. В присутствии воды в системе в интервале фугитивности кислорода от буфера железо-вюстит до буфера магнетит-рутил-ильменит растворение алмаза протекает по единой схеме независимо от прочих параметров экспериментов. В результате образуются округлые тетрагексаэдровиды алмаза, аналогичные природным округлым алмазам. Небольшие различия в микрорельефе форм растворения алмаза определяются степенью карбонатизации расплава, соотношением H_2O/CO_2 во флюиде, температурой, фугитивностью кислорода, а также индивидуальными особенностями кристаллов алмаза. Сопоставление морфологии и скоростей растворения алмаза с вероятной продолжительностью природных процессов показало, что растворение алмаза в природе могло происходить во всём интервале истории формирования кристаллов алмаза.

В мантийных условиях кристаллизация алмаза могла периодически сменяться частичным растворением в результате мантийного окислительного метасоматоза, происходящего при изменении fO_2 и состава флюидов. Однако в отдельных случаях процесс растворения алмаза был весьма значительным и мог приводить к образованию округлых алмазов. В мантийных условиях этот процесс формирования округлых тетрагексаэдровидов происходил длительное время в связи с низкими скоростями растворения. После формирования протокимберлитовых карбонатно-силикатных расплавов и при подъёме кимберлитовой магмы растворение алмаза продолжалась всё с более нарастающей скоростью до глубин около 150 км (давление около 3ГПа). При меньших давлениях, после декарбонатизации кимберлитовой магмы и её дегазации основным агентом резорбции алмаза являлся свободный флюид, который обеспечивал наиболее высокие скорости растворения алмаза. В связи с высокой скоростью подъёма кимберлитовой магмы после её дегазации и кратковременностью этого этапа маловероятно ожидать существенных изменений морфологии алмаза на заключительной стадии формирования кимберлитов. Таким образом, наиболее значительный вклад в растворение алмазов и формирование их тетрагексаэдрической формы обеспечивали процессы, происходящие в мантии и на начальных этапах подъёма кимберлитовой магмы.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКИМИ И БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Д.А. Чареев

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

Существует три основных метода получения кристаллов не из собственного расплава: метод газового транспорта, гидротермальный метод и раствор-расплавный метод.

Задача данного исследования: разработка методов синтеза, при которых рост кристаллов происходит в неизменных во времени условиях вследствие постоянства температуры и, в идеале, постоянства химических потенциалов всех компонентов. Постоянные физико-химические параметры особенно необходимы при получении кристаллов фаз с широкой, зависящей от температуры, областью гомогенности и фаз, легированных другими элементами.

Первым используемым методом является метод газового транспорта. Рассмотрено получение кристаллов сульфидных минералов, включая легированные благородные металлы с помощью различных транспортных реагентов – I_2 , NH_4Cl , $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$. Также описано получение кристаллов предельных сульфидов в серных парах. Перенос в серных парах нельзя назвать методом сублимации, так как перенос металла осуществляется в виде газовых молекул с большим количеством атомов серы и не осуществляется в отсутствие паров серы. Кроме того, показано, что параллельно происходит кристаллообразование в серном расплаве.

Вторым методом является разработанный нами метод получения кристаллов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте. Простейший реакционный сосуд представляет собой кварцевую ампулу. Температура в одной части ампулы выше, чем температура в другой части. В горячей части находится халькогенидная или пниктидная шихта. Она постепенно растворяется в солевом расплаве, мигрирует и образует кристаллы в холодной части ампулы. Важно, что солевой расплав не является электролитом, поэтому не содержит свободных электронов. В качестве источника благородного металла обычно используется проволока, расположенная вдоль ампулы. Иногда для улучшения переноса используются метод «ампула в ампуле» и проводящие электроны контуры.

Третий рассматриваемый метод – метод испарения селена и теллура. Испарение селеновых и теллурических расплавов, насыщенных различными примесями, позволяет получить не только селениды и теллуриды, но и сульфиды, например пирит и пирротин. Метод подходит в первую очередь для изучения растворимости селена и теллура в сульфидных минералах.

Подбор методов получения сульфидных кристаллов позволяет получить большое количество различных веществ при различных физико-химических условиях.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5

ТРЕБОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИОГЕННЫХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ РЕДКИХ СОБЫТИЙ

В.Н. Шлегель¹⁾, Ю.А. Боровлев¹⁾, В.Д. Григорьева¹⁾

¹⁾ИНХ СО РАН, Новосибирск

После открытия осцилляций нейтрино интерес к исследованиям безнейтринного двойного бета-распада резко возрос. Если в осцилляционных экспериментах измеряется только значение величины разности квадратов масс нейтрино, то исследования же безнейтринного двойного бета распада дают информацию о массе и схему массовых состояний нейтрино, определяют природу этой частицы, как Майорановскую, и нарушение CP симметрии. Исследования двойного бета-распада ведутся разными методами: геохимическим, радиохимическим, прямой регистрацией событий. Опыты проводятся в нескольких подземных лабораториях по всему миру.

В стадии разработки находятся несколько проектов крупномасштабных экспериментов с массой исследуемых изотопов на уровне 100 кг и более, целью которых является понижения фона и достижение предельно высокой чувствительности. Очевидными шагами для повышения чувствительности эксперимента является увеличение массы детектора, улучшение энергетического разрешения, снижение уровня фона. Улучшение разрешения и понижение собственного радиоактивного уровня фона достигается за счет глубокой очистки исходных материалов и разработки новых подходов к выращиванию. Особый интерес представляют новых соединений с высоким содержанием изотопов кадмий - 116 и молибден-100. Основные требования к болометрическим кристаллам: энергетическая разрешенность около 4-6 % на энергиях распада ^{116}Cd и ^{100}Mo , низкий уровень радиоактивной загрязненности (3-5 мкБк/кг ^{228}Th , 1-2 мкБк/кг ^{226}Ra , 1 мБк/кг для суммарной альфа-активности радионуклидов урановых рядов. Кроме того, технология роста должна обеспечить наибольший выход кристаллов, минимальные потери изотопа (не более 2%) и возможность извлечения и рекуперации кадмия-116 и молибдена-100 в ходе технологического процесса. Разработка технологии очистки исходных веществ и роста кристаллов из обогащенного изотопами кадмия и молибдена уже разрабатывается в ИНХ СО РАН. Снижение собственного фона детектора в 10-100 раз достигается за счет более высокой чистоты исходных веществ и применению низкоградиентного метода Чохральского к выращиванию кристаллов, обеспечивающих дополнительную очистку от вредных примесей.

В рамках этой работы проводится минимизация необратимых потерь дорогостоящего обогащенного материала на всех стадиях процесса получения кристаллов и достижения максимального выхода чистого материала. Методика роста обеспечивает максимально высокий, до 85% от исходной загрузки, выход кристаллов и минимальные потери изотопов в процессе роста. Все отходы производства кристаллов собираются с последующим извлечением и очисткой дорогостоящего материала. Таким образом, достигается получение максимального выхода кристаллов, пригодных для изготовления болометрических экспериментов.

Низкоградиентным методом Чохральского был получен ряд кадмий- и молибден-содержащих кристаллов, таких, как CdWO_4 , ZnMoO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 , Li_2MoO_4 . Болометрические элементы из этих кристаллов в течение нескольких лет успешно функционируют на установках в подземных лабораториях. Полученные кристаллы тестируются в подземных лабораториях в прямых экспериментах как сцинтилляционные криогенные болометры. Последние исследования проводятся в сотрудничестве с учеными национальной лаборатории Гран Сассо (Италия), Институт ядерной и масс-спектрометрии (Франция), Емилаб (Р. Корея), где есть необходимое оборудование. Прделанная работа позволит планировать эксперимент с высокой чувствительностью.

Работа выполнена за счет средств проекта № 121031700314-5



Институт
и музей
им. В.С.
Соловьева



XVII ВСЭМ
2015

Сектор минералогии
Сектор минералогии

*Устные
доклады*

ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ БМ И ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ БОРНИТ-НУКУНДАМИТ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ T=450 °C И P=1 КБАР

В.В. Акимов¹⁾, Н.В. Смагунов¹⁾

¹⁾ИГХ СО РАН, Иркутск

Вхождение благородных металлов (БМ) в кристаллы минералов при повышенных P, T параметрах осуществляется, как правило, по двум механизмам, которые приводят к существенно различным формам нахождения элементов: к структурной форме (за счет истинного изоморфизма и взаимодействия примеси с различными структурными дефектами: вакансиями, дислокациями, границами блоков и зерен) и неструктурной, обусловленной существованием на поверхности кристаллов наночастиц (НЧ) БМ за счет восстановительной адсорбции или расслоения флюидной фазы и осаждения НЧ, а также при образовании неавтономных поверхностных фаз (НФ), аккумулирующих микроэлементы БМ. Для подтверждения действия этих механизмов и определения отношения структурной и неструктурной форм вхождения БМ, была проведена серия экспериментов по гидротермальному термоградиентному синтезу (450°C, 1 кбар) кристаллов с разной реальной структурой (дефектностью) и валентным состоянием Fe и Cu в системе Cu-Fe-(Mn)-S-NH₄Cl-H₂O. Марганец использовался как модификатор условий роста кристаллов. В качестве микропримесей использовались добавки благородных металлов до нескольких процентов Au, Ag, Pt, Pd. Синтезированные кристаллы борнита (Cu₅FeS₄) и нукундамита (Cu_{3.36}Fe_{0.64}S₄) исследовались методами рентгено-структурного анализа (РСА), статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). По данным РСА, кристаллы борнита и нукундамита характеризуются различной плотностью структурных дефектов (вакансий и дислокаций). На поверхности всех сульфидных фаз методами РФЭС и Оже-спектроскопии установлены НФ, в состав которых входят окисульфидные комплексы. Химический состав по основным компонентам (Fe, Cu, S) близок к соответствующим сульфидным матрицам (борниту и нукундамиту). Исследование химического состояния благородных металлов (Pt, Pd и Ag) в поверхностных НФ на монокристаллах сульфидов показало, что они находятся в окисленном состоянии. Только золото, по-видимому, находится в виде наночастиц (табл.1). Содержания Au, Pt, Pd невелики и едва превышают предел обнаружения метода РФЭС (~ 0.5 ат%). Повышенные содержания Ag (до 2.5 ат. %) установлены в НФ на борните. По данным РСМА это 1-5 мкм кристаллы сульфида серебра Ag₂S. Как показали экспериментальные исследования неструктурные формы вхождения БМ в борнит и нукундамит доминируют над структурными формами БМ, которые, по-видимому, соответствуют пределу вхождения БМ в структуру борнита и нукундамита (табл.2).

Таблица 1. Химические формы БМ в поверхностном слое (~ 5 нм) кристаллов борнита и нукундамита по данным РФЭС.

Минерал	ЭС Au 4f _{7/2} , эВ	ЭС Ag 3d _{5/2} , эВ	ЭС Pt 4f _{7/2} , эВ	ЭС Pd 4f _{7/2} , эВ
Борнит	84.4 (НЧ Au ⁰)	367.4 (AgO); 369.2 (Ag ₂ S)	но	336.0 (Pd ²⁺); 339.4 (Pd ⁴⁺)
Нукундамит	84.8 (НЧ Au ⁰)	367.7 (AgO); 369.4 (Ag ₂ S)	72.4 (PtS, PtO)	337.4 (Pd ²⁺); 338.8 (Pd ⁴⁺)

Таблица 2. Содержание БМ в кристаллах борнита и нукундамита по данным СВАДМ, (ppm)

Минерал	Au	Pt	Pd
Борнит	225 ± 42	34 ± 9	14 ± 1.3
Нукундамит	99 ± 25	49 ± 14	8.6 ± 1,6

Примечание: образующиеся на поверхности борнита и нукундамита кристаллы Ag₂S не позволили провести химический анализ методом СВАДМ.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 20-05-00291

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ОРУДЕНЕНИЕ В РОДИНГИТАХ ВОСТОЧНОГО САЯНА (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ)

В.И. Васильев, Б.Б. Дамдинов

ГИН СО РАН, Улан-Удэ

Набор независимых компонентов в разработанной нами ранее физико-химической модели образования Au-Ag-Pt-Pd-носных родингитов Восточного Саяна [1] не включал в себя полиметаллы Cu, Pb, Zn, хотя в родингитах Хурай-Жалгинского проявления их содержания повышены, а родингиты Оспинско-Китойского массива участками содержат вкрапленную полиметаллическо-сульфидную минерализацию [2]. Этот недостаток был восполнен в настоящей работе, основной целью которой было определение условий и форм растворения, отложения и переноса Cu, Pb, Zn и сопутствующих Hg, Te, As, Sb при вторичных изменениях пироксенитов в условиях избытка воды в системе Si-Ti-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-H-O-S-Cl-Au-Ag-Pt-Pd-Hg-Cu-Pb-Zn-Te-As-Sb- \bar{e} . Расчёт модели проводился на базе ПК «Селектор» [4] методом минимизации изобарно-изотермического потенциала. Моделируемая система представляла собой двумерную область, ограниченную в пределах 50–600°C и 500–8000 бар. Узлы модельной сетки располагались с интервалами 50°C и 500 бар (итого 192 узла).

Результатом моделирования стали распределения равновесных минералов, компонентов водного раствора и газовой фазы во всех узлах сетки. Для рудных компонентов рассматривалось процентное отношение их осаждённых форм к исходному кларковому содержанию в системе (отн. %). Расчёт показал, что в узкой по температуре области существования равновесной родингитовой (андрадит+клинохлор+диопсид) ассоциации (350–400°C и 2–8 кбар) Cu осаждается в количестве до ~81 отн. %: при давлениях 2–3 кбар – в виде борнита, а при более высоких – в виде халькозина. В растворе по всей системе Cu переносится преимущественно в свободной (2.64×10^{-2} мг/л) и хлоридных формах (до $n \times 10^{-3}$ мг/л), а также в форме оксид- и гидроксид-ионов (до $n \times 10^{-5}$ мг/л). Pb в этих условиях осаждается только в виде галенита (до ~92 отн. %) на всём интервале модельных давлений; в растворе равновесен в оксидной форме PbO^0 (до 3.53×10^{-1} мг/л), в виде хлорид-, оксид- и гидроксид-ионов (до $n \times 10^{-2}$ мг/л), а также гидросульфид-ионов (до $n \times 10^{-3}$ мг/л). Zn равновесен с модельным родингитом в виде сфалерита (с постепенным уменьшением от 100 отн. % при 2 кбар до ~18 отн. % при 7 кбар) и виллемита (до ~30 отн. % при 6–7 кбар); в растворе – в виде оксид- и гидроксид-ионов (до n мг/л), в хлорид-ионах (до $n \times 10^{-1}$ мг/л), а также в виде Zn^+ (до 8.0×10^{-4} мг/л). С включением в модель полиметаллов значительно изменилось распределение и формы нахождения в модельной области и других рудных компонентов, особенно Ag, Pd и Au. На распределение породообразующих компонентов добавление полиметаллов сказалось незначительно в виду подчинённых их содержаний в системе. Полученные модельные ассоциации, в целом, отвечают природным, изученным в Восточном Саяне [2, 1] и Южной Туве [3].

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А21-121011390003-9

«Рудообразующие системы разновозрастных складчатых поясов южного обрамления Сибирского кратона: геолого-генетические модели месторождений благородных, редких и цветных металлов».

Литература

1. Васильев В.И., Дамдинов Б.Б. Физ.-хим. модель образования рудоносных родингитов и магнетит-хлорит-эпидотовых метасоматитов В. Саяна // Литосфера, 2013. №5. – С. 72–96.
2. Дамдинов Б.Б. и др. Благороднометаллическая минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна // Геология и геофизика, 2004. Т. 45. №5. – С. 277–287.
3. Мурзин В.В. и др. Золотоносные родингиты Агардагского массива гипербазитов (Ю. Тува, Россия) и проблемы их генезиса // ГРМ, 2020. Т. 62. № 3. – С. 224–246.
4. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: ГЕО, 2010. – 287 с.

МИНЕРАЛЫ КЛАССА СУЛЬФАТОВ УРАНИЛА: СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

О.В. Еремин, О.С. Русаль

ИПРЭК СО РАН, Чита

Для зон аэрации сульфидных месторождений актуальным представляется множество минералов класса сульфатов уранила (Brugger et al., 2003; Syczewski et al., 2022). Для этих минеральных видов отсутствуют экспериментально определённые термодинамические свойства, за исключением ряда синтетических соединений (Haascke and Williams, 1979; O'Brien and Williams, 1981, 1983; Карякин и др., 2005; Sharifironizi et al., 2018; Sharifironizi and Burns, 2018). На основе этих данных и сульфатов U(IV) (Mercury et al., 2001), в общем количестве для 24 соединений, проведён сравнительный анализ двух эмпирических методов расчёта термодинамических свойств (Mostafa et al., 1995; Chen et al., 1999). Ошибки оценок разных подходов сравнимы между собой и составляют в среднем менее 2 % для потенциалов Гиббса $\Delta_f G^\circ$, однако алгоритм (Mostafa et al., 1995) представляет более широкие возможности по химическому составу минералов. С использованием этого метода (Mostafa et al., 1995) рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования 58 минералов класса сульфатов уранила (ИМА, 2022).

Работа поддержана РФФ (проект № 22-27-00281)

Литература

1. Карякин Н.В., Князев А.В., Гаврилова С.А. Химическая термодинамика соединений ряда $A\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A\text{P} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$)//Радиохимия. 2005. Т. 47. №2. С. 110-122.
2. Chen F., Ewing R.C., Clark S.B. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of $\text{U}6+$ phases: An empirical method of prediction//American Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 650-664.
3. IMA, 2022. The new IMA list of minerals – a work in progress. Updated: May, 2022. <http://nrmima.nrm.se>
4. Haascke D.F., Williams P.A. The aqueous chemistry of uranium minerals. Part I. Divalent cation zippeite//Mineralogical Magazine. 1979. V. 43. P. 539-541.
5. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides//Applied Geochemistry. 2001.16. P. 161-181.
6. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbo S.L. Prediction of Standart Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions//Ind. Eng. Chem. Res. 1995. 34, 4577-4582.
7. O'Brien T.J., Williams P.A. The aqueous chemistry of uranium minerals. Part 3. Monovalent cation zippeites//Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1981. V.17. No.3/4. P. 105-107.
8. O'Brien T.J., Williams P.A. The aqueous chemistry of uranium minerals. 4. Schrockingerite, grimselite, and related alkali uranyl carbonates//Mineralogical Magazine. 1983. V.47. P. 69-73.
9. Sharifironizi M., Burns P.S. Investigation of the structural stability of zippeite-group minerals using high-temperature calorimetry//The Canadian Mineralogist. 2018. V. 56. P. 7-14 DOI: 10.3749/canmin.1700056
10. Sharifironizi M., Szymanowski J.E.S., Sigmon G.E., Navrotsky A., Fein J.B., Burns P.S. Thermodynamic studies of zippeite, a uranyl sulfate common in mine wastes//Chemical Geology. 2016. 447. P. 54–58.

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И РАЗРАБОТКА 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ Т-Х-У ДИАГРАММ, ОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМУ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

А.Э. Зеленая¹⁾, В.П. Воробьева¹⁾, В.И. Луцык¹⁾

¹⁾ ИФМ СО РАН, Улан-Удэ

Построение 4D модели фазовой диаграммы системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, представляющей практический интерес, в частности при разработке материалов для ядерных реакторов, пока ограничено только гиперповерхностями ликвидуса [1]. Это связано с множеством противоречий в формирующих ее бинарных и тройных системах [2]. Разрешать разного рода рассогласования и получать полноценное описание фазовых превращений удобно в процессе построения пространственных (3D и 4D) компьютерных моделей фазовых диаграмм [1-3]. В частности - с помощью специальных программ [1], которые предоставляет пользователю не только широкие возможности для визуализации фазовой диаграммы любыми сечениями, но и дают наглядное представление о проистекающих в системе фазовых превращениях. Для этого строятся так называемые диаграммы материального баланса (рис. 1а), показывающие, в каких температурных интервалах и как изменяется фазовый состав кристаллизующейся смеси при ее охлаждении. Например, в системе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизация расплава G состава (0.34, 0.46, 0.20) проходит стадии: выделения первичных кристаллов T-ZrO₂ (A1) в интервале от 1896.0°C до 1677°C; эвтектической кристаллизации T-ZrO₂ и муллита Al₆Si₂O₁₃ (R2); квазиперитектической нонвариантной реакции Q₁ при 1645°C: L+A1→R1+R2, где R1 – циркон ZrSiO₄; эвтектического выделения муллита и циркона, переходящего в эвтектическое нонвариантное превращение при 1550°C совместно с SiO₂ (B) и далее - полиморфное эвтектоидное превращение между двумя модификациями SiO₂ при 1470°C. Эти же этапы кристаллизации подтверждаются расчетом траекторий фаз (рис. 1б).

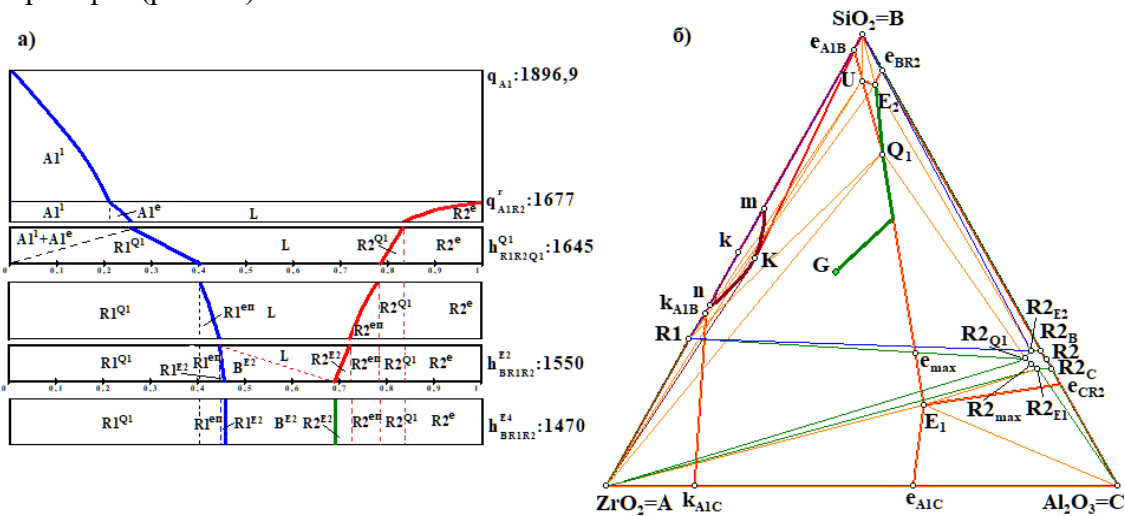


Рис. 1. Диаграмма материального баланса, демонстрирующая изменение фазового состава расплава G(0.34, 0.46, 0.2) при его кристаллизации в системе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и траектории фаз (б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом" в рамках научного проекта № 20-21-00056.

Литература

1. V.P. Vorob'eva, A.E. Zelenaya, V.I. Lutsyk et al. Prediction of the Liquidus of the Quaternary System of Titanium, Aluminum, Silicon, and Zirconium Oxides //Glass Physics and Chemistry, 47, 2021 p. 616–621.
2. В.П. Воробьева, А.Э. Зеленая, В.И. Луцык. Использование 3D компьютерной модели Т-х-у диаграммы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для разрешения противоречий в исходных экспериментальных данных //Журнал неорганической химии, 6, 2021 стр. 798-806.
3. V.I. Lutsyk, A.M. Zyryanov, Microstructure Design in the Ternary Systems with the Only Solubility Gap //Materials Research Society Symposium Proceedings, 804, 2003 p. 272–277.

ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ МЕТАЛЛ-КАРБОНАТНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

В.Н. Реутский, Ю.М. Борздов, Ю.Н. Пальянов

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Экспериментально исследовано распределение стабильных изотопов углерода при взаимодействии железо-никелевого сплава и кальций-содержащего магнезита при температурах 800-1550°C и давлении 6.3 ГПа. В диапазоне 800-1000°C плавления в реакционной ячейке не зафиксировано. От 1200°C наблюдалось плавление металла, а выше 1330°C частично плавился и карбонат. Реакционная зона представлена магнезиовюститом и графитом, а от 1400°C - магнезиовюститом и алмазом. В отличие от работы [1], добавление никеля блокировало образование карбидов и снижало температуру плавления металла.

Установлена чёткая температурная зависимость распределения изотопов углерода: при 800-900°C Fe-Ni сплав обеднён тяжёлым изотопом углерода в сравнении карбонатом на 20%, а при 1330-1550°C разница уменьшается до 9%. Согласно расчётам [2], равновесное изотопное фракционирование углерода между CaCO₃ и Fe₃C при 800°C составляет 16.5%, а к 1500°C уменьшается до 6.4%. Наши высокотемпературные эксперименты в среднем близки к равновесию (рис.1), а в опытах до 1000°C наблюдаемое фракционирование значительно превышает равновесное.

Предполагая преимущественно диффузионный режим массопереноса в экспериментах без плавления вещества, наблюдаемый изотопный эффект может быть связан с различием скорости диффузии изотопов ¹²C и ¹³C в металле. Известно, что разделение изотопов при твердофазной диффузии углерода в металлическом железе (контакт графита и α -Fe) при 1.5 ГПа и 1000°C на дистанции ~1 мм превышает 20% [3], что близко соответствует нашим наблюдениям. Важно, что в наших экспериментах, в отличие от [3], фракционировал углерод карбоната, высвобождаемый при окислительно-восстановительной реакции. Это значительно расширяет возможные природные обстановки проявления диффузионного изотопного эффекта, в частности, реализация данного механизма возможна при субдукции окисленного углерода в восстановленную мантию ещё до активного плавления вещества.

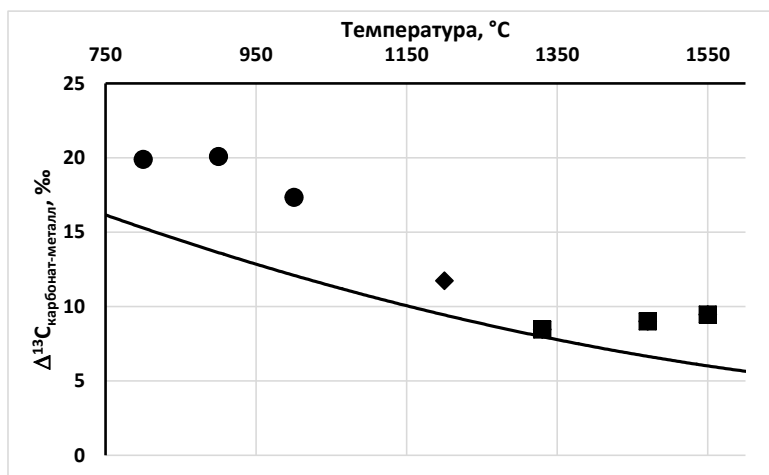


Рис. 1. Зависимость величины изотопного фракционирования между карбонатом и углеродом в Fe-Ni сплаве от температуры взаимодействия. Круги – нет плавления, ромб – Fe-Ni расплав+карбонат, квадраты – Fe-Ni расплав+карбонатный расплав. Линия – равновесное фракционирование CaCO₃ - Fe₃C [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00075-П

Литература

1. Palyanov Y.N., et al. /Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation. //Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(51), 2013 pp. 20408-20413.
2. Horita J., Polyakov V.B. /Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth. //Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(1), 2015 pp. 31-36.
3. Mueller T., et al. /Diffusive fractionation of carbon isotopes in γ -Fe: Experiment, models and implications for early solar system processes. //Geochimica et Cosmochimica Acta, 127, 2014 pp. 57-66.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА С УЧАСТИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АГЕНТОВ

Ю.В. Баталева¹⁾, Ю.Н. Пальянов¹⁾, Ю.М. Борздов¹⁾

¹⁾ ИГМ СО РАН, Новосибирск

Исследование процессов мантийного метасоматоза с участием серосодержащих восстановительных агентов является весьма актуальным в последние годы, так как позволяет расширить имеющиеся представления о механизмах образования части мантийных сульфидов, сульфидных расплавов, а также расплавов на основе Fe-S-C, генетическая связь которых с алмазом широко обсуждается. Отдельного внимания также заслуживает оценка влияния обогащенных серой метасоматических агентов на различные процессы минералообразования (в том числе образование алмаза) при взаимодействии восстановленных мантийных пород с окисленным материалом слэба. В данной работе рассматриваются результаты экспериментальной реконструкции процессов метасоматических преобразований мантийных пород под воздействием серосодержащих расплавов/флюидов при параметрах литосферной мантии.

Экспериментальные исследования проведены на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС), при 6,3 ГПа, в интервале температур 900-1600 °С и длительностях 18-60 ч., в системах оливин-сера ((Mg,Fe,Ni)₂SiO₄-S⁰), оливин-пирит ((Mg,Fe,Ni)₂SiO₄-FeS₂), оливин-сульфат ((Mg,Fe,Ni)₂SiO₄-CaSO₄ и (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄-MgSO₄) и карбид-карбонат-сера (Fe₃C-(Mg,Ca)CO₃-S⁰).

В результате проведенных исследований экспериментально продемонстрировано, что сульфидизация пород силикатной мантии эфемерными восстановительными серосодержащими агентами метасоматоза включает в себя перекристаллизацию оливина, экстракцию Fe и Ni из оливина и формирование новообразованных сульфидов и силикатов. Подобная метасоматическая переработка пород силикатной мантии является одним из вероятных процессов генезиса части мантийных сульфидов.

Экспериментально установлено, что в результате десульфатизации Ca,Mg-сульфат-содержащих пород слэба может происходить их сульфидная минерализация, кристаллизация оливина и диопсида, а также образование потенциальных агентов мантийного метасоматоза – флюидов, содержащих SO₂, S⁰, CO₂, а также силикатно-оксидного, карбонатно-силикатного и сульфидного расплавов. Экспериментально доказано, что образование карбонатной составляющей полученных расплавов происходит при десульфатизации, по схеме Mg-сульфат + C⁰ (графит ампулы) → магнезит + S⁰.

Результаты экспериментального моделирования влияния восстановительных S-содержащих метасоматических агентов на алмазообразование при взаимодействии субдуцированных карбонатов с металл- и карбид-содержащими породами литосферной мантии свидетельствуют, что S-содержащие флюиды способны, с одной стороны, снижать температуру плавления и расширять поле стабильности (по температуре) преимущественно металлических алмаз- и графит-продуцирующих расплавов. Однако, с другой стороны, присутствие серы снижает алмазообразующую способность расплавов металл-углерод, а при высоких концентрациях может полностью блокировать нуклеацию алмаза.

Таким образом, в проведенных исследованиях впервые экспериментально воспроизведены сценарии поведения серосодержащих метасоматических агентов в мантии Земли. Проведена комплексная реконструкция сульфидизации силикатов, карбонатов и карбидов, представляющая интерес в рамках изучения глобальных циклов серы и углерода. Впервые реализован рост кристаллов алмаза из углерода карбонатов и/или карбида в процессах метасоматоза с участием серосодержащих агентов.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 19-17-00075-П).*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ «РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЙ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛ» В ПРИРОДНЫХ (ШУНГИТЫ) И СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОБЪЕКТАХ

Е.А. Голубев^{1,2}, И.В. Антонен², Шийонг Сан³

¹*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; golubev@geo.komisc.ru*

²*СыктГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар*

³*Southwest University of Science and Technology, Mianyang, China*

Широкое использование СВЧ-электронных устройств стимулировало интерес к исследованиям по созданию новых материалов для экранирования СВЧ-излучения. Углеродсодержащие материалы позволяют изготавливать тонкие, легкие и гибкие экранирующие материалы. В настоящей работе предлагаются результаты исследования отражающих и поглощающих свойств экранирующих материалов, изготовленных на основе микрослоев карельского шунгита, в диапазоне частот 8-12 и 26–38 ГГц. Шунгит — природный композиционный материал из углеродных наноструктур с разнообразными минеральными включениями размером от одного до нескольких десятков микрометров (пирит, кварц, хлорит) [1]. Использовались как необработанные, так и прогретые образцы шунгитов с содержанием углерода 5–95 %. Основной задачей являлась оценка влияния минеральной составляющей и структуры углерода на электрофизические свойства материалов, а также влияния прогрева при температурах до 1400 °С на структуру и свойства.

Ключевые результаты - тонкие (толщиной 10–20 мкм) и гибкие пластины на основе шунгитовых пород успешно отражают и поглощают электромагнитное излучение в диапазоне содержаний углерода от 5 до 95 ат. %. Установлено значительное превышение динамической проводимости шунгитовых пластин над статической при содержании углерода 5–34 ат. %. Анализ результатов показывает, что молекулярная структура шунгитового углерода влияет в первую очередь на отражательные свойства. Микроструктура шунгитовой породы с чередующимися проводящими (углеродными) и непроводящими (минеральными) областями контролирует поглощение. Для описания микроволновых свойств шунгитов был использован механизм внутризеренных токов, разработанный для описания особенностей динамической проводимости в двухфазных композитах проводник/диэлектрик [2]. Показано, что чем меньше размер углеродных областей в шунгите, тем больше граничные взаимодействия с непроводящими минеральными фазами влияют на их структуру и свойства. В частности, из анализа динамической проводимости установлено, что проводимость тонких углеродных участков в шунгите на несколько порядков выше, чем проводимость массивного углерода. Это связано с образованием на контактах с минеральной подложкой пленок упорядоченной графитоподобной структуры толщиной от десятков до сотен нм.

Шунгитовые породы можно рассматривать и как сырье для изготовления экранирующих материалов, и как модель для изучения взаимодействия излучения с неупорядоченным углеродным веществом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 21-47-00019.

Литература

1. Golubev Ye.A., Rozhkova N.N., Kabachkov Ye.N., et al. sp2 Amorphous Carbons in View of Multianalytical Consideration: Normal, Expected and New. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 524. P. 119608.
2. Antonets I.V., Golubev Ye.A., Shcheglov V.I., Shiyong Sun Electromagnetic shielding effectiveness of lightweight and flexible ultrathin shungite plates. *Current Applied Physics*. 2021. V. 29. P. 97–106.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАМОРФИЗМА СУЛЬФИДНЫХ РУД ПРИ ПОВЫШЕННЫХ P-T ПАРАМЕТРАХ

Б. Б. Дамдинов¹⁾, А. Р. Котельников²⁾, Н. И. Сук²⁾, Л. Б. Дамдинова¹⁾

¹⁾ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ

²⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Механизмы формирования золото-сульфидно-кварцевых и эпигенетических полиметаллических месторождений до сих пор остаются предметом дискуссий. Исследования золото-сульфидно-кварцевых месторождений показали, что источником рудных компонентов могут являться захороненные фрагменты океанической коры, содержащие первичные сульфидные руды, где транспорт вещества происходит в составе метаморфоженных флюидов [2, 3]. Известно, что такие элементы как Pb и Zn могут переноситься высококонцентрированными рассолами [4]. Однако экспериментального подтверждения возможности переноса рудообразующих компонентов концентрированными флюидами при повышенных P-T-параметрах ранее не было получено. Ранее, на основе минеральной термометрии и изучения флюидных включений были определены P-T-параметры метаморфизма колчеданных руд Восточного Саяна, представляющих собой реликты древних «черных курильщиков»: температура 430 – 530°C, давление ~ 5 кбар [1]. Изучение ФВ в кварце из изученных колчеданных руд показало наличие включений с высокой концентрацией солей до 30 мас.% (NaCl-экв), близких по концентрации рассолам, формирующим полиметаллические месторождения типа MVT (Mississippi Valley Type) [4]. Поэтому для проведения экспериментальных исследований были выбраны соответствующие P-T параметры: T = 500 ÷ 650°C, P ~ 4 – 5 кбар и водно-солевые растворы с высокой концентрацией солевых компонентов. Экспериментальное моделирование проводилось в два этапа, в термостатических и термоградиентных условиях. В результате экспериментов первого этапа (термостатические условия) была показана принципиальная возможность переноса и переотложения рудообразующих компонентов (Zn, Cu, Au) водно-солевыми флюидами в эндогенных условиях при повышенных P-T параметрах. Опыты второго этапа, в термоградиентных условиях, позволили успешно транспортировать рудное вещество водно-солевыми флюидами, причем была экспериментально установлена совместная миграция силикатного и рудного вещества. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования подтвердили возможность формирования сульфидных месторождений за счет метаморфоженно-метасоматической миграции вещества при повышенных P-T- параметрах, в условиях, соответствующих эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект ГИН СО РАН № АААА-А21-121011390003-9)

Литература

1. Б. Б. Дамдинов, Л. Б. Дамдинова, С. М. Жмодик, А. Г. Миронов. /Состав и условия формирования золотоносных пирротиновых руд Восточного Саяна (на примере рудопроявления Ольгинское) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. №5. С. 666 – 687.
2. B. B. Damdinov, X.-W. Huang, N. A. Goryachev, S. M. Zhmodik, A. G. Mironov, L. B. Damdinova, V. B. Khubanov, V. N. Reutsky, D. S. Yudin, A. V. Travin, V. F. Posokhov. /Intrusion-hosted gold deposits of the southeastern East Sayan (northern Central Asian Orogenic Belt, Russia) // Ore Geology Reviews. 2021. Vol. 139, 104541.
3. D.I. Groves, M. Santosh, J. Deng, Q. Wang, L. Yang, L. Zhang. /A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration // Mineralium Deposita. 2020. Vol. 55. P. 275 – 292.
4. D. L. Leach, Yu.-C. Song, Z.-Q. Hou. /The world-class Jinding Zn-Pb deposit: ore formation in an evaporite dome, Lanping Basin, Yunnan, China // Mineralium Deposita. 2017. Vol. 52. P. 281 – 296.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В ЩЕЛОЧНО-ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Б. Б. Дамдинов^{1,*}, Н. И. Сук², А. Р. Котельников², Л. Б. Дамдинова¹, В. Б. Хубанов¹

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

²Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

Бериллий входит в число стратегических металлов (таких как Nb, Ta, Mo, W, Sn и др.), необходимых для промышленности высоких технологий (ядерная энергетика, металлургия, машиностроение). Геохимически бериллий связан с гранитами, в частности с разностями литий-фтористых гранитов, щелочных гранитов и пегматитов [1]. Главными источниками бериллия являются пегматитовые и гидротермальные месторождения, где около половины мировых запасов приходится на пегматитовые месторождения [2].

Среди гидротермальных месторождений главными по запасам являются месторождения, связанные с берtrandит-флюорит-фенакитовыми (Ермаковское, Россия), берtrandит-аргиллизитовыми (Спер-Маунтин, США), берилл-слюдяными (Малышевское, Россия) и редкометально-флюоритовыми (Вознесенское, Россия) метасоматитами. Считается, что крупнейшее в России Ермаковское фтор-бериллиевое месторождение сформировано за счет интрузии субщелочных гранитов [3]. Следовательно, повышенная щелочность могла оказывать влияние на концентрацию бериллия в первичном расплаве. Однако экспериментальные данные по влиянию щелочности на растворимость бериллия ранее отсутствовали. Это послужило основанием для исследования растворимости фенакита (Be_2SiO_4) в гранитных расплавах с различными значениями коэффициентов агпаитности ($K_{\text{агр}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$).

Растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности экспериментально исследована при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . В результате исследований экспериментально установлено, что концентрации бериллия в гранитоидном расплаве возрастают с ростом щелочности. Содержания BeO в силикатном стекле в интервале значений коэффициента агпаитности 1.01–1.52, в сухих условиях повышаются от 0.67 до 1.3 мас. %. В присутствии водного флюида, в интервале агпаитности 0.98–1.36, содержания BeO варьируют в пределах 1.58–2.28 мас. %.

Показано, что бериллий характеризуется высокой растворимостью в гранитных расплавах, где содержания BeO могут превышать 2 мас. %, что соответствует его концентрациям в богатых месторождениях. Высокая растворимость бериллия в гранитоидном расплаве позволяет сделать вывод о том, что крупные месторождения бериллия могут формироваться за счет сравнительно небольших по объему магматических тел. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу модели концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах, образующихся во флюидно-магматических системах в ходе эволюции гранитных расплавов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект ГИН СО РАН № АААА-А21-121011390003-9)

Литература

1. Беус А.А., Диков Ю.П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента). М.: Недра, 1967. 160 с.
2. Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. М.: ГЕОС, 2011. 353 с.
3. Рейф Ф.Г. Щелочные граниты и бериллиевое (фенакит-берtrandитовое) оруденение на примере Оротского и Ермаковского месторождений // Геохимия. 2008. № 3. С. 243–263.

ПИЛОТНАЯ ЛИНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Елисеев И.А.¹

¹*Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия*

В 1998 году в ходе проведения поисковых работ, направленных на обеспечение сырьем разрабатываемой технологии «солнечного» кремния, сотрудниками Института геохимии СО РАН в Восточных Саянах было обнаружено месторождение кварцитов с аномально низким содержанием примесей (Таблица 1).

Таблица 1. Содержание примесей в различных типах кварцита и кварцевых концентратов.

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит	6	27	1,7	0,8	1	0,2	0,01	3,5	6,3	0,1	46,6
Суперкварцит после обогащения	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,005	2,5	0,5	0,12	10,4
Мелкозернистый	7,1	65,9	2,4	4,6	4,4	0,16	0,09	5,9	23,9	0,14	115
Мелкозернистый после обогащения	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,004	4	2,3	0,14	20,2
Сливной (SW1)	2,1	8,8	0,4	10,6	0,9	0,1	0,04	4,5	0,8	0,4	28,7
Сливной (SW1) после обогащения	0,19	4,8	0,59	3,7	0,28	0,03	0,006	3,6	0,5	0,37	14,1
ЮТА STD	0,3	14	1,2	0,6	0,04	0,028	0,039	1	0,7	0,2	18,1
ЮТА 4	0,3	8	1,4	0,7	0,07	0,004	0,013	0,2	0,4	0,2	11,3
ЮТА 6	0,2	8	1,4	0,7	0,07	0,001	0,008	0,1	0,1	0,2	10,8

Однако существенные отличия в строении и петрографии кварцитов не позволяют использовать существующие в настоящее время технологии обогащения, нацеленные на обогащение жильного кварца. Лабораторные исследования позволили отработать комплекс технологических операций нацеленных на получение кварцевых концентратов по химическому составу близких к марке Iota STD – Iota 6.

Результаты исследований позволили конце 2012 года был запущен экспериментально-технологическую линию получения высокочистых кварцевых концентратов, аналогов высокочистых кварцевых концентратов торговой марки Iota компании Unimin, USA. Данная линия позволяет отработать технологические решения, связанные с получением обогащенных концентратов.

Разработанные решения легли в основу создаваемой пилотной линии по получению кварцевых концентратов высокой чистоты, позволяющую производить до 100 тонн кварцевых концентратов в год.

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ДРОБЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ПРИМЕРЕ КВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА.

А.И. Непомнящих¹, А.П. Жабоедов¹, И.А.Елисеев¹, А.А. Жерлицын², В.М. Алексеенко², В.С.Романов³

¹*ИГХ СО РАН, Иркутск*

²*ИСЭ СО РАН, Томск*

³*ЗАО «Кварцевые материалы», Иркутск*

Технология получения кварцевых концентратов зависит от свойств породообразующих минералов и уровня развития техники. На сегодняшний день технологические схемы получения кварцевого концентрата для различных типов сырья включают в себя следующие этапы подготовки: дробление, грохочение, термодробление, магнитная и электростатическая сепарация, различные методы флотации, высокотемпературное хлорирование и др. [1]. Основным подготовительным этапом обогащения является дезинтеграция кварцевой породы до фракции 100-300 мкм. Традиционно для этих целей используют механическое дробление, термодробление (терморазупрочнение) и истирание [2,4]. Данные операции не обеспечивают высокую селективность и приводят к переизмельчению ценного продукта, а при дроблении и измельчении химически чистого сырья могут привести к его загрязнению. На сегодняшний день альтернативой данным методам является электроимпульсный способ измельчения материалов [4], в котором движущиеся рабочие узлы отсутствуют и рабочим инструментом является сильноточный канал разряда в воде, инициируемый высоковольтным субмикросекундным импульсом напряжения. При таком способе имеются обоснованные предпосылки к минимизации загрязнения и получению относительно узкого фракционного распределения кварцевого концентрата.

В данной работе исследовано измельчение кварцевого сырья методом электроимпульсного дробления и оценено его влияние на эффективность химического обогащения кварцитов Восточного Саяна. Определены и отработаны оптимальный режимы, позволяющие получить наибольший выход полезной фракции. Предварительные данные показывают, что для эффективной электроимпульсной дезинтеграции кварцитов, не требуется предварительное терморазупрочнение материала. Качество используемой воды при дроблении не сказывается на характеристиках кварцевых концентратов. Микроскопические исследования, кварцевой крупки фракцией 100-300 мкм, на оптическом микроскопе OLIMPUS VX-51 в проходящем свете показали, что кварцевые агрегаты, полученные при механическом истирании, содержат большое количество флюидных включений, тогда как в крупке, полученной при электроимпульсном дроблении флюидные включения не обнаружены.

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. Jung L. High purity natural quartz. Quartz Tehnology. Inc. New. Jersey, 1995. 550 P.
2. А. И. Непомнящих, М. Г. Волкова, А. П. Жабоедов, А. М. Федоров. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита// Неорганические материалы, 2018, том 54, № 8, с. 850–853
3. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П. и др. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла, 2018, т.44, № 2, стр.169-177
4. Мирталипов Д. Т. и др. Применение импульсной электроразрядной обработки для дробления материалов и экстракции веществ //Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – 2021. – С. 4

IN SITU КР-СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 ГПА

В.Н. Ковалев^{1,2}, А.В. Спивак², Т.В. Сеткова², Е.Ю. Боровикова¹, Е.С. Захарченко²

¹⁾ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

²⁾ ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Экспериментальные исследования состояния веществ при высоких РТ-параметрах позволяют определить пределы температурной и барической устойчивости различных минералов. Одним из таких минералов является германиевый кварц (твердый раствор $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ со структурой α -кварца) – перспективный монокристалльный пьезоэлектрик, ранее исследованный в широком диапазоне температур и составов на предмет температурной устойчивости структуры [1,2]. При этом исследований стабильности структуры твердого раствора $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ при высоких давлениях до настоящего времени не проводилось. Экспериментальные результаты по изучению барической устойчивости получены только для крайних членов SiO_2 и GeO_2 . При комнатной температуре определены значения давления полиморфных переходов SiO_2 ($P_{3,21} \rightarrow P_{2,1/c}$, 20 ГПа) и GeO_2 ($P_{3,21} \rightarrow P_{2,1/c}$, 7 ГПа) [3]. Ожидается, что состав будет определять параметры фазовых переходов твердых растворов.

В качестве объекта настоящего исследования использовались предварительно синтезированные спонтанные кристаллы с составами $\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$ и $\alpha\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$. Синтез осуществлен в автоклавах гидротермальным методом с прямым температурным перепадом при 600/650°C и 100 МПа. КР спектры изучаемых образцов были получены с использованием установки, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i, детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с лазером ($\lambda = 532$ нм). Для изучения структурных особенностей выращенных кристаллов под давлением образец, представляющий собой осколок кристалла ~ 30 мкм, предварительно помещался в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями, позволяющая проводить исследования до 30 ГПа с шагом 1–2 ГПа. Анализ структурных особенностей кристаллов осуществлен *in situ* методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

При стандартных условиях наблюдается тенденция к смещению колебательных мод в низкочастотную область с увеличением содержания германия. С ростом давления наблюдается смещение положения полос колебаний в более высокочастотную область. Наиболее ясно эти смещения выражены для наиболее интенсивных колебаний спектров (136, 225 и 469 cm^{-1}). Экспериментальные данные (изменение наклона линий тренда основных полос КР-спектров, раздвоение, исчезновение полос) позволяют предположить полиморфный переход в кристаллах $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ при ~ 11 ГПа для $x = 0.09$ и ~ 10 ГПа для $x = 0.2$. Таким образом, увеличение содержания германия понижает значение давления полиморфного перехода.

Таблица 1. Зависимость значения давления **P** перехода $P_{3,21} \rightarrow P_{2,1/c}$ от состава твердого раствора.

Состав кристалла	$\alpha\text{-SiO}_2^*[3]$	$\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$	$\alpha\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$	$\alpha\text{-GeO}_2^*[3]$
P, ГПа	20	11	10	7

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

Литература

1. Ranieri, V.A., Bourgoigne, D., Darracq, S., Cambon, M., Haines, J., Cambon, O., Leparc, R., Levelut, C., Largeteau, A., & Demazeau, G. (2009). Raman scattering study of α -quartz and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solutions // *Physical Review B*, 79, 224304.
2. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пушаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н. // *ДАН*. 2017. Т. 477. № 5. С. 578 – 581.
3. Prakapenka, V. & Shen, Guoyin & Dubrovinsky, Leonid & Rivers, Mark & Sutton, S.. (2004). High Pressure Induced Phase Transformation of SiO_2 and GeO_2 : Difference and Similarity // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 65. 1537-1545.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА С БОГАТЫМИ ЛЕТУЧИМИ КАРБОНАТНЫМИ РАСПЛАВАМИ КАК МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОПОДОБНЫХ МАГМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.Н. Крук, А.Г. Сокол

ИГМ СО РАН, Новосибирск

Кимберлитовая магма на сегодня рассматривается как непрерывно эволюционирующая гетерофазная среда. Изменение ее состава на начальном этапе формирования происходит вследствие реакционного взаимодействия с перидотитовым протолитом, а после отделения от него с транспортируемым ксеногенным материалом. Экспериментальное моделирование реакционного взаимодействия между обогащенными CO_2 и H_2O карбонатными расплавами и гранатовым лерцолитом выполнено при давлениях 3,0, 5,5, 6,3 и 7,8 ГПа и температурах 1200, 1350 и 1450 °С, воспроизводящих условия начального этапа генерации кимберлитовой магмы в субкратонной литосферной мантии (СЛМ). Добавки H_2O и CO_2 вводили в виде щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и дистиллированной воды.

Установлено, что в диапазоне температур 1200-1450°С за счет реакционного взаимодействия с гранатовым лерцолитом CO_2 - и H_2O -содержащие карбонатные расплавы могут быстро обогащаться SiO_2 и другими характерными для кимберлитовой магмы компонентами. Увеличение давления с 5,5 до 7,8 ГПа приводит к снижению роли реакций карбонатизации с участием богатых летучими расплавами и, вследствие этого, росту стабильности оливина, граната и клинопироксена. Это обеспечивает расширение диапазона температур и концентраций летучих, при которых карбонатно-силикатный расплав может быть мультифазно насыщен относительно минеральных ассоциаций протолита. Так если равновесный с гарцбургитовой ассоциацией фаз (Ol – Орх – Grt ± Mgs) реакционный расплав образуется при небольшой добавке летучих в систему (10 мас.% CO_2 и 3 мас.% H_2O) во всем исследованном диапазоне P-T параметров, то равновесный с лерцолитовой ассоциацией фаз (Ol – Орх – Срх – Grt – Mgs) расплав образуется при большом количестве летучих (21-24 мас.% CO_2 и 6 мас.% H_2O) только при 7,8 ГПа и 1200 °С. Характерно, что при добавлении в систему лишь H_2O , образуются расплавы, равновесные только с верлитовой ассоциацией фаз (Ol – Срх – Grt). Полученные данные позволяют сделать вывод, что мультифазно насыщенные кимберлитоподобные расплавы могут образовываться в результате реакционного взаимодействия перидотитов протолита с богатыми летучими карбонатными расплавами/флюидами – мантийными метасоматическими агентами при P-T параметрах, характерных для СЛМ.

После отделения от источника и начала подъема к поверхности (при $P \leq 5,5$ ГПа) реакционное взаимодействие обогащенных CO_2 и H_2O существенно карбонатных расплавов с перидотитовыми ксенолитами также может обеспечивать трансформацию расплавов в кимберлитоподобные. Более того, богатый щелочами и летучими карбонатный расплав способен эффективно растворять все количество ксеногенного перидотитового материала, которое потенциально может транспортировать. Расчеты показывают, что даже после растворения 30-50 мас.% лерцолита, богатый летучими карбонатно-силикатный расплав остается маловязким и способным к быстрому движению к поверхности. При этом концентрация молекулярного CO_2 в магме буферизуется реакцией карбонатизации оливина ксенолитов. В связи с этим вскипание магмы с отделением CO_2 флюида при подъеме до уровня, соответствующего давлению 3,0 ГПа, должно быть затруднено. Причем на начальном этапе подъема при характерных температурах ортопироксен остается стабилен в кимберлитоподобных расплавах. Обнаруженная нами несмесимость между богатым калием карбонатно-силикатным и существенно силикатным расплавами возникает лишь при 5,5 ГПа и 1350°С и, по-видимому, оказывает незначительное влияние на эволюцию кимберлитовой магмы.

*Исследование выполнено по государственному заданию ИГМ СО РАН и за счет гранта
Российского научного фонда (проект №22-17-00005)*

P-V-T – СВОЙСТВА СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫХ ФЛЮИДОВ И РАСТВОРИМОСТЬ В НИХ ЗОЛОТА (ЭКСПЕРИМЕНТ, РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Ю.В. Лантес

ИГМ СО РАН, Новосибирск

Представлены результаты комплексного исследования применительно к реконструкции возможных физико-химических условий формирования золоторудных метасоматитов с проявлением сульфатной зональности на широко распространенных месторождениях мира. С использованием автоклавного метода и расчетно-термодинамического подхода реперная ассоциация $\text{Au}(\text{met}) - \text{FeS}_2$ (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) служила индикаторной для выбранных условий (250 – 450°C, 200 – 800 бар). В равновесии с твердыми фазами рассматривалось изменение состояния и состава базового водного флюида $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{CO}_2$.

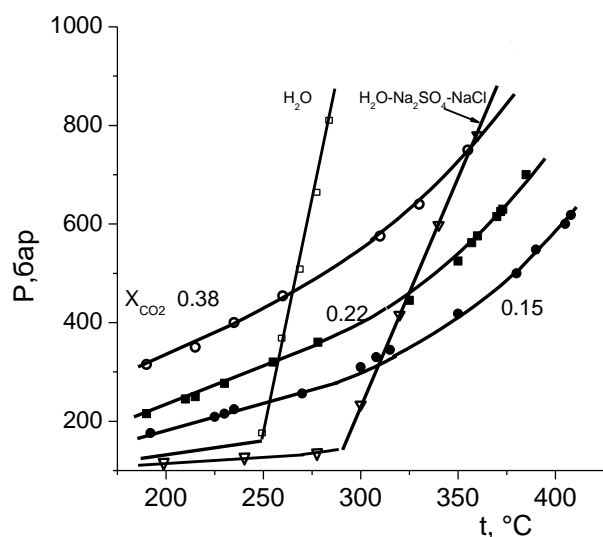


Рис. 1 Изохоры в координатах P-T для воды, водно-солевого и смешанного газосодержащего флюида состава 22 % мас Na_2SO_4 и 2.2 % мас NaCl при разной мольной доли CO_2 (указана цифрами).

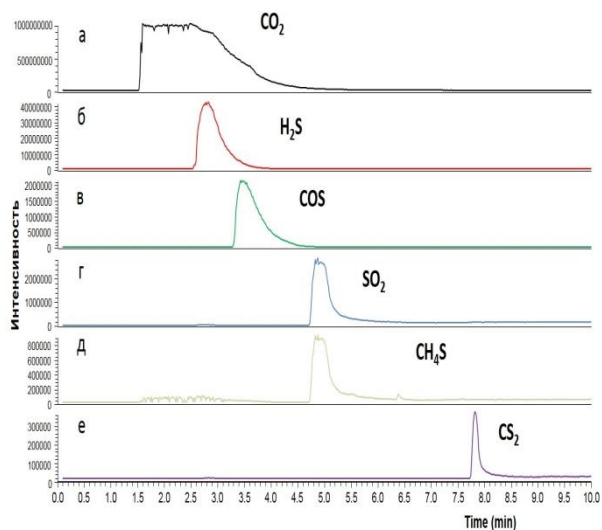


Рис. 2. Фрагменты реконструированных масс-хроматограмм, характеризующие выделение CO_2 , H_2S , COS , SO_2 , метилмеркаптана CH_4S , сероуглерода CS_2 .

По данным экспериментальных измерений и компьютерного моделирования (HCh – Uniterm) для концентрированных сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидов (22 % мас Na_2SO_4 , 2.2 % мас NaCl , $X_{\text{CO}_2} = 0,15 - 0,38$) при их умеренной валовой плотности (0,6 – 0,8 г/см³) в диапазоне температур (300 - 400 °C) наиболее характерным должно быть их гетерогенное состояние (Рис. 1). При температурах выше 340 °C и давлениях 400 – 500 бар в опытах как с углекислотой (мольная доля CO_2 равна 0,22), так и без нее равновесной ассоциацией являются пирит (преобладающее количество 97%), магнетит (первые проценты) и марказит (примесные количества). Флюиды характеризуются повышенным сульфатно-сульфидным отношением, что соответствует их так называемой высокой степени «окисленности». Растворимость золота в этих флюидах достигает концентраций на уровне 10 ppm (без CO_2). Присутствие CO_2 в условиях гетерогенного состояния флюида способствует повышению содержания золота до 13,5 ppm. По результатам расчетов в равновесии с сульфидно-оксидной минеральной ассоциацией (FeS_2 - Fe_2O_3 , FeS_2 - Fe_3O_4) преобладающими формами золота служат гидросульфидные комплексы $\text{Au}(\text{HS})^0$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Данные масс-хроматографии газовой фазы из автоклавных опытов позволяют по новому трактовать представления о реальном составе флюидов в условиях природного сульфидообразования с возможным образованием смешанных и окисленных сероуглеродных форм, таких как SO_2 , COS , CH_4S , CS_4 (Рис. 2).

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН

ФАЗОВЫЕ ПОРТРЕТЫ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

С.Г. Мамонтова, А.А. Дергин

ИГХ СО РАН, Иркутск

Терминологию фазовых портретов (ФП) предлагается применять при описании кристаллообразующей среды. Сопоставлены ФП разных уровней организации различных классов вещества на примере кристаллизации силикатов и боратов. Фазовый портрет (ФП) – это «описание локального, фазового и текстурного уровней организации элементов, составляющих вещество» [1]. Иерархия ФП состоит из *мгновенных* ФП, *частных* и *полного* ФП (суммирующего частные ФП). В основу частных ФП может быть положена любая характеристика системы. Базовыми являются химический (наличие вещества для реакции: $\text{Li}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или $\text{BeO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и термодинамический (величина энергии Гиббса конкретной реакции взаимодействия компонентов системы) ФП. Наиболее значимые характеристики частных ФП частично визуализированы на рисунке 1 для боратов и силикатов. Фазовый ФП (*а, б*) – структурные типы веществ, участвующих в преобразовании: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_5\text{O}_7 \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{B}_5\text{O}_7 \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiB}_3\text{O}_5 + \text{LiBO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; фаза со структурой β -кварца (ФСКВ) → фаза со структурой петалита (ФСП) + ФСКВ + бериллиевый индиалит (БИ) → БИ. Топологический ФП (*в*) – количественная характеристика преобразования структуры: для БИ из подготовленного золь-гель методом прекурсора это последовательность $\Sigma_{\text{IG, моль}} = 0 \rightarrow 22,379 \cdot 10^{23} \rightarrow 205,872 \cdot 10^{23} \rightarrow 335,257 \cdot 10^{23} \rightarrow 361,847 \cdot 10^{23}$ бит/моль. Локальный ФП (показан в виде структурных и полиэдрических группировок) – набор структурных фрагментов, трансформирующихся в процессе синтеза. Онтогенетический (*г*) – наследование химических и структурных признаков участниками реакции: плоский треугольник BO_3 и тетраэдрический фрагмент BO_4 в боратах лития; шестичленное кольцо тетраэдров Si-O (*штрих-пунктир*) и рёберная агрегация полиэдров (*сплошная линия*) при кристаллизации БИ. При изучении других систем, в том числе природных, большее значение могут иметь такие ФП как текстурный, парагенетический и т.п., что существенно расширяет область применения предлагаемой терминологии.

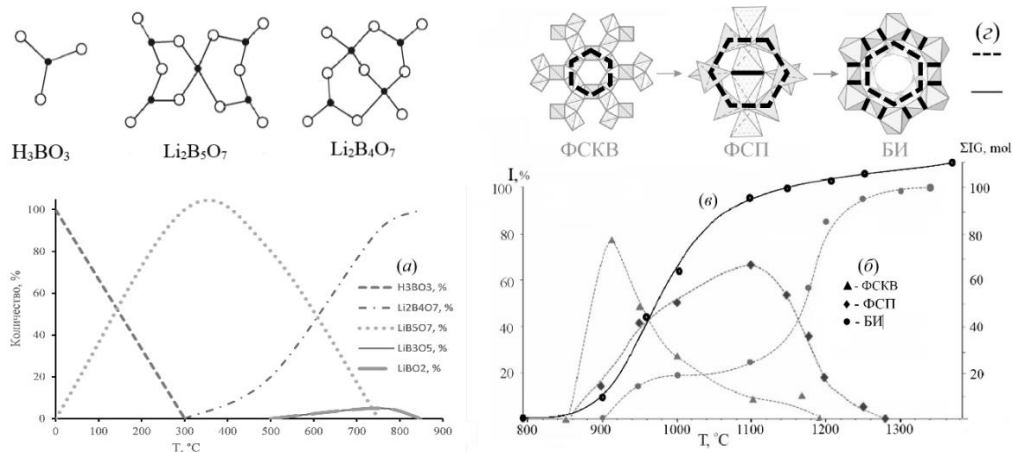


Рис. 1. Характеристики частных фазовых портретов кристаллизации $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. М.А. Михайлов О создании фазовых портретов вещества // Тез. докл. Всерос. совещ. «Современные проблемы геохимии», Иркутск, 22-26 окт. 2012. – С. 288-291.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ЭТАНОЛА

Медведев В.Я.¹, Иванова Л.А.¹, Шумилова Т. Г.²

ИЗК СО РАН Иркутск e-mail: liva@crust.irk.ru

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

Проведены экспериментальные исследования по пиролизу этилового спирта, в результате которого образуются углеродистое вещество (УВ) и флюидная фаза, состоящая из метана, тяжелых углеводородов, окиси и закиси углерода и воды. Эксперименты проводились в диапазоне температур 450–800 °С и давлений 500–4000 атм в реакторах (УВД-10000) из никель-железистого сплава, в которые помещалось расчетное количество исходного вещества (этанол) с добавлением в каждом конкретном случае реагентов и катализаторов (перекись водорода, платина, никелевые трубки, металлический алюминий, водный раствор нашатырного спирта, борный спирт, природные и синтетические алмазные затравки). Время вывода реакторов УВД на режим до 800 °С – 30 мин. Длительность экспериментов от 1 до 72 час. Восстановленный углеродсодержащий флюид в исследуемом интервале давлений образовывался в результате термического разложения этанола, давление определялось коэффициентом заполнения реактора флюидом заданного состава. Фазовый состав флюида рассчитывался методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор».

Определена минимальная температура пиролиза этанола при давлении 1000 и 2000 атм. Рассмотрено влияние платины, как катализатора, на минимальную температуру пиролиза при указанных давлениях. Для этого в ходе эксперимента в реакторы помещались платиновые пластины. В зависимости от скоростей вывода на рабочий режим и величины давления понижение температуры пиролиза составляет 50–100 °С. Исследовано влияние концентрации воды в системе на формирование УВ. Для этого в реакторы помещалось расчетное количество алюминия, который за счет реакции окисления исключал воду из взаимодействия в системе. Для изучения влияния скоростей нагрева на формирование углеродистого вещества проведены эксперименты с различными скоростями вывода системы на рабочий режим от 30 до 300 мин до температуры 800 °С. Обнаружено, что в этом случае существуют зоны, где формируются продукты преимущественно одного типа. Полученные твердые продукты синтеза анализировались методами рентгенофазового и термического анализов в ИЗК СО РАН, сканирующей электронной микроскопии в совокупности с микронзондовым анализом, просвечивающей электронной микроскопии; высокоразрешающей рамановской спектроскопии; ИК-спектроскопии в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ЦКП Геонаука) и СНН-анализа в ИБ Коми ФИЦ НЦ УрО РАН. Показано, что в результате пиролиза этилового спирта в исследуемом интервале температур и давлений образуется флюидогенное углеродистое вещество различного типа. Конденсированные продукты синтеза представляют собой слабоупорядоченные УВ преимущественно графитоподобного типа, различающиеся морфологией и размерами обособлений, деталями строения на субмолекулярном уровне и некоторыми особенностями в элементном составе [1]. Введение в систему азота не оказывает существенного влияния на структурные особенности, элементный состав, морфологию и размеры углеродистого вещества, по сравнению с УВ, синтезированным в системе без азота. Присутствие бора в системе стабилизирует процесс образования УВ и приводит к синтезу одноразмерных плотных шарообразных глобул аморфного графитоподобного вещества.

Авторы глубоко признательны всем аналитикам, принимавшим участие в исследовании углеродистого вещества.

Литература

1. Иванова Л.А., Шумилова Т.Г., Медведев В.Я., Марчук М.В., Исаенко С.И., Шевчук С.С., Экспериментальное моделирование процесса формирования самородного углерода из флюида в системе С-О-Н // ДАН. 2016. Т.466, № 6. С. 704–706.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНАТОВ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ С ВОДНО-УГЛЕКИСЛЫМ ФЛЮИДОМ ПРИ РТ- ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

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

¹⁾ИГМ СО РАН, Новосибирск

²⁾Новосибирский государственный университет

Водно-углекислый флюид является распространённым метасоматическим агентом в земной мантии, исследование его взаимодействия с глубинными минералами имеет большое значение для мантийной петрологии. Экспериментально изучено взаимодействие $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -флюида с пиропом при высоких РТ-параметрах [1]. Процессы взаимодействия такого флюида с природными гранатами мантийных парагенезисов остаются неизученными и их моделирование представляется актуальным.

Эксперименты проведены на многопуансонных беспрессовых аппаратах высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °С с интервалом 100 °С ($t = 5\text{-}100$ часов). В качестве материала ампул выбрана платина. Так как исследуемые системы являются железосодержащими, использована также внутренняя графитовая капсула для предотвращения диффузии железа в Рт-ампулу. Исходные вещества для экспериментов представлены гранатами из ксенолитов эклогита и гранатового лерцолита трубки Удачная средних составов $(\text{Mg}_{2,01}\text{Fe}_{0,63}\text{Ca}_{0,44}\text{Mn}_{0,02})(\text{Al}_{1,87}\text{Cr}_{0,03}\text{Ti}_{0,02})[\text{SiO}_4]_3$ и $(\text{Mg}_{2,19}\text{Fe}_{0,47}\text{Ca}_{0,45})(\text{Al}_{1,49}\text{Cr}_{0,38}\text{Ti}_{0,04})[\text{SiO}_4]_3$, соответственно. В качестве источника водно-углекислого флюида использована щавелевая кислота. Навески исходных веществ подобраны таким образом, чтобы молярное отношение гранат: $\text{CO}_2\text{:H}_2\text{O}$ составляло 1:1,5:1.

Установлено, что взаимодействие гранатов с водно-углекислым флюидом во всём диапазоне температур приводит к частичной перекристаллизации граната. При температуре 950 °С в перекристаллизованных гранатах снижается содержание пиропового компонента относительно исходных, образуется магнезиальный карбонат, кианит и коэсит. В диапазоне 1050-1550 °С в перекристаллизованном гранате зафиксировано уменьшение доли гроссулярового компонента, новообразованные фазы представлены коэситом, кианитом, магнезиальным карбонатом и силикатно-карбонатным расплавом. В интервале 1250-1550 °С в перекристаллизованных гранатах установлено снижение содержания гроссулярового минала, а также образование силикатно-карбонатного расплава, кианита и (для экспериментов с лерцолитовым гранатом) фазы $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. В эксперименте с гранатом эклогитового парагенезиса при 1550 °С зафиксировано полное плавление. Интерпретируя полученные данные относительно природных процессов, следует отметить, что при взаимодействии мантийных гранатсодержащих пород с водно-углекислым флюидом при относительно низких температурах (950 °С и менее) в гранатах будет снижаться содержание магния. При температуре 1050 °С и выше водно-углекислый метасоматоз будет приводить к частичному плавлению гранатов и уменьшению содержания кальция в них. Установленные закономерности можно рассматривать как индикаторные признаки мантийного водно-углекислого метасоматоза.

Кроме того, во всём диапазоне температур установлена частичная перекристаллизация графита и инфильтрация флюида/расплава в стенки графитовых капсул. Таким образом, методика эксперимента, включающая герметичную платиновую ампулу с внутренней графитовой капсулой позволяет избежать потерь вещества и представляется оптимальной для моделирования систем с водно-углекислыми флюидами.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-17-00075П).

Литература

1. Knoche R., Sweeney R. J., Luth R. W. Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet //Contributions to mineralogy and petrology, 4, 1999 p. 332-339

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ВО ВРЕМЯ РОСТА КРИСТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Н.Н. Пискунова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар.

Пластические деформации и взаимное влияние кристаллов и примесей во время роста должны влиять на их структуру и внешний облик. Однако, чтобы по косвенным свидетельствам – следам на кристалле, восстановить его историю, необходимо четко представлять все этапы того или иного процесса. Пошагово проследить на субмолекулярном уровне рост кристалла из раствора в настоящее время предоставляет только один инструмент – атомно-силовой микроскоп (АСМ). Ранее, нами исследовано влияние слабых механических воздействий на кристалл [1], которые привели к возникновению гигантских флуктуаций скорости и перестройке, носившей флуктуационно-диссипативный характер. В настоящей работе впервые приводятся результаты АСМ-эксперимента по захвату нейтральной механической примеси гранью (100) растущего кристалла гидроксиметилхиноксалиндиоксида $C_{10}H_{10}N_2O_4$. Установлен механизм взаимодействия с частицами примеси мономолекулярных, а также макроступеней роста. Зафиксированы все этапы процесса образования винтовой дислокации на захваченной твердой примеси. Впервые пошагово в наномасштабе зарегистрирован процесс, который в литературе называется «прорастанием» дислокации. С помощью авторской методики снятия и расчета данных по изображениям АСМ, проведен статистический анализ скоростей и их флуктуаций для множества точек на поверхности кристалла в течении всего времени наблюдения – 4.5 часов. Рассчитана энергия, необходимая для создания реальной винтовой дислокации.

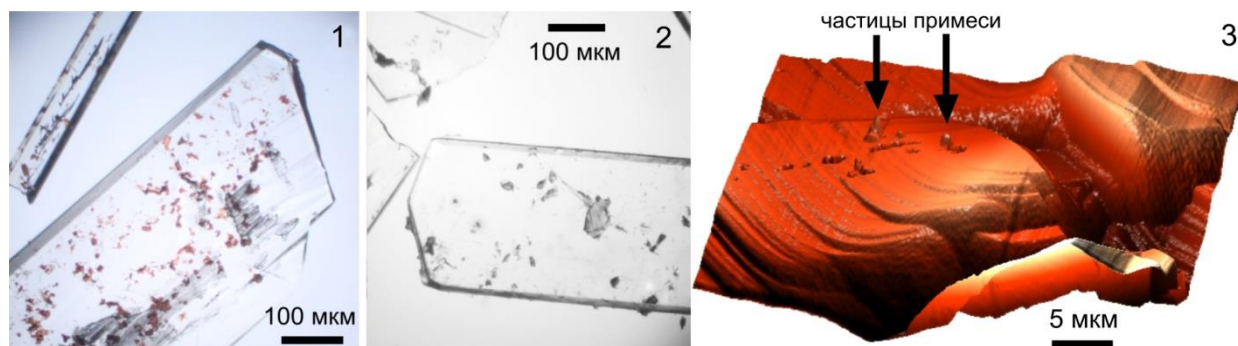


Рис. 1. Твердые включения в кристаллах диоксидина: (1) – магнитные частицы, (2) – турмалиновая пыль, (3) – в растворе (АСМ).

Литература

1. Piskunova N.N. *J. of Crystal Growth*, 2021. V. 575. P. 126359.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ НЕЛИНЕЙНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИЕЙ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ KCl-TiNO₃

Е. А. Протасова¹⁾, А. Л. Ракевич¹⁾, Е. Ф. Мартынович¹⁾

¹⁾ ИФ ИЛФ СО РАН, г. Иркутск

Известно не так много нелинейных фотографических материалов с люминесцентной визуализацией изображений, каждый из них характеризуется своим комплексом оптических, тепловых, механических и других свойств. Для разработки новых методов их применения требуется более широкий круг таких сред с разнообразными характеристиками. В патенте [1] описан подобный материал на основе кристалла KCl-TiNO₃ с люминесцентной визуализацией в зеленой области спектра.

Цель данной работы состояла в изучении свойств материала на основе кристаллов KCl-TiNO₃. Исследовались тепловые свойства этого материала, такие как термическая устойчивость и термическое тушение люминесценции рабочих центров окраски, создаваемых лазерным излучением.

В эксперименте использовался кристалл хлорида калия, выращенный из расплава с массовой долей примеси азотнокислого талия 2%. Для исследования брались кристаллические пластинки, выколотые по плоскостям спайности из выращенного монокристалла. Предварительная обработка образцов заключалась в облучении излучением титан-сапфирового лазера с длиной волны 950 нм, энергией импульсов 1 мДж, длительностью импульсов 50 фс, с частотой следования импульсов 10 Гц, для создания люминесцирующих центров окраски, время облучения 5 с. Для того, чтобы обнаружить образовавшиеся в кристалле после облучения центры окраски их люминесценцию возбуждали излучением пикосекундного диодного лазера с длинами волн 375, 405 и 470 нм. Данные лазеры входят в состав сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200, используемого в эксперименте. Спектры записывают с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000, входящего в состав микроскопа. Диапазон температур, при которых проводились измерения спектров и кинетики фотолюминесценции образцов, составил от 78К до 500К. Для этого использовался криостат MicrostatN, интегрированный в состав микроскопа MicroTime 200. Измерялись амплитуды интенсивности люминесценции временных компонентов и величины постоянных времени их затухания.

В результате проведения экспериментов было выявлено, что основная полоса свечения рабочих центров окраски, образуемых под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения, используемое для визуализации изображений в этом материале, содержит два временных компонента наносекундной длительности. При комнатной температуре постоянные времени их затухания равны 5,1 и 28 нс.

Были измерены температурные зависимости постоянных времени затухания люминесценции рабочих центров окраски в диапазоне температур 80 – 465 К. Процессы термического разрушения рабочих центров окраски начинаются выше 400К. Эти процессы развиваются более быстро, чем процессы внутрицентрового тушения, обусловленного безызлучательными переходами. В целом, кристалл KCl-TiNO₃ обладает хорошей термической устойчивостью рабочих центров окраски, которые формируют в нем скрытое изображение и обеспечивают его визуализацию, а термическое тушение люминесценции при комнатной температуре ещё не развито.

Литература

1. Мартынович Е.Ф. Нелинейный фотографический люминесцентный материал. Патент Российской Федерации на изобретение № 2 758 567. Дата подачи заявки: 24.12.2020. Опубликовано: 29.10.2021.

ФОСФАТ-КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА С NaF ПРИ 500 МПа И 1000-650°C

И.Т. Расс¹⁾, К.И. Шмулович²⁾

¹⁾ИГЕМ РАН, Москва

²⁾ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл.

Карбонатиты содержат уникальные концентрации редких элементов. В карбонатитах всегда присутствует апатит. В 21 щелочно-ультраосновных комплексах мира известны существенно фосфатные магматические породы, нерасторжимо ассоциированные с карбонатитами в обособленных образованиях [1], и именно в них концентрируются редкие элементы. Многократно экспериментально воспроизведена несмесимость щелочно-силикатного и карбонатного расплавов и реже несмесимость фосфатно-силикатных. Коэффициенты распределения Nb, Ta, Zr, Hf между карбонатной и силикатной жидкостями существенно меньше единицы, а при несмесимости фосфатных и силикатных расплавов эти элементы, наряду с REE, концентрируются именно в фосфатных расплавах по сравнению с силикатным [2]. Имеющиеся в литературе экспериментальные исследования не рассматривали вопросов распределения редких элементов между возможными фосфатными, фосфатно-карбонатными, щелочно-карбонатными и кальцитовыми магмами, производными которых являются известные в природе карбонатиты, ассоциированные с щелочно-ультраосновными комплексами. Возникла необходимость экспериментальных исследований в бессиликатной Na-фосфатно-карбонатной системе при повышенных параметрах.

Экспериментально изучено распределение Ti, Zr, Nb, La, Sm, Yb, Y между фосфатно-карбонатным расплавами с различными содержаниями Ca и Na и апатитом в 12 опытах, и бучвалдитом (CaNaPO_4) в . Эксперименты проводили на установках высокого давления с внутренним нагревом при давлении 500 МПа и температуре 1000-650°C в системе $\text{CaCO}_3 + \text{NaPO}_3 + \text{NaF}$ с разным соотношением P_2O_5 и CO_2 в исходной смеси, с добавлением H_2O , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и смеси окислов редких элементов. Получили 2 типа закаленных расплавов: при $\chi(\text{P}_2\text{O}_5)$ мол.% = $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO})$ в исходной смеси до 30 – существенно Ca-карбонатный (карбонатитовый) с 20 мол.% Na_2O , и выше 30 – Na-карбонатно-фосфатный. Растворимость ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 в закаленных карбонатитовых расплавах при температуре 650°C низка и ограничена кристаллизацией окислов Zr, Ti, Nb. При температуре 1000°C коэффициенты распределения TiO_2 и ZrO_2 между апатитом и сосуществующим расплавом варьируют в пределах 0.06-0.2 и 0.4-1.0, соответственно. Коэффициенты распределения REE между апатитом и карбонатитовым расплавом при увеличении $\chi(\text{P}_2\text{O}_5)$ возрастают для La_2O_3 от 1.3 до 3.3, для Sm_2O_3 от 0.4 до 3.4, для Yb_2O_3 от 1.4 до 1.9 и для Y_2O_3 от 0.8 до 2.9. Коэффициенты распределения REE между апатитом и Na-карбонатно-фосфатными расплавами возрастают на несколько порядков по мере увеличения $\chi(\text{P}_2\text{O}_5)$, особенно для La_2O_3 и Sm_2O_3 , до 110 и 75, соответственно, и более чем до 32 и до 20 для Yb_2O_3 и Y_2O_3 . Коэффициенты распределения TiO_2 и ZrO_2 между бучвалдитом и расплавом не зависят от $\chi(\text{P}_2\text{O}_5)$ и равны 0.1 и 1.05, соответственно. Коэффициенты распределения REE между бучвалдитом и сосуществующим расплавом в этих опытах, в полтора раза меньше, чем между апатитом и расплавом, возрастают от ~ 1.1 для всех REE при $\chi(\text{P}_2\text{O}_5) = 25.8$, до 3.6, 2.9, 3.2, и 2.0, соответственно для La_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 и Y_2O_3 при $\chi(\text{P}_2\text{O}_5) = 41.7$.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 20-05-008 А

Литература

1. F. Wall, A.N. Zaitsev Eds. Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London. 2004, 492 p.
2. I.V.Veksler, A.M. Dorfman, P. Dulski, V.S. Kamenetsky, L.V. Danyushevsky, T. Jeffries, D.B. Dingwell. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, carbonate, phosphate and sulfate melts... // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, v.79: 20-40.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ШЛАКА ПОСЛЕ ПЛАВЛЕНИЯ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Федоров^{1,2}, А.М. Амдур², Якимов Т.С.³

¹*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург*

²*Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург*

³*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток*

Одним из перспективных способов извлечения микродисперсного золота из техногенных минеральных отходов является их тепловая обработка. Этот способ показал свою эффективность для золотоносных материалов [1]. Однако, среди золотосодержащих техногенных отходов не мало тех, в которых отмечаются очень высокие содержания серебра. Чтобы попутно извлекать вместе с золотом еще и серебро из таких материалов, необходимо знать, в какой форме будет находиться Ag. Эксперименты проводились на аргиллитах из отвальных пород. Сульфиды занимают 3.9 масс.% (2.8 пирит и 1.1 арсенопирит). Максимальное содержание золота и серебра доходит до 5.8 и 690 г/т соответственно. Серебро представлено аргентитом и фрейбергитом. Порода, помещенная в корундовый тигель в печь сопротивления, плавилась при температурах 1350-1400°C и продувалась атмосферным воздухом через графитовую трубку.

Получена пористая стекловидная масса зеленовато-бурого цвета (далее шлак), содержащая зерна кварца, оксиды железа и меди (гематит, магнетит, куприт) размерами до 1-2 мм. Серебро находится в металлической форме и в виде сплавов с медью и сурьмой (среднее содержание 14.33 и 33.89 масс.% соответственно). Сплав изредка содержит примеси серы до 5 масс.%. Серебро образует призматические кристаллы (рис. 1), сплав - каплевидные зерна в сульфидных корольках. Размеры образований от 10 до 70 мкм (исходный размер минералов серебра - от 2 до 20 мкм). Значительная часть серебросодержащих фаз находится на поверхности шлака, в сульфидных корольках, которые с поверхности подверглись окислению и стали представлять собой зернистые агрегаты из магнетита и гематита. Образовались такие соединения с серебром за счет взаимодействия сульфидов и оксидов с CO. При моделировании в HSC Chemistry с заданными параметрами, как в эксперименте, показана возможность образования таких фаз, как Ag, Cu, Sb, Ag₃Sb, Cu₂Sb (часть из зерен имеет близкий состав к Ag и Ag₃Sb). Но, при моделировании в окислительной среде (в системе C и CO заменены на O₂) образуются только оксиды Ag₂O, AgO, AgO(g). При чем количество газ AgO(g) преобладает над всеми другими. Установлено, что соединения с серебром укрупнились (в 2-3 раза) по сравнению с зернами из исходного материала.

Таким образом, серебро при плавлении золото-серебряных техногенных материалов, как и золото, способно укрупняться и образовывать сплавы, которые будут свободно извлекаться гравитационным обогащением. Однако, необходимо соблюсти баланс между O₂ и CO при продувке расплава, так как для серебра требуется восстановительная атмосфера.

«Исследование подготовлено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).

Литература

1. А.М. Амдур, С.А. Федоров, А.Н. Матюшкина, Р.А. Апакашев. /Behaviour of The Gold Dispersed Drops in The Ore on Being Heated. //Non-ferrous metals, 2 (41), 2016, pp. 3-6

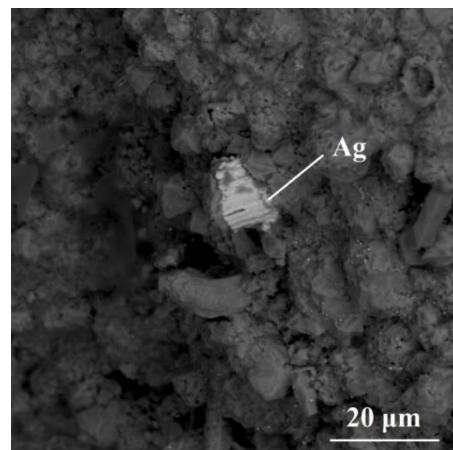


Рис. 1. Кристалл серебра (Ag) на поверхности оксидного расплава. Снимок сделан в режиме BSE.

ОБ ОПЫТЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЛИТОБИОНТНЫХ СИСТЕМАХ

О.В. Франк-Каменецкая, Д.Ю. Власов, М.С. Зеленская, К.В. Сазанова, О.А. Родина, М.А. Кузьмина, А.Р. Изатулина, А.В. Корнеев, О.С. Верещагин, И.А. Чернышова
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

В последние десятилетия мировое научное сообщество проявляет существенный интерес к механизмам биоминерализации при участии микроорганизмов (микроскопических грибов, бактерий, лишайников). Помимо фундаментального интереса, связанного с изучением роли биокосных взаимодействий в современном минералообразовании на нано- и микроуровне, эти исследования стимулируются разработкой современных природоподобных биотехнологий, таких как детоксикация тяжелых металлов в различных средах, очистка нефти, залечивание микротрещин в строительных конструкциях из бетона и объектах культурного наследия из мрамора и известняка. Медленное внедрение этих экономичных и экологически безопасных биотехнологий связано, в том числе, с недостаточной изученностью процессов микробной биоминерализации. Опыт многолетнего творческого содружества кристаллографов и биологов Санкт-Петербургского государственного университета показал, что существенный прорыв в изучении этих процессов можно достичь, применяя моделирование.

Аналоги минералов биопленок синтезировали в двух вариантах. Синтезы при участии монокультур грибов и бактерий, а также их ассоциаций (биоинсперированные синтезы) проводили в жидких питательных средах (Чапека-Докса и др.) и в олиготрофных условиях влажной камеры (рис.1). Во влажной камере условия биоминерализации были приближены к природным, но процесс шел очень медленно. В жидкой среде кристаллизация происходила существенно быстрее, чем в природе, но была возможность воспроизвести её на более поздних этапах. Микроорганизмы высаживали на кусочки горных пород и минералов различного состава и плотности (карбонатов, силикатов, фосфатов, оксидов, сульфидов и др.). Отбор штаммов грибов и бактерий проводили по результатам предварительного исследования продуктов их метаболизма методом хромато-масс-спектрометрии. Предпочтение отдавали грибам, интенсивно выделяющим щавелевую кислоту и бактериям, интенсивно продуцирующим экзополимерное вещество (EPS), а также микроорганизмам, выделяющим и то, и другое. Кроме того, для выявления влияния органических и неорганических компонент биообрастаний на образование биоминералов и их морфологию проводили модельные эксперименты в системах с органическими и неорганическими добавками, типичными для биопленок, содержащих грибы (классические синтезы). Результаты этих синтезов во многих случаях позволяли объяснить морфогенетические закономерности биоминерализации, выявленные на основе изучения минералов биопленок и продуктов биоинсперированных синтезов. Полученные в модельных экспериментах результаты позволили существенно продвинуться в изучении механизмов оксалатной и карбонатной биоминерализации и также внесли свой вклад в создание научной основы для разработки эффективных экологически безопасных и экономичных биотехнологий.

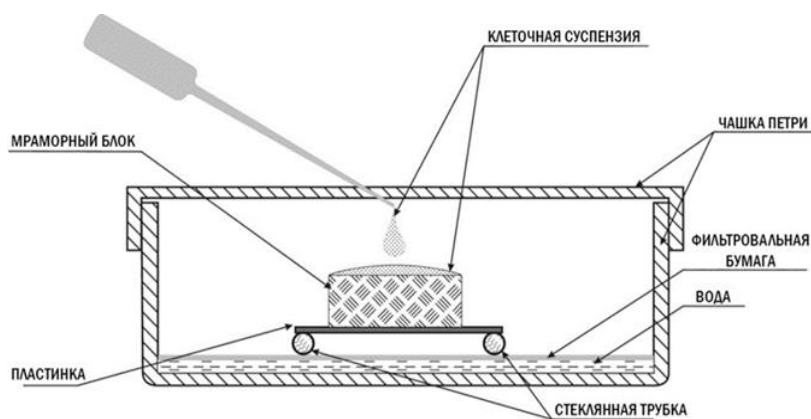


Рис. 1. Схематическое изображение влажной камеры

проводили по результатам предварительного исследования продуктов их метаболизма методом хромато-масс-спектрометрии. Предпочтение отдавали грибам, интенсивно выделяющим щавелевую кислоту и бактериям, интенсивно продуцирующим экзополимерное вещество (EPS), а также микроорганизмам, выделяющим и то, и другое. Кроме того, для выявления влияния органических и неорганических компонент биообрастаний на образование биоминералов и их морфологию проводили модельные эксперименты в системах с органическими и неорганическими добавками, типичными для биопленок, содержащих грибы (классические синтезы). Результаты этих синтезов во многих случаях позволяли объяснить морфогенетические закономерности биоминерализации, выявленные на основе изучения минералов биопленок и продуктов биоинсперированных синтезов. Полученные в модельных экспериментах результаты позволили существенно продвинуться в изучении механизмов оксалатной и карбонатной биоминерализации и также внесли свой вклад в создание научной основы для разработки эффективных экологически безопасных и экономичных биотехнологий.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 19-17-00141 на базе ресурсных центров СПбГУ: РДМИ, МиМ, Геомодель, РМКТ, Нанотехнологии, ОЛМИВ.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В ПРОСТОЙ Fe-Ni-S СИСТЕМЕ ПРИ ПАРАМЕТРАХ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

Н. Ю. Шаранова¹⁾, А.В. Бобров¹⁾, А.В. Спивак²⁾

¹⁾МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

²⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Изучение сульфидных включений в алмазах может предоставить сведения о процессах, ответственных за алмазообразование. Их составы не только фиксируют природу сульфидных расплавов, участвующих в формировании алмаза в мантии Земли, но и позволяют определить Р – перидотитовый и Е – эклогитовый тип парагенезисов алмазов [1]. Модельная система Fe-Ni-S при высоких давлениях и температурах описывает состав моносульфидного твердого раствора, который является характерным для включений в алмазах и мантийных ксенолитах. Для установления фазовых отношений в рассматриваемой системе была поставлена серия экспериментов при Р=7,0 ГПа и Т=900–1600°C на твердофазовой установке тороидного типа («наковальня с лункой») в ИЭМ РАН. Согласно полученным результатам, в изученном диапазоне составов образуется непрерывная серия твердых растворов на основе FeS-NiS. Проводя сравнение с природными сульфидами, можно отметить, что полученные в эксперименте расплавные фазы отличаются высоким содержанием никеля и общим увеличением доли металлов относительно серы, в то время как моносульфидные твердые растворы обогащены железом. Близкая аналогия экспериментальных данных с природными системами достигается лишь для стартовых составов с Ni/(Ni+Fe)<0,75. Такое смещение экспериментальных точек в сторону высоких Ni/S отношений, не характерных для природных систем, объясняется тем, что в настоящей работе были изучены фазовые отношения во всем диапазоне составов системы Fe-Ni-S, в том числе значительно обогащенных никелем. Часть образцов исследована методом КР-спектроскопии. Зависимости в положении пиков от состава выявлено не было. Однако КР-спектры твердых растворов близки к спектру чистого сульфида никеля, а спектр сульфида железа имеет характерные отличия. Если рассмотреть данные структурного анализа, то также видна четкая корреляция между объемом элементарной ячейки и химическим составом. Судя по имеющимся данным, параметры ячейки троилита сильно отличаются от величин для сульфида никеля и твердых растворов (табл.1).

Таблица №1. Структурные данные фаз крайних членов и твердых растворах системы FeS-NiS

Состав сульфида	Пространственная группа	a=b (Å)	c(Å)	V(Å ³)
FeS*	P6̄2c	5.9650(2)	11.7590(5)	362.34(2)
Fe _{0.9} Ni _{0.1} S	P 6 ₃ /mmc	3.449677	5.82544	60.03664
Fe _{0.5} Ni _{0.5} S	P 6 ₃ /mmc	3.449393	5.63286	58.04235
Fe _{0.25} Ni _{0.75} S	P 6 ₃ /mmc	3.451819	5.52916	57.05395
NiS	P 6 ₃ /mmc	3.441502	5.35568	54.93409

*Параметры структуры для сульфида железа по данным [2].

Литература

1. В. К. Гаранин. /Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками. //Автор. дисс.. док. геол.-мин. наук. М., 2006.
2. Skála R., Císařová I., Drábek M. Inversion twinning in troilite //American Mineralogist, 2006. Т. 91. №. 5-6. – С. 917-921.

СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Na – Ca – Zr – Fe – Si – Cl

Ковальская Т.Н.¹⁾, Ермолаева В.Н.^{1,2)}, Чуканов Н.В.³⁾, Варламов Д.А.¹⁾, Ковальский Г.А.¹⁾, Калинин Г.М.¹⁾, Чайчук К.Д.¹⁾

¹⁾ – ИЭМ РАН, г. Черноголовка

²⁾ – ГЕОХИ РАН, г. Москва

³⁾ – ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Синтетические фазы эвдиалитового состава были синтезированы гидротермально при $T = 600^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар из стехиометрической смеси Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 и SiO_2 с $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Fe}:\text{Zr}:\text{Si}$, соответствующей конечному члену эвдиалита $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в присутствии 1М водных растворов NaCl и NaF . Синтез проводили в платиновых ампулах в течение 10 дней. В качестве затравки добавляли природный раслакит в количестве 2 мас.% от всей шихты. Продукты были охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции, ИК- и рамановской спектроскопии, а также электронно-зондового микроанализа. В экспериментах с NaCl были получены почти чистые соединения типа эвдиалита. Синтез в присутствии раствора NaF привел к образованию F-доминирующего соединения типа эвдиалита, связанного с раслакитом в качестве основного продукта и эгирином, власовитом и лалондеитом в качестве побочных продуктов. Все синтезированные соединения типа эвдиалита богаты Zr и дефицитны по Fe, как и минералы группы эвдиалита из гипералпаитовых пород, родственных фойяитам.

В экспериментах использовали смесь Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 и аморфный SiO_2 , полученный осаждением из раствора тетраэтилортосиликата. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ предварительно обезвоживали в печи при температуре 150°C в течение 8 часов, а затем добавляли в необходимом количестве в исходную смесь. Это было сделано для того, чтобы предотвратить избыток воды в системе. Na_2CO_3 и CaO также подвергали прокаливанию при той же температуре. Соотношение $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Fe}:\text{Zr}:\text{Si}$ в смеси соответствовало конечному элементу эвдиалита $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Исходную смесь использовали для приготовления золь-геля. В качестве затравки использовали природный раслакит с горы Аллуайв, Ловозерского щелочного массива, с эмпирической формулой $\text{Na}_{14.03}\text{K}_{0.24}\text{Ca}_{3.34}\text{Fe}^{2+}_{2.30}\text{Mn}_{0.60}\text{Zr}_{3.23}\text{Ti}_{0.24}(\text{Si}_{0.81}\text{Nb}_{0.19})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})\text{Cl}_{1.08}(\text{SO}_4)_{0.12}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \sim 3$) добавляли в количестве 2 мас.% от всей шихты.

Синтез проводился в реакторах высокого давления с внутренним нагревом UVGD-10000 конструкции ИЭМ РАН. Исходные материалы (150 мг золь-геля и 3 мг затравки) помещали в платиновые ампулы длиной 50 мм, диаметром 4-5 мм и толщиной стенки 0,1 – 0,2 мм. После этого добавляли необходимое количество жидкости, ампулы герметизировали, взвешивали и проверяли на герметичность.

С целью определения роли хлора в образовании эвдиалита, были проведены три опыта по синтезу с различными видами и количествами жидкостей: 100 мл 1М NaCl (опыт 1), 150 мл 1М NaCl (опыт 2), 100 мл 1М NaF (опыт 3). Заполненные ампулы помещали в реакторы и выдерживали при требуемых параметрах ТР (600°C и 2 кбар) в течение 10 дней. Данные порошковой рентгенографии были получены при температуре 25°C на дифрактометре Bruker-D8. Эти данные были использованы для определения параметров элементарных ячеек синтезированных соединений эвдиалитового типа. Для получения ИК-спектров поглощения порошкообразные образцы (около 0,2 мг каждый) смешивали с безводным KBr , гранулировали и анализировали с помощью спектрометра ALPHA FTIR (Bruker Optics) с разрешением 4 см^{-1} .

Электронно-зондовый микроанализ и рентгеновский микроанализ были выполнены локально сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром (EDS) INCA Energy 450. Все проведенные исследования показали, что синтезированные фазы являются эвдиалитами.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002

РАДИАЦИОННЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДАХ

А.В. Егранов

*Институт геохимии СО РАН г. Иркутск,
Иркутский государственный университет, г. Иркутск,*

В предыдущих работах [1.2] нами была рассмотрена неустойчивость некоторых двухвалентных редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), имеющий небольшой третий потенциал ионизации. Для этих ионов было показано, что основное d^1 состояние этих ионов локализовано в зоне проводимости, что предполагает неустойчивость этих ионов в щелочноземельных фторидах. Было показано, что такая неустойчивость вследствие эффекта Яна-Теллера приводит к образованию около двухвалентного редкоземельного иона анионной вакансии, которая понижает основное состояние этого иона и делает его устойчивых в решетке щелочноземельных фторидов. При этом при локализации основного d^1 состояния в зоне проводимости эффект Яна-Теллера приводит к значительно более сильным искажениям решетки, чем обычно наблюдается при локализации вырожденных d состояний в запрещенной зоне.

Сильное Ян-Теллеровское искажение, приводящее к значительному внецентровому смещению примесного иона, наблюдается в щелочноземельных фторидах, активированных рядом ионов переходных металлов, имеющих также вырожденное d – основное состояние.

В настоящей работе исследования по неустойчивости некоторых примесных ионов в кристаллах типа флюорита расширены за счет ионов переходных металлов. Обнаружено, что спектр ЭПР фотохромных РС центров в кристаллах типа флюорита похож на ЭПР спектр радиационных примесных центров с кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных примесью хрома, хотя в последнем случае сигнал ЭПР на порядок выше. Однако спектры поглощения и температурные зависимости образования и разрушения обоих центров сильно различаются. Можно полагать, что для обоих центров одинаково основное состояние и сильно различаются возбужденные состояния. В кристаллах BaF_2 , активированных редкоземельными ионами (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y) фотохромные центры не образуются или в лучшем случае образуются с трудом. Однако с кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Cr}$, радиационно наведенные примесные центры образуются, хотя и с меньшей эффективностью, чем в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Для этих центров наблюдается ЭПР спектр отличный от спектров в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , прежде всего более низкой симметрией и анизотропным g - фактором.

В работе на основании данных ЭПР, оптических и температурных измерений обсуждаются модели радиационно наведенных примесных центров в кристаллах, активированных некоторыми редкоземельными ионами, а также ионами хрома.

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, R.Yu. Shendrik, N.A. Smirnova Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 90, (2016) Pages 7–15
2. A.V. Egranov, T.Yu. Sizova Configurational instability at the excited impurity ions in alkaline earth fluorites Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 74, Issue 3, March 2013, Pages 530–534

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПИРРОТИНА И ПЕНТЛАНДИТА В ПРИСУТСТВИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ

К.А. Кох^{1,2)}, А.О. Климов^{1,2)}, А. Бахадур³⁾, В.Д. Абрамова⁴⁾, Б. Уралбеков³⁾

¹⁾ИГМ СО РАН, Новосибирск

²⁾НГУ, Новосибирск

³⁾КазНУ, Алматы, Казахстан

⁴⁾ИГЕМ РАН, Москва

Изотопное и элементное картирование образцов с помощью лазерной абляции значительно расширяет возможности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS), позволяя четко визуализировать пространственные отношения и вариации в масштабе единичного зерна. Особенностью метода является разрушение образца и эталона сравнения в месте анализа, что подразумевает необходимость наличия эталонных проб с гомогенным распределением примесей для регулярной замены. Использование эталонов на основе оксидных соединений для анализов сульфидов показывает значительное снижение качества анализов из-за «матричных» эффектов. Учитывая важность сульфидов для геохимической интерпретации геологических процессов, а также, их роли в накоплении промышленно важных элементов примесей, поиск путей воспроизводимой подготовки сульфидных стандартов для LA-ICP-MS остается важной актуальной задачей.

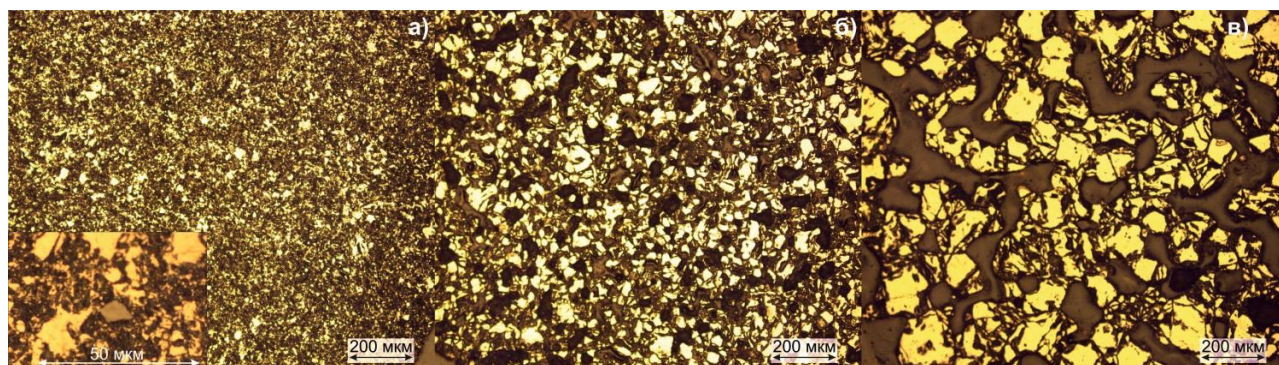


Рис.1. Фотографии образцов $Fe_{0.91}S$ после отжига в течение 9 дней при (а) 600, (б) 800 и (в) 1000°C.

В данной работе представлены результаты экспериментов по синтезу образцов пирротина $Fe_{0.91}S$ и пентландита $Fe_{4.5}Ni_{4.5}S_{9.4}$ в присутствии микропримесей (Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, In, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, S, Sb, Se, Sn, Te, Zn). Сульфидные матрицы были получены из смесей элементарных Fe(Ni) и S в вакуумированных кварцевых ампулах. Элементы микропримеси были нагреты в кварцевой ампуле до 900°C с серой в молярном соотношении $M/N = 1$, где M-As, S, Se, Te; N-все остальные элементы. Полученные после синтеза образцы по отдельности перетирались в лабораторном шаровом гомогенизаторе. Образцы для исследования готовились при последующем совместном перетирании сульфида и образца с микропримесями в таком массовом соотношении, чтобы концентрации нематричных элементов были ~100 ppm. Из полученного порошка прессовались таблетки для последующего отжига в разных температурно-временных режимах. Первые результаты показали, что после отжига в течение 9 дней при 600°C в пробах остаются оптически детектируемые паразитные фазы (см. вкладку на Рис.1а), которые исчезают после отжига при более высоких температурах. Процесс отжига сопровождается перекристаллизацией и значительным увеличением зернистости образцов до ~100 мкм после выдержки при 1000°C в пирротине (Рис.1) и ~150 мкм после 800°C в пентландите. В докладе планируется представить данные по анализу гомогенности образцов методами сканирующей и КР спектроскопии, а также LA-ICP-MS.

АНАЛОГИ НАНОТУБУЛЯРНОГО ХРИЗОТИЛА: МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, ПРИЛОЖЕНИЯ

А.А. Красилин¹⁾, Е.К. Храпова¹⁾, Т.П. Масленникова²⁾

¹⁾ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²⁾ИХС РАН, Санкт-Петербург

Некоторые слоистые гидросиликаты обладают способностью к сворачиванию с образованием нанотрубок, наносвитков, а также частиц более сложной морфологии благодаря особенностям кристаллической структуры – размерному несоответствию между подслоями и различному строению поверхности на противоположных сторонах слоя. Наиболее известными представителями гидросиликатов, обладающими данными особенностями, являются хризотил, галлуазит, а также имоголит. С середины XX-го века предпринимались попытки создания синтетических аналогов данных минералов с замещением катионов магния, алюминия и кремния на катионы, в частности, *d*-элементов и германия, оборачивающиеся как определёнными успехами, так и невозможностью получения гидросиликатов заданного состава с тубулярной морфологией [1].

В докладе результаты морфологических изменений в синтетических аналогах хризотила, галлуазита и имоголита рассматриваются с позиций энергетического моделирования процесса сворачивания. С помощью модели могут быть определены: 1) предпочтительные линейные размеры одностенных и многостенных гидросиликатных наносвитков различного состава, 2) причины стабилизации пластинчатой морфологии и формирования полигонального серпентина, 3) условия для распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны.

Вторая часть доклада посвящена изменению свойств и возникновению ряда перспектив применения синтетических гидросиликатов при замещении на катионы *d*-элементов. Показана возможность создания гидросиликатных наносвитков и композитов на их основе, обладающих большим значением модуля Юнга, магнитным откликом при комнатной температуре, сравнительно высокой удельной поверхностью и каталитической активностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1962.2021.1.3.

Литература

1. A.A. Krasilin, E.K. Khrapova, T.P. Maslennikova. /Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications. // Crystals, 10, 8, 2020 p. 654

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Н.Л. Лазарева¹⁾²⁾, Е.Ф. Мартынович¹⁾²⁾

¹⁾Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск

²⁾Иркутский государственный университет, Иркутск

Методы определения ориентации центров люминесценции в кристаллических средах разрабатываются с давних времён. П.П. Феофилов развил метод азимутальных зависимостей для определения ориентации центров люминесценции в кристаллах кубической сингонии [1, 2], основанный на методе поляризационных диаграмм С.И. Вавилова [3], основанном, в свою очередь, на разработанном ранее методе широкоугольной интерференции для изучения типа излучателя. Авторы [4] применили метод поляризационных диаграмм для исследования ориентации центров люминесценции в анизотропных одноосных кристаллах. М.Е. Спрингис [5] для таких же кристаллов применил метод поляризационных отношений. Развиваемый позже С.А. Зиловым в работе [6] метод определения типа и ориентаций поглощающих и излучающих осцилляторов центров люминесценции в кристаллах дополнил описанные выше методы. Тем не менее, известные методы исследования ориентации элементарных излучателей в кристаллических средах весьма трудоёмки и не всегда приводят к однозначным результатам. Поэтому расширение арсенала подобных методов, использование при этом новых подходов, является актуальной задачей. Как следует из мультипольного разложения энергии взаимодействия квантовой системы (центра люминесценции) с электромагнитным полем [7, 8], наиболее сильным является электродипольное взаимодействие. Его величина определяется скалярным произведением электрического вектора поля и вектора дипольного момента перехода квантовой системы. Она зависит от взаимной ориентации этих двух векторов. Очевидно, что наличие информации об ориентации дипольного момента квантового перехода, которая обычно связана с ориентацией характерной оси самой квантовой системы, имеет ключевое значение.

Данная работа посвящена обзору существующих на сегодняшний день методов определения ориентации центров люминесценции в кристаллических средах. Особое внимание будет уделено методам, основанным на явлении пространственной модуляции интенсивности люминесценции (рис. 1).

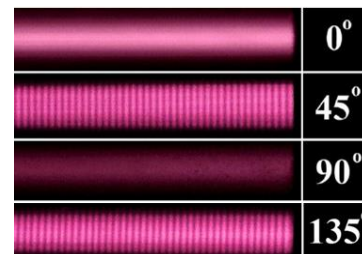


Рис. 1. Фото люминесцирующих каналов при различных ориентациях электрического вектора возбуждающего лазерного излучения относительно оптической оси кристалла (0, 45, 90 и 135 градусов)

Литература

1. Феофилов П.П. // Доклады Академии наук СССР. - 1947 - Т. 55. - стр. 407.
2. Feofilov P.P. The Physical Basis of Polarized Emission . - New York : Consultants Bureau, 1961. - p. 274.
3. Вавилов С. И. Собрание сочинений: АН СССР, 1940. - Т. 2: стр. 433.
4. Букке Е.Е. Григорьев Н.Н., Фок М.В. Применение метода поляризационных диаграмм для исследования одноосных кристаллов // Центры люминесценции в кристаллах / ред. Туницкая В.Ф: Наука, 1974. - Т. 79.
5. Спрингис М.Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристаллах α -Al₂O₃ // Известия АН Латв. ССР. Серия физ. и тех. наук. - 1980 г.. - Т. 4. - стр. 38-46.
6. Зилов С.А. Поляризованная люминесценция центров окраски в диэлектрических кристаллах: дис. д.ф.-м.н.: 01.04.07. - Иркутск: ИГУ, 2007.
7. Göppert-Mayer M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen // Annalen Der Physik. - 1931. - 3: Vol. 401. - pp. 273-294.
8. Pantell R.H. Puthoff H.E. Fundamentals of Quantum Electronics. - 1969. - p. 360.

ПРИРОДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ С АМОРФНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, САМОРОДНЫМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВИДАМИ В ИМПАКТИТАХ БОБРУЙСКОГО ВЫСТУПА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

В.И. Левицкий, И.В. Левицкий

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

В Бобруйском погребенном выступе (БПВ) Белорусского кристаллического массива западной части Восточно-Европейского кратона (ВЕК) встречены накопления минералов, самородных, интерметаллических, аморфных соединений, содержащих К, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Nb, Hf, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, As, P, Bi, O, H, F, Cl, S, Se, C, B, N, F. Среди них доминируют ультрадисперсные фазы и в своей совокупности они могут быть отнесены к природным наносистемам. По формам выделений и составам выделяются:

1. Самородные, интерметаллические, силикатные, окисные, сульфидные моно- и полиминеральные фазы нитевидной, ксеноморфной, округлой формы, неоднородные по составам.

2. Аморфные металлы составов $Fe_{81-84}Mn_{14-17}Cr_{2-3}$, $Fe_{50-55}Cr_{45-50}$, другие более редкие. В основном они присутствуют в виде тонко- и ультрадисперсной сыпи ($<0,01$ мм). Аморфные металлы известны и синтезируются с 60 г.г. XX века. Они пока не встречены в Природе. В своей матрице аморфные металлы обычно содержат самородные виды в виде наноразмерных самородных металлов (Fe, Nb, W, Zr, Mo), карбидов и нитридов (Nb, Fe, Ti, W, Mo). Кроме них в матрице аморфных металлов или самородного железа отмечаются включения корунда с каемками вокруг него осборнита (TiN) и самородного Nb. Последний встречен на Луне и пока не утверждён как новый минеральный вид.

3. Муассанит, гранаты, оливин, пироксены (железистый фassaит, жадеит), циркон, рутил, ильменит, бадделейт, китит, санидин присутствуют в виде новообразований и отдельных округлых (каплевидных), так и угловатых, ксеноморфных, мономинеральных обособлений размером от 0,001 до 0,5 мм. В муассаните встречены включения ультравысоко-, барических и -температурных фаз синоита (Si_2N_2O), цзифенгита (Fe_5Si_3), аваруита (Ni_3Fe).

4. Мономинеральные отдельные выделения: округлые – самородного железа, вюстита, кальцита, или аморфного углерода; пластинчатые и линзовидные – самородные Fe, Al; проволочковидные – самородная медь, природные латунь и бронза.

Отмеченные выше ассоциации как бы «пропитывают» породы трех разновозрастных (палеопротерозойских) структурно-вещественных комплексов ВЕК. В отдельных выделениях могут фиксироваться переходы от ультрадисперсных нанофаз к мелко- и среднезернистым обособлениям, реже более крупным (размером до 1 см) – глобулям. Аморфные металлы в них представлены: 1) одного или близких по набору элементов составов ($FeMnCr$, $FeCrMn$); 2) различающихся составов кристаллических и аморфных фаз; 3) ксеноморфными включениями карбидов и нитридов или минералов в реакционных каемках; 4) самородным железом; 5) областями в них самородного и аморфного железа; 6) присутствием в их матрице кристаллических фаз, силикатных и окисных минералов, самородного железа, карбидов, нитридов, силицидов.

Судя по присутствующим самородным соединениям, нитридам, карбидам, силицидам, давление при минералообразовании могло составлять 28–64 ГПа, а температура – 1600 - 3900°C. Площадь распространения самородных и интерметаллических фаз, редчайших минералов, аморфных металлов в породах трех палеопротерозойских структурно-вещественных комплексов БПВ в виде рассеянной вкрапленности составляет 8750 км².

Формирование уникальной минерализации в ВЕК обусловлено проявлением импактного события. Источником вещества для ее формирования могли быть как компоненты метеороида (комет, астероидов), так и глубинные восходящие потоки флюидов, возникшие при их взаимодействии с глубинными слоями Земли.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОПСИДА ИЗ ОКИСЛОВ MgO-CaO-SiO₂ СИСТЕМЫ В РЕНТГЕНОАМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

А.В. Линейцев¹, М.В. Павлов², В.Ф. Павлов²

¹ *Институт цветных металлов и материаловедения ФГАОУВО Сибирский Федеральный Университет (Россия, г. Красноярск)*

² *Специальное конструкторско-технологическое бюро "НАУКА" КНЦ СО РАН Россия 660036 г. Красноярск. Академгородок 50.*

В работе представлен способ получения шихты состава диопсида в рентгеноаморфном состоянии. Обсуждаются особенности фазового перехода структуры диопсида из аморфного состояния в кристаллическое состояние [1], сопровождаемого фронтом тепловой волны самораспространяющейся кристаллизации. Проведены измерения скорости тепловой волны самораспространяющейся кристаллизации и температуры перегрева тепловой волны. Предложена модель распространения волны самораспространяющейся кристаллизации с использованием клеточно-автоматной теории [2], которая предполагает построение правил для машины клеточных автоматов, которые описывают термодинамические особенности процесса кристаллизации. Анализы исходных материалов и полученных продуктов выполнены в центре коллективного пользования Красноярского научного центра сибирского отделения РАН с использованием оборудования: Дрон-8, рентгенофлуоресцентного спектрометра RANGER-2, электронного микроскопа ТМ-3000, дифференциально-сканирующего калориметра STA-44 с газоанализатором.

Работа выполнена за счёт средств бюджета по программе II. 9. Физическое материаловедение: новые материалы и структуры, в том числе фуллерены, нанотрубки, графены, другие наноматериалы, а также метаматериалы

Литература

1. В. Ф. Павлов Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья : монография, Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Краснояр. науч. центр, Спец. конструктор.-технол. бюро "Наука". - Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. - 191 с.
2. А.Б. Беланков, В.Ю. Столбов, Применение клеточных автоматов для моделирования микроструктуры материала при кристаллизации, Сиб. журн. индустр. матем., 8:2 (2005), 12–19

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМОВО-РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ БУРУН-НАРЫНСКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е.Ф.Мартынович^{1,2)}, А.А.Тютрин^{1,2)}, А.Л.Ракевич¹⁾, Я.И.Григоров^{1,2)}, М.Е.Шульгина³⁾,
С.А.Проконьев³⁾, Д.П.Гладкочуб³⁾

¹⁾Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск

²⁾Иркутский государственный университет, Иркутск

³⁾Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Исследован концентрат винтовой сепарации вольфрамовой руды указанного месторождения. Вначале были получены обзорные цветные фотоснимки люминесцирующих зерен монослоя концентрата при возбуждении его люминесценции лазерным излучением с различными длинами волн (рис. 1). Затем зерна концентрата были разделены на группы, в соответствии с их цветовыми характеристиками. После этого исследовались спектры и кинетика фотолюминесценции одиночных образцов зерен различных групп. Исследования проведены с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200. Спектры записывались спектрофлуориметром Ocean Optics QE65000, интегрированным в состав микроскопа. В спектрах зарегистрированы широкие электронно-колебательные полосы и узкие бесфононные линии.

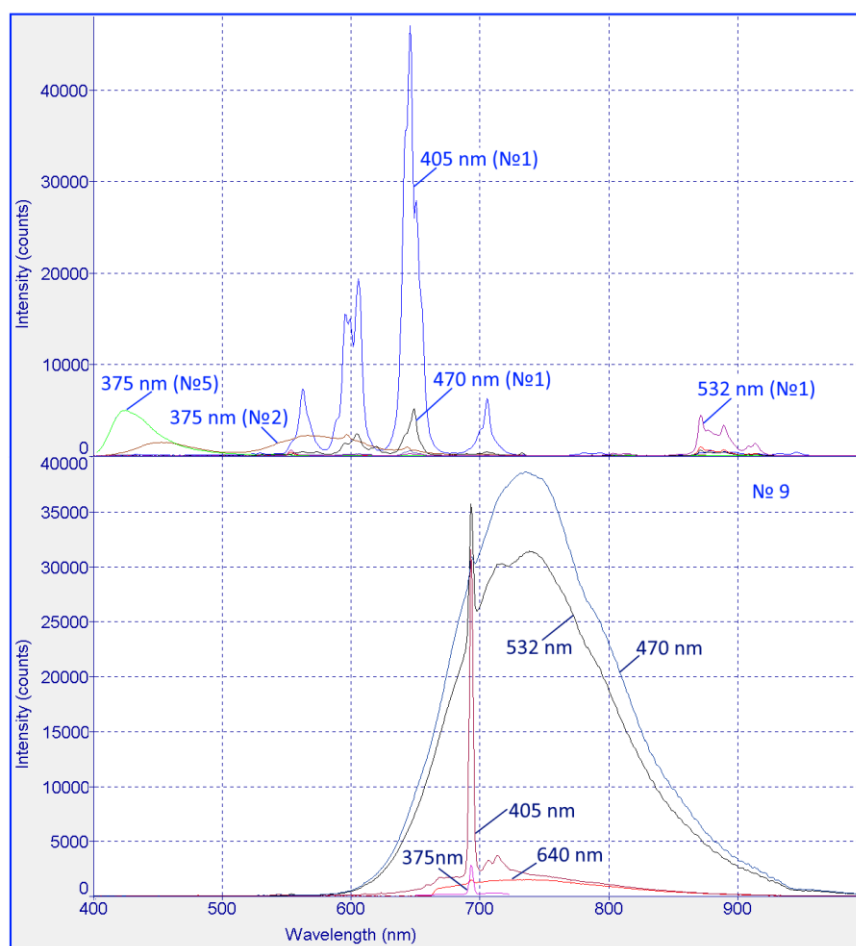
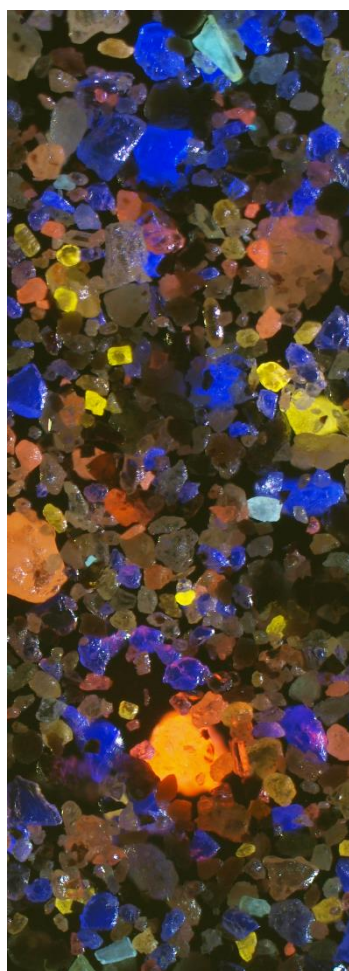


Рис. 1. Фотография и спектры люминесценции разных частиц вольфрамового концентрата. Числами показаны значения длин волн возбуждающего лазерного излучения. В скобках указаны номера групп зерен, выделенных по люминесцентным характеристикам.

По спектрально-кинетическим характеристикам идентифицирована люминесценция ряда трехвалентных редкоземельных элементов, хрома, титана, триоксида вольфрама и др.

ЗОЛОТЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЛЬМЕНИТОВ РОССЫШЕЙ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Молчанов В.П.

ДВГИ ДВО РАН, Владивосток

Ильменит является одним из главных минералов, определяющих промышленную значимость многих россыпей Приморья, пространственно и генетически связанных с интрузиями ультрабазитов. Применение методов электронной микроскопии позволило выявить на поверхности отдельных зерен этого минерала присутствие примазок наноразмерных обособлений золота. Доминирующую роль в их кристаллизации играет пленка, фрагментарно покрывающая поверхности кристаллов. Размеры фрагментов достигают 60-80 мкм при толщине 100-200 нм. Элементный состав пленочных наноматериалов довольно необычен: помимо Au (85-88 мас.%) и Hg (1-5 мас.%), определяющих видовой состав индивидов, в них присутствует N, C, O, Ti и Fe в количествах, не превышающих первые мас.%. На поверхности металлических пленок фиксируется два типа наноиндивидов: трубки и спирали. Наиболее широкое развитие получили трубчатые формы длиной до 6-7 мкм при внешнем диаметре до 0,8 – 1,0 мкм. Толщина стенок трубчатых образований не превышает 100 нм. Главным компонентом нанотрубок является Au (80-89 мас.%), в меньших количествах присутствует Hg (2-5 мас.%). Набор основных примесей нанотрубок тот же, что и у нанопленок: C, O, N, Ti, и Fe (0,5-2,0 мас.%). Реже встречаются Al, Rb, Br (до 2 мас.%). Примечателен факт снижения содержаний Ti и Fe в нанотрубках по мере удаления от минеральной матрицы – ильменита (FeTiO_3), что, вероятно, можно объяснить особенностями их сингенетического происхождения. Золотым нанотрубкам, кроме того, свойственна обратная зависимость между содержаниями N и O.

Длина наноспиралей достигает 3-4 мкм при диаметре 100-200 нм. Приурочены они в основном к фрагментам нанопленок, обедненным ртутью (не более 1-2 мас.%). В распределении этого элемента в пределах спирализирующихся наноиндивидов прослеживается четкая тенденция к росту концентраций до 7-8 мас.% в направлении от основания к верхней части. Налицо вынос ртути из матрицы, т.е. пленки. Как известно из справочных данных, переход паров золота и ртути в жидкую фазу наступает при 420°C . Другие температурные максимумы (402°C и 310°C) отвечают точкам роста ртути и падения золота по мере остывания расплава, что и наблюдается в нашем случае. Возможно, это явление, в числе прочих (наличие винтовых осей в кристаллизующемся веществе, структурных дефектов и т.д.), послужило причиной свертывания наноструктур в спирали.

Возникновение наноструктур золота на поверхности ильменитов может быть связано с влиянием локальных электромагнитных полей, возникающих в процессе их совместной транспортировки. Ильменит, как и нанозолото, относится к числу ферромагнетиков, что ведет к образованию гальванической пары – источника электродвижущей силы, достаточной для появления на поверхности граней минерала микро-нанообособлений золота.

Появление необычных наноструктур в приморских россыпях, вероятно, обусловлено глубинной природой ассоциации ильменита с золотом. Так, мантийный флюид весьма насыщен летучими углеродистыми соединениями, водородом, азотом – практически тот же спектр элементов, как и у изученных наноструктур и т.д. В транспортировке ильменита с примазками золота к поверхности могли принимать участие интрузии ультраосновных пород.

Разработка методов производства нанотрубок золота является одним из ведущих направлений в химии наноматериалов. При создании технологий синтеза искусственных золотых нанотрубок могут быть полезны материалы по образованию природных нанообъектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00525.

РОСТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

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

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

В последние годы наблюдается повышенный интерес к алмазу как к функциональному материалу для широкого спектра высокотехнологических применений. В этом плане весьма актуально повышение качества крупных монокристаллов, а также поиск новых ростовых систем для синтеза алмазов, целенаправленно легированных примесями. Экспериментальные исследования проведены в широком диапазоне Р-Т параметров и составов на беспрессовой аппаратуре БАРС, разработанной в ИГМ СО РАН. Наиболее крупные (до 6 карат) высококачественные монокристаллы получены в ростовых системах на основе Fe, Ni и Co. Изучено влияние основных ростовых условий на формирование реальной структуры кристаллов алмаза. В результате определены условия роста монокристаллов, позволяющие исключить образование включений, минимизировать внутренние напряжения и уменьшить концентрацию линейных и планарных дефектов. На основе исследований алмазов с помощью рентгеновской топографии, селективного травления и ИК-картирования разработаны методы контроля качества монокристаллов. В качестве эффективных методов модифицирования дефектно-примесной структуры и изменения свойств алмаза применены высокобарический отжиг (до 2650°C), радиационные воздействия (облучение электронами) и ионная имплантация. Продемонстрированы перспективы применения крупных монокристаллов в качестве элементов рентгеновской и инфракрасной оптики, алмазных наковален, детекторов ионизирующих излучений и sp^2 - sp^3 гетероструктур для микроэлектроники.

В последние годы особый интерес к алмазу определяется возможностью создания в его решетке оптически активных центров на основе элементов IV группы, перспективных для квантовых технологий и других высокотехнологических применений. В настоящее время идет активный поиск новых ростовых сред для синтеза. Нами проведены исследования по кристаллизации алмаза в новых и малоизученных системах Ge-C, Sn-C, Sb-C, Cu-C и в расплавах на основе магния. Определены граничные условия и механизмы кристаллизации алмаза. Доказано вхождение примесей Cu и Ge в решетку синтезированных алмазов. Для инкорпорирования в структуру алмаза в процессе роста таких примесей как Si, Ge и Sn обоснована перспективность систем на основе магния. Проведены поисковые исследования по синтезу кристаллов алмаза в системах на основе магния с добавками примеси европия в различном зарядовом состоянии [1]. Впервые реализован синтез алмаза в расплавах 15 редкоземельных металлов [2]. Сочетание высоких скоростей роста и низких значений числа центров кристаллизации обеспечивает наилучшие условия для получения кристаллов алмаза в расплавах Sc, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu. Обосновано, что расплавы РЗЭ позволяют более эффективно легировать алмаз с образованием оптически активных центров SiV, GeV и SnV. Продемонстрирована перспективность GeV центров для использования в качестве ячеек квантовой памяти и температурных датчиков.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

Литература

1. Yu. Palyanov, Yu. Borzdov, A. Khokhryakov, I. Kupriyanov. High-pressure synthesis and characterization of diamond from europium containing systems // Carbon, 2021, v. 182, p. 815-824.
2. Yu. Palyanov, Yu. Borzdov, I. Kupriyanov, A. Khokhryakov, D. Nechaev. Rare-earth metal catalysts for high-pressure synthesis of rare diamonds //Scientific Report, 2021, 11:8421.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$

А.И. Русаков¹⁾, А.А. Шалаев¹⁾, А.К. Субанакоев²⁾, Е.В. Канева¹⁾.

¹⁾Институт геохимии им А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск

²⁾Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ

Рассматривая систему $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$ можно предположить, что она образует непрерывный ряд твердых растворов замещения, так как выполняются все условия. Во-первых, соединения BaBr_2 и BaI_2 имеют ромбическую кристаллическую решетку. Во-вторых, молекулярный радиус BaBr_2 составляет 293 пм, а радиус молекулы BaI_2 318 пм, отличие радиусов составляет $\approx 8\%$. В-третьих, валентность у брома, йода и бария в этих соединениях одинакова. В-четвертых, различие между относительной электроотрицательностью брома и йода составляет 0,3.

Чтобы подтвердить предположение была построена фазовая диаграмма для системы $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$ (рис.1). На диаграмме изображены линии ликвидуса (L, красным) и солидуса (S, синим). Ликвидус и солидус пересекаются в двух точках. Данные точки представляют собой температуры плавления чистых BaBr_2 (справа) и BaI_2 (слева). Область, ограниченная линией ликвидуса и солидуса является областью устойчивости двухфазной ассоциации L+S.

На рисунке 1 (черная линия) приведено изменение объема кристаллической решетки в зависимости от соотношения $\text{BaBr}_2/\text{BaI}_2$ [1]. Наблюдается увеличение объема при увеличении концентрации BaI_2 , резких изменений параметров кристаллической решетки нет. Резкие изменения параметров решетки происходят при образовании химических соединений, т.к. меняется тип кристаллической решетки (отличен от решки исходных компонентов). В нашем случае изменения типа кристаллической решетки не наблюдается, монокристалл BaBrI имеет орторомбическую сингонию так же, как и соединения BaBr_2 и BaI_2 .

Многие твердые растворы замещения при относительно невысоких температурах способны находиться в упорядоченном состоянии, то есть вместо статистического распределения разнородных атомов в узлах пространственной решетки атомы одного и другого металла размещаются в совершенно определенном порядке [2]. Такие твердые растворы называются упорядоченными; используется также термин «сверхструктура».

На основании представленной фазовой диаграммы, отсутствия резких изменений параметров кристаллической решетки, проведенных РФА анализов и того что, выполняются все правила Юм-Розери можно сделать вывод: компоненты BaBr_2 и BaI_2 неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твердом состоянии и представляют непрерывный ряд твердых растворов замещения с образованием упорядоченной структуры в области стехиометрического состава.

Работа выполнена по госзаданию № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»

Литература

1. G. Gundiah, S. M. Hanrahan, F. J. Hollander and E. D. Bourret-Courchesne./ Europium-doped barium bromide iodide.// Acta Cryst. (2009). E65, p76-p77.
2. Н.С. Курнаков, С.Ф. Жемчужный - Известия СПб политехнического института, 1914

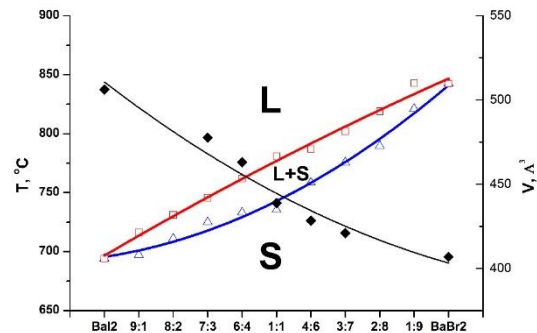


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$ (солидус - синяя линия, ликвидус - красная линия) и изменение объема кристаллической в зависимости от соотношения $\text{BaBr}_2/\text{BaI}_2$.

НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ $\text{Rb}_3\text{Ln}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Е.В. Ковтунец, Ж.Г. Базарова

БИП СО РАН, Улан-Удэ

Работа направлена на поиск новых боратов, перспективных для квантовой оптики – активно-нелинейных материалов, которые сочетают в себе лазерные и нелинейно-оптические свойства за счет наличия редкоземельных элементов и боратной матрицы-основы.

При изучении фазовых равновесий в системах $\text{RbVO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, выявлено образование семейства новых двойных боратов $\text{Rb}_3\text{Ln}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Методом Ритвельда (прототип $\text{K}_3\text{Er}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [1]) уточнено кристаллическое строение $\text{Rb}_3\text{Sm}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ пр.гр. $P2_1/c$, $a = 10.8108(3)$, $b = 18.1066(4)$, $c = 14.2636(4)$, $\beta = 111.136(1)^\circ$, $R_{\text{wp}} = 1.61$. Расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 1, т.к. метод съемки образца был VCT (variable counting time), поэтому на разностной кривой на начальных углах заметен высокий фон. Характерной особенностью структуры соединения являются ажурные слои $[\text{Sm}_8(\text{BO}_3)_8]_\infty$, расположенные почти параллельно плоскости ab . Слои образованы пятиугольными бипирамидами SmO_7 , октаэдрами SmO_6 и присоединенными к ним через общие вершины треугольниками BO_3 (рис. 2). Связь между соседними слоями осуществляется посредством пятиугольных бипирамид SmO_7 , треугольников BO_3 и катионов рубидия. Методами ДСК и ТГ изучено термическое поведение изучаемых боратов. $\text{Rb}_3\text{Sm}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ характеризуются сложной кривой ДСК. При достижении 910°C наблюдается потеря массы, которое сопровождается очень пологим пиком на кривой ДСК при 910°C . Предполагаем, что $\text{Rb}_3\text{Sm}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ разлагается в твердой фазе, т.к. образование расплава после 1100°C не обнаружено. РФА после проведения ДСК показал образование SmBO_3 и Sm_2O_3 .

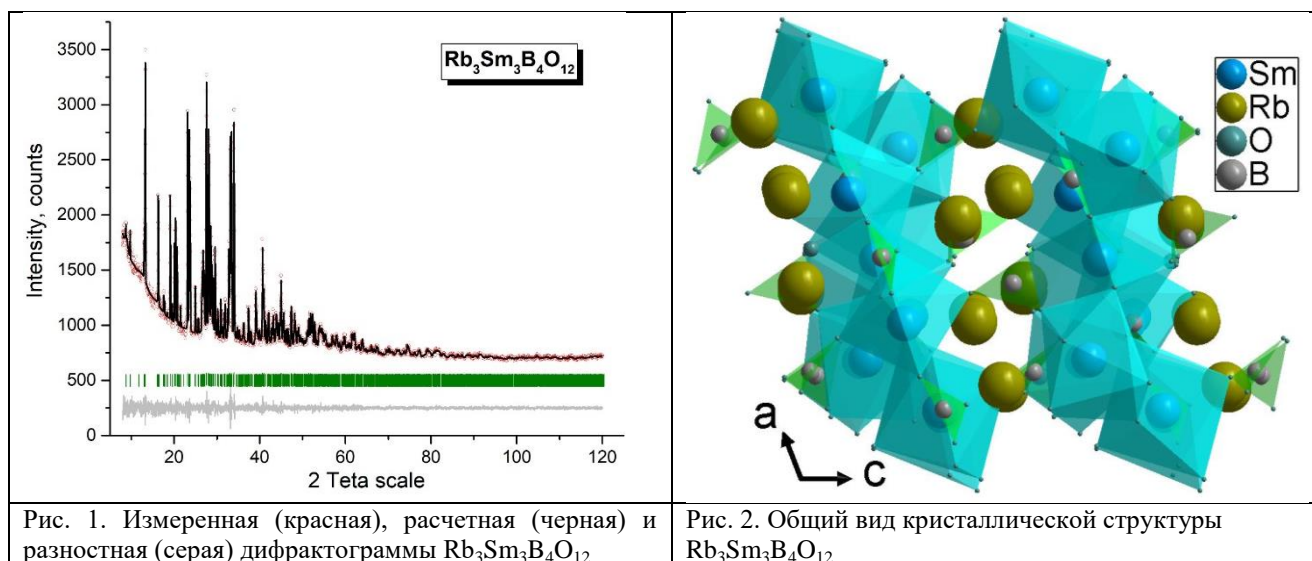


Рис. 1. Измеренная (красная), расчетная (черная) и разностная (серая) дифрактограммы $\text{Rb}_3\text{Sm}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{Sm}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Экспериментальные данные получены с помощью оборудования ЦКП БИП СО РАН.

Литература

1. Pengyun Chen, M.Mangir Murshed, Thorsten M. Gesing / Sythesis and crystal structures of novel alkali rare-earth orthoborates $\text{K}_3\text{RE}_3(\text{BO}_3)_4$, *Ceramics, J Mater. Sci.*, (2021) 56:3639–3652

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛМАЗОВ И СОПУТСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.А. Тютрин¹⁾, Д.С. Глазунов¹⁾, А.С. Емельянова¹⁾ Е.Ф. Мартынович¹⁾

¹⁾ Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН

Исследования люминесцентных свойств минералов ведутся на протяжении многих лет. Благодаря люминесцентному методу были получены фундаментальные знания по составу, структуре и природе свечения различных веществ. В силу научно-технологического прогресса исследования люминесцентных свойств минералов продолжаются, дополняются и детализируются новыми данными. Так, например, были разработаны компактные источники дальнего ультрафиолетового излучения, которые могут быть использованы для возбуждения люминесценции различных минералов с целью получения новых или дополнительных данных о природе веществ.

Целью данной работы являлось исследование спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции минералов из кимберлитовых пород, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением на длине волны ~ 220 нм. Объектами исследования были природные кристаллы алмаза, циркона ($ZrSiO_4$), кальцита ($CaCO_3$), галита ($NaCl$) и других минералов.

Проведенные исследования показали, что под действием дальнего ультрафиолетового излучения формируется несколько спектральных полос люминесценции минералов с различным соотношением их интенсивностей. Спектры алмазов содержат главным образом А-полосу люминесценции. В кинетике люминесценции во всех рассмотренных минералах наблюдается кратковременный компонент затухания люминесценции (< 2 мкс). Наиболее длительный компонент отчетливо наблюдается для алмазов, постоянная времени затухания которых составляет ~ 8 мс. У отдельных образцов циркона регистрируется временной компонент с постоянной времени ~ 1 мс.

Использованное оптическое излучение практически не возбуждает люминесценцию двух и трехвалентных редкоземельных ионов, содержащихся в исследованных образцах.

В качестве практического примера использования фотолюминесцентных свойств минералов под воздействием дальнего ультрафиолета продемонстрирован фотографический способ сепарации минералов

СОСТОЯНИЕ МЫШЬЯКА В МИНЕРАЛАХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФАЗАХ, ИЗУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

С.Е. Обысова^{1,2)}, Д.А. Чареев³⁾, А.Л. Тригуб⁴⁾, О.Н. Филимонова²⁾

*1) Кафедра Геохимии, Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва
2) ИГЕМ РАН, 3) ИЭМ РАН, 4) НИЦ «Курчатовский институт»*

В природе мышьяк входит в состав огромного числа минералов в основном на месторождениях гидротермального происхождения [1]. В этой работе изучено состояние As, включающее в себя степень окисления и локальное атомное окружение, в природных минералах (адамин, алакранит, аурипигмент, эритрин, гетчеллит, лёллингит, миметит, реальгар, арсенопирит) и синтетических фаз (арсенолит, аурипигмент, реальгар, FeAs, Fe₂As, гетчеллит, алакранит) с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS).

Спектры записаны в режиме пропускания на As K-крае поглощения на станции структурное материаловедение СТМ на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (г. Москва).

Для спектров всех образцов определено положение края поглощения и белой линии (БЛ, первый интенсивный пик спектра). Анализ ближней околокраевой области спектров XANES показал, что степень окисления As может отличаться от общепринятых значений (-3, 0, +3, +5). Для спектров никелина, элементарного мышьяка, арсенолита, миметита, адамина и эритрина формальные степени окисления близки к -3, 0, +3 и +5 (для трех последних минералов). Разница положения белой линии, определенная для каждого образца за вычетом положения БЛ элементарного As, нанесена на график на Рис. 1 (красные точки). По шести образцам получена калибровочная прямая, позволяющая рассчитать степень окисления в остальных соединениях (штриховая линия). Поскольку положение белой линии является характеристическим для конкретного соединения, полученная калибровочная прямая может быть использована для определения степени окисления As в других соединениях (например, незалитые квадраты на Рис. 1). Положение края поглощения также взаимосвязано со степенью окисления As в соединениях, однако коэффициент корреляции ниже.

В дальнейшем планируется аппроксимация дальних областей спектров (EXAFS) As, которая позволит выявить связь параметров локального атомного окружения поглощающих атомов As в разных соединениях (тип соседних атомов, их количество, расстояния до координационных сфер и параметры Дебая-Валлера) со степенью окисления As.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 20-17-00184.

Литература

1. A.L. Foster, C.S. Kim. /Arsenic speciation in solids using X-ray absorption spectroscopy. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 79(1), 2014, стр. 257-369

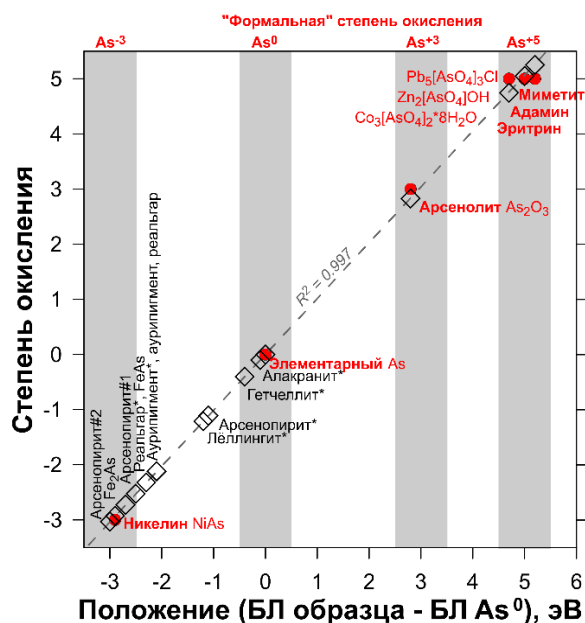


Рис. 1. Степень окисления As в зависимости от положения белой линии спектров образцов за вычетом положения белой линии элементарного As. Спектры записаны на As K-крае поглощения для As-содержащих синтетических фаз и минералов (помечены звездочкой), их названия приведены на рисунке.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИРОДНОГО ГИПСА

Н.С. Угорова, Л.В. Леонова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Гипс — самый распространенный из сульфатных минералов, по составу дигидрат сульфата кальция с химической формулой $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гипс — это типичный осадочный минерал, который является универсальным материалом, используемым в нескольких сферах деятельности, таких как цементная и фарм-промышленности, производство гипса, сельское хозяйство и др. При нагревании гипса происходит дегидратация в два этапа с образованием промежуточного

полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (бассанит)), который впоследствии превращается в ангидрит ($\gamma\text{-CaSO}_4$ (ангидрит III)) при повышении температуры. Физико-химические свойства синтетического и природного гипса достаточно хорошо изучены. Однако данные по кинетике процессов дегидратации, значения эффективной энергии активации и кинетические модели, описывающие химические процессы гипса сильно разнятся между собой. Также практически отсутствуют данные по термическому анализу гипсов разной чистоты при высоких температурах. В данной работе исследованы кинетика, микроструктура, термические свойства в широком интервале температур трех образцов природного гипса.

Исследование термических процессов образцов проведены методом дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в температурном интервале 300-1570 К. Измерения выполнены в тиглях из оксида алюминия в токе синтетического воздуха при скоростях сканирования 5, 10, 15 и 20 К/мин. Состав образцов определен с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDS-SEM JSM-6390LV).

На ДТА кривых в интервале температур 300-900 К для всех образцов зафиксировано две эндотермических реакции (Рис.1), связанные с дегидратацией гипса с потерей массы ~21% и экзотермическая реакция, обусловленная необратимым полиморфным превращением γ -ангидрита (ангидрит III) в нерастворимую орторомбическую β -фазу (ангидрит II) без потери массы, что согласуется с [1]. При измерении ДТА в интервале 900-1550 К зафиксирована обратимая эндотермическая реакция при температуре ~1490 К, связанная с полиморфным превращением (ангидрит II \rightarrow ангидрит I) без изменения массы. При измерении ДТА с разными скоростями, температуры пиков смещаются в сторону более высоких температур (Рис.1). В результате данного исследования, с помощью программы NETZSCH Thermokinetics, определены значения эффективных энергий активации, порядок реакции и кинетическая модель химических процессов гипса с помощью нелинейной регрессии.

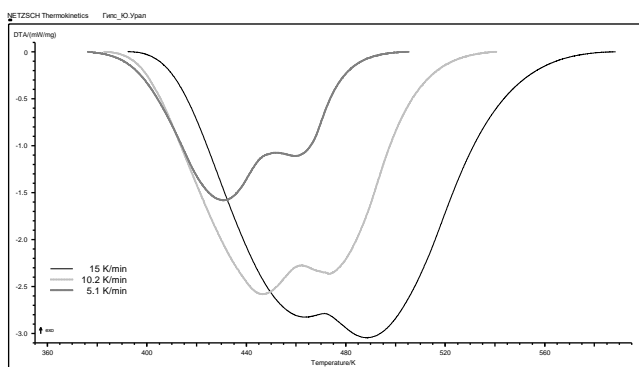


Рис. 1. ДТА-кривые гипса (Южный Урал) при скоростях сканирования 5, 10, 15 К/мин.

Работа выполнена в рамках темы Госзадания ИГГ УрО РАН № АААА-А19-119071090011-6 на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН), дооснащение которого поддержано грантом Минобрнауки РФ (Согл. №075-15-2021-680).

Литература

1. В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. /Термический анализ минералов и горных пород. //Л., «Недра», 1974, 399 с.

СИММЕТРИЧНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В МИНЕРАЛАХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

С.М. Аксенов¹⁾, Н.В. Чуканов²⁾, Н.А., Ямнова³⁾, Р.К. Расцветова⁴⁾

¹⁾ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, aks.crys@gmail.com

²⁾Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

³⁾Московский государственный университет, Москва

⁴⁾ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Симметричные водородные связи (ВС), в которых протон располагается посередине между двумя идентичными лигандами, достаточно редки. Среди минералов можно отметить бораты преображенскит $Mg_3[B_{11}O_{15}(OH)_9]$ [1], калиборит $KMg_2H[B_6O_8(OH)_5]_2 \cdot 4H_2O$ [2], а также недавно изученном нами минерале берборите $Be_2(BO_3)(OH) \cdot 4H_2O$ и представителе группы миксита – агардите-(Ce) $CeCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ [3]. Кроме того, симметричные ВС установлены в синтетических соединениях семейства борофосфатов с общей формулой $A\{M[BP_2O_7(OH)_3]\}$ [4], а также соединениях со структурным типом кренкита: $K[Mg(H_{0.5}SO_4)_2(H_2O)_2]$ [5], $CsM^{3+}(H_{1.5}AsO_4)(H_2AsO_4)$ ($M = Ga, Cr$) [6]. В семействе кристаллов с общей формулой $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs; X = S, Se, P$) наличие протонов H^+ , связанных с двумя атомами кислорода (акцепторами), в отсутствие атомов кислорода (доноров) создает предпосылки для суперпротонной проводимости [7].

Анализ карт распределения электронной плотности во всех случаях показывает расщепление пиков с двумя локальными максимумами, что говорит о смещении атомов водорода из центра симметрии. В [3] было показано, что этот пик согласуется с теоретическими и экспериментальными данными и может быть объяснен как результат частичного переноса протона H^+ от одного атома кислорода O_3 к соседнему по схеме: $H1-O_3-H \cdots O_3i-H1 \leftrightarrow H1-O_3 \cdots H^+ \cdots O_3i-H1 \leftrightarrow H1-O_3 \cdots H-O_3i-H1$.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 20-77-10065.

Литература

1. P.C. Burns, F.C. Hawthorne. /Structure and hydrogen bonding in preobrazenskite, a complex heteropolyhedral borate. //The Canadian Mineralogist, 32, 1994 p. 387-396
2. P.C. Burns, F.C. Hawthorne. / Kaliborite: an example of a crystallographically symmetrical hydrogen bond. //The Canadian Mineralogist, 32, 1994 p. 885-894
3. S.M. Aksenov, N.V. Chukanov, J. Göttlicher, S. Möckel, D. Varlamov, K.V. Van, R.K. Rastsvetaeva. /New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb-analogue of auriacusite. //Physics and Chemistry of Minerals, 45, 2018 p. 39-50
4. Н.А. Ямнова, С.М. Аксенов, Е.Ю. Боровикова, А.С. Волков, О.А. Гурбанова, О.В. Димитрова, П.К. Бёрнс. /Новый борофосфат натрия и хрома $Na\{Cr[BP_2O_7(OH)_3]\}$: синтез, кристаллическая структура, особенности водородных связей и сравнительная кристаллохимия. //Кристаллография, 64(2), 2019 стр. 209-219
5. J. Macíček, S. Gradinarov, R. Bontchev, C. Balarew. /A short dynamically symmetrical hydrogen bond in the structure of $K[Mg(H_{0.5}SO_4)_2(H_2O)_2]$. //Acta Crystallographica C, 50, 1994 p. 1185-1188
6. K. Schwendtner, U. Kolitsch. / $CsGa(H_{1.5}AsO_4)_2(H_2AsO_4)$ and isotypic $CsCr(H_{1.5}AsO_4)_2(H_2AsO_4)$: decorated kröhnkite-like chains in two unusual hydrogen arsenates. //Acta Crystallographica C, 61, 2005 p. i90-i93
7. E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malyshkina, N.D. Gavrilova, V.V. Grebnev, V.K. Novik, V. A. Komornikov. /New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: cation replacements as the alternative to temperature increase. //Acta Crystallographica B, 73, 2017 p. 1105-1113

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУРМАЛИНОВ, ОБОГАЩЕННЫХ ДВУХ, ТРЕХ И ЧЕТЫРЁХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

О.С. Верещагин, И.А. Чернышова, О.В. Франк-Каменецкая

СПбГУ, Санкт-Петербург

Минералы надгруппы турмалина являются самыми распространёнными боросиликатами в природе и устойчивы в широком интервале температур и давлений. Обобщенная кристаллохимическая формула минералов супергруппы турмалина $^{[9]}X_1^{[6]}Y_3^{[6]}Z_6$ ($^{[4]}T_6O_{18}$) ($^{[3]}BO_3$) $_3V_3W$ [1]. Сложность и гибкость структуры турмалина обуславливает широко проявленный изоморфизм во всех структурных позициях – в структуре природных турмалинов установлено в значительных количествах более 20 химических элементов. Интерес к турмалинам также связан с проявленными в них пьзо-, пироэлектрическими и нелинейно оптическими свойствами, которые обуславливают их использование в различных отраслях техники. Сильная химическая гетерогенность природных турмалинов делает актуальным синтез аналогов турмалина. В ходе предыдущих работ нами были синтезированы турмалины с двух (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) и трехвалентными катионами (Cr^{3+} , Fe^{3+} ; La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ga^{3+}) [2-3]. Однако, информация о возможности вхождения четырехвалентных катионов в структуру турмалина и их потенциальном влиянии на электрические свойства до недавнего времени отсутствовала.

Me^{4+} -содержащие ($Me^{4+} = Sn, Ti$) аналоги дравитов были синтезированы в системе $MeO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-NaO-H_2O$ при 700 °C и 4/0.2 ГПа в четырех гидротермальных опытах. На присутствие ионов Ti^{4+} и Sn^{4+} в структурах синтезированных турмалинов (вероятно, в октаэдрически координированных позициях) указывают изменения параметров элементарной ячейки. Турмалины образуют химически однородные розетовидные агрегаты и игольчатые кристаллы. Кристаллы турмалина, полученные при 4 ГПа, имеют значительно меньшие размеры (0.1 × 2 мкм) и меньшее содержание Me^{4+} (0.27 мас. % SnO_2 , 0.57 мас. % TiO_2), чем турмалины, полученные в опытах при 0.2 ГПа: размер - до 1 × 5 мкм, содержания – до 1.77 мас. % SnO_2 , 2.25 мас. % TiO_2 . Синтетические аналоги рутила, кварца и коэсита были получены в системе $TiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-NaO-H_2O$, тогда как синтетические аналоги касситерита, пироксена (до ~19.55 мас. % SnO_2), $MgSn(BO_3)_2$ (Mg-аналог тусионита), кварц и коэсит были синтезированы в системе $SnO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-NaO-H_2O$.

Ранее нами было показано, что одним из основных факторов, определяющих пироэлектрические свойства турмалина, является валентность входящих в него катионов [4]. Установлено, что значения пирокоэффициента обратно пропорциональны количеству двухвалентных катионов (Mg, Fe) и/или прямо пропорциональны количеству трехвалентных (Al). Исходя из общих соображений, мы можем предположить, что повышенное содержание четырехвалентных катионов может повышать пироэлектрический коэффициент турмалина. Однако, это предположение требует экспериментальной проверки.

Работа выполнена за счет средств гранта Президента России для молодых кандидатов наук № МК-1832.2021.1.5.

Литература

1. D.J. Henry et al. / Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // Am Min, 96, 2011, P. 895–913.
2. Т.В. Сеткова и др. / Гидротермальный синтез и морфология Ga-содержащего турмалина // ДАН, 473 (4) 2017, стр. 468–471ю
3. O.S. Vereshchagin et al. / Ln³⁺ (Ln³⁺ = La, Nd, Eu, Yb) incorporation in synthetic tourmaline analogues: Towards tourmaline REE pattern explanation // Chem Geol, 2021, 584:120526.
4. I.A. Chernyshova et al. / Tourmalines pyroelectric effect depending on the chemical composition and cation oxidation state // J Solid State Chem, 2021, 303:122512

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕДКИХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПОЛЕВОГО ШПАТА ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Л.А. Горелова¹⁾, С.В. Кривовичев^{1,2)}

¹⁾Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²⁾Кольский научный центр РАН, Апатиты

Полевые шпаты являются самыми распространенными минералами земной коры и составляют более половины ее объема. В связи с этим исследованию их фазовых отношений, областей стабильности, поведению при экстремальных условиях (высоких температурах и / или давлениях) посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Однако большая часть этих исследований выполнена для таких распространенных полевых шпатов, как альбит, санидин, ортоклаз, анортит и микроклин. Согласно недавнему обзору [1], к группе полевого шпата относится 29 минералов пяти различных топологий с общей формулой MT_4O_8 ($T = Al, B, Si, Be, P$; $M = Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb$): полевошпатовой, парацельзиановой, святославитовой, дмиштейнбургитовой и голландитовой. При этом структуры первых четырех сложены тетраэдрами TO_4 , тогда как структуры типа голландита состоят из октаэдров TO_6 .

В настоящей работе проводится сопоставление барических, термических и композиционных (химических) деформаций кристаллических структур 11 редких минералов группы полевого шпата различной топологии. Эксперименты проведены *in situ* методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа (для высоких давлений и температур) и порошковой терморентгенографии.

При высоких давлениях все исследованные минералы претерпевают фазовые переходы с образованием новых полиморфных модификаций, сопровождающихся повышением координационного числа атомов T ($T = Al, Si, Be, P$) до 5 и / или 6. При этом высокобарическая модификация данбурита $CaB_2Si_2O_8$ [2] является первым примером неорганической структуры, содержащей Si в исключительно пятерной координации, а высокобарическая структура херлбатита $CaBe_2P_2O_8$ [3] – первой структурой, содержащей Be с координационным числом выше 4. Хотя повышение координационного числа атома бора не было обнаружено ни в одном из исследованных минералов, структура высокобарического полиморфа ридмерджерита $NaBSi_3O_8$ содержит редкую группировку из связанных по ребру тетраэдров BO_4 [4].

Исследования при высоких температурах позволили выявить механизмы термических деформаций всех исследованных минералов, а также обнаружить и / или уточнить существование высокотемпературных полиморфных модификаций таких редких минералов, как дмиштейнбергит $CaAl_2Si_2O_8$ и гексацельзиан $BaAl_2Si_2O_8$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Гранта Президента РФ № МК-2831.2021.1.5.*

Литература

1. S.V. Krivovichev. /Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. //Zapiski RMO, 149, 2020 p. 16-66.
2. A.S. Pakhomova, E. Bykova, M. Bykov, K. Glazyrin, B. Gasharova, H.P. Liermann, M. Mezouar, L.A. Gorelova, S.V. Krivovichev, L. Dubrovinsky. /A closer look into close packing: Pentacoordinated silicon in a high-pressure polymorph of danburite. // IUCrJ, 4, 2017 p. 671–677.
3. Pakhomova, G. Aprilis, M. Bykov, L. Gorelova, S. Krivovichev, M.P. Belov, I.A. Abrikosov, L. Dubrovinsky. /Penta- and hexa-coordinated beryllium and phosphorus in high-pressure modifications of $CaBe_2P_2O_8$. // Nature Communications, 10, 2019 p. 2800.
4. L. Gorelova, A. Pakhomova, G. Aprilis, Yin Y., Laniel D., Winkler B., Krivovichev S., Pekov I., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. /Edge-sharing BO_4 tetrahedra and penta-coordinated silicon in the high-pressure modification of $NaBSi_3O_8$. //Inorganic Chemistry Frontiers, 2022.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В.В. Гуржий¹⁾, О.С. Тюменцева¹⁾, С.В. Кривовичев^{1,2)}

¹⁾ Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²⁾ Кольский Научный Центр РАН, Апатиты

Весьма трудно переоценить значение урана для современной цивилизации, и если рассматривать весь ядерный топливный цикл, то его начальные и конечные стадии (т.е. разведка урановых месторождений, добыча и переработка урановых руд, хранение и переработка радиоактивных отходов) неразрывно связаны с минералогическими исследованиями. На сегодняшний день в мире известно около 300 минералов урана, содержащих уран в различной форме. Все они являются кислородными соединениями. Минералы шестивалентного урана образуются как в процессе изменения урановых руд (уранинита, настурана и т.д.) в зонах гипергенеза, являясь, таким образом, вторичными минералами урана, так и в процессе изменения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в условиях хранилищ ОЯТ и геологических могильников (Finch and Murakami, 1999). Янечек (Janeczek, 1999) упоминает уранил–сульфаты среди продуктов выветривания уранинита в древних природных ядерных реакторах в Габоне. Бураков и др. (Burakov et al., 1996) и Тетерин и др. (Teterin et al., 1994) описали активную уранил–карбонатную минерализацию среди вторичных новообразований на 4–м энергоблоке Чернобыльской АЭС. Финч и Юинг (Finch and Ewing, 1992), а также многие другие работы отечественных и зарубежных исследователей демонстрируют особую важность исследования минералов и соединений шестивалентного урана для понимания процессов окисления урановых руд и ОЯТ. Открытие большого количества новых минералов U^{6+} за последние годы демонстрирует уникальную эволюцию природного материала в пределах урановых месторождений. Вместе с тем, процессы непосредственного превращения минеральных видов во многом остаются не изучены и не до конца понятны.

В результате синтетических экспериментов был получен ряд аналогов вторичных минералов урана (юингит, гешиберит, адольфпатераит, циппеит, ритвельдит и др.), а также исследованы превращения некоторых минералоподобных фаз в различных кристаллогенетических обстановках. Результаты кристаллогенетических и кристаллохимических исследований позволяют судить о механизмах минералообразования и эволюции минеральных фаз на урановых месторождениях в условиях окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-17-00038) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ (НШ-1462.2022.1.5). Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

ПОЛИВАЛЕНТНЫЕ МАРГАНЦЕВЫЕ ЦЕНТРЫ И АНТИ-САЙТ ДЕФЕКТЫ В ТЕРМОБАРИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ ($x = 0.005, 0.00005$)

А.Н. Киряков¹⁾, А.Ф. Зацепин¹⁾, Т.В. Дьячкова²⁾, А.П. Тютюнник²⁾

¹⁾УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

²⁾ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

Алюмомагниева шпинель является одним из драгоценных минералов, представляющий широкий интерес ювелирных мастерских. Благородные оттенки цвета в шпинели формируются за счет присутствия легирующих примесей металлов с незаполненной $3d$ оболочкой (Cr^{3+} , Mn^{2+}). Интерес к $MgAl_2O_4$ обусловлен также возможностью её использования в качестве матрицы для создания твердотельных лазеров. В этой связи актуальной является задача определения структурных параметров, а также точечной симметрии примесных дефектов. Цель настоящей работы заключалась в моделировании процессов термобарического воздействия на нанопорошок $MgAl_2O_4$ с примесью марганца. Оптически прозрачные нанокерамики синтезированы при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 10 минут при давлениях от 2 до 8 ГПа. Выполнен рентгеноструктурный анализ, результаты представлены в таблице 1. В нанокерамиках присутствуют микронапряжения, связанные с повышенной дефектностью матрицы в результате локализации примесных ионов в узлах кристаллической решетки. Анализ оптических свойств показывает, что при увеличении давления синтеза происходит перераспределение оптических центров примесного типа за счёт уменьшения вклада поглощения Mn^{3+} ионов (разрешенный по спину переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ с максимумом при 2.6 эВ). В ЭПР спектрах керамик обнаружены аномальные значения константы сверхтонкого расщепления для ионов Mn^{2+} . На основании моделирования ЭПР спектров высказано предположение о возможной локализации примесных Mn^{2+} ионов в кислородных октаэдрах (анти-сайт дефект Mn^{2+}). Дополнительно был проведён анализ спектров фотолюминесценции при мощном ксеноновом возбуждении (лампа 400 Вт), рисунок 1. Установлена новая полоса ФЛ с максимумом при 2.09 эВ, с характерным расщеплением в $\Delta = 0.2$ эВ. Совокупность данных ЭПР и ФЛ показывает, что в результате термобарического воздействия часть примесных Mn^{2+} ионов локализуется в искаженных октаэдрах, что обуславливает красный сдвиг сигнала ФЛ и его расщепление на 3 компоненты. В $MgAl_2O_4$ шпинели этот эффект наблюдается впервые. Схожие эффекты расщепления известны на ионах Mn^{2+} введённых, виллемит или же в Zn_2GeO_4 [1].

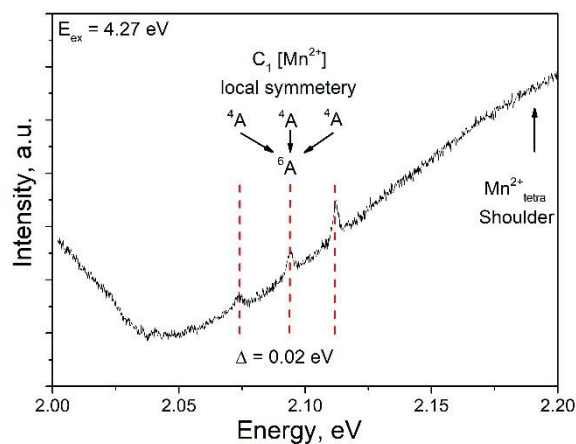


Рис. 1. Расщепление уровня возбужденного состояния Mn^{2+} с локальной симметрией C_1 в матрице $MgAl_2O_4$.

Таблица 1 – Кристаллографические параметры синтезированных керамик.

Давление синтеза	a , Å	напряжения	Обл. когер. расс., нм
Исходный материал	8,0773	640	20
2 ГПа	8,0745	695	22
4 ГПа	8,0757	670	22
6 ГПа	8,0783	635	20
8 ГПа	8,0766	800	17

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 20-42-660012

Литература

1. Palumbo D. T., Brown J. J. //J. Electrochem. Soc. – 1970. – Т. 117. – №. 9. – С. 1184.

ОБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ХИРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Е.Н. Котельникова¹, А.И. Исаков¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург

Обсуждаются результаты экспериментального изучения кристаллического строения, пределов твердых растворов и термических деформаций дискретных эквимольных и неэквимольных гомомолекулярных и гетеромолекулярных соединений, формирующихся в бинарных хиральных (энантиомерных) системах органических кислот разного типа (1-3 и др.). Среди энантиомеров природного происхождения наибольшее распространение получили левые L формы. В условиях технологического синтеза кристаллизация левых L и правых D форм равновероятна. Отсюда возникает задача разделения смеси энантиомеров, поскольку, как правило, для применения энантиомеров используется только одна из форм. Разделение смесей основывается на знании фазовых диаграмм хиральных систем. Судя по литературе, компонентами подавляющего большинства изученных хиральных систем являются *энантиомеры одного вещества* (L—D). Гораздо реже в этом качестве выступают *диастереомеры одного вещества* (D—L-*allo*), на порядок реже – *энантиомеры разных веществ* (L—D') и совсем редко – *энантиомеры разных веществ одинаковой хиральности* (например, L—L').

Системы энантиомеров одной кислоты. В системе энантиомеров аминокислоты L-треонин—D-треонин пределы твердых растворов весьма ограничены, в системе энантиомеров L-фенилглицин—D-фенилглицин формируется истинный DL-рацемат (двойное, или эквимольное соединение) с широкой областью твердых растворов на его основе, а в системе R и S энантиомеров яблочной кислоты формируются не только эквимольное соединение (RS) в трех полиморфных модификациях, но и неэквимольные дискретные соединения (R₃S и RS₃) в двух модификациях.

Системы диастереомеров одной аминокислоты. Система L-треонин—L-*allo*-треонин (компоненты одинаковой хиральности) характеризуется непрерывными твердыми растворами, а система D-треонин—L-*allo*-треонин (компоненты разной хиральности) – относится к эвтектическим системам с весьма ограниченными твердыми растворами).

Системы левых энантиомеров разных аминокислот. В системе L-аланин—L-серин пределы твердых растворов не выходят за пределы 7 % со стороны обоих компонентов, а в системе L-аспарагиновая кислота—L-глутаминовая кислота имеются широкая (до 45 %) и узкая (до 5 %) области твердых растворов со стороны глутаминовой и аспарагиновой кислот соответственно. Еще три системы разных аминокислот L-валин—L-изолейцин, L-лейцин—L-изолейцин и L-валин—L-лейцин оказались весьма примечательными, поскольку в этих системах удалось выявить неэквимольные дискретные соединения V₂I (Val:Leu = 2:1 мол. %), V₂I (Val:Leu = 3:1 мол. %) и I₃L (Ile:Leu = 3:1 мол. %) соответственно.

Исследования выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа поддержана грантом Президента РФ ведущих научных школ № НШ-1462.2022.1.5., соглашение 075-15-2022-831 (12/05/22 → 31/12/22).

Литература

1. E.N. Kotelnikova, A.I. Isakov, H. Lorenz / Non-equimolar discrete compounds in binary chiral systems of organic substances // CrystEngComm, 19, 2017, стр. 1851-1869.
2. E.N. Kotelnikova, A.I. Isakov, H. Lorenz / Thermal deformations of crystal structures formed in the systems of malic acid enantiomers and l-valine–l-isoleucine enantiomers // CrystEngComm, 20, 2018, стр. 2562-2572.
3. A.I. Isakov, H. Lorenz, A.A. Zolotarev Jr., E.N. Kotelnikova / Heteromolecular compounds in binary systems of amino acids with opposite and same chiralities // CrystEngComm, 22, 2020, 986-997.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МЕТЕОРИТНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПОСЛЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Р.Ф. Муфтахетдинова, В.И. Гроховский

УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург,

Ударные процессы занимают особое место в эволюции внеземного вещества. Большую роль в понимании процессов, возникающих при взаимодействии ударных волн с веществом, играют модельные эксперименты.

Объектами данного исследования были фрагменты вещества октаэдрита Сихотэ-Алинь (ШАВ), атаксита Чинге, обыкновенных хондритов Царев L5 и Челябинск LL5, также вещество октаэдритовой и палласитовой частей метеорита Сеймчан после взрывного нагружения сходящимися ударными волнами, а также образцы-свидетели неизменного вещества данных метеоритов [1]. Эксперименты по нагружению сферически-сходящимися ударными волнами вещества метеоритов проводились в ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. Е.И. Забабахина» (г. Снежинск) по методике описанному в работе [2]. Образцы для эксперимента были подготовлены из вещества метеоритов в виде шаров, диаметром 39–56 мм.

Методами оптической и электронной микроскопии исследованы структурные изменения вещества метеоритов Сихотэ-Алинь, Чинге, Царев L5, Челябинск LL5, Сеймчан после проведенных экспериментов по ударному нагружению сферически-сходящимися волнами. Сферическая геометрия взрывного нагружения в разных зонах по радиусу на одном образце позволяет исследовать различные структурные состояния материала – от сильной пластической деформации в твердом состоянии до испарения при разгрузке ударно-сжатого расплава с последующей конденсацией паров в центральной полости образца. В образцах Царев L5, Челябинск LL5, Сеймчан в силикатной составляющей наблюдается потемнение минералов в виде колец (рисунок 1), связанное заполнением трещин и пор эвтектическим металл-троилитным расплавом. Ударное давление и температура увеличивается от внешней части к центру нагруженных шаров. Проведен сравнительный анализ структуры Fe-Ni сплавов и железосодержащих минералов в исходных и ударно-деформированных образцах. Также приведены оценки скоростей охлаждения в кристаллизационном интервале переплавленной области ударенных образцов.

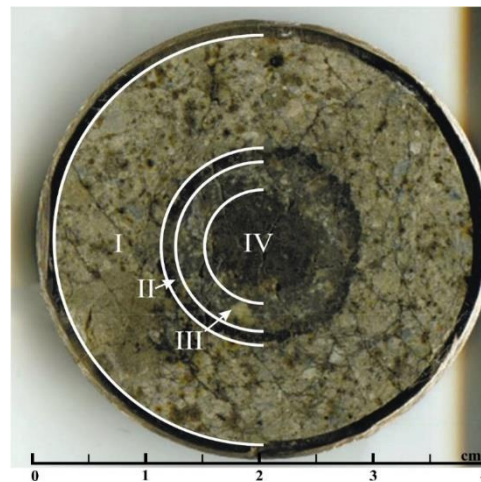


Рис. 1. Диаметральное сечение сферического образца метеорита Челябинск LL5 светлой литологии после ударно-волнового нагружения. Римскими цифрами отмечены 4 различные структурные зоны.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030"

Литература

1. R. F. Muftakhetdinova, E.V. Petrova, G.A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky // Meteoritics and Planetary Science. 2017. Vol. 52, SI, A247
2. E. A. Kozlov, A. V. Zhukov. Phase Transitions in Spherical Stress Waves. In: High Pressure Science and Technology, 1993, S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara, M. Ross (eds), American Institute of Physics, New York, 1994, pp. 977—980.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНОГО КВАРЦА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

А.В. Мухаметшин¹, А.И. Бахтин¹, О.Н. Лопатин¹, Б.М. Галиуллин¹, Р.И. Хайбуллин²

1) КФУ, Казань

2) КФТИ РАН, Казань

Объектами для исследований были выбраны плоскопараллельные, кристаллографически ориентированные перпендикулярно оси симметрии третьего порядка, пластины кристаллов горного хрусталя Светлинского месторождения Южного Урала. По результатам исследований энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, общее количество примесных элементов в исходных образцах составило менее 1 %. Имплантация ионов кобальта проводилась параллельно оси симметрии С. Режимы имплантации: ионно-лучевой ускоритель ИЛУ-3, комнатная температура, остаточный вакуум 10-5 торр, доза облучения - в пределах от $1,0 \times 10^{17}$ до $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² при постоянной плотности ионного тока 10 мкА/см². В результате имплантации содержание примеси кобальта в приповерхностном слое горного хрусталя зафиксировано методом ЭДРА на уровне 2,1 %. Постимплантационная термическая обработка: камерная электропечь ПВК (1,6 - 5), температуры отжига: первый этап 583о С, второй этап 800о С и третий этап 950о С в течение 60 минут, в атмосфере воздуха. После отжига содержание примеси кобальта в приповерхностном слое снижалось до 2,02, 1,78 и 1,01 % соответственно. Наиболее информативные результаты получились после отжига 750оС. Вероятно, это связано с разрушением кобальтовой шпинельевой фазы при температуре 900 градусов и выше. Количество примеси кобальта по данным ЭДРА, сильно снижается после отжига 900 градусов и выше. Оптические спектры поглощения записаны на высокочувствительном спектрофотометре широкого диапазона длин волн SHIMADZU UV 3600.

Проведена интерпретация ряда характеристичных полос поглощения, выявленных в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн имплантированных образцов. Все выявленные полосы поглощения связаны с электронными переходами в ионах кобальта (Co²⁺ и Co³⁺), координированных в кристаллической матрице имплантированного и термически обработанного горного хрусталя. По экспериментальным результатам доказано формирование в облученной кварцевой матрице самостоятельной ультрадисперсной фазы шпинелида. Сделан вывод о принадлежности новообразованной фазы к частично обращенной кобальтовой шпинели. С учетом квантово-оптических свойств кобальтовой шпинели (лазерные затворы), методика ионно-лучевой модификации кристаллических структур минералов, в частности кварца, является весьма перспективной в области создания новых композитных материалов на основе природного и искусственного минерального сырья.

Литература

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Издательство МИР, 1964. -360 с.
2. Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М.: Издательство Недра, 1974. - 324 с.
3. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Издательство Наука, 1976. -226 с.
4. Gibin George, S. Anandhan. /A Comparative Study on the Physico-chemical Properties of SolGel Electrospun Cobalt Oxide Nanofibres from Two Different Polymeric Binders. // The Royal Society of Chemistry, 2015.
5. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 280 p.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО НИКЕЛЕВОГО ТУРМАЛИНА

*И.А. Чернышова, О.С. Верещагин, Л.А. Горелова, М.Г. Кржижановская,
О.В. Франк-Каменецкая
СПбГУ, Санкт-Петербург*

Минералы надгруппы турмалина – самые распространенные в природе боратосиликаты. Турмалин принадлежит к полярному классу симметрии (пр. гр. сим. $R3m$). Именно в кристалле турмалина впервые был обнаружен пирозлектрический эффект [1]. Выявление связи между кристаллической структурой и пирозлектрическими свойствами турмалина дает возможность понять их структурную природу и разработать направленный синтез материалов с улучшенными пирозлектрическими свойствами. На сегодняшний день было предпринято несколько попыток рассчитать пирозлектрический коэффициент турмалина по рентгеновским данным [2,3], результаты которых вызывают множество вопросов и не представляются достоверными [4]. Целью нашей работы было получение с использованием РСА (монокристалльный и порошковый методы) достоверных данных по влиянию температуры (в диапазоне от -170 до 1000°C) на кристаллическую структуру синтетического турмалина $(\text{Na}_{1.00})(\text{Ni}_{1.80}\text{Al}_{1.20})(\text{Al}_{4.86}\text{Ni}_{1.14})(\text{Si}_{5.94}\text{B}_{0.06}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ и расчет по ним двумя способами пирозлектрического коэффициента.

Согласно полученным результатам, структура турмалина стабильна в интервале температур -170 – 800°C . Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду турмалина на обогащенный бором муллит и никелевый аналог кохромита. Основные температурные смещения атомов происходят в полярном направлении и ранжируются следующим образом:

$X > \text{O5} > \text{O4} > \text{O2} > \text{B} \sim \text{O6} = \text{O8} \sim \text{Z} > \text{O1w} > \text{O3v} > \text{O7} > \text{Y} \gg \text{T}$. В результате происходит линейное расширение следующих полиэдров (например, рис.1): $[\text{XO}_9] > [\text{YO}_6] > [\text{ZO}_6]$. Полиэдры $[\text{TO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$ практически не изменяются. Пирозлектрические коэффициенты, рассчитанные двумя методами, существенно различаются. Значение, полученное с учетом смещения всех атомов по методу Доннея [2], того же порядка, что и полученное нами ранее динамическим методом [4].

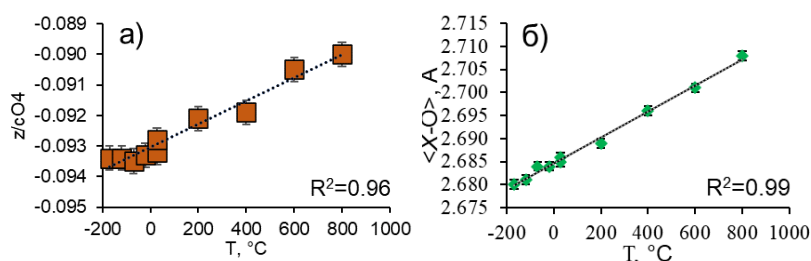


Рис. 1. Изменение с температурой XO_9 - полиэдра в кристаллической структуре никелевого турмалина: (а) O4 (отн. ед); (б) «X-O», Å

Работа выполнена при поддержке гранта

Президента Российской Федерации МК-1832.2021.1.5

Экспериментальная часть работы осуществлена в Ресурсных центрах СПбГУ (Рентгенодифракционные методы исследования и Геомодель).

Литература

1. J. Curie, P. Curie. /Phénomènes électriques des cristaux hémihédres à faces inclinées. //J. Phys. Theor. Appl. 1, 1882, p. 245-251. <https://doi.org/10.1051/jphystap:018820010024500>
2. B.Y.G. Donnay. /Structural Mechanism of Pyroelectricity in Tourmaline Boguslawski's theory. //Acta Cryst. A33, 1974, p. 927-932.
3. G. Zhou, et al. /The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature. //J. All. and Comp. 744, 2018, p. 328-336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.064>
4. I.A. Chernyshova, et al. /Tourmalines pyroelectric effect depending on the chemical composition and cation oxidation state. //J. Solid State Chem. 303, 2021, p. 122512. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122512>

СПЕКТРОСКОПИЯ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНАЦИТА: ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА И РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ

Ю.В. Шапова^{1,2)}, В.А. Булатов¹⁾, Д.А. Замятин¹⁾, Е.А. Панкрушина¹⁾, Г.Б. Михалевский¹⁾, С.Л. Вотяков¹⁾

¹⁾ ИГГ им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²⁾ УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Природный монацит LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), пр.гр. $\text{P2}_1/\text{n}$ - химически и радиационно стойкий минерал-геохронометр; его синтетические аналоги - перспективные материалы для иммобилизации радионуклидов. Радиационное повреждение их структуры связано с действием высокоэнергетических α -частиц и тяжелых ядер отдачи при распаде U , Th (Pu , Np , Am) в природном (синтетическом) монаците; оно может приводить к изменению структуры и динамики решетки и, как следствие, стабильности и реакции матрицы на внешние химические и P , T -нагрузки. Цель работы - определение особенностей динамики решетки монацитов в зависимости от катионного состава и радиационного повреждения на примере U , Th -монацита $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Ca})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ ($\text{Ce}:\text{La}:\text{Nd} = 0.54:0.26:0.20$, $\text{U}\sim 0.3$, $\text{Th}\sim 6$ мас.%, данные ЭЗМА Cameca SX100) из пегматитов Адуйского массива (Урал), и синтетических La , Ce , Nd -ортофосфатов, полученных методом твердофазного синтеза. Пробы природного монацита с переменной степенью радиационного повреждения (дозой от 0 до $\sim 22.0 \cdot 10^{18}$ α -расп/г) получены отжигом исходного материала (длительность до 96 час, температура до 1200 °С). Степень радиационного и химического разупорядочения оценивалась по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и катодолюминесценции (КЛ) (спектрометр Labram HR 800 Evolution, СЭМ JSM6390LV с приставкой H-CLUE iHR500); анализ динамики решетки и ангармонизма колебаний проводился по данным термозависимой *in situ* спектроскопии КРС при 80-850 К (приставка Linkam THMS600).

С использованием авторских данных неэмпирических расчетов электронного строения монацита сдвиг моды A_{1g}/B_{1g} симметричных валентных колебаний PO_4 -тетраэдров ν_1 в высокоэнергетическую область в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{NdPO}_4$ (рис.а)

интерпретирован, как связанный с ростом ковалентного взаимодействия $\text{P}-\text{O}$ при увеличении атомного номера Ln . Различия сдвига данной моды с ростом T в низкоэнергетическую область указывают на небольшое уменьшение модового параметра Грюнайзена γ_r в указанном ряду. Анализ формы спектров КРС и КЛ (рис.) показал, что химический и радиационный вклады в структурное разупорядочение исходного природного монацита близки по величине. Но основе анализа T -зависимостей положения и ширины мод исходных и отожженных образцов сделан вывод о росте ангармонизма колебаний при радиационном повреждении структуры монацита.

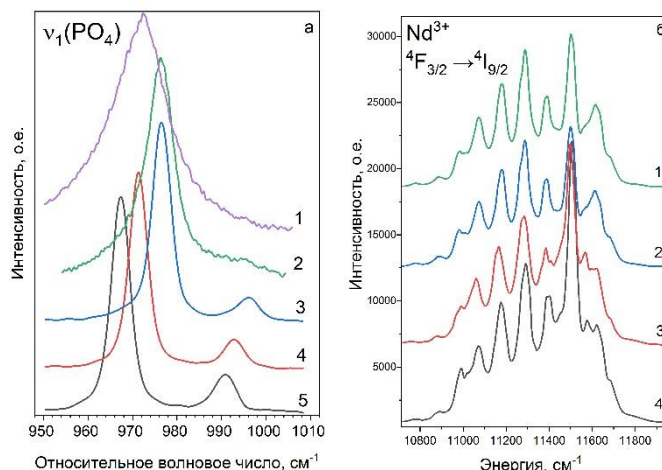


Рис. Фрагменты спектров КРС (а) и КЛ иона Nd^{3+} (б) в исходном (а-1, б-1,2) и отожженном (а-2, б-3,4) природном и синтетических Nd (а-3), Ce (а-4), LaPO_4 (а-5) монацитах

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН (темы АААА-А18-118053090045-8 и АААА-А19-119071090011-6), гранта РФФИ 20-05-00403, с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик», дооснащение и комплексное развитие которого поддержано грантом Минобрнауки РФ (Согл. № 075-15-2021-680).

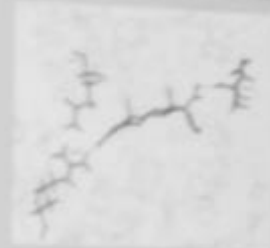
Моделирование их взаимодействия с рецептором прогестерона

А.Ж. Ширбаев¹, И.С. Левина², Л.Е. Куркина², И.В. Федоскина², В.С. Скворцов², А.В. Векслеский², Ю.В. Криворотов²
¹ФГБУ «Исследования лекарственных средств» ФНИИИМП Минздрава России, 125470 Москва, Ланской пер., 47, E-mail: shirbaev@fniimp.ru
²ФГБУ «Исследования лекарственных средств» ФНИИИМП Минздрава России, 125470 Москва, Ланской пер., 47, E-mail: levina@fniimp.ru
 Куркина@fniimp.ru; Федоскина@fniimp.ru; Скворцов@fniimp.ru; Векслеский@fniimp.ru; Криворотов@fniimp.ru

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно рак молочной железы (РМЖ) диагностирует у 1,8 млн. женщин, что составляет около 25% в структуре женской онкологической заболеваемости. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в диагностике и морфологическом лечении РМЖ, смертность от этого заболевания не уменьшается, почти половина больных РМЖ умирает ежегодно. Поиск новых потенциальных молекул-кандидатов для терапии РМЖ и оценка их биологической активности является актуальной задачей для онкологов. Ранее нами создан новый класс прогестина (аналогов прогестерона) – селективные модуляторы рецептора прогестерона (PR), которые дополнительно содержатся заместители в 10-м положении ядра кольца D (D-пентараны). Данные соединения обладают высокой цитотоксической активностью и ингибируют пролиферацию клеток РМЖ.

РЕЗУЛЬТАТЫ



Обнаружено, что соединения I и II обладают более высокой цитотоксической активностью по отношению к клеткам РМЖ, чем соединения III и IV. Более высокая цитотоксическая активность соединений I и II обусловлена наличием заместителей в 10-м положении ядра кольца D (D-пентараны).

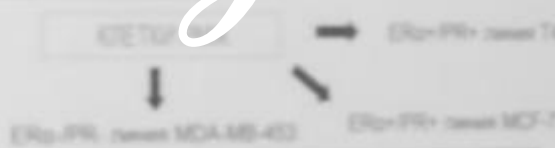
Соединение	IC ₅₀ , нМ
I	43,1±2,2
II	76,6±3,1
III	75,7±1,9
IV	76,1±2,7
V	71,3±3,8

ПЕНТАРАНЫ АКТИВИРУЮТ PR В ~1,5 РАЗА ЭФФЕКТИВНЕЕ ПРОГЕСТЕРОНА (I)



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

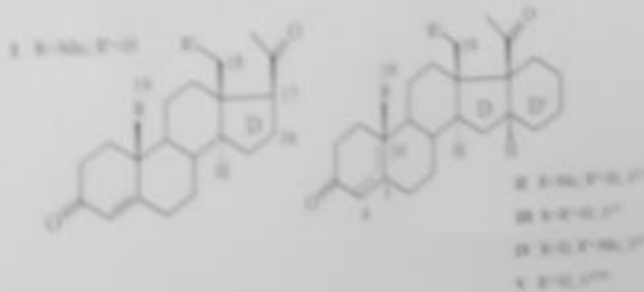
Клетки рака молочной железы человека (РМЖ) MCF-7 (ER+, PR+, HER2-), MDA-MB-435 (ER-, PR-, HER2+), MCF-7 (ER+, PR+, HER2-), MDA-MB-435 (ER-, PR-, HER2+), MCF-7 (ER+, PR+, HER2-), MDA-MB-435 (ER-, PR-, HER2+).



МЕТОДЫ

- Доксинг (моделирование PR)
- MTT, анализ роста клеток
- Лоциферальный анализ, оценка активности PR

РЕЗУЛЬТАТЫ



Соединение	MCF-7 IC ₅₀ , нМ	MDA-MB-435 IC ₅₀ , нМ
I (PR)	39	39
II	12,1 ± 0,7	16,7 ± 0,8
III	16,7 ± 0,8	14,9 ± 0,7
IV	9,7 ± 0,5	13,1 ± 0,7
V	9,7 ± 0,5	11,3 ± 0,8

Обнаружена более высокая цитотоксическая активность анализируемых соединений в PR-положительных клетках MCF-7, чем в PR-негативных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Синтетические прогестины IV обладают цитотоксической активностью по отношению к клеткам РМЖ.
- Обнаружена более высокая активность аналогов PR-положительных клеток MCF-7, чем в клетках MDA-MB-435.
- Прогестины N и V имеют IC₅₀ около 10 нМ и обладают высокой цитотоксической активностью. Для исследования пролиферации клеток РМЖ могут использоваться соединения I и II, так как они обладают высокой цитотоксической активностью.
- Показана возможность ингибирования роста РМЖ прогестинами. Прогестины проявляют более высокую цитотоксическую активность по отношению к клеткам РМЖ и являются перспективными соединениями в онкологии.

ности полинеоплазий
 ический Научный Центр
 Ташкент
 КУШМАКОВА Д.Н., ДУСТ

шение эффективности р
 образований с поражением о
 ледований в сочетании с

Материалы и методы
 результаты ретроспективно
 пациенток, находящихся на
 Республиканском онкологич
 Центре МЗ РУз с 2010-2015
 полинеоплазиями поражен
 репродукции женщин
 Синхронные опухоли набл
 следующим локализациям: р
 рак яичников-5(25%) случ
 влагалища-2(10%), а мета
 яичников и толстой кишки
 кишки и рак яичников-5(2
 канала+рак тела матки-2(
 передней брюшной стенки
 (15%)

Выводы Несмотря
 использование опу
 имеет ограниченно
 возможности, наша
 показало, что выяв
 яичников, тела мат
 кишки в составе по
 большинстве случа
 оцировались с
 яниями соответст

Республика
 e-mail: p
 Tel (p

РАСТВОРИМОСТЬ ПЛАТИНЫ В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ – ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.Д. Абрамова¹, О.Н. Филимонова¹, Н.Н. Акинфиев¹, Е.В. Ковальчук¹,
Д.А. Чареев², Б.Р. Тагиров¹

1) ИГЕМ РАН, г. Москва

2) ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Пирит FeS_2 и пирротин Fe_{1-x}S являются важными компонентами сульфидных руд, содержащими элементы платиновой группы (ЭПГ). Обычно сульфиды Fe содержат от нескольких сотых до нескольких десятков ppm рассеянной (или «невидимой») Pt. В настоящей работе определена растворимость Pt в пирите и пирротине на основе результатов опытов по синтезу, полученные данные согласованы с литературой. Опыты по синтезу проводились с использованием расплавов галогенидов щелочных металлов при стационарном градиенте температуры. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновской дифракции (РФА). Концентрацию и распределение Pt в кристаллах исследовали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС).

Анализ методом ЛА-ИСП-МС проводился аблированием профиля и точки. Характер тренда импульсов позволяет судить о форме вхождения химического элемента.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ №21-17-0019

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ К-Ва ТИТАНАТОВ ПРИ 1.8-2.0 ГПа.

В.Г. Бутвина¹⁾, О.Г. Сафонов^{1,2)}

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Экспериментальные данные по стабильности К-Ва-титанатов представлены немногочисленными работами по их синтезу из смесей простых оксидов и лишь ограничивают область P-T условий их возможного образования [1,2]. Они не воспроизводят реальные реакции образования этих минералов в мантийных ассоциациях, обусловленные воздействием богатых щелочами флюидов/расплавов на Cr и Ti-содержащие минералы перидотитов. Наши предыдущие эксперименты [3,4] показали принципиальную возможность образования указанных титанатов в результате реакций хромита с водно-карбонатными калиевыми флюидами при 3.5-5.0 ГПа и подтвердили широкую область существования различных титанатов в отношении состава флюида. Таким образом, Cr-содержащие К-Ва титанаты представляют собой минералы, индикаторные для крайних проявлений мантийного метасоматоза на его начальных и наиболее продвинутых стадиях.

В работе приведены результаты экспериментального исследования кристаллизации хромсодержащих К-Ва-титанатов (прайдерита-редлежеита, матиасита-линдслейита и имэнгита-хоторнеита) в системах хромит-рутил/ильменит в присутствии флюидов H₂O-CO₂-BaCO₃/K₂CO₃ при давлениях 1.8-2.0 ГПа и температурах 900-1000°C, моделирующих процессы образования этих фаз в ходе метасоматоза перидотитов верхней мантии. Эксперименты проводились с использованием аппарата высокого давления «цилиндр-поршень» ЦП-40 в лаборатории метаморфизма, магматизма и геодинамики литосферы Института экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского.

Эксперименты показали, что К-Ва-Cr титанаты образуются во всем исследованном диапазоне давлений, а также подтвердили возможность совместного образования титанатов. Однако, редлежеит образуется лишь в бедной железом системе хромит-рутил-H₂O-CO₂-BaCO₃, а в системе с ильменитом предпочтительней кристаллизуются минералы магнетоплюмбитовой группы. Линдслейит не обнаружен при давлении 1.8 ГПа. Получены линии КР всех К-Ва титанатов. Новые данные о синтезе Ва титанатов недавно опубликованы [5].

*Работа выполнена в рамках тем FMUF-2022-0001 (1021060708334-5-1.5.2;1.5.6;1.5.4)
государственного задания ИЭМ РАН на 2022–2026 гг.*

Литература

1. S. Foley, H. Hofer, G. Brey. /High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series // Contrib. Mineral. Petrol., 117, 1994 pp. 164-174.
2. J. Konzett, H. Yang, D.J. Frost. /Phase relations and stability of magnetoplumbite- and crichtoniteseries phases under upper-mantle P-T conditions: an experimental study to 15 GPa with implications for LILE metasomatism in the lithospheric mantle // J. Petrol, 46 (4), 2005 pp.749-781.
3. В.Г. Бутвина и др. /Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита - продуктов модалного мантийного метасоматоза // ДАН, 486(6), 2019 стр. 709-713
4. Butvina V.G. et al. /Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmenite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism // Springer Nature, 9, 2020 pp. 201-222.
5. В.Г. Бутвина и др./ Экспериментальное изучение образования Ва-Cr титанатов в системах хромит-рутил/ильменит с участием флюида //ДАН, 504(1), 2022 стр. 22-27

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕТАНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Ц.Г. Бухтияров¹⁾, Э.С. Персиков¹⁾, Л.Я. Аранович,^{1,2)}

¹⁾ ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ ИГЭМ РАН, Москва

Важная проблема совместного вхождения водорода и углерода в металлическое железо при высоких и сверхвысоких давлениях остаётся дискуссионной (например, [1] и др.). В настоящей работе с использованием оригинальной установки высокого газового давления впервые проведены эксперименты по взаимодействию железа с метаном при температуре 900 °С и давлении 100 МПа. Отметим, что экспериментальные данные о возможности совместного растворения водорода и углерода в металлическом железе при высоких давлениях противоречивы. Комплексные методы (микрозонд, рамановская спектроскопия, расчеты баланса массы) использованы для тщательного анализа состава металлических фаз, образующихся в экспериментах. Установлено, что в отличие от ранее изученной системы Fe₃C-H₂, когда Fe реагирует с метаном, происходит активное взаимодействие углерода, образовавшегося за счет пиролиза метана при параметрах опыта, с железом вплоть до синтеза карбида Fe₃C (Рис. 1, таблица 1)

Таблица 1. Распределение С в продуктах закалки под давлением метана (ат. %)

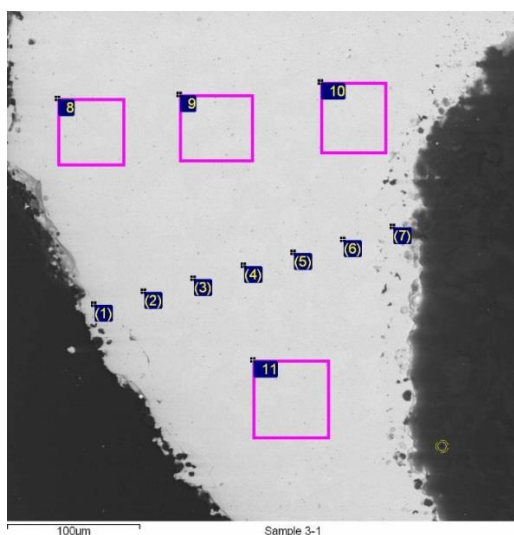


Рис. 1. Растровая микрофотография в отраженных электронах и распределение С в образце Fe после опыта.

Спектры	Fe	С
1	76,49	23,51
2	74,61	25,39
3	74,81	25,19
4	88,47	11,53
5	85,1	14,9
6	66,67	33,33
7	65,1	34,9
8	85,86	14,14
9	86,03	13,97
10	76,55	23,45
11	82	18

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 20-22-00124, и частично, госзадания в рамках темы № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН

Литература

1. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. (2016). Interaction of Fe and Fe₃C with Hydrogen and Nitrogen at 6–20 GPa: a Study by in Situ X-Ray Diffraction. *Geochem.Int.*, 54, 914–921

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ВЕЩЕСТВА В ДИАПАЗОНЕ «ПЛЮМОВАЯ АДИАБАТА – ГЕОТЕРМА» (НОВЫЕ ДАННЫЕ)

В.И. Васильев, Н.С. Жатнуев, Е.В. Васильева

ГИН СО РАН, Улан-Удэ

На базе семейства программ *Vladi Gead* 1.0–4.0 [3] проведено моделирование температурных переходов от горячей оси плюма (мантийно-корового мигранта), охлаждающегося адиабатически, к невозмущённой внешней среде верхней мантии с региональным геотермическим градиентом для уровней остановки мигранта (прочностных барьеров) в интервале глубин 5–600 км в зависимости от времени эволюции системы на каждом барьере. Плотности, литостатические давления и сила тяжести в мантии соответствовали PREM-модели. Геотермы для обстановок COX, океан. бассейнов, конт. платформ и архейских щитов определялись по [6]. Изобарные теплоёмкости нормативного мантийного пиролита (Ol, Gar, CPx и Opх в отношении 4:1:1:1) в зависимости от температуры были рассчитаны согласно правилу Неймана-Коппа по коэффициентам из баз данных ПК «Селектор» [5]. Зависимость коэффициентов теплового расширения минералов от температуры согласно 2-му правилу Грюнайзена соответствовала теплоёмкости. Учитывалась зависимость теплопроводности от температуры по Тихомирову [4]. Скорости подъёма мигранта рассчитывались по уравнениям, приведённым в [1]. Методика модельных расчётов была подробно описана нами ранее [2]. Получены зависимости интервалов терморелаксации вещества мантии от входных данных (см. пример на рис. 1), построены профили термических напряжений мантии в указанных геодинамических обстановках.

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А21-121011390003-9 «Рудообразующие системы разновозрастных складчатых поясов южного обрамления Сибирского кратона: геолого-генетические модели месторождений благородных, редких и цветных металлов».

Литература

1. Васильев В.И. и др. Параметры образования и эволюции мантийно-корового мигранта // *Геоинформатика*, 2, 2019. С. 34–42.
2. Васильев В.И., Жатнуев Н.С., Васильева Е.В. Расчёт теплового возмущения термоградиентной среды при подъёме мантийно-корового мигранта // *Геоинформатика*, 4, 2019. С. 46–53.
3. Свид. о гос. рег. прогр. для ЭВМ №2019667677. РФ. *Vladi Gead* – программа для теплофизических расчётов в диапазоне плюмовая адиабата – региональная геотерма / В.И. Васильев, Н.С. Жатнуев, Е.В. Васильева; правообл. ФГБУН ГИН СО РАН (RU). №2019666681; заявл. 16.12.2019; зарегистр. 26.12.2019; опублик. 26.12.2019. Официальный бюллетень «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем», № 1. 1 с.
4. *Теплофизические свойства горных пород* / Бабаев В.В. и др. М.: Недра, 1987. 156 с.
5. Чудненко К.В. *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения.* – Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
6. Condie K.C. *Earth as an evolving planetary system.* Elsevier Academic Press, 2005. 578 p.

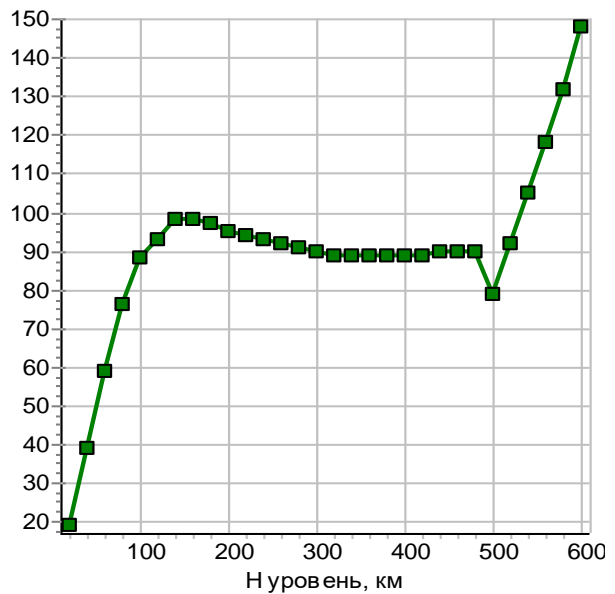


Рис.1. Расчётная зависимость интервала терморелаксации мантии от глубины остановки головы плюма для обстановки архейского щита по [6] за период 500 лет. График построен в среде *Vladi Gead*.

РОЛЬ ЛИТОБИОНТНОГО СООБЩЕСТВА В ТРАНСФОРМАЦИИ ПАМЯТНИКА НАСКАЛЬНОГО ИСКУССТВА «ТОМСКАЯ ПИСАНИЦА»

Д.Ю. Власов¹⁾, С.Б. Щигорец²⁾, М.С. Зеленская¹⁾, А.Р. Изатулина¹⁾, О.А. Родина¹⁾,
И.С. Степанчикова¹⁾, К.В. Сазанова¹⁾, О.В. Франк-Каменецкая¹⁾

¹⁾ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²⁾ Санкт-Петербургский реставрационно-строительный институт, Санкт-Петербург

На территории Кемеровской области находится один из уникальных памятников наскального искусства «Томская писаница». Плоскости с петроглифами здесь покрыты биообрастаниями и корковидными образованиями, имеющими различный цвет и структуру. Изучение их состава и механизмов образования имеет большое значение для решения проблем сохранения наскальных рисунков. Обрастая камень, биологические объекты (микроскопические грибы, водоросли, бактерии, лишайники, мхи) в большинстве случаев вызывают его повреждение или разрушение. Это происходит благодаря химическому (продукция кислот и других метаболитов) и физическому (внедрение в структурные пространства) воздействию на каменный материал. Цель исследования состояла в изучении роли живых организмов в химической трансформации камня с петроглифами (рис. 1).

Скала с наскальными рисунками в Музее-заповеднике «Томская писаница» сложена в основном алевролитами, переходящими в песчанистые алевролиты, с прослоями мелкозернистых песчаников. Материал для исследований отбирали на участках скалы, примыкающих к плоскостям с петроглифами и подвергающихся процессам биообрастания. Образцами для лабораторного анализа служили талломы лишайников, био пленки с карбонатными наслоениями, а также отслоившиеся фрагменты каменного материала.

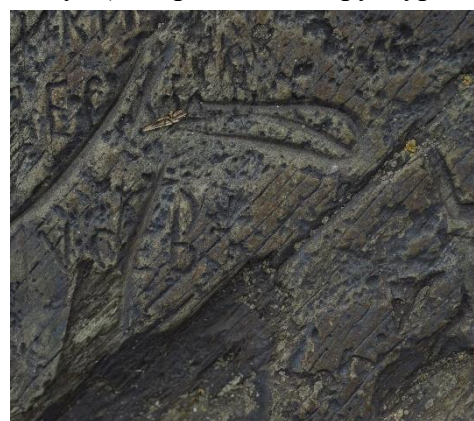


Рис. 1. Плоскость с петроглифами

В результате исследований в лишайниках *Pertusaria* sp., *Protoparmeliospis muralis*, *Circinaria contorta* методом РФА были идентифицированы оксалаты кальция (одноводный – уэвеллит, двухводный – уэдделлит), образовавшиеся в результате химического взаимодействия агрессивных метаболитов лишайников и подстилающей горной породы (биоминерализации). Уэдделлит характеризуется дипирамидально-призматическими и дипирамидальными кристаллами размером от 3 до 10–15 мкм. Кристаллы уэдделлита имели следы растворения и расщепления. Уэвеллит был представлен пластинчатыми кристаллами и их сростками размерами от 2 до 5 мкм. В талломах лишайников выявлены и минералы подстилающей породы: кварц, полевой шпат, гидрослюда (глауконит), серпентин, бернессит и др. В местах карбонатных наслоений были обнаружены био пленки с доминированием цианобактерий (всего выявлено 5 видов), которые были покрыты кристаллами кальцита (подтверждено РФА). Локально в поверхностном слое сохранились только чехлы цианобактерий, окруженные кальцитом. Показано, что развивающаяся био пленка, связанная с осаждением кальцита, имеет сложный состав. Кроме цианобактерий, она включает микроскопические грибы, водоросли и органотрофные бактерии. В ходе ее культивирования в лабораторных условиях (в дистиллированной воде в течение 2-х лет) установлено, что био пленка имеет устойчивую тенденцию к росту и переотложению кальцита как на поверхности, так и в толще био пленки.

Таким образом, биообрастания петроглифов характеризуются значительным разнообразием и различными механизмами воздействия на каменный материал, что необходимо учитывать при решении вопросов сохранности памятников наскального искусства.

Работа проведена при поддержке гранта РФФ 19-17-00141 на базе ресурсных центров Санкт-Петербургского гос. университета: Развития клеточных и молекулярных технологий, Микроскопии и микроанализа, Геомодель, Рентгенодифракционные методы исследования.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СФАЛЕРИТА

М.В. Воронин¹⁾, В.О. Осадчий¹⁾, Д.А. Чареев¹⁾,
Е.Г. Осадчий¹⁾, Л.В. Сипавина¹⁾, А.Н. Некрасов¹⁾

1) ИЭМ РАН, Черноголовка

Твердый раствор на основе сфалерита (ZnS), в котором Zn^{2+} изоморфно замещается на Fe^{2+} , до 56 мол% FeS , является основным рудным минералом цинка. Также в структуру минерала могут входить Cd , Ga , In , Mn , Ge и ряд других элементов, а содержания некоторых достигают промышленных концентраций. Понимание поведения изоморфной примеси в структуре минерала способствует выяснению условий образования рудной минерализации и определению технологических свойств руд. Ранее по результатам исследований методом мессбауэровской спектроскопии природных и синтетических образцов сфалерита было установлено [1], что атомы железа склонны к образованию пар $Fe-Fe$ во второй координационной сфере, и его распределение отличается от случайного, однако такой вывод не согласуется с результатами исследований другими методами.

В нашем исследовании принимало участие порядка 50 синтетических образцов (0.2-54 мол% FeS), полученных различными методами синтеза в широком интервале температур и фугитивности серы. Образцы, содержащие до 9 мол% FeS , были обогащены изотопом ^{57}Fe .

Образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Мессбауэровские спектры были получены при комнатной температуре и обработаны с использованием модели, предложенной [1, 2] для сфалеритового твердого раствора. В спектрах твердого раствора выделяются четыре компонента, три (синглет и два дублета) из которых принадлежат Fe^{2+} в тетраэдрической координации, а четвертый компонент (дублет) характеризуется параметрами $^{IV}Fe^{3+}$.

Компоненты двухвалентного железа характеризуются близкими значениями изомерного сдвига порядка 0.65 мм/с. Из-за величины квадрупольного расщепления дублеты $^{IV}Fe^{2+}$ разделяют на внутренний и внешний. Величина квадрупольного расщепления для внутреннего дублета изменяется с увеличением содержания железа от 0.6 до 0.4 мм/с, для внешнего – от 1.1 до 0.7 мм/с. Для дублета Fe^{3+} , из-за незначительной площади, величина изомерного сдвига во многих случаях принималась равной 0.3 мм/с, величина квадрупольного расщепления принимала значения в пределах 0.7-0.9 мм/с.

В рассматриваемой модели [1, 2] для $^{IV}Fe^{2+}$ принимается, что синглет отвечает за атом железа, у которого во второй координационной сфере расположены только атомы цинка. Внутренний дублет характеризует атом железа, у которого во второй координационной сфере находится еще один атом железа (пара $Fe-Fe$). За внешний дублет отвечает атом железа, у которого во второй координационной сфере находятся более двух атомов железа (кластер).

Проведя моделирование случайного распределения железа в структуре сфалерита, мы получили соотношение координаций одиночные атомы/пары $Fe-Fe$ /кластеры близкое к соотношению, полученному при обработке мессбауэровских спектров синтетических образцов. Таким образом, мы не нашли подтверждения склонности железа к формированию пар $Fe-Fe$ во второй координационной сфере, и его распределение в структуре является случайным

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5

Литература

1. F.Di Benedetto et al. Short-range order of Fe^{2+} in sphalerite by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility // Physics and chemistry of minerals, 2005, 32(5), p.339-348.
2. В.В.Коровушкин, Е.Г.Рябева Неэквивалентные положения ионов железа в сфалерите по данным ядерной гамма-резонансной спектроскопии // Изв. ВУЗов, Геология и разведка, 1991, № 1, стр. 51-57.

СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРОКСИЛГЕРДЕРИТА $\text{Ca}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Л.А. Горелова¹⁾, О.С. Верещагин¹⁾, А. Асландуков²⁾, А. Асландукова²⁾, Д.В. Спиридонова¹⁾,
М.Г. Кржижановская¹⁾, А.В. Касаткин³⁾, Л.С. Дубровинский²⁾

¹⁾ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²⁾ Университет г. Байройт, Байройт, Германия

³⁾ Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва, Россия

Минералы бериллия представляют интерес как для наук о Земле, так и для материаловедения. Бериллий, в основном, распространен в верхней части земной коры, тогда как в нижней коре и мантии он практически не встречается [1]. Глубинный цикл бериллия до сих пор изучен плохо. Для лучшего понимания глубинных процессов необходимы знания о поведении минералов Be при экстремальных условиях, которых, на сегодняшний день, недостаточно.

Гидроксилгердерит $\text{Ca}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ относится к надгруппе гадолинита [2]. Несмотря на свою относительную редкость, он является одним из наиболее распространенных в природе бериллофосфатов и может играть существенную роль в геохимическом круговороте Be.

Стабильность гидроксилгердерита при экстремальных условиях *in situ* была изучена методами монокристаллической рентгеновской дифракции (при температурах от -173 до $+82$ °С и давлениях от 0.0001 до 77 ГПа), порошковой рентгеновской дифракции (от 25 до 750 °С) и Рамановской спектроскопии (от 0.0001 до 100 ГПа).

В условиях высоких давлений гидроксилгердерит сохраняет исходную кристаллическую структуру без фазовых переходов до ~ 100 ГПа, после чего аморфизуется. При воздействии высокой температуры минерал остается стабильным примерно до 700 °С, после чего разлагается с образованием фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и херлбатита $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$.

Полученные данные о широком поле стабильности гидроксилгердерита свидетельствуют о том, что этот минерал может быть возможным переносчиком бериллия и воды в нижние слои коры и мантию Земли. Бериллофосфатный член надгруппы гадолинита является наиболее стабильным минералом в условиях высокого давления по сравнению с алюмо-, боро- и бериллосиликатными аналогами [3-5].

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 22-27-00430.

Литература

1. M.M. Jean, J.W. Shervais. /The distribution of fluid mobile and other incompatible trace elements in orthopyroxene from mantle wedge peridotites. //Chem. Geology. 457, 2017 p. 118–130.
2. P. Bacik, R. Miyawaki, D. Atencio, F. Camara, J. Fridrichova. /Nomenclature of the gadolinite supergroup. //Eur. J. Mineral. 29, 2017 p. 1067–1082.
3. L.A. Gorelova, A.S. Pakhomova, S.V. Krivovichev, A.V. Kasatkin, L.S. Dubrovinsky. Compressibility of hingganite-(Y): high-pressure single crystal X-ray diffraction study. //Phys. Chem. Minerals. 47, 2020 p. 22.
4. L.A. Gorelova, T.L. Panikorovskii, L.A. Pautov, O.S. Vereshchagin, M.G. Krzhizhanovskaya, D.V. Spiridonova /Temperature- versus compositional-induced structural deformations of gadolinite group minerals with various Be/B ratio. //J. Solid State Chem. 299, 2021 p. 122187.
5. L.A. Gorelova, A.S. Pakhomova, G. Aprilis, L. Dubrovinsky, S. Krivovichev /Pentacoordinated silicon in the high-pressure modification of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$. //Inorg. Chem. Front. 5, 2018 p. 1653–1660.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Ю. Ю. Духтыр, В. А. Морозов, Д. В. Дейнеко, Б. И. Лазорьяк

¹⁾Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

Соединения со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ являются матрицей для создания многофункциональных материалов, проявляющих люминесцентные, лазерные, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические, каталитические и биорегенеративные свойства. Благодаря широкому изоморфизму катионов во всех кристаллографических позициях ($M1$ - $M5$) структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ можно целенаправленно менять состав катионной и анионной частей, что позволяет варьировать размеры полиэдров и симметрию структуры. Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} в позиции $M5$ структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приводит к изменению пространственной группы (ПГ) $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ в соединениях $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ и улучшению люминесцентных свойств материалов. По этой причине соединения типа $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ интенсивно исследуются как потенциальные люминесцентные материалы. Для корректного описания люминесцентных свойств необходимо знать кристаллическую структуру соединений типа $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ и иметь информацию о полиэдрах, занятых ионами PЗЭ .

Фосфаты с общей формулой $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приготовлены методом твердофазного высокотемпературного синтеза на воздухе. Структуры $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) определены методом Ритвельда в centrosymmetric группе $R\bar{3}c$. Ионы Zn^{2+} занимают позицию $M5$, тогда как заселенность позиции $M1$ ионами Ln^{3+} возрастает при уменьшении радиуса иона редкоземельного элемента и достигает максимума, начиная с Dy^{3+} . Заселенность позиции $M3$ редкоземельными ионами Ln^{3+} наоборот убывает с уменьшением его радиуса. То есть, в случае $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}, \text{Ho}$ позиция $M3$ занята только ионами Ca^{2+} .

Изучены люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ под воздействием ближнего и дальнего ультрафиолетового излучения. Типичные спектры с $4f$ - $4f$ -переходами в ионах Ln^{3+} наблюдались для большинства исследованных соединений ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$) аналогично спектрам $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ (рис. 1, справа). Анализ спектров поглощения позволил установить взаимное расположение основных уровней ионов Ln^{3+} относительно друг друга и зон (рис. 1, слева). Это может быть полезно для построения сложных схем совместного легирования фосфатной матрицы. По краю фундаментальной полосы поглощения определена ширина запрещенной зоны, которая составила 8.57 эВ. Установлено, что при введении катионов Zn^{2+} в структуру увеличивается эффективность излучательной релаксации, что проявляется в увеличении квантового выхода и интенсивности люминесценции (в 3-5 раз). Это обусловлено снятием запрета с $4f$ - $4f$ переходов благодаря особенностям кристаллического строения цинк-содержащих фаз.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 20-03-00929).

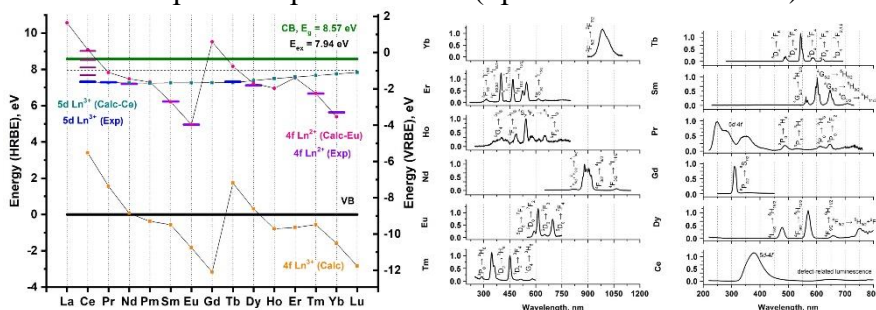


Рис. 1. (Слева) Схема взаимного расположения основных уровней $4f \text{Ln}^{3+}$ и $4f \text{Ln}^{2+}$ для соединений $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$. Нижняя черная линия соответствует потолку валентной зоны (VB), верхняя зеленая линия – дну зоны проводимости (CB). Пунктирная линия возле CB – энергия формирования экситонов (E_{ex}). (Справа) Спектры люминесценции $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{ex} = 156 \text{ nm}$).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКТИТОВ И РАСПЛАВНЫХ ИМПАКТИТОВ (ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ)

Е.В. Жаркова, О.А. Луканин

ГЕОХИ РАН, г. Москва

Представлены результаты определения собственной летучести кислорода (fO_2) различных типов импактных стекол: тектитов из европейской и австрало-азиатских полей рассеяния (молдавитов, индошинитов, филиппинитов и австралитов), а также расплавных импактитов из двух ударных кратеров Жаманшин (Казахстан) и Эльгыгытгын (Россия), выполненных электрохимическим методом на установке с двумя твердыми электролитами в интервале температур 800-1050°C при 1 атм. Для всех изученных образцов стекол величины fO_2 , измеренные при повышении и снижении температуры, образуют четкую линейную зависимость $\lg fO_2 = A - B/T, K$, где A и B – константы (рис. 1.).

Значения fO_2 импактных стекол в исследуемом интервале температур располагаются между буферными равновесиями железо-вюстит (IW) и вюстит-магнетит (WM). Они демонстрируют значительно более восстановленный характер импактных стекол по сравнению с породами мишени различного генезиса. Самые низкие fO_2 характерны для молдавитов. Более широкие вариации fO_2 наблюдаются для индошинитов, которые представлены разнообразными видами тектитов (типа Муонг-Нонг и сплэт-форм) и находятся гораздо ближе к гипотетическому родительскому ударному кратеру, чем филиппиниты и австралиты [1]. Исключением являются стекла тектитоподобных иргизитов кратера Жаманшин, для которых fO_2 при повышенных температурах ($\geq 1040^\circ C$) достигают и становятся выше значений fO_2 буфера QFM (рис. 1).

Следует отметить, что fO_2 для всех тектитовых и импактитовых стекол при T выше T полного плавления ($\geq 1000-1100^\circ C$) значительно выше тех значений fO_2 , которые соответствуют равновесию металлической фазы железа с силикатным расплавом. Таким образом, восстановительные процессы при формировании основной массы импактных расплавов, очевидно, не сопровождались восстановлением железа до нульвалентного состояния и образованием металлической фазы. Нахождение в импактных стеклах минеральных фаз, содержащих разновалентные формы Fe (металлического железа, вюстита, магнетита, гематита и др.), по-видимому, связано с неравновесностью процессов, протекающих на разных стадиях формирования импактных расплавов.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН

Литература

1. Луканин О.А., Жаркова Е.В., Сенин В.Г. Окислительно-восстановительное состояние тектитов из различных полей рассеяния по данным электрохимических определений собственной летучести кислорода. // Докл. РАН. Науки о Земле, 2021. Т. 497, № 2. С. 25–30.

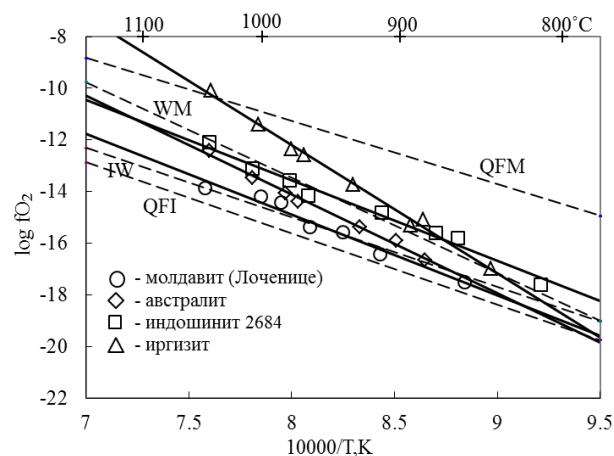


Рис. 1. Зависимость $\log fO_2 - 10^4/T, K$ для стекол некоторых типов тектитов и иргизита. Штриховые линии – буферные равновесия: IW – железо-вюстит, WM – вюстит-магнетит, QFI – кварц-фаялит-железо, QFM – кварц-фаялит-магнетит.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСАЛАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГУМБОЛЬДТИНА

*А.Р. Изатулина, А.В. Корнеев, М.А. Кузьмина, М.С. Зеленская, В.В. Гуржий,
О.В. Франк-Каменецакая
СПбГУ, Санкт-Петербург*

Оксалатные минералы (соли щавелевой кислоты) составляют большую группу органических минералов. Оксалатные минералы содержат различные катионы: щелочные, щелочноземельные, переходные и редкоземельные элементы. Оксалатные минералы образуются при контакте горных пород с грунтовыми водами, содержащими растворенные продукты жизнедеятельности птиц и летучих мышей. Также источником щавелевой кислоты является целый ряд лишайников и бактерий, находящихся непосредственно в контакте с горными породами, что приводит к образованию оксалатов. На сегодняшний день известно более 20 минералов, в состав которых входят оксалат-ионы. Изучение кристаллохимии оксалатных биоминералов (нестехиометрия составов, ионные замещения, наличие изоморфных серий), представляет интерес для создания биотехнологий извлечения ценных металлов, в том числе для детоксикации тяжелых металлов в различных средах (биоремедиации), с использованием микроорганизмов, выделяющих щавелевую кислоту. Данная работа посвящена изучению кристаллохимии минералов группы гумбольдтина ($M^{2+}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ ($M = Fe, Mn, Mg$)).

Объектами исследования служили биомиметические и синтетические аналоги минералов группы гумбольдтина (гумбольдтин, глушенскит и линдбергит). Биомиметические аналоги были получены при воздействии микроскопического гриба *Aspergillus niger* на поверхность ряда пороодообразующих минералов (биотит, пирротин, сидерит, тодорокит, кутногорит и магнезит). В случае синтетических образцов был проведен синтез твердых растворов минералов группы гумбольдтина при исходных соотношениях концентраций катионов от 0 до 100% концентрации Me^{2+} с шагом в 10%. Проведенные исследования показывают, что морфология синтезированных кристаллов меняется при изменении концентрации катионов. Увеличение соотношения катионов в растворе во всех трех рядах (Fe-Mg, Mg-Mn, Fe-Mn) сопровождается их увеличением в осадке. При этом параметры элементарной ячейки меняются не монотонно, для графиков характерен перегиб в интервале 0.3-0.5. Данный результат подтверждается результатами термодинамических расчетов. Например, для твердых растворов глушенскит-линдбергит, синтезированных при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении катионов и оксалат-ионов, на графиках “раствор – кристалл” твердых растворов этих серий наблюдается перегиб при $Mn/(Mg+Mn) = 0.40$. В интервале 0.40 – 1 рост содержания марганца происходит значительно быстрее. Область сосуществования линдбергита и глушенскита характеризуется соотношением $Mn/(Mg+Mn) = 0.25 - 0.50$, но значительно сужается при наличии в синтезе лимонной кислоты. Направленность изменения параметров элементарной ячейки растворов $((Mg, Mn) C_2O_4 \cdot 2H_2O)$, синтезированных при различных условиях, одинакова: параметр b – увеличивается, а параметры a , c и β уменьшаются по мере увеличения соотношения $Mn/(Mg+Mn)$. Увеличение параметра b объясняется растяжением вдоль $[010]$ цепочек, состоящих из чередующихся (Mg, Mn)- октаэдров и оксалат- ионов. Уменьшение остальных параметров (a , c и β) можно связать с укорочением или даже разрывом вследствие этого водородных связей между цепочками, которые лежат в плоскости (010) .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-17-00141. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Микроскопии и микроанализа, Геомодель.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМ ФРОНТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕПЛОЙ ГРАВИТАЦИОННО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ КОНВЕКЦИИ В РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЧИСЛАМИ ПРАНДТЛЯ

С.А. Кислицын^{1),2)}, В.С. Бердников^{1),2)}, К.А. Митин^{1),2)}

¹⁾Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

²⁾Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Численно методом конечных элементов в осесимметричной постановке задачи проведены исследования влияния скорости вращения цилиндрических тиглей на особенности тепло-массообмена и на формы фронтов кристаллизации расплавов с различными числами Прандтля. Решались системы термогравитационной конвекции с учетом теплоты кристаллизации согласованно с уравнениями теплопроводности в стенках тигля и в растущем кристалле. Данное исследование является продолжением работ [1, 2]. Исследования проведены для следующих систем кристаллизующее вещество-материал тигля: кремний-графит (рис. 1), гептадекан-оргстекло и вода-оргстекло. При физическом моделировании процессов кристаллизации гептадекан используется как модельная жидкость, обладая такими свойствами как невысокая температура кристаллизации $\approx 22^\circ\text{C}$, и оптическая прозрачность в жидкой фазе. Вода является жидкостью-имитатором расплавов обладающих инверсной зависимостью плотности от температуры, таких как эвтектика кадмий-ртуть-теллур, галлий и др. Охлаждение расплава со дна происходило за счет изменения распределения температуры на внешней поверхности тигля. Исследовано влияние нестационарного сопряженного конвективного теплообмена на формы фронтов кристаллизации при различных сочетаниях теплофизических свойств материалов тиглей и расплавов. В качестве конечных элементов выбраны треугольники для лучшего описания криволинейной формы фронта кристаллизации. Перестроение сетки происходило на каждом временном шаге под новое положение фронта кристаллизации. Полученные результаты будут полезны при отработке технологии выращивания методом Бриджмена поли- и монокристаллов, используемых в микроэлектронике, солнечной энергетике и оптике.

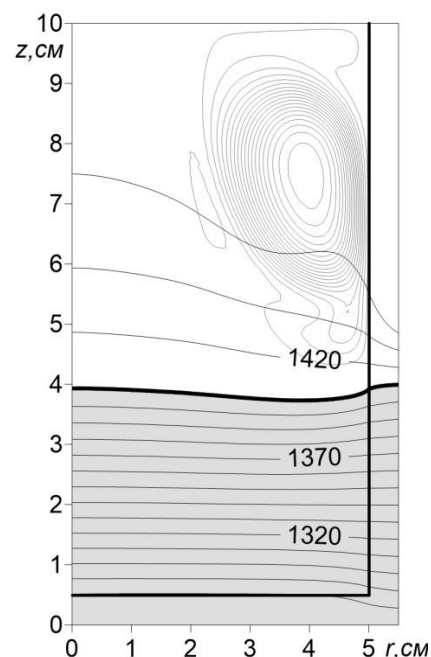


Рис. 1. Совмещенные поля изотерм и изолиний функции тока в один из моментов времени при скорости вращения тигля 2 об/мин. Система кремний-графит.

Работа на 70 % выполнена в рамках гос. задания ИТ СО РАН (проект III.18.2.5. гос. рег. АААА-А17-117022850021-3) и на 30% исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00707

Литература

1. К.А. Митин, В.С. Бердников, С.А. Кислицын. //Зависимость формы фронта кристаллизации от режима теплообмена в методе Бриджмена–Стокбаргера. //Вычислительная механика сплошных сред, Т. 12, № 1, 2019, стр. 106-116. DOI: 10.7242/1999-6691/2019.12.1.10
2. V. S. Berdnikov, S. A. Kislitsyn, K. A. Mitin. / The Influence of Prandtl numbers of melts and crucible materials on the features of crystal growth by the Bridgman method. //Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - Vol. 1382 : 35 Siberian Thermophysical Seminar. - Art. 012120 (8 p.). - DOI: 10.1088/1742-6596/1382/1/012120.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ОЦЕНКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗНАЧИМОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕСЧАНОЕ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

М.А. Коркина

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс*

Уральская кварценозная провинция – одна из крупнейших в России, многочисленные кварцево-жильные объекты которой являются источником для получения высококачественного кварцевого сырья для нужд наукоемких отраслей производства [1]. Кварцевые месторождения представлены жилами выполнения и замещения, залегающими в амфиболитах, диоритах, кристаллических сланцах и гранитах. Проявление Песчаное является новым и малоизученным объектом, перспективным для получения кварца высокой степени чистоты. Оно представляет собой серию сближенных и вытянутых с севера на юг кварцевых жил залегающих среди лейкократовых гранитов, преобразованных местами в милониты и бластомилониты [2]. С целью оценки промышленной значимости месторождения, выбора оптимальной схемы обогащения и определения условий его формирования были выполнены петрографические исследования, определен микроэлементный состав кварца, а также установлены особенности и характер расположения минеральных и флюидных включений.

Установлено, что формирование месторождения происходило путем заполнения кварцевым материалом системы трещин в гранитах. Существенно хлоридно-калий-натровые растворы (436-335 °С), с соленостью 0.2-9.3 мас. % NaCl-экв. и высоким содержанием кремнезема при падении давления до 0.7-1 кбар и резком снижении растворимости кремнезема послужили источником формирования кварцевых жил, заполнивших систему трещин. Кварцевые тела имеют четкий контакт с вмещающими породами, без околожильных изменений, возможно, этим объясняется идентичность состава растворов в первичных и вторичных включениях, свидетельствующая о формировании кварцевых жил из единого по составу и генезису флюида. В образцах кварца и вмещающих пород установлены следы деформации, представленные трещинами, перекристаллизацией зерен кварца, дифференциацией минералов во вмещающих породах и т.д. возникшие вследствие воздействия процессов метаморфизма при понижении температуры до 334-208 °С. Заключительной на месторождении является стадия формирования хрусталоносных гнезд, связанная с последующей эволюцией растворов. Установлено, что на фоне низких содержаний большинства элементов-примесей и минеральных включений кварц характеризуется высокой флюидонасыщенностью. Крупные флюидные включения расположены в объеме зерен кварца, что значительно затрудняет процесс его обогащения. Высокие содержания молекулярной воды и Al-OH группировок, требуют предварительной прокалки кварцевых концентратов для максимального удаления водосодержащих дефектов из образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Челябинской области в рамках научного проекта № 22-27-20077 и в рамках Госзадания 075-00880-22 ПР и темы НИР №ГР 1021051101651-0.

Литература

1. М.А. Игуменцева, В.Г. Кузьмин, В.Н. Анфилогов, Л.Я. Кабанова, В.М. Рыжков, М.В. Штенберг, Р.Т. Зайнуллина /Кварц жилы № 175 Кыштымского месторождения гранулированного кварца (Южный Урал) как эталон для оценки качества кварцевого сырья. //Разведка и охрана недр, 5, 2018 стр. 48-53
2. Л.Я. Кабанова, М.А. Игуменцева, Н.К. Никандрова, В.Н. Анфилогов, В.М. Рыжков /Геологическое строение и петрография месторождения жильного кварца «Песчаное» (Южный Урал). //Разведка и охрана недр, 5, 2019 стр. 18-24

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ И ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ–Fe–FeS–C ПРИ P–T ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И ЗЕМНОЙ КОРЫ

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

ИЭМ РАН, Черногловка

Фазовые соотношения в системе Fe–S–C представляют интерес в связи с тем, что в отличие от бинарных систем Fe–S [1] и Fe–C [2], в тройной системе Fe–S–C существует область несмесимости между Fe–C (Mc) и Fe–S (Ms) расплавами. В представленной работе приводятся результаты экспериментального изучения фазовых соотношений и распределения ряда элементов при частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe–S–C при 0,5 ГПа, 1150–1250°C.

Эксперименты проводили на УВГД в двойных графитово–Pt капсулах. Исходная шихта внутри графитовой ампулы состояла из равных весовых частей порошков пирротина и металлического Fe, с добавлением 10 мас.% технического углерода, а также металлов Ag, Au, Re, Pt, Pd, W, Ta ($\leq 0,5$ мас.% каждого). Продукты экспериментов изучали на микросонде.

Результаты показали, что при частичном плавлении C-насыщенной системы Fe–S–C жидкие фазы представлены несмесимыми Ms и Mc расплавами, сосуществующими с Fe-содержащим реститом. Однако при закалке Ms расплава при 1150 и 1200°C образуется 2-х фазная ассоциация Mss (Fe–Ni–S) и Iss (Fe–Cu–S), в то время как при 1250°C сульфидный расплав закаливается только в виде Mss. Это может быть обусловлено надликвидусным расслоением сульфидного Fe–Ni–Cu расплава на несмешивающиеся жидкости Mss и Iss составов, область существования которых ограничена при 1250°C.

На рис. 1 приведены коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$ ряда элементов при 1200 и 1250°C. Наиболее высокой сидерофильностью характеризуются Au, Pt, умеренной – Rh, Pd, Ni, W, Re. Элементы с $D^{Mc/Ms} < 1$ характеризуются халькофильными свойствами, которые возрастают с уменьшением $D^{Mc/Ms}$ в последовательности Ag→Cu→Mo→S. При повышении температуры от 1200 до 1250°C наблюдаются неупорядоченные вариации $D^{Mc/Ms}$ с тенденцией к возрастанию $D^{Mc/Ms}$ у Ni, Cu, Rh, W, Pt, Au. На этом же рисунке приведены $D^{Mc/Ms}$ по экспериментальным данным Хайдена [3].

C перераспределением рудообразующих элементов между сосуществующими расплавами связано обогащение Fe–C расплава – Ni, Pt и другими сидерофильными элементами, а рудообразующего Fe-сульфидного расплава Cu, Pd и другими халькофильными элементами, объясняя тем самым Pd–Cu-специализацию сульфидных руд Норильского района.

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

Литература

1. Jones J. H., Hart S. R., Benjamin T. M. Experimental partitioning studies near the Fe–FeS eutectic, with an emphasis on elements important to iron meteorite chronologies (Pb, Ag, Pd, and Tl) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Т. 57. №. 2. С. 453–460
2. Chabot N. L. et al. The Fe–C system at 5 GPa and implications for Earth's core // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Т. 72. №. 16. С. 4146–4158
3. Hayden L. A. et al. Trace element partitioning in the Fe–S–C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. Т. 75. №. 21. С. 6570–6583

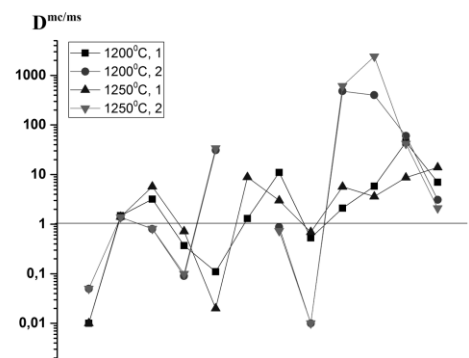


Рис. 1. Коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$ ряда элементов между Mc и Ms расплавами при $T = 1200$ и 1250°C . 1 – наши данные, 2 – данные [3].

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПРОЦЕССЫ РУДОГЕНЕЗА

А.Р. Котельников¹⁾, З.А. Котельникова^{1,2)}, Н.И. Сук¹⁾, В.С. Коржинская¹⁾

¹⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Московская область

²⁾ИГЕМ РАН, г. Москва

Процессы гетерогенизации флюидных, магматических и флюидномагматических систем представляют значительный интерес для процессов концентрирования петрогенных и рудных элементов в геологических процессах в верхней мантии и земной коре. Это связано с тем, что межфазовое распределение элементов является эффективнейшим процессом накопления и экстракции. Методы, основанные на указанных процессах, широко используются в современных технологиях, для извлечения полезных компонентов. Межфазовое распределение подразумевает сосуществование двух (или более) фаз переменного состава в течение времени, необходимого для перераспределения компонентов. Такими сосуществующими фазами могут быть твердые фазы (минералы переменного состава), жидкие фазы (растворы, надкритические растворы, расплавы) а также – паровые фазы. Системам фаз переменного состава (различного агрегатного состояния) посвящено много научных трудов таких известных ученых, как Д.С.Коржинский, В.А.Жариков, А.А.Маракушев, Л.Л.Перчук и др. Сосуществующие фазы переменного состава в практике петрологических исследований в основном используются для целей геотермобарометрии. В то же время для понимания процессов концентрирования рудного вещества изучению равновесий сосуществующих фаз уделено явно недостаточное внимание. Однако процессы гетерогенизации и распределения элементов между сосуществующими фазами не ограничены только системами силикатных и солевых расплавов. В природных условиях реализуются равновесия расплав – минерал, расплав1 – расплав2, расплав – флюид, расплав – пар, а также комбинации этих равновесий. При этом осуществляются реакции высокотемпературного гидролиза и перераспределения кислых и щелочных элементов между сосуществующими конденсированными фазами, что сопровождается изменением фазовых границ и изменением типов систем. Важную роль начинает играть процесс метасоматоза как магматического замещения, и осуществляются процессы «ретроградного плавления». Экспериментальному изучению подобных процессов и посвящена данная работа.

Представлены результаты экспериментального исследования фазовых отношений и распределения элементов в системах силикатный расплав – солевой (карбонатный, фосфатный, фторидный, хлоридный) расплав, силикатный расплав I – силикатный расплав II, а также во флюидно-магматических системах в присутствии фторидов щелочных металлов. Исследована солевая экстракция целого ряда рудных элементов (Y, P3Э, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) в процессах жидкостной несмесимости в широком интервале температур 800-1250°C и давления 1–5.5 кбар. Показано, что коэффициенты разделения достаточны для концентрирования рудных элементов в количестве, необходимом для генезиса рудных месторождений. Во флюидонасыщенном расплаве трахириолита получено расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L₁ и L₂. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц) – рудный минерал – гетерофазный флюид (Li, Na, K- фторид) при 650–850 C и P=1 кбар. Показано образование фазы высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава – концентратора Ta и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 15-05-03393 и программы FMUF-2022-0003.

КАТИОННООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ GA-ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ – ФЛЮИД

А.Р. Котельников¹⁾, Н.И. Сук¹⁾, Г.М. Ахмеджанова¹⁾, З.А. Котельникова^{1,2)}

¹⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Московская область

²⁾ИГЕМ РАН, г. Москва

Изучены катионообменные равновесия в системе галлиевый полевой шпат – флюид:
 $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8\text{ss} + \text{KCl}_{\text{aq}} = \text{KGaSi}_3\text{O}_8\text{ss} + \text{NaCl}_{\text{aq}}$.

Опыты проводили на гидротермальных установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором конструкции ИЭМ РАН по ампульной методике при $T=550^\circ\text{C}$ и давлении 1.5 кбар. В качестве исходных материалов применяли стекла составов $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и KGaSi_3O_8 , которые были приготовлены плавлением предварительно декарбонатизированных смесей оксидов и карбонатов при 1200°C и давлении 2 кбар в течении 6 часов. Для приготовления данных смесей использовали реактивы: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 . Микронзондовый анализ показал гомогенность этих стекол и соответствие их стехиометрическим формулам. В качестве исходных растворов для ионообменных опытов применяли 1М растворы NaCl и KCl .

Установлено, что распределение калия между полевым шпатом и флюидом неидеальное. При невысоких содержаниях калия в твердом растворе, калий перераспределяется в пользу флюида, в то время как при высоких содержаниях калия, он обогащает полевой шпат. При параметрах опытов наблюдается область распада твердого раствора. Границы области распада следующие: $X_{\text{K}}^{(1)} = 0.11(6)$; $X_{\text{K}}^{(2)} = 0.87(5)$.

На основании данных о межфазовом распределении натрия и калия, а также границах области распада твердого раствора рассчитаны избыточные энергии смешения [1]. Расчет значений избыточных энергий позволил получить следующие значения параметров двухпараметрической модели Маргулеса: $W1=17.27(\pm 0.18)$ и $W2 = 18.64(\pm 0.15)$ кДж/моль (при 550°C). Также рассчитаны избыточные объемы смешения твердого раствора полевых шпатов.

Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтетических галлиевых щелочных полевых шпатов. Показано, что натровые полевые шпаты относятся к структурному типу C1, а калиевые разности – к C2/m. На основе зависимости $(\cos 2\alpha) \cdot 1000$ от состава твердого раствора определена точка структурного перехода C1(-) – C2/m: этот переход осуществляется при $X_{\text{K}}^{\text{fsp}} = 0.385 \pm 0.030$. По-видимому, область распада связана именно с этим структурным переходом.

Определены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек. Рассчитаны избыточные объемы смешения твердого раствора полевых шпатов. Проведено сравнение функций смешения галлиевых полевых шпатов с другими твердыми растворами каркасных алюмосиликатов.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

Литература

1. А.Р. Котельников. / Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. // Автореф. докт. диссерт. Москва, МГУ, 1995, 41 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШУНГИТОВОГО ВЕЩЕСТВА И СОСТАВЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ШУНГИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАОНЕЖЬЯ

А.Р. Котельников¹⁾, Г.М. Ахмеджанова¹⁾, Н.И. Сук¹⁾, К.В. Мартынов^{1,2)},
О.К. Криночкина³⁾, В.В. Ананьев⁴⁾, З.А. Котельникова^{1,5)}

¹⁾ ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Московская область

²⁾ ИФХЭ РАН РАН, г. Москва

³⁾ МГСУ, г. Москва

⁴⁾ ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

⁵⁾ ИГЕМ РАН, г. Москва

В ходе полевых сезонов 2016 и 2017 г.г. проведено опробование и отбор проб поверхностных вод на шунгитовых месторождения Заонежья (Максовское и Зажогинское). Анализы проводились на содержание главных, малых и примесных элементов методами ААС и ИСП-МС. Кроме того, процесс гидролитического выщелачивания шунгитов изучался экспериментально. Опыты проводились во фторопластовых контейнерах при двух температурных режимах 25 и 90°C продолжительностью 60 сут. Анализ растворов после опытов проводили методами ААС и ICP MS – AES. Проведена корреляция нормированных содержаний REE в карьерных водах Максовского месторождения и экспериментальных данных по выщелачиванию из тех же пород. Показано, что ведущим механизмом перевода тяжелых металлов в растворимые формы является окисление сульфидов (в основном пирита) в приповерхностных условиях за счет повышенного потенциала кислорода и присутствия дождевых вод по реакции: $FeS_2 + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2SO_4$.

Образующаяся кислота способствует растворению рудных сульфидов (пентландита, халькопирита, сфалерита и др.), а также фосфатов редких земель, и обогащению природных вод такими компонентами, как редкоземельные элементы, кобальт, никель, цинк, кадмий, медь и др. Для Максовского месторождения показано превышение ПДК для таких элементов как Li (7); Be (3); Mg(2); Ti (5); Cr (4.5); Mn (63); Fe (460); Co (4.5); Ni (370); Cu (175); Zn (520); Cd (17.5); Tl (32); Pb (1.5); U (30) – в скобках указана величина (C_i/ПДК). Для Зажогинского месторождения превышение ПДК зафиксировано только для следующих элементов: Mn(15); Fe (4); Ni (16); Zn (12). Сравнение данных по загрязнению поверхностных вод Максовского и Зажогинского месторождений позволяет констатировать, что разработка Зажогинского месторождения в значительно меньшей степени трансформирует поверхностные воды, чем Максовского.

Для изучения процессов минералогенеза были отобраны образцы углерод-содержащих (шунгитовых) и вмещающих их карбонатно-силикатных и силикатных пород из различных объектов районов п.Толвуя и п.Шуньга (Заонежье). Проведено изучение флюидных включений в кварцах в образцах из Зажогинского и Максовского карьера, а также из вмещающих пород (участок Толвуя – Тетюгино). Показано, что ФВ из образцов кварца из Зажогинского карьера отличаются относительно невысокими плотностями флюида (0.6 г/см³) в сравнении с флюидными включениями остальных изученных объектов, в которых плотности варьируют от 0.93 г/см³ (Максовский карьер) до 0.95 г/см³ (участок Толвуя-Тетюгино). Изучение флюидных включений показало относительно невысокую температуру их образования ~100-150°C, а наличие сингенетичных типов включений Г+Ж и Ж косвенно свидетельствует об образовании их из расслоенного флюида.

Методом минеральной термометрии по парагенезису кальцит + доломит проведена оценка температур минералогенеза для образцов из карбонатно-силикатных пород, контактирующих с шунгит-содержащими породами. Определены температуры минералогенеза, которые варьируют от 350 до 430°C.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А.Р. Котельников¹⁾, Г.М. Ахмеджанова¹⁾, Н.И. Сук¹⁾, К.В. Мартынов^{1,2)}, О.Т. Гавлина³⁾

¹⁾ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Московская область

²⁾ИФХЭ РАН РАН, г. Москва

³⁾МГУ, химический ф-т, г. Москва

Для развития методов захоронения радиоактивных отходов в породах земной коры предложена концепция фазового и химического соответствия в системе матричный материал – вмещающая порода [1]. Этот принцип позволяет проводить направленный синтез оптимальных по совокупности свойств минеральных матриц. Показана возможность синтеза минеральных матричных материалов различными методами: сорбции и фазовой трансформации, метасоматических реакций замещения, осаждения, пиросинтеза и горячего прессования. Предложенные методы просты и дают выход синтезируемых матричных материалов, близкий к 100%. Разработанные методы позволяют легко контролировать и управлять процессом синтеза. Синтезированные матричные материалы показали высокую стойкость к процессам гидролитического выщелачивания.

Исследованы свойства ряда твердых растворов минералов – потенциальных матричных материалов для иммобилизации радионуклидов РАО. Разработаны методы фиксации и разделения благородных металлов (компонентов РАО) и галогенидов (Br, I). Впервые разработан метод фиксации реакторного графита в устойчивую графит-силикатную матрицу, которая обладает высокой плотностью (близкой к 99% от теоретической), прочностью и высокой устойчивостью к выщелачиванию [2]. Рассмотрены проблемы переработки стекольных матричных минералов (боросиликатных и алюмофосфатных стекол) в стабильные кристаллические матричные материалы [2]. Разработаны и опробованы оригинальные процессы переработки стекольных матриц в устойчивые полиминеральные формы. Для этого использованы следующие методы: 1) высаливания, приводящего к ликвации раствора на сосуществующие жидкости и образованию минеральных фаз; 2) перевода системы (добавки ряда компонентов, снижение температуры) в состояние гетерогенизации; 3) метода направленной кристаллизации.

Показано, что добавление SiO_2 к алюмофосфатному стеклу (или фосфата – к боросиликатному) вызывает ликвацию в системе – на алюмосиликатный и фосфатный расплавы, при этом происходит синтез монацита – устойчивого матричного минерала для фиксации радионуклидов рядов лантанидов и актинидов. Экспериментально исследована кристаллизация титано-ниобатов из боросиликатного расплава при разных PT параметрах и составах расплава. Показано, что с помощью метода высаливания можно добиться синтеза минералов, используя в качестве высаливателя оксид алюминия. Экспериментально показано, что в ходе ликвации образуется алюмосиликатный и боросиликатный расплавы. Последний обогащён компонентами лопарита (Ti, Nb, Ca, Sr, La, Ce, Na). Из боросиликатного расплава кристаллизуются лопарит, титанат натрия, цезиевый силикат (аналог кальсилита?) и рутил.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

Литература

1. А.Р. Котельников. /Минералы как матричные материалы для фиксации радионуклидов. //Геоэкология, 6, 1997 стр. 3-15.
2. А.Р. Котельников, Г.М. Ахмеджанова, Н.И. Сук, К.В. Мартынов, О.Г. Гавлина, В.А. Суворова. /Синтез минералов и полиминеральных матриц для иммобилизации элементов РАО. //Геохимия,10, 2019 стр. 1047-1063.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ АНИОНОВ NO_3^- И ОН-ГРУПП В ВОДНОЙ СРЕДЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ, СВЯЗЬ С ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫМИ КЛАСТЕРАМИ

Кряжев А.А.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В данной работе, с помощью Рамановской спектроскопии, детально исследован основной пик 1050 см^{-1} колебаний аниона NO_3^- и полосы $\sim 3460 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний ОН-групп в водном кристаллообразующем растворе KNO_3 с различной концентрацией при изменении температуры. Обнаружена асимметрия пика NO_3^- , что свидетельствует о присутствии нескольких частотных компонент в его составе. Проведен анализ, который показал наличие трех Гауссовых компонент отвечающих за структурные единицы раствора, к которым предположительно относятся: свободные, гидратированные и объединенные в кластеры анионы NO_3^- (рис. 1) [1, 2]. Обнаружено, что в исследуемых растворах всегда имеются кластерные ассоциации, даже если раствор недосыщен. Показано изменение отношения между гидратированными и объединенными в кластеры анионами при изменении температуры и концентрации раствора.

В недосыщенном растворе всегда преобладает гидратированная компонента, которая увеличивает свой вклад с понижением температуры, что может быть связано с образованием второго гидратного слоя. С повышением температуры отношение компонент практически не меняется, что говорит о стабильном состоянии структурных единиц раствора. В растворе проходящем стадии от пересыщения до недосыщения, за счет повышения температуры, гидратированная компонента возрастает только после точки насыщения, когда начинается разрушение кластерных ассоциаций, а

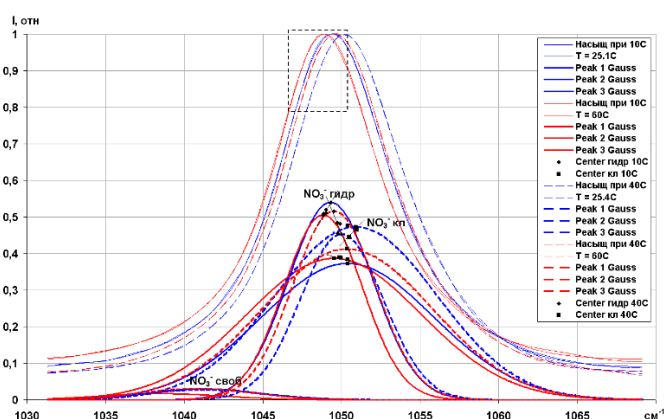


Рис. 1. Рамановские пики 1050 см^{-1} водного раствора KNO_3 при различных температурах и концентрациях с раскладкой на три Гауссовы компоненты. Для растворов с точкой насыщения при $T = 10^\circ\text{C}$ и 40°C .

при понижении температуры отношение становится примерно одинаковым. При приближении к точке насыщения с понижением температуры валентные полосы ОН-групп воды сдвигаются в область высоких частот, что связано с изменением влияния на них растворенного вещества из-за агрегации в кластеры. Все это говорит о нарастании и последующей стабилизации предкристаллизационных кластеров, вплоть до достижения критической температуры и спонтанному образованию кристаллов.

В дальнейшем планируется исследовать и сравнить пики колебания аниона NO_3^- и ОН-групп у соединений с различными ионными радиусами катионов.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 19-05-00460 при использовании оборудования ЦКП "Геонаука".

Литература

1. Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system – solute clustering in supersaturated solutions // Journal of Crystal Growth, 1989, V. 97, P. 345-351.
2. Frost R.L., James D.W. Ion-ion interactions in solution // Chem. Soc., Faraday Trans., 1982, 78: 3223-3279.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ В СУБСОЛИДУСЕ АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ СИЛИКАТ-КАРБОНАТ-СОИ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ 6 ГПа

А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, А.В. Спивак

ИЭМ РАН, г. Черноголовка

Согласно мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза [1], метасоматический восходящий высокотемпературный флюид реагирует с силикатной мантией. Образуются карбонатные расплавы, в которых растворяются вмещающие силикатные породы и углерод. Сформированные в результате очаги материнских алмазообразующих карбонатно-силикатных расплавов постепенно остывают (рис. 1). В процессе солидификации в пределах очага происходят перитектические реакции, в результате которых гипербазитовые породы изменяются до базитовых.

Перитектическая реакция клинопироксенизации с исчезновением ортопироксена была показана в работе [2]. Реакция гранатизации оливина с образованием граната обоснована как в силикатной мантийной системе оливин-диопсид-жадеит, так и в силикат-флюидной системе оливин – диопсид – жадеит - (С-О-Н-флюид) [3]. В данной работе экспериментально при 6 ГПа и 700-1350°C изучено влияние С-О-Н-флюида на течение перитектической реакции гранатизации оливина и постсолидусные превращения в алмазообразующей карбонат-силикат-флюидной системе. Установлено, что при участии Mg-Fe-Ca-Na-карбонатов и сверхкритического С-О-Н-флюида (7.5 мас. %) в составе данной системы сохраняется перитектическая реакция оливина. В субсолидусе системы обнаружены карбонаты, в том числе моноклинный водный несквегонит ($Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$). В некоторых образцах встречаются обособленные полости, а также достаточно крупные гидротермальные структуры типа жеод (рис. 2). Углекислотный CO_2 и водный H_2O компоненты находятся в состоянии полностью смесимой сверхкритической С-О-Н-жидкости-флюида. H_2O -компонент выделяется на солидусе в газовой-флюидную фазу, создавая самостоятельную сверхкритическую гидротермальную систему, которая в открытом режиме сосуществует с субсолидусными силикатными и карбонатными продуктами алмазообразующих процессов.

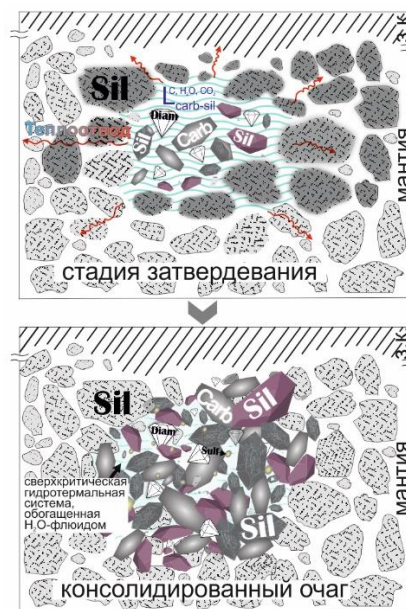


Рис. 1. Схема образования и солидификации алмазообразующих очагов карбонатно-силикатных расплавов в мантии Земли. з.к. – земная кора

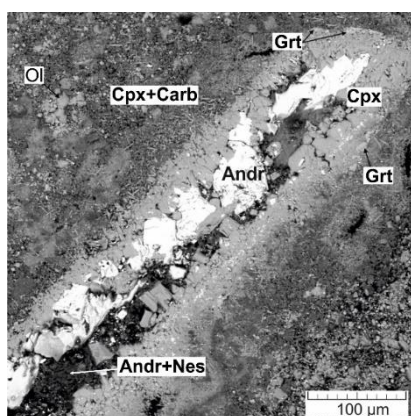


Рис. 2. СЭМ-фото образованной в опыте «жеоды». Обр. 3291 / $[(Ol_{80}Jd_{12.40}Di_{7.6})_{80}Carb_{20}]_{92.5}COH_{7.5}$ / 6 ГПа / 1129 °C / выдержка 95 мин

*Исследование проводится в рамках темы
FMUF-2022-0001*

Литература

1. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. / Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза // *Геохимия*, 10, 2016, стр. 873-892.
2. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли // Москва, Наука. 1991.
3. Литвин Ю. А., Кузюра А. В. / Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат (С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии // *Геохимия*, т. 66, № 9, 2021, стр. 771–798.

ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В СИСТЕМЕ Ol-Di-Jd-CO₂ ФЛЮИД КАК ОСНОВА МАГМАТИЧЕСКОЙ ГИПЕРБАЗИТ-БАЗИТОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, Д.А. Варламов

ИЭМ РАН, г. Черногловка

Экспериментально при 6.0 ГПа и 700-1350°C изучено влияние повышенных (7.5 мас. %) содержаний С-О-Н-флюида на возможность перитектической реакции оливина, ее температуру, составы фаз в модельной мантийной силикат-карбонат-флюидной системе оливин – жадеит – диопсид – (Mg,Fe,Ca,Na)-карбонат - С-О-Н-флюид. Ранее авторами экспериментально обосновано [1], что перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием гранат-содержащей ассоциации является ключевым механизмом ультрабазит-базитовой эволюции магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии, опыты проводились как в сухой силикатной системе оливин-диопсид-жадеит, так и в силикат-флюидной системе оливин – диопсид – жадеит - С-О-Н-флюид.

Эксперимент показал, что в силикат-карбонат-флюидной системе оливин – жадеит – диопсид – (Mg,Fe,Ca,Na)-карбонат - С-О-Н-флюид происходит перитектическая реакция гранатизации оливина. Сканирующая электронная микроскопия и

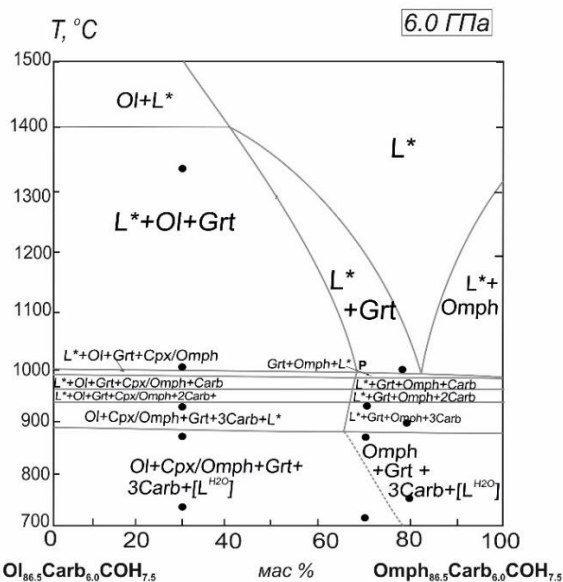


Рис. 1. Фазовая диаграмма силикат-карбонат-флюидной системы Ol-Di-Jd-Carb-CO₂.

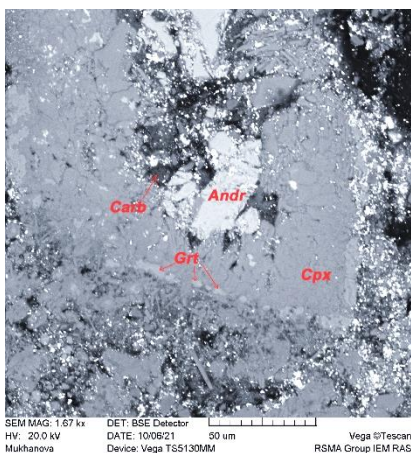


Рис. 2. Ликвидусные фазы (Grt, Cpx) и субсолидусные карбонаты в экспериментальном образце. Обр. 3291/ Стартовый состав - [(Ol₈₀Jd_{12,40}Di_{7,6})₈₀Carb₂₀]_{92,5}COH_{7,5}. 6 ГПа. 1130°C. Выдержка 95 мин. Андрадит (Andr) здесь в качестве затравки

микрорентген спектральный анализ

свидетельствует об образовании на ликвидусе оливина, пироп-альмандинового граната, клинопироксена (рис. 1). По сравнению с силикат-флюидной мантийной системой в исследуемой системе перитектическая реакция происходит ниже на 300-350°C. CO₂-компонент сверхкритического флюида метасоматически реагирует с силикатными компонентами минералов и расплавов. Возникающие карбонатные расплавы образуют вместе с силикатными полностью смесимые расплавы. В них полностью растворима вода из сверхкритического флюида. При практически мгновенной закалке карбонаты выпадают, в субсолидусе системы обнаружены кальцит, магнезит, Na,Ca- и Mg,Fe-карбонаты (рис. 2).

Работа выполнена за счет средств темы проекта FMUF-2022-0001

Литература

1. Ю.А. Литвин, А.В. Кузюра /Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат - (С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии //Геохимия, 66, № 9, 2021 стр. 771–798.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Ni, Co, P) МЕЖДУ ЖИДКИМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ (Fe-Ni-Co-P-C) И СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ В ПРИСУТСТВИИ C–O–H ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВЫСОКИХ *PT* ПАРАМЕТРАХ

О.А. Луканин¹⁾, Т.И. Цехоня¹⁾, В.В. Колташев²⁾, Н.Н. Кононкова¹⁾

¹⁾ГЕОХИ РАН, г. Москва

²⁾ИЦВО РАН, г. Москва

Современные модели формирования ядра Земли и других планет в результате сегрегации железной металлической фазы в условиях глобального плавления планетного вещества предполагают присутствие в его составе воды и других C–O–H летучих компонентов. В связи с этим экспериментальное изучение влияния летучих компонентов на распределение сидерофильных и других элементов металл/силикат при высоких *PT* параметрах и низких летучестях кислорода (fO_2) остается актуальной задачей [1, 2 и др.].

В сообщении представлены результаты экспериментального определения коэффициентов распределения металл/силикат ($D(M)^{met/sil}$) для умеренно сидерофильных элементов Ni, Co, P в модельной системе силикатный расплав (FeO-Na₂O-Al₂O₃-NiO-CoO-P₂O₅) - металлический сплав (Fe-Ni-Co-P-C) – графит – летучие (C-O-H) при 4 ГПа, 1550°C и fO_2 на 0.5–2.9 лог.ед. ниже буфера железо-виостит (IW). Проведено сравнение полученных данных с имеющимися данными для «сухих» систем [1, 3]. Установлено, что коэффициенты распределения Ni, Co, P между силикатными расплавами, насыщенными углеродом и содержащими в растворенном виде C–O–H летучие компоненты (главным образом, в виде OH групп, H₂ и CH₄), и жидкими сплавами Fe–Ni–Co–P–C, при относительно окислительных условиях ($fO_2 > IW-1.5$) соответствуют ожидаемым значениям $D(M)^{met/sil}$ для равновесий металл - силикатный расплав в системе без летучих при аналогичных *P*, *T*, fO_2 и *pbo/t* параметрах. При более восстановительных условиях ($fO_2 \leq IW-2$) присутствие C–O–H летучих вызывает снижение $D(M)^{met/sil}$ для Ni и P по сравнению с $D(M)^{met/sil}$ в «сухих» системах. С уменьшением fO_2 эти различия возрастают и при $fO_2 = IW-2.9$ они составляют ~ 0.5 и более 1 порядка для Ni и P, соответственно. Влияние летучих на $D(Co)^{met/sil}$ значительно менее выражено, вследствие этого при уменьшении fO_2 происходит сближение значений $D(Ni)^{met/sil}$ и $D(Co)^{met/sil}$.

КР спектроскопия экспериментальных стекол и определение в них концентрации водорода методом SIMS показывают, что с уменьшением fO_2 содержание воды (OH+H₂O) в расплавах уменьшается, при этом существенно возрастает содержание CH₄ и комплексов с C–H связью. Предполагается, что причинами уменьшения $D(M)^{met/sil}$ в сильно восстановительных условиях могут быть изменения в структуре силикатных расплавов и формирование в них комплексных соединений сидерофильных элементов с летучими компонентами.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН

Литература

1. K. Righter. /Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of *PT* conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth. // Earth Planet Sci. Lett., 2011, V. 304, pp.158–167
2. V. Clesi, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, A. Fabbrizio, D. Andrault / Effect of H₂O on metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth and Mars. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2016. V. 192, pp. 97–121
3. О.А. Луканин, Т.И. Цехоня., В.В. Колташев, Н.Н. Кононкова / Влияние C–O–H летучих компонентов на распределение Ni, Co и P между силикатным расплавом и жидким металлическим сплавом железа при 4 ГПа, 1550 °C // Геохимия. 2020. Т. 65, № 6, стр. 548-56.

ВЛИЯНИЕ ZrO_2 НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

Е.В. Мальчукова¹⁾, Н.Г. Тюрнина²⁾, В.С. Левицкий³⁾, З.Г. Тюрнина²⁾, А.В. Егранов⁴⁾,
А.А. Шалаев⁴⁾

¹⁾ФТИ им. А.И. Иоффе СО РАН, Санкт-Петербург

²⁾ИХС им. Гребенщикова СО РАН, Санкт-Петербург

³⁾НТЦ тонкопленочных технологий, Санкт-Петербург

⁴⁾Институт геохимии СО РАН, Иркутск

ZrO_2 часто добавляют в составы промышленного стекла из-за особых свойств, которые он придает этим стеклам. Например, его вводят в щелочно-стойкие стеклянные волокна для армирования цементных изделий [1] и в качестве зародышеобразователя в различных стеклокерамиках [2]. Кроме того исследования структурных характеристик боросиликатных стекол с высоким содержанием циркония активно проводятся с середины прошлого столетия с целью оценки их долгосрочного поведения при иммобилизации ядерных отходов. В то же время, редкоземельные элементы (РЗЭ) часто добавляют в стекла благодаря применимости их оптических характеристик в различных оптоэлектронных материалах. Вследствие того, что они являются распространенными продуктами распада в расплавах ядерных отходов [3], они часто используются в лабораториях в качестве нерадиоактивных заменителей актинидов для приготовления неактивных (модельных ядерных) стекол [4]. Поскольку в стеклах, предназначенных для утилизации ядерных отходов, одновременно присутствуют и ZrO_2 , и РЗЭ, представляется важным исследовать вопрос о том, как внедрение ионов циркония может повлиять на локальное окружение РЗ ионов, а также структурные модификации и свойства стеклянной матрицы, в которой они сосуществуют.

В настоящем исследовании представлены результаты анализа структурной эволюции и оптических свойств 1вес.%Ce,Gd-содопированного алюмоборосиликатного стекла (АВС), содержащего цирконий. Методом абсорбционной и инфракрасной (ИК) спектроскопии, а также комбинационного рассеяния, фотлюминесценции и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены спектры облученных и необлученных образцов в зависимости от концентрации РЗ содопантов. Проведена оценка влияния добавки ZrO_2 на поведение боросиликатной матрицы и РЗЭ под действием внешнего облучения. Согласно предварительным данным внедрение оксида циркония не влияет на ширину запрещенной зоны РЗ-содопированного стекла, однако оказывает влияние на уплотнение и полимеризацию структуры исследуемого стекла. В то же время, как показывают исследования, ионы RE^{3+} предпочтительно расположены в деполимеризованных областях силикатной сетки. При этом, их внедрение в АВС матрицу уменьшает зону запрещенных энергий, смещая ее край в длинноволновую область.

Литература

1. V.T. Ylmaz, E.E. Lachowski, F.P. Glasser. /Chemical and microstructural changes at alkali-resistant glass fibrecement interfaces.// J. Amer. Ceram. Soc., 74, 1991, p.3054-3060.
2. D.P. Mukherjee, S. Kumar Das. /Role of ZrO_2 on properties of machinable glass-ceramics.//Adv. Sci. Lett., 22, 2016, p.202-207.
3. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, J.L. Dussossoy, T. Charpentier./Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallization behavior of an aluminoborosilicate glass.// Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glass Sci. Technol. B., 49, 2008, p.192-197.
4. E. Malchukova, B.Boizot. /Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation. // Mater. Res. Bulletin. 45, 2010, p.1299-1303.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ КРИСТАЛЛОВ НА ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ПРОЦЕССА РОСТА В МЕТОДЕ ЧОХРАЛЬСКОГО

К.А. Митин¹⁾, В.С. Бердников¹⁾

¹⁾Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Структурное совершенство монокристаллов, получаемых вытягиванием из расплавов методом Чохральского, зависит от формы фронта кристаллизации и нестационарных полей температуры в процессе роста кристалла. В реальном высокотемпературном технологическом процессе важны особенности радиационно-конвективной теплоотдачи от кристалла в окружающую среду. Конвективная составляющая теплоотдачи с образующих кристаллов определяется нестационарными термогравитационными течениями газа в сочетании с влиянием вращения кристаллов и вынужденной конвекцией. Сочетание различных механизмов генерации конвективного течения приводит к сложной структуре и зависимости от времени пограничных слоев у образующих кристаллов. Теплообмен имеет сложный сопряженный характер и поля температуры самосогласованны во всей ростовой камере. Нелинейность задач конвективного и сопряженного теплообмена между кристаллом, расплавом и окружающей средой приводит к необходимости их решения при большом количестве промежуточных геометрий расчетных областей по мере роста кристалла. Для понимания общих закономерностей зависимости полей температуры и термических напряжений в кристаллах от интенсивности теплоотдачи с их образующих необходимо проводить параметрические исследования, решая задачи в рамках не глобального а частичного моделирования. Поля температуры в кристалле в режимах нестационарного сопряженного теплообмена корректирует кривизну фронтов кристаллизации и определяют объемное распределение собственных точечных дефектов и других несовершенств [1].

Численно, методом конечных элементов, исследован сопряженный теплообмен в различных режимах теплоотдачи в системе «кристалл – окружающая среда – стенки ростовой камеры», геометрически подобной упрощенной схеме верхней части теплового узла в методе Чохральского на различных стадиях технологического процесса. Продолжая исследования [2, 3] в режимах смешанной конвекции дополнительно учтено равномерное вращение кристаллов. Расчеты проведены при различных отношениях длины кристалла к радиусу кристалла в диапазоне от 1 до 8. Расчеты выполнены при числе Прандтля равном 0,68 (аргон) и числе Грасгофа 16000, характерном для реального технологического процесса. Изучена относительная роль и совместное влияние конвективного и радиационного механизмов теплообмена при равномерном вращении кристалла на различных стадиях технологического процесса.

Работа на 70% выполнена в рамках гос. задания ИТ СО РАН (проект III.18.2.5. гос. рег. АААА-А17-117022850021-3) и на 30% исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00707.

Литература

1. Простомолотов А.И., Мильвидский М. Г. // Известия Вузов. Материалы электрон. техники. 2008. №3. С. 49.
2. Бердников В.С., Митин К.А., Григорьева А.М., Клещенок М.С. Зависимость полей температуры в кристаллах от их теплофизических параметров и свойств окружающей среды в методе Чохральского при различных режимах теплообмена. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – № 9. – С. 1198 – 1204.
3. Бердников В.С., Митин К.А. Влияние режимов теплоотдачи на поля температуры и термических напряжений в монокристаллах // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2016. Т. 80, № 1. - С. 75-80.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ ГАЛЕНИТОМ И СФАЛЕРИТОМ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

***В.О. Осадчий¹⁾, Д.А. Чареев¹⁾, А.Н. Некрасов¹⁾, Абрамова В.Д.²⁾, Бычков А.Ю.³⁾,
Тарнопольская М.Е.³⁾, Николаева И.Ю.³⁾***

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾ИГЕМ РАН, Москва

³⁾Геол. ф-т. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Распределение элементов-примесей между сосуществующими минералами является одним из источников информации о физико-химических условиях их формирования (температура, давление). Наиболее изученными и активно применяемыми являются распределения примесей между твердыми растворами породообразующих минералов (оливин/ортопироксен, амфибол/гранат, магнетит/ильменит и др.). При этом для сульфидных ассоциаций известно всего несколько геотермометров, основанных на распределении примесных элементов, а их применение часто дает нереалистичные результаты. Это связано с как с экспериментальными, так и с аналитическими трудностями калибровки таких геотермометров: калибровку необходимо проводить на синтетических образцах, полученных в строго контролируемых физико-химических условиях, близких к природным, размер зерен минералов должен исключать контаминацию при анализах состава фаз, а используемые аналитические методы должны обладать высокой локальностью и низкими пределами обнаружения, так как типичные концентрации элементов-примесей в сульфидных минералах начинаются от первых ppm.

Мы изучили зависимость распределения кадмия между синтетическими галенитом (PbS) и сфалеритом (ZnS) при 450-780°C и 1 бар. Сrostки равновесных кристаллов галенита и сфалерита были получены методом синтеза в расплавах галоидных солей щелочных металлов в условиях температурного градиента, размер отдельных кристаллов составлял 0.1-2 мм. Состав определялся комбинацией методов SEM WDS/EDS, LA ICP-MS и ICP-MS.

Отношение весовых концентраций кадмия ($K_d^{Cd} = C_{Cd}^{ZnS} / C_{Cd}^{PbS}$) при постоянной температуре можно считать константой в области составов $C_{Cd}^{ZnS} < 20000$ и $C_{Cd}^{PbS} < 2500$ ppm, которая включает в себя типичные концентрации, наблюдаемые в природе. Зависимость $\log_{10} K_d^{Cd}(1000/T)$ в первом приближении является линейной:

$$T/C = [1353 / (\log_{10}(C_{Cd}^{ZnS} / C_{Cd}^{PbS}) + 0.441)] - 273.15 \quad (1)$$

Полученное выражение мы использовали для оценки температур образования галенита и сфалерита различных месторождений по данным из работы [1]. Полученные оценки температур согласуются с результатами анализа флюидных включений и дают более надежные оценки, чем термометры, основанные на изотопии S^{34} , и чем термометр по распределению кадмия, предложенный в [2].

Таким образом, выражение (1) может использоваться в текущем виде для целей геотермометрии, а для получения наиболее надежных результатов для анализа состава природных образцов необходимо использовать комбинацию методов (SEM WDS и LA ICP-MS).

Работа Осадчего В.О. выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №19-77-00087.

Работа Чареева Д.А. выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5.

Литература

1. Bortnikov N. S., Dobrovol'skaya M. G., Genkin A. D., Naumov V. B., Shapenko V. V. / Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes // Economic Geology, 90, 1995, 155–180.
2. Гелетий В.Ф., Чернышев Л.В., Пастушкова Т.М. / Распределение кадмия и марганца между галенитом и сфалеритом // Геология рудных месторождений, 1979, 21, 66–75.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА В НАПРАВЛЕННОМ ПОТОКЕ РАСТВОРА.

Н.Н. Пискунова, В.А. Радаев

Институт геологии ФИЦ УрО РАН, Сыктывкар

Получение информации о движении минералообразующих растворов в природных полостях и зависимость морфологии кристаллов от движения среды является одной из важных задач реконструкции протекавших процессов. Одним из конкретных выражений универсального принципа симметрии Кюри, является то, что во внешней форме кристаллов сохраняются лишь те элементы их внутренней симметрии, которые являются общими для кристалла и окружающей его среды. Поэтому, помимо Р-Т параметров, состава растворов и их пересыщения, не менее существенное влияние на габитус кристаллов оказывает их ориентация относительно вектора поля гравитации и направления конвективных или иных потоков. Широко известны экспериментальные исследования на модельных кристаллах, устанавливающие эти факторы на макроуровне [1, 2]. Целью настоящего исследования являлось изучение с помощью атомно-силовой микроскопии влияния потока раствора и его направления на поверхность растущего и растворяющегося кристалла в наномасштабе.

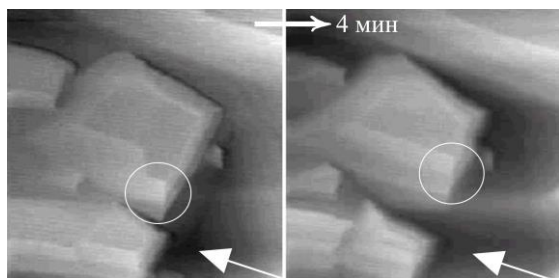


Рис. 2. Последовательные АСМ-изображения выклинивания микрокристаллов на грани (101) KDP в направленном потоке обедненного раствора. Размер каждого изображения 25×25 мкм.

те грани, которые «встречают» поток, то есть те, чья симметрия совпадает с симметрией среды (Рис. 2).

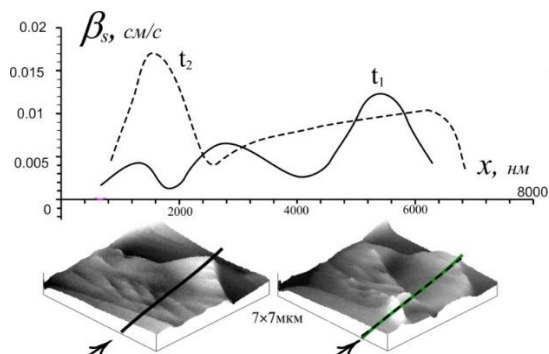


Рис. 1. Конкуренция растущих холмиков на грани (101) KDP, направление потока раствора показано стрелкой. Выше кинетический коэффициент ступеней холмиков, рассчитанный вдоль выделенной линии: координате 5500 нм соответствует первоначальное положение доминирующего холмика. В момент времени t_2 второй холмик (1500 нм), первым «встречающий» поток, получил полное преимущество.

П
реведе
ны исследования морфологии поверхности кристаллов в условиях направленного потока питающего или недосыщенного раствора. Скорость раствора в наших экспериментах составляла 0.8 ± 0.2 см/с. Наблюдался рост грани (101) кристалла KDP в направленном потоке (Рис. 1). Изучена устойчивость и неустойчивость поверхности (001) кристалла NaCl в потоке раствора, обнаружено переориентирование в потоке растущих холмиков. Показано, что и на наноуровне при прочих равных условиях преимущество при растворении в потоке имеют

Литература

1. А.А. Чернов, Ю.Г. Кузнецов, Я.Л. Смольский, В.Я. Рожанский. /Гидродинамические эффекты при росте кристаллов ADP из водных растворов в кинетическом режиме // Кристаллография. М., 1986, т. 31, № 6, стр. 1193-1200.
2. Л.Н. Рашкович, О.А. Шустин. /Новые оптические интерференционные методы исследования кинетики кристаллизации в растворе // УФН, 1987, т. 151, вып. 3, стр.530-535.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГО-КИНЕТИЧЕСКИХ СЛЕДСТВИЙ ЛОКАЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИХ РОСТЕ И РАСТВОРЕНИИ.

Н.Н. Пискунова, В.А. Радаев

Институт геологии ФИЦ УрО РАН, Сыктывкар

Кристаллы, растущие в природе, часто подвергаются механическому воздействию, свидетельством чего являются царапины и трещины. Эти следы иногда могут помочь в решении задач кристаллогенетической реконструкции. С появлением методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) стало возможным экспериментально моделировать подобные процессы и на наноуровне детально наблюдать реакцию растущего кристалла на воздействие на его поверхность. Более того, сам зонд АСМ можно использовать как наноиндентор, царапающий растущую поверхность. Этот факт уже использовался в ряде работ по изучению процессов на поверхности после воздействия на нее [1, 2]. Целью настоящей работы было установление морфологических и кинетических следствий локального механического воздействия на поверхность кристалла во время роста и растворения. Модельные кристаллы гидроксиметилхиноксалиндиоксида ($C_{10}H_{10}N_2O_4$) были получены непосредственно в жидкостной ячейке микроскопии. С помощью зонда АСМ на его грани (100) были начерчены линии и фигуры. Создаваемое таким образом механическое напряжение релаксируется созданием дефектов и последующим образованием борозд в области дефектов (Рис. 1). Мы установили, что глубина борозды зависит от того, движется ли зонд по ходу движения ступеней или против него. Проведены эксперименты с механическим воздействием на топографически разные участки растущего кристалла. Мы изучили разницу

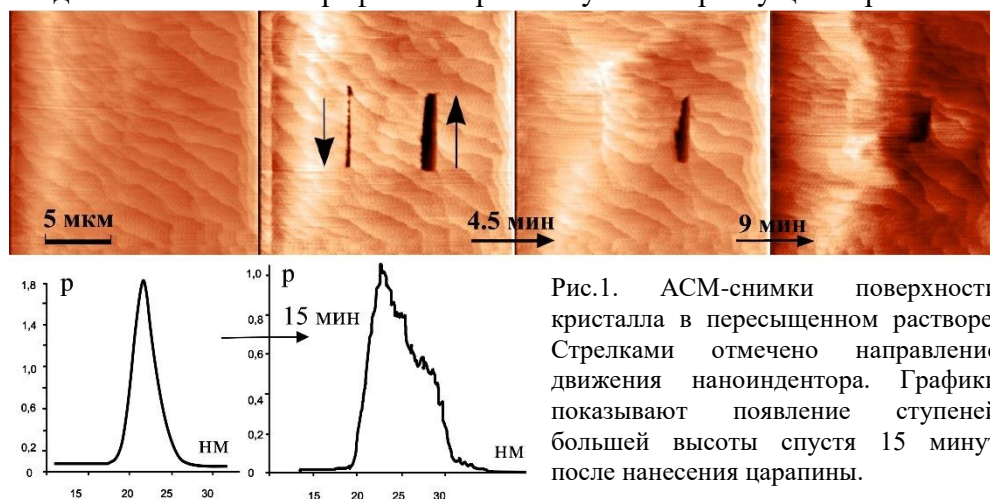


Рис.1. АСМ-снимки поверхности кристалла в пересыщенном растворе. Стрелками отмечено направление движения наноиндентора. Графики показывают появление ступеней большей высоты спустя 15 минут после нанесения царапины.

в скульптуре и поведении ступеней после нанесения царапины на вершущу дислокационного холмика и вдали от нее, в зоне послыоного роста. Такое воздействие приводит к нелинейным эффектам, в первую очередь, к

потере морфологической устойчивости. Сняты координаты точек на каждой ступени через каждые 100 нм, рассчитаны тангенциальные скорости ступеней, расстояний между ступенями и их флуктуации в каждый момент времени. Результаты сравнивались с поведением похожих спиралей, растущих без царапин.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар).

Литература

1. S. Yanagiya, N. Goto. /Joint Operation of Atomic Force Microscope and Advanced Laser Confocal Microscope for Observing Surface Processes in a Protein Crystal. //J of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2, 2012 p. 210-214.
2. S. Elhadj, A.A. Chernov, J. De Yoreo. /Solvent-mediated repair and patterning of surfaces by AFM. //Nanotechnology, 19, 2008 p. 1-22.

ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{In}_{2.67}\text{S}_4$ И In_2S_3

А.В. Сергеев¹⁾, Е.С. Житова²⁾, В.Н. Бочаров¹⁾

¹⁾ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский*

²⁾ *Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург*

Многие сульфидные минералы являются перспективными полупроводниками, которые могут быть использованы в качестве датчиков излучения, как фотоэлектрические преобразователи, в качестве материалов для солнечной энергетики. В работе исследуются особенности колебательных спектров сульфидов индия $\text{In}_{2.67}\text{S}_4$ и In_2S_3 , содержащих около 40 ат.% индия. Ближайшими аналогами рассматриваемых сульфидов являются индит (FeIn_2S_4) и кадмоиндит (CdIn_2S_4) [1-3].

Таблица 1. Параметры ячеек сульфидов индия

In_2S_3 , тетрагональный, пр. гр. $I4/amd$, фактор-группа D_{4h}	
$a = b, \text{Å}$	7.6205
$c, \text{Å}$	32.3603
$\text{In}_{2.67}\text{S}_4$, кубический, пр. гр. $Fd-3m$, фактор-группа O_h	
$a = b = c, \text{Å}$	10.702

В таблице 1 приведены кристаллоструктурные параметры In_2S_3 и $\text{In}_{2.67}\text{S}_4$. Высокотемпературная кубическая модификация со структурой шпинели имеет вакантными 1/3 позиций с симметрией D_{3d} . Упорядочивание вакансий в подрешетке индия приводит к исчезновению C_3 и понижению симметрии решетки до D_{4h} , температура перехода 418 °С. Понижение симметрии решетки при упорядочивании вакансий индия происходит по цепочке $O_h \rightarrow D_{4h}$, ($Fd-3m \rightarrow I4/amd$) так как D_{4h} является максимальной неизоморфной подгруппой O_h . При этом тетрагональная модификация может рассматриваться как сверхструктура по отношению к кубической решетке.

Характер колебательных спектров для кубической и тетрагональной модификаций различаются. При переходе $O_h \rightarrow D_{4h}$ состав координационных полиэдров индия $[\text{InS}_6]$ и $[\text{InS}_4]$ остается без изменений, локальная симметрия меняется по схемам $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$, $T_d \rightarrow C_s$, $T_d \rightarrow C_{2v}$. В результате понижения симметрии позиций происходит расщепление колебательных уровней, но активации колебаний в спектре комбинационного рассеяния (КР) не случается. Корреляционный анализ показывает, что в кубической структуре тетраэдр $[\text{InS}_4]$ дает 4 колебания, активных в спектре КР, а октаэдр $[\text{InS}_6]$ дает еще восемь активных колебаний, итого в КР спектре кубической модификации должно наблюдаться 12 полос. При переходе в тетрагональную модификацию тетраэдр $[\text{InS}_4]$ дает уже 37 полос поглощения, а $[\text{InS}_6]$ дает 13 полос. Итого, в КР спектре тетрагональной модификации должно наблюдаться около 50 полос поглощения, заметно больше, чем на спектре $\text{In}_{2.67}\text{S}_4$.

Заключение. Упорядочение вакансий в структуре шпинели приводит к понижению симметрии решетки и образованию сверхструктуры с тетрагональной решеткой, на колебательных спектрах появляются дополнительные компоненты, но без активации уровней.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 20-35-70008

Литература

1. A. D. Genkin, I. V. Murav'eva. Indite and dzhallindite, new indium minerals // Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva 92, issue 4, 1963, p. 445-457.
2. R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs. Cation ordering in the tetrahedral sites of the thiospinel FeIn_2S_4 (indite) // Journal of Physics and Chemistry of Solids 39, 1978, p. 1105-1111
3. I. V. Chaplygin, N. N. Mozgova, I. A. Bryzgalov, A.V. Mokhov. Cadmoindite, CdIn_2S_4 , a new mineral from Kudriavy volcano, Iturup isle, Kurily islands. Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva 133, 2004, issue 4, 21-27

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Li, Na, Ba, B // O, F И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β -BaB₂O₄

Е.А. Симонова, А.Б. Кузнецов, Н.Г. Кононова, В.С. Шевченко, А.А. Горелачева, А.Е. Кох

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

Нецентросимметричные кристаллы боратов прозрачны в ультрафиолетовой области спектра, имеют наиболее высокую лазерную стойкость, и поэтому широко используются в фундаментальной и прикладной оптоэлектронике [1,2]. Нелинейно-оптические кристаллы низкотемпературной модификации бората бария β -BaB₂O₄ (ВВО) до сих пор остаются одними из важнейших кристаллов, получение которых затруднено полиморфным переходом. Ввиду повышения требований к оптическому качеству кристаллов β -BaB₂O₄ актуальной остается задача поиска новых растворителей для их выращивания.

Изучение фазообразования в пятикомпонентной взаимной системе Li, Na, Ba, B // O, F проводили совокупностью методов физико-химического анализа: методом дифференциального термического анализа, модифицированным методом визуально-политермического анализа, методами спонтанной кристаллизации, твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа.

Фазовые реакции и фазовые равновесия, возникающие при выращивании монокристаллов β -BaB₂O₄ из раствора в расплаве, вписываются в пятикомпонентную взаимную систему из оксидов и фторидов лития, натрия, бария и бора. На основании изученных фазовых равновесий в системах BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂ и BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂ – (NaF)₂ был проведен ряд ростовых экспериментов и осуществлен подбор режимов для выращивания кристаллов β -BaB₂O₄. Выращивание кристаллов β -BaB₂O₄ осуществляли в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля [3]. Из раствора в расплаве массой 1000 г. в системе BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂ был выращен кристалл ВВО весом 204 г., 66 мм в диаметре и 27 мм в высоту (рис. 1а), в системе BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂ – (NaF)₂ – весом 168 г., 65 мм в диаметре и 28 мм в высоту (рис. 1б). Начальная температура роста составила 920 °С и 918 °С, температурный интервал кристаллизации – 109 °С и 103 °С, соответственно.



Рис. 1а. Фотография кристалла β -BaB₂O₄, выращенного в системе BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂.

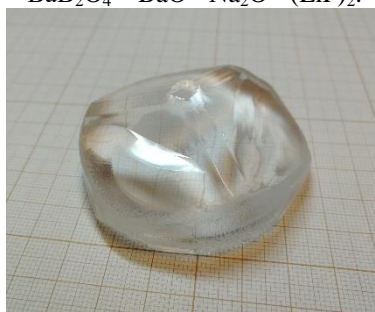


Рис. 1б. Фотография кристалла β -BaB₂O₄, выращенного в системе BaB₂O₄ – BaO – Na₂O – (LiF)₂ – (NaF)₂.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № №18-08-01157 А.

Литература

1. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: A complete survey. N.Y.: Springer, 2005. - 427 p.
2. P.P.Fedorov, A.E.Kokh, N.G.Kononova // Barium borate β -BaB₂O₄ as a material for nonlinear optics // Russian Chemical Reviews. 2002. V. 71. № 8. P. 651-671.
3. Kokh A.E., Kononova N.G. Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid-State Electron. 2000. V. 44, №5. P. 819-824.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe-Ni-S РАСПЛАВОВ

Е.Ф. Снякова¹⁾, В.И. Косяков²⁾, Н.А. Горячев^{3,4)}, К.А. Кох¹⁾

¹⁾ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск

²⁾ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск

³⁾ИГХ СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск

⁴⁾СВКНИИ ДВО РАН, Магадан

Метод квазиравновесной направленной кристаллизации использован для экспериментального моделирования поведения примесей благородных металлов в процессе фракционной кристаллизации различных по составу расплавов системы Fe-Ni-Cu-S-(ЭПГ, Au, Ag и халькофильные элементы). Они имитирует составы массивных руд платино-медно-никелевых месторождений Норильской группы. Полученные цилиндрические слитки изучены методами визуального, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа, построены кривые распределения компонентов вдоль образцов, описаны формы присутствия компонентов в образцах. Установлено, что основные рудообразующие компоненты ведут себя в соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы Cu-Fe-Ni-S. Показано разнообразие типов кривых распределения компонентов в образце, каждому из которых соответствует присущая ему первичная зональность.

Проведена классификация поведения примесных элементов при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов. 1) Примеси благородных металлов, растворимые в основных рудообразующих минералах этой системы, перераспределяются при кристаллизации. Таким образом ведут себя Rh в моносульфидном твердом растворе *mss* (Рис. 1) и Pd в промежуточном твердом растворе *iss*. 2) Большинство примесей благородных металлов образует включения в виде самостоятельных микрофаз и их сростков в матрице основных сульфидных фаз. Их образование протекает в сильно неравновесных условиях через стадию нуклеации и роста микрокристаллов (Рис. 2). 3) Одновременное присутствие в расплавах примесей благородных (Pd, Pt, Au, Ag) и халькофильных (Te, As, Bi, Sb, Sn) элементов может приводить к образованию жидких капель в материнском сульфидном расплаве. При их охлаждении образуются многофазные каплевидные включения (Рис. 2).

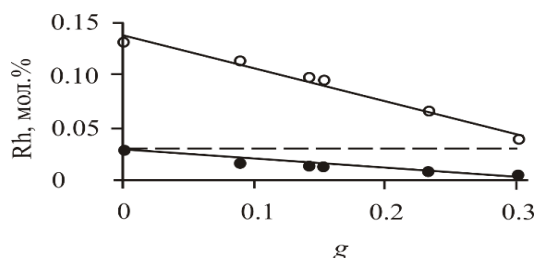


Рис. 1. Кривые распределения Rh в зоне *mss* направленно закристаллизованного образца исходного состава (мол. %): Fe 31.90, Cu 16.03, Ni 1.73, S 50.31, Rh 0.03. Открытые кружки соответствуют концентрации Rh в *mss*, закрытые кружки – в расплаве. Штриховой горизонталью показана концентрация Rh в исходном расплаве. *g* – доля закристаллизованного расплава.

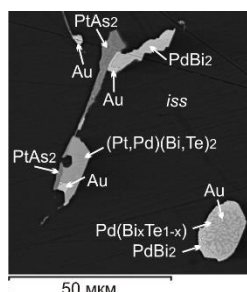


Рис. 2. Типичная микроструктура полифазных сростков и каплевидных включений в матрице промежуточного твердого раствора *iss* в направленно закристаллизованном образце исходного состава (мол. %): Fe 33.22, Cu 16.57, S 50.07, Pt 0.03, Pd 0.02, Au 0.02, As 0.02, Te 0.02, Bi 0.03. Микрофотография получена в отраженных электронах.

Полученные данные отражают закономерности процесса фракционной кристаллизации в сульфидных расплавах сложного состава и являются полезными для описания природных процессов формирования сплошных рудных тел.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ № 18-29-12094

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ ПРИ УСЛОВИЯХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Н.В. Черткова¹, А.И. Бурова¹, А.В. Спивак¹, Е.С. Захарченко¹, Ю.А. Литвин¹, О.Г. Сафонов^{1,2}, А.В. Бобров^{1,2,3}

¹ИЭМ РАН, Черноголовка

²МГУ, Москва

³ГЕОХИ РАН, Москва

Экспериментальное моделирование парагенезисов титансодержащих включений в алмазах при условиях верхней мантии проводилось в системах $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-FeO-MgO-H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-FeO-MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, близких по составу к природным минеральным и флюидным включениям [1], при температурах до 1250 °С и давлениях до 6 ГПа. Применение оптической микроскопии и КР-спектроскопии в качестве *in situ* методов исследования вещества в установке высокого давления с алмазными наковальнями позволило провести анализ фазового состояния флюидного компонента в этих системах и определить параметры кристаллизации твердых фаз H_2O . Закалочные эксперименты проводились на установке типа «наковальня с лункой». В проведенной серии экспериментов соотношение ильменитовой и оливиновой составляющих было задано от 20:80 до 10:90, а диапазон содержаний воды составил от 14 мол.% до 80 мол.%. В опытах с высоким содержанием воды избыток флюида в системе способствовал увеличению скорости роста кристаллов.

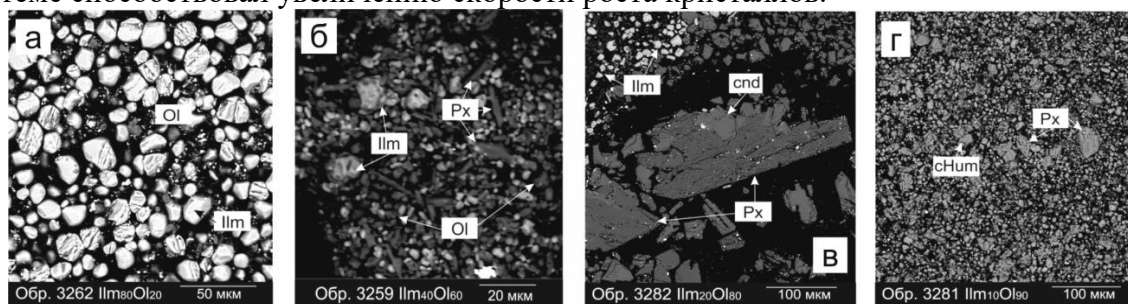


Рис. 1. СЭМ изображения закалочных экспериментальных образцов: (а) обр. 3262 $\text{Ilm}_{80}\text{Ol}_{20}\text{-H}_2\text{O}$; (б) обр. 3259 $\text{Ilm}_{40}\text{Ol}_{60}\text{-H}_2\text{O}$; (в) обр. 3282 $\text{Ilm}_{20}\text{Ol}_{80}\text{-H}_2\text{O}$; (г) обр. 3281 $\text{Ilm}_{10}\text{Ol}_{90}\text{-H}_2\text{O}$.

Минеральные ассоциации, полученные в экспериментах, включают в себя: ильменит+оливин, ильменит+оливин+пироксен, ильменит+пироксен+минералы группы гумита. Характерно увеличение содержания пироксена и минералов группы гумита с увеличением мольной доли оливиновой составляющей в системе. В экспериментах ильменит был главным минералом-концентратором титана, в то же время, при увеличении магнезиальности стартового состава в структуру ильменита входило все больше и больше магния, вплоть до образования пикроильменитов. Содержание титана в пироксенах составило ~2 мас.%, в минералах группы гумита его содержание достигало 7,3 мас.%. Для минералов группы гумита, полученных в опытах, характерно изоморфное замещение типа: $3\text{Mg}^{2+}=\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$. Эксперименты, проведенные в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-FeO-MgO-H}_2\text{O}$ при *PT* параметрах верхней мантии в поле стабильности алмаза, показали возможные фазовые реакции оливина, ильменита и водного флюида с формированием новообразованных фаз - пироксена и минералов группы гумита.

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

Литература

1. Tschauner O. et al. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle //Science. – 2018. – Т. 359. – №. 6380. – С. 1136-1139.

IN-SITU КР-СПЕКТРОСКОПИЯ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ Ga,Ge-АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ

Т.В. Сеткова¹⁾, А.В. Спивак¹⁾, Е.Ю. Боровикова²⁾, В.С. Балицкий¹⁾, Захарченка Е.С.¹⁾

¹⁾ИЭМ РАН, Черноголовка

²⁾МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Синтез новых Ga,Ge –содержащих кристаллических фаз - структурных аналогов силикатных и алюмосиликатных минералов, выявление зависимостей между их условиями образования, составом, структурой и свойствами, является актуальной задачей экспериментальной минералогии. Вхождение крупных катионов Ga и Ge в структуру минералов позволяет химическим путем смоделировать высокобарические искажения структуры. В связи с этим, Ga,Ge-содержащие фазы можно использовать в качестве структурных аналогов силикатных фаз высокого давления.

В качестве объектов исследования выбраны минералы с различными типами структурных мотивов: Ga, Ge-содержащий турмалин, кризелит (структурный аналог топаза) и бруногайерит (структурный аналог аренсита). Указанные минералы были синтезированы в автоклавах в гидротермальных термоградиентных условиях при T= 600/650 °C и давлении 100 МПа как на затравку, так и в виде кристаллов спонтанного зарождения. Анализ структурных особенностей кристаллов осуществляли *in situ* методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием ячейки высокого давления с алмазными наковальнями для давлений до 30 ГПа.

Для КР-спектра Ga, Ge-содержащего турмалина характерно присутствие дополнительной полосы на $\sim 870\text{см}^{-1}$, которая связана с Ge – O колебаниями. Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает возможный фазовый переход при $\sim 18,4$ ГПа в турмалинах с содержанием до 10 мас.% Ga₂O₃ и 9 мас.% GeO₂ [1]. В КР-спектрах высокого давления для бруногайрита наблюдается расщепление некоторых полос и появление дополнительных полос в широком диапазоне давлений (от 1,6 до 30 ГПа). Эти спектральные изменения, сопровождающиеся изменением цвета кристалла при давлениях $\sim 20\text{--}22$ ГПа, свидетельствует о снижении симметрии кристаллической решетки бруногайерита [2]. Высокой устойчивостью к барическому воздействию обладает кризелит. По данным КР-спектроскопии его структура не претерпевает серьезных изменений вплоть до 30 ГПа [3].

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

Литература

1. V. Spivak, E. Yu Borovikova, T. V. Setkova. /Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga,Ge-rich tourmaline. //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 248:119171, 2021.
2. T. V. Setkova et al. /Synthetic brunogeierite Fe₂GeO₄: XRD, Mössbauer and Raman high-pressure study. //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 267(2):120597, 2022
3. V. Spivak et al. /Raman spectroscopy of synthetic krieselite Al₂GeO₄(OH,F)₂ at pressure up to 30 GPa. //Experiment in Geosciences, 27(1):105–107, 2021.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ КАК МЕХАНИЗМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Н.И. Сук, А.Р. Котельников

ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Московская область

Многочисленные данные изучения предельной растворимости ряда рудных компонентов (REE, Nb, Ti) в силикатном расплаве свидетельствуют о низком их содержании, как правило, не превышающем первые проценты. Таких содержаний недостаточно для формирования богатых месторождений путем прямой кристаллизации из расплава. Жидкостная несмесимость позволяет объяснить механизм концентрирования рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации.

Экспериментально исследовалась жидкостная несмесимость в силикатно-солевых (карбонатных, фосфатных, фторидных, хлоридных) системах, алюмосиликатных флюидных системах с рудными компонентами, а также в системах с расслоением силикатный расплав I – силикатный расплав II. Изучено 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.

Получены коэффициенты разделения редкоземельных элементов между гранитным расплавом и фторидной фазой 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.

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.

В силикатно-фосфатных системах (1250°C и 2 кбар) 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 аптаитности силикатного расплава. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn.

В силикатно-карбонатных системах (1100°C и 2 кбар) накопление REE в карбонатной фазе зависит от исходного состава системы. Коэффициенты разделения ($K = C_{\text{карб}}^{\text{REE}}/C_{\text{сил}}^{\text{REE}}$) 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.

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, PЗЭ и Nb и обеднен Si и Al.

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. Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L₁ и L₂.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о ключевой роли жидкостной несмесимости в процессе концентрирования рудного вещества и образования месторождений на магматической стадии.

Работа выполнена за счет средств проектов РФФИ № 07-05-00217, 15-05-03393 и программы FMUF-2022-0003.

РАЗМЕРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ АЛМАЗНОМ АГРЕГАТЕ

А.Е. Сухарев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Изучение особенностей сколов микрополикристаллических агрегатов (карбонадо) и синтетических карбонадоподобных поликристаллов, показывают, что последние наиболее близки по характеру сколов к природным карбонадо [1]. Предполагается, что в природе подобные P-T-условия вполне могут реализоваться, тем более, что синтез поликристаллов не требует длительной выдержки. Более загадочным представляется вопрос о форме углеродной компоненты, которая может превратиться в алмазный поликристалл и какие соединения могут активировать или интенсифицировать этот процесс.

Для давлений в 8 ГПа мы имеем информацию о том, что поликристаллы алмаза, синтезированные по обычной схеме из графита разной зернистости наследуют характерные особенности графита, т.е. из более крупнозернистого графита образуются и более крупнозернистые алмазные поликристаллы. При этом, плотный графит, в течение нескольких секунд превращается в алмаз и процесс этот облегчается металлом-катализатором. Можно также допустить, что в природе в зоне карбонадообразования присутствует скопление графита, поскольку эксперименты по термобарической обработке углеводородов при 8 ГПа, показали, что они приобретают структуру графита при температурах порядка 1200 °С за короткое время. Таким образом, важным условием для синтеза плотных поликристаллов алмаза необходимо наличие объемных частиц графита.

Основная серия экспериментов проведена при давлении 8.0 ГПа [2, 3] в диапазоне температур 1400-1600 °С. В дополнение к традиционному методу синтеза карбонадо с использованием металлического стержня и цельной графитовой заготовки в данной серии использовались гомогенные смеси графитового порошка с различными катализаторами. При этом размер частиц графита марки МГ ОСЧ не превышал 100 мкм. В качестве базового варианта использовалась смесь графита с порошком железа. Алмазные поликристаллы, полученные в этой системе, сравниваются с агрегатами, синтезированными в смесях графита с оксидами железа Fe₂O₃. Система Н-С-О-Fe выбрана как имеющая непосредственное отношение к образованию алмазных поликристаллов в природе.

Таким образом, установлено, что при давлениях около 8.0 ГПа и температурах около 1500 С в объеме стержней-катализаторов из смесей железа или оксида железа с порошковым графитом образуются отдельные монокристаллы алмаза или сростки из нескольких кристаллов. Наличие флюидной фазы СО-СО₂ приводит к формированию искаженных двойникованных монокристаллов с наличием отрицательного рельефа. При этом рост кристаллов алмаза обеспечивается диффузией углерода к растущим граням через жидкую металлическую и флюидную фазы.

Литература

1. Петровский В.А., Антанович А. А., Сухарев А.Е., Мартинс М., Филоненко В. П., Яковлев Е. Н. Сравнительный анализ структурных характеристик синтетических и природных алмазных поликристаллов карбонадо // Материалы Международной конференции по проблемам физики твердого тела. Минск, 2003. С.68–70.
2. Vereshchagin L.F., Khvostantsev L.G., Novikov A.P. Camera of high pressure “toroid” // High Temp–High Press. 1977. №4. P.637–641.
3. Петровский В.А., Сухарев А.Е. Микрополикристаллические алмазные агрегаты: природные, экспериментальные и теоретические данные. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 29 с.

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $MgAl_2O_4$ НА ПОДЛОЖКАХ Al_2O_3 И SiO_2

Л. Я. Сушанек^{1,2)}, Ю. В. Шапова^{1,2)}, А. Н. Киряков¹⁾, С. Х. Сулейманов³⁾, А. Ф. Зацепин¹⁾,

¹⁾ УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²⁾ ИГГ им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³⁾ Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН Уз, пос. Солнце, Узбекистан

Минералоподобные тонкие пленки состава магний-алюминиевой шпинели обладают высокой термической, химической, радиационной стабильностью, широкой областью прозрачности и характеризуются возможностью регулирования электронно-оптических свойств путем варьирования степени инверсии распределения катионов по позициям кристаллической решетки. Апробация новых методов синтеза субмикронных пленок, исследование их структуры и свойств в зависимости от материала подложки, толщины, режимов синтеза, является необходимым этапом разработки перспективных материалов для нано- и оптоэлектроники на основе $MgAl_2O_4$.

В настоящей работе исследованы пленки толщиной $d=55\div 198$ нм, полученные методами высокотемпературного испарения концентрированным солнечным излучением спрессованного из нанопорошка $MgAl_2O_4$ компакта в Большой Солнечной печи НПО «Физика-Солнце» АН РУз. Конденсация испаренного вещества выполнялась на подложках из монокристаллического Al_2O_3 и стеклообразного SiO_2 . Исследования структуры, колебательных и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств пленок выполнены на спектрометре комбинационного рассеяния света (КРС) LabRam HR 800 Evolution (Horiba), оснащенный конфокальным микроскопом Olympus, лазерами Ar ($\lambda=488$ и 514 нм), He-Ne ($\lambda=633$ нм). Пространственное разрешение по глубине, найденное на основе измерений КРС зеркальной поверхности монокристаллического Si, составляло 2.1 мкм ($\lambda=633$ нм) и 1.6 мкм ($\lambda=514$ нм) при работе с объективом Olympus 100x (NA=0.9) и конфокальной диафрагмой 30 мкм.

Для разделения сигналов пленки и подложки выполнены послойные измерения с изменением глубины фокусировки по оси z, перпендикулярной поверхности образца (рис.1). Сигналы ФЛ и КРС идентифицированы с использованием переменной длины возбуждения ($\lambda=633, 514$ нм). В спектрах КРС пленок присутствуют широкие максимумы в области $\sim 140, 220, 520, 660, 750$ и 850 cm^{-1} , причем первые два являются доминирующими в спектрах. В ФЛ наблюдаются широкие полосы в желто-красной области, спектр которых зависит от толщины пленки. Свечение предположительно отнесено к собственным дефектным центрам. Сделан вывод о том, что пленки имеют инверсную сильно разупорядоченную структуру шпинели, дефектность которой зависит от толщины пленки и типа подложки.

Получение тонкопленочных покрытий выполнено в рамках грантов РНФ № 21-12-00392, РФФИ № 20-42-660012 и госзадания 2020-0059.

Исследования комбинационного рассеяния и фотолюминесценции выполнены в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН (№ АААА-А18-118053090045-8)

с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик», дооснащение которого поддержано грантом Минобрнауки РФ (Согл. №075-15-2021-680).

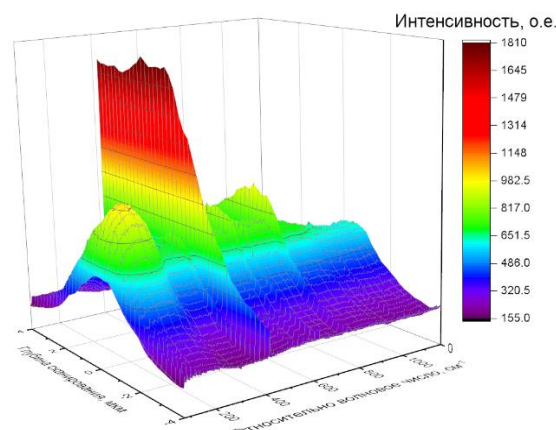


Рис.1. 3D-массив спектров КРС/ФЛ системы пленка ($MgAl_2O_4$, $d=198$ нм) / подложка (монокристаллический Al_2O_3) в зависимости от глубины фокусировки z при возбуждении лазерным излучением с $\lambda=633$ нм

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, КАК МЕТОД ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ УСЛОВИЙ УДАРНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Уляшев В.В., Шумилова Т.Г.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Импактный метаморфизм имеет исследовательский интерес в связи с экстремальными условиями преобразования вещества в природе. В зависимости от степени интенсивности воздействия ударный процесс вызывает деформацию горных пород, формирование диаплектовых стекол, фазовые трансформации, образование импактных расплавов, испарение вещества. В связи с этим возникает целый ряд возможных механизмов формирования вещества импактитов. Преобразование силикатных пород изучено довольно подробно, в то время как изменения карбонатного и углистого вещества осадочных пород мишени в процессе импактного метаморфизма остаются слабо изученными, хотя они довольно широко распространены в мишенях импактных объектов.

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях помогает понять механизмы изменения природных объектов, подверженных ударному воздействию. Аналогом природных импактных процессов на микроуровне может служить локальное лазерное воздействие на поверхность исследуемого образца. Данный экспериментальный подход применяется в зарубежной практике [Langenhorst, 2002].

В качестве материала мишени для экспериментальных исследований нами был использован технический стеклоглерод (СУ-2000), а также глинистый известняк из пород мишени Карской астроблемы (Пай-Хой).

Поверхность стеклоглеродной пластины в зоне воздействия характеризуется интенсивным рельефом с образованием микрократеров с оплавленными формами рельефа, местами имеет чешуйчатую текстуру. В области с плавными очертаниями по данным сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) обнаружены поверхности, покрытые эквидистантно расположенными рельефными полосами с периодом $\delta = 0.66$ мкм. Близость δ к длине волны лазера (0.69 мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхностно периодическую структуру (ППС) [Башарин и др., 2009], которая образуется через локальное плавление. В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный стеклоглерод и преобразованное вещество в области ППС имеют существенно различные спектроскопические характеристики.

Интенсивное преобразование поверхности известняка хорошо выявляется по данным СЭМ, которая позволила зафиксировать существенные морфологические изменения в области лазерного воздействия. В результате детального анализа продуктов проведенного экспериментального моделирования импактного воздействия по глинистому известняку посредством импульсного лазерного воздействия нами установлено плавление и раскристаллизация карбонатного расплава с образованием промежуточных фаз и кальцита.

Экспериментальное моделирование импактного процесса с использованием короткоимпульсного лазерного воздействия, позволило получить базовую информацию для анализа преобразования слабоупорядоченного углеродного и карбонатного вещества. Представленные данные имеют важное значение для исследования астроблем, поскольку породы осадочного чехла часто подвергаются импактному воздействию, однако происходящие в них процессы преобразования исследованы недостаточно подробно.

Литература

1. Башарин А.Ю. Фазы быстрой закалки жидкого углерода // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35. В. 9. С. 84–92.
2. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. Bulletin of the Czech Geological Survey. Vol. 77. No. 4. 265–282, 2002.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

О.В. Фурман^{1,2)}, Ю.В. Баталева¹⁾, Ю.М. Борздов¹⁾, Ю.Н. Пальянов¹⁾

¹⁾ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

²⁾ НГУ, г. Новосибирск

Экспериментальное моделирование метасоматических преобразований мантийных пород и минералов, а также реконструкция составов агентов мантийного метасоматоза является одним из наиболее актуальных направлений мантийной петрологии. По современным представлениям, восстановительные агенты метасоматоза, обогащенные серой (в форме H_2S , CS_2 , S^0 или сульфидного расплава) могут существенно перерабатывать мантийные породы, модифицируя их фазовый и химический составы, при этом, данные агенты зачастую имеют эфемерную природу. В настоящее время имеется большое количество данных по растворимости и формам нахождения серы в силикатных расплавах [1], однако по карбонат-содержащим расплавам данные практически отсутствуют [2].

Экспериментальные исследования, направленные на изучение растворимости серы в карбонатном расплаве в условиях литосферной мантии, проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в системе $(Mg,Ca)CO_3-S^0$, при давлении 6,3 ГПа, в интервале 1050-1550 °С и длительностях 20-60 часов. При сборке в графитовые ампулы помещали измельченные (20-30 мкм) и тщательно гомогенизированные исходные реагенты (магнезит, доломит и серу), а также устанавливали затравочные кристаллы алмаза для получения дополнительной информации о возможности кристаллизации алмаза.

Установлено, что в результате взаимодействия карбонат-сера в интервале температур 1050-1150 °С происходит перекристаллизация магнезита и доломита в расплаве серы, о чем свидетельствует увеличение размерности кристаллов до 40-100 мкм, а также изменение состава магнезита (примесь CaO от 0,5 до 2,0 мас. %). В интервале 1250-1350 °С образуется единый карбонат - Ca-содержащий магнезит $Mg_{0.91}Ca_{0.09}CO_3$. При $T \geq 1450$ °С получены магнезит ($Mg_{0.94-0.97}Ca_{0.03-0.06}CO_3$, размерность 200-400 мкм) и высококальциевый карбонатный расплав с растворенной серой (12-14 мас. % CaO, 5-6,5 мас. % S). При этом, с увеличением температуры растворимость серы в карбонатном расплаве растет, а концентрация CaO снижается. При 1450 и 1550 °С в карбонатном расплаве установлены перекристаллизация графита и образование нарощего слоя алмаза на гранях {111} и {100} затравок.

Экспериментально установлено, что основными процессами, происходящими в системе карбонат-сера, являются перекристаллизация карбоната в расплаве серы (1050-1550 °С), генерация высококальциевого карбонатного расплава с растворенной серой (от 5 до 6,5 мас. %) (1450-1550°С), а также перекристаллизация графита и начальная стадия роста алмаза в этом расплаве. Сопоставление полученных результатов с имеющимися литературными данными [1,2] показывает, что карбонатные расплавы являются наиболее вероятными концентраторами серы по сравнению с силикатными в условиях литосферной мантии.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 19-17-00075-П).*

Литература

1. Z. Zajacz /The effect of melt composition on the partitioning of oxidized sulfur between silicate melts and magmatic volatiles // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. № 158. P. 223–244.
2. A.B. Woodland et al. /Experimental study of sulfur solubility in silicate–carbonate melts at 5–10.5 GPa // *Chemical Geology*. 2019. № 505. P. 12–22.

ПЕРЕНОС ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ФЛЮИДАМИ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА P-T ПАРАМЕТРОВ.

Л.И. Ходоревская

ИЭМ РАН, г. Черноголовка Московской области

Зоны контакта, возникающие при внедрении гранитных магм во вмещающие породы, объясняются исследователями не только чисто диффузионным механизмом, но и одновременным воздействием на породы инфильтрационных флюидов, отделяющихся от гранитных интрузивов. Подобные флюиды, вынося щелочи и кремнезем из гранитов, вызывают метасоматическую переработку вмещающих пород. Кроме того, вынос элементов из гранита флюидной фазой приводит к изменению химического состава внедряющегося гранита. Целью данных исследований явилось изучение изменения составов гранита, вызванные выносом из него петрогенных компонентов в условиях градиента P – T параметров. Эксперименты отражают простейшую модель образования метасоматитов при внедрении гранитов во вмещающие породы.

Методика проведения опытов представлена в [1]. При $T=750^{\circ}\text{C}$, $P=500$ МПа вследствие градиента температуры и давления внутри ампулы происходил вынос Si, Al, K, Na из гранитного стекла *Gl*, расположенного в нижней части ампулы. Состав флюидов, участвующих в транспорте оксидов, был представлен H_2O , 1m HCl и 2m NaCl ($X_{\text{NaCl}} = 0.034$). Продолжительность экспериментов составляла от 10 до 450 час.

Во время опытов с H_2O и HCl вынесенные из гранита *Gl* компоненты переотлагались на подложке в виде каймы закаленного стекла *Gl₁*. В качестве подложки чаще всего использовался амфиболит. Если же исходный раствор был представлен 2m NaCl, кайма почти не появлялась, новообразованный расплав *Gl₁* отмечался по краям минералов, трещинам и т.д., проникая вглубь подложки. Это связано с тем, что угол смачивания породы флюидами с растворенными солями, составляет менее 60° , что обеспечивало более высокий перенос элементов [2]. После опытов часть элементов оставалась в растворах, которые не анализировались вследствие их малого количества. Составы закалочных расплавов *Gl* и *Gl₁* изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа «Tescan VEGA-II XMU» с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450.

Измерения химического состава гранита и расчеты отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ и $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$, показали следующее.

1. Отделяющиеся от гранита водные флюиды в большей степени выносят Si и K по сравнению с Na и Al. Степень их выноса зависит от объема отделяющейся H_2O . В результате происходит увеличение агпаитности гранитных расплавов. Вынесенный из гранита Si может формировать сингенетичные кварцевые жилы.

2. В случаях, когда эксгумация гранита проходит в проницаемых средах при участии внешних HCl-содержащих флюидов, K_2O и Na_2O выносятся из гранита, причем калий выносится в большей степени, чем натрий. Al и Si приблизительно в равной и, главное, в малой степени выносятся из гранита.

3. Если же состав флюида представлен 2m NaCl, из гранита, также, как в случаях водных флюидов, выносятся Si и K. Формируются агпаитовые и натровые разности гранитов.

Литература

1. Ходоревская Л.И., Шмонов В.М., Жариков В.А. Гранитизация амфиболитов. I. Результаты первых экспериментов в режиме фильтрации флюида через породу // Петрология. 2003. Т. 11. № 3. С. 1-11.
2. Holness M. Equilibrium dihedral angles in the system quartz- CO_2 - H_2O -NaCl at 800°C and 1-15 kbar: the effects of pressure and fluid composition on the permeability of quartzites // Earth and Planet. Sci. Lett. 1992. V. 114. P. 171-184.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ Ta-Nb МИНЕРАЛОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Ta И Nb В СИСТЕМЕ МИНЕРАЛ - РАСПЛАВ

В.Ю. Чевычелов

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

В докладе представлены экспериментальные данные о содержаниях Ta и Nb в кислых магматических расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta-Nb минералов: колумбита, танталита, пирохлора, микролита, ильменорутила, ферротациолита и лопарита при $T = 650 - 850^{\circ}\text{C}$ и $P = 100 - 400$ МПа, а также результаты распределения Ta и Nb в системе минерал – расплав.

При растворении пирохлора в расплавах гранитоидов при $P = 100$ МПа и $T = 650 - 850^{\circ}\text{C}$ наибольшее содержание Nb (0.7–1.9 мас.%) получено в щелочных расплавах, оно уменьшается до ~0.1–0.4 мас.% в субглиноземистых и высокоглиноземистых расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость пирохлора, а повышение давления влияет неоднозначно. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Ta и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза. Результаты позволяют предполагать возможность отложение этих минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из магматических расплавов, обогащенных летучими компонентами. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве устойчив микролит, в то время как пирохлор становится нестабильным.

Показано, что ильменорутил и ферротациолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутил также устойчив в субглиноземистом и при 650°C в щелочном расплавах, а лопарит является нестабильным во всех исследованных расплавах. Зависимости содержания и распределения Nb при растворении ильменорутила и лопарита сходны между собой и с таковыми при растворении колумбита и танталита. В то время как зависимости, полученные при растворении ферротациолита, подобны полученным при растворении микролита и пирохлора.

Можно выделить два типа зависимостей коэффициентов распределения Nb между расплавом и минералом при растворении минералов в гранитоидных расплавах. I группа: колумбит, танталит, ильменорутил и лопарит; II группа: пирохлор, микролит и ферротациолит. Распределение Ta и Nb в этих двух группах минералов заметно различается в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов коэффициенты распределения Nb для всех изученных минералов становятся близкими. С ростом показателя глиноземистости для зависимостей первого типа характерно значительное уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных составов расплава, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени. Он уменьшается от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому составу начинает слабо увеличиваться.

Nb/Ta отношения в расплаве при растворении ферротациолита и микролита низкие (от 0.04 до 0.08), близки между собой и не показывают явной зависимости от щелочности-глиноземистости расплава. При растворении колумбита и танталита Nb/Ta отношения в расплаве на 1 -1.5 порядка более высокие. С ростом глиноземистости расплава они значительно уменьшаются от 1.9 до 0.4 и от 0.7 до 0.1, соответственно, что связано с более высоким сродством Ta к гранитоидному расплаву относительно Nb, особенно в высокоглиноземистых расплавах. Сопоставление Nb/Ta отношений в минералах и в расплавах показывает, что при растворении колумбита и танталита эти соотношения в расплаве всегда ниже, чем в минерале.

ДИАГНОСТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

В.П. Челибанов¹⁾, А.М. Маругин¹⁾, О.В. Франк-Каменецкая²⁾

¹⁾АО «ОПТЭК», Санкт-Петербург

²⁾СПбГУ, Санкт-Петербург

Минеральный состав поверхности бронзовых памятников изучали в период с 1998 по 2021 гг методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микронзондового анализа, сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Установлена частота встречаемости различных минеральных фаз (рис.1). Она меняется по мере потепления климата и улучшения экологических условий в Санкт-Петербурге.

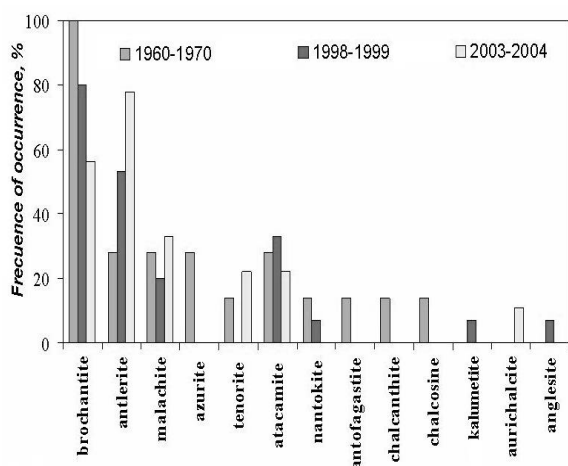


Рис. 1. Частота встречаемости минеральных фаз на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга в различные годы наблюдения. Данные за 1960 – 1970 гг – из источника [1].

проводили в климатической камере ВНИИ «Нефтехим» для категории коррозионной активности воздушной среды в Санкт-Петербурге С3. Эта категория, как показали измерения [2], достигнута (рис. 2) в 2008 г. В климатической камере для ускорения испытаний создавали условия, при которых за 2-е суток происходила годовая коррозионная потеря массы образцов, соответствующая воздушной среде категории С3. Получены следующие результаты. Куприт, кальюметит, а также предшественник брошантита и антлерита – лангит, были зарегистрированы через сутки испытаний. Атакамит на бронзе впервые фиксируется через 5 лет. В существенном количестве атакамит фиксируется на меди через 10 лет, на бронзе – через 20 лет.

Получены спектры диффузного отражения различных минеральных фаз, которые использованы для неразрушающего контроля состояния коррозионного слоя (патины) на поверхности бронзы. Обнаружено, что атакамит – минеральная фаза патины зеленого цвета, связанная с развитием бронзовой болезни памятников – имеет повышенную отражательную способность в области спектра 1 мкм по отношению к остальным зеленым минеральным фазам. Эта способность позволяет определять дистанционно очаги бронзовой болезни с помощью инфракрасной фотосъемки или с помощью приборов ночного видения.

Моделирование минералообразования на поверхности образцов меди и медных сплавов, включающих образцы художественной бронзы,

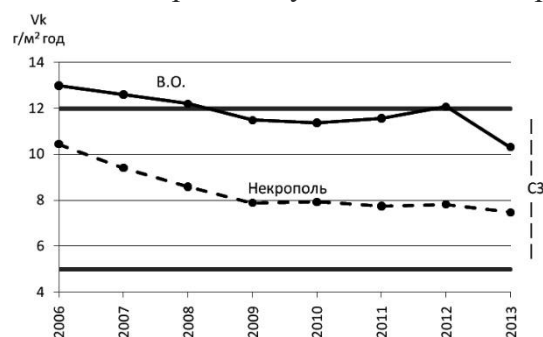


Рис. 2. Изменения скорости атмосферной коррозии меди V_k в СПб в период 2006 – 2013 гг на автомобильной магистрали Васильевского острова (В.О.) и около бронзовых памятников Александро-Невской лавры (Некрополь). С3 – категория коррозионной активности.

Литература

1. М.К. Калиш Естественные защитные пленки на медных сплавах. М.: Metallurgy, 1971, 200 с.
2. Olga V. Frank-Kamenetskaya, Dmitry Yu. Vlasov, Vera V. Rytikova (Editors) The Effect of the Environment on Saint Petersburg's Cultural Heritage Springer Nature Switzerland AG 2019, 182 p. ISBN 978-3-319-79071-8

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ИЗОМОРФНУЮ ЕМКОСТЬ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Co, Cu, Ni)

И.А. Чернышова¹⁾, О.С. Верещагин¹⁾, М.А. Кузьмина¹⁾, О.В. Франк-Каменецкая¹⁾
^{1)СПбГУ, Санкт-Петербург}

Кальцит и арагонит - самые распространенные в природе биогенные минералы. При этом, образование метастабильного арагонита невозможно без присутствия в среде магния или двухвалентных катионов переходных металлов. На сегодняшний день хорошо изучены условия образования и изоморфная емкость карбонатов кальция относительно катионов магния [1] и несколько хуже – кобальта, в то время как влияние других двухвалентных катионов практически не рассматривалось. Целью нашей работы является изучение влияния катионов переходных металлов (Co, Cu, Ni) в растворе на кристаллизацию карбонатов кальция и их изоморфную емкость относительно выбранной группы элементов.

Карбонаты были синтезированы в системах Me^{2+} -Ca-CO₃-H₂O и Me^{2+} -CO₃-H₂O (Me^{2+} = Co, Cu, Ni). Синтезы проводили в течение 14 - 60 суток при температурах 3°C и 25°C и исходных значениях pH растворов от 5.04 до 10.9. Исходное соотношение концентраций кальция и карбонат-ионов в растворах варьировали от 0.2 до 0.5. Соотношение концентраций Me^{2+} /Ca изменяли от 0.05 до 2.0. В системе Me^{2+} -CO₂-H₂O соотношение концентраций Me^{2+} и (CO₃) - задавали равным 1. Полученные осадки исследовали методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. Параметры элементарной ячейки (пэя) уточняли методом Ритвельда в программе Topas v.5.

Результаты рентгенографических исследований показали, что в присутствии меди при концентрации Cu/Ca = 0.1 – 0.85 преобладает кальцит и присутствует арагонит, при концентрации Cu/Ca = 0.9 образуется монофазный моногидрокальцит, концентрация >1 приводит к образованию малахита (и / или арагонита). Кроме того, в присутствии меди образовались тенорит и атакамит. В присутствии кобальта кальцит ± арагонит образуются при всех возможных концентрациях (Co/Ca=0.07-1), кроме Co/Ca = 0.09-0.12, где преобладающей фазой является моногидрокальцит. В присутствии никеля моногидрокальцит образуется в интервале концентраций Ni/Ca = 0.95-1. В интервале концентраций 0.3-2.0 основная фаза – кальцит, иногда встречается арагонит. Согласно полученным результатам, пэя кальцита закономерно уменьшаются с увеличением соотношения Co/Ca в растворе, что подтверждает полученную ранее закономерность [2]. В системах с Cu и Ni изменения пэя кальцита с изменением соотношения Me^{2+} /Ca в растворе не было обнаружено, из чего можно сделать вывод, что Ni и Cu не замещают Ca в кальците, по крайней мере, в значимых количествах. Исследование выполнено в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-17-00141

Литература

1. O.S. Vereshchagin et al. /Effect of magnesium on monohydrocalcite formation and unit cell parameters. //Am. Mineral., 106, 2020, p. 1294–1305. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7673>
2. D. Katsikopoulos, et al. /Co-crystallization of Co (II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. //Chem. Geol., 254, 2008, p. 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.003>.

ХАНТИТОПОДОБНЫЕ ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ СОСТАВА $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$)

О.Д. Чимитова¹⁾, А.С. Орешонков²⁾, М.С. Молокеев²⁾, Д.В. Панькин³⁾, Н.П. Шестаков²⁾,
С.В. Адищев⁴⁾, А.М. Пугачёв⁴⁾

¹⁾Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

²⁾Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

³⁾Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

⁴⁾Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск

Двойные бораты с общей формулой $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Er}, \text{Y}$) являются изоструктурными карбонатному минералу хантиту $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (пр. гр. $R32$) [1,2]. В то же время, у таких соединений помимо ромбоэдрической модификации, существует моноклинная с пр. гр. $C2/c$. Ранее предполагалось, что к моноклинным соединениям данного класса относятся бораты с Ln-катионами Pr^{3+} и Nd^{3+} , а в случае уменьшения радиуса редкоземельного иона стабилизируется ромбоэдрическая сингония [3]. Однако, в литературе присутствует упоминание о синтезе $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в моноклинной фазе $C2/c$ [4,5], что свидетельствует о возможном полиморфизме в этих боратах. Полиморфизм в двойных боратах встречается достаточно часто. Синтез конкретных фаз зависит от многих факторов: температуры, давления, времени и метода синтеза. Так, при получении бората состава $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ методом раствор-расплавной кристаллизации конечным продуктом является моноклинная модификация [4], хотя использование аналогичного подхода в случае остального ряда Ln-катионов приводит к синтезу ромбоэдрической фазы. В связи с особенностями кристаллической структуры, интерес с практической точки зрения имеют именно ромбоэдрические хантитоподобные фазы (нецентросимметричная полярная структура), а наличие в составе редкоземельных ионов значительно расширяет область их применения.

Данная работа направлена на отработку и паспортизацию масштабируемого метода синтеза порошков двойных боратов $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$) в нецентросимметричной полярной фазе. Ромбоэдрические образцы были получены методом твердофазных реакций в результате многостадийного отжига с промежуточным перетиранием стехиометрических количеств редкоземельных оксидов, оксида алюминия и 30-% избытком борной кислоты при температуре 300–1200°C в течение 100 часов. Процедура гомогенизации периодически повторялась через 10–15 часов отжига. Структура и фазовая чистота полученных образцов контролировалась методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Изучены электронные, спектральные и колебательные свойства полученных соединений. Результаты работы будут использованы в дальнейшем при синтезе порошков $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$, допированных редкоземельными ионами в низких концентрациях.

Литература

1. A.D. Mills. /Crystallographic data for new rare earth borate compounds, $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$. //Inorganic Chemistry, 1, 1962 pp. 960-961
2. A.S. Oreshonkov, E.M. Roginskii, N.P. Shestakov, I.A. Gudim, V.L. Temerov, I.V. Nemtsev, M.S. Molokeev, S.V. Adichtchev, A.M. Pugachev and Y.G. Denisenko. /Structural, electronic and vibrational properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. //Materials 13, 2020, p. 545
3. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. /Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. //Progress in crystal growth and characterization of materials, 31, 1995 p. 179-278
4. A.S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, M.S. Molokeev, A.S. Aleksandrovsky, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.V. Adichtchev, A.M. Pugachev, I.V. Nemtsev, E.I. Pogoreltsev and Y.G. Denisenko. /Monoclinic $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$: synthesis, structural and spectroscopic properties. //Acta Crystallographica Section B, B76 (2020) 654-660
5. A.A. Mazilkin, O.G.Rybchenko, T.N.Fursova, S.Z.Shmurak, V.V.Kedrov. /Direct observation of monoclinic domains in rhombohedral $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ skeletal microcrystals. //Materials Characterization, 147, 2019, p. 215-222

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ПЕРОВСКИТА

С. И. Шорников

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

Физико-химические свойства расплавов системы CaO-TiO_2 и ее соединений представляют значительный интерес для петрологии титаносодержащих пород и металлургии титана и его сплавов, а также для производства керамики и огнеупорных материалов. Особый интерес вызывают специфические свойства, которые начинают находить широкое применение в солнечной энергетике, что обусловлено высокой эффективностью и низкой ценой перовскитовых фотоэлементов. Перовскит CaTiO_3 – минерал, входящий в состав вещества тугоплавких Ca-Al -включений, часто встречающихся в углистых хондритах, являющихся самым ранним объектом Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение перовскита и кальциевотитанатных расплавов в области температур 1791–2182 К и 2241–2441 К, соответственно. В газовой фазе над перовскитом идентифицированы молекулярные формы, типичные для простых оксидов, а также газообразный оксид CaTiO_3 . Определены значения парциальных давлений пара форм газовой фазы, показано преимущественное влияние кальциевой составляющей перовскита на характер его испарения [1]. Определены значения энтальпии и энтропии образования перовскита из индивидуальных оксидов (-39.88 ± 0.54 кДж/моль и 3.15 ± 0.28 Дж/(моль \times К), а также энтальпия плавления перовскита (47.61 ± 1.84 кДж/моль) при температуре 2241 ± 10 К [2]. Определены термодинамические свойства кальциевотитанатных расплавов – химические потенциалы оксидов и энергия смешения расплавов, а также парциальные и интегральные энтальпии и энтропии их образования [3]. Сопоставление энергии смешения в расплавах системы CaO-TiO_2 при температуре 2300 К с таковыми для систем CaO-SiO_2 [4] и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [5] свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии в расплаве системы CaO-TiO_2 по сравнению с расплавом системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, однако меньшую, чем в расплаве системы CaO-SiO_2 , что проявляется в более положительных величинах энергии смешения расплава (рис. 1).

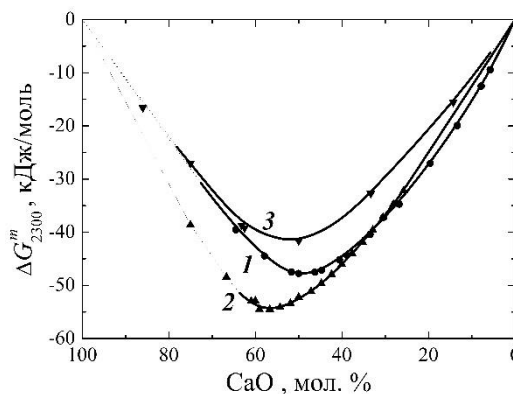


Рис. 1. Энергии смешения в расплавах систем CaO-TiO_2 (1), CaO-SiO_2 (2) и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (3), определенные при температуре 2300 К [3–5], соответственно. Пунктирные линии соответствуют гетерогенным областям.

Литература

1. С. И. Шорников / Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения перовскита // Журн. физ. химии, 6, 2019 стр. 818–826.
2. С. И. Шорников / Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств перовскита CaTiO_3 // Журн. физ. химии, 8, 2019 стр. 1130–1137.
3. С. И. Шорников / Исследование расплавов системы CaO-TiO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена // Журн. физ. химии, 7, 2020 стр. 963–974.
4. S. I. Shornikov, I. Yu. Archakov / Mass spectrometric study of phase relations and vaporization processes in the CaO-SiO_2 system // *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.*, 73C2, 2000 p. 51–57.
5. С. И. Шорников, В. Л. Столярова, М. М. Шульц / Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // Журн. физ. химии, 1, 1997 стр. 23–27.

УСЛОВИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ БЕРИЛЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА И ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Г.А. Юргенсон¹⁾, В.Ю. Прокофьев²⁾

¹⁾ИИПРЭК СОРАН, г. Чита

²⁾ИГЭМ РАН г. Москва

Месторождение Sn-Vi-W и камнесамоцветного сырья Шерловая Гора является частью Шерловогорского олово-полиметаллического рудного района в Юго-Восточном Забайкалье и локализовано в зоне интенсивной грейзенизации одноименного гранитного массива юрского возраста. Берилл находится в ассоциации с топазом и кварцем, представленным серо-дымчатой породообразующей разностью, кристаллами дымчатого кварца, мориона, цитрина, аметиста и аметрина, флюоритом. Установлено пять генераций кристаллов берилла, различающихся цветом (бесцветный, бледно голубовато-серый берилл, голубой и глубовато-зеленый аквамарин, зеленый берилл, гелиодор различных оттенков желтого и оранжевого), характером включений. Распределение окраски и включений в кристаллах берилла зонально как вдоль, так и поперёк оси С. Присутствуют твердые механические и флюидные включения. Твердые включения представлены цирконом, монацитом, вольфрамитом, ранней генерацией кварца и топаза, а также фторсодержащего мусковита.

В кристаллах от их оснований (начала роста) наблюдается четкая ритмичность в распределении главных примесных элементов (Fe, Mn, V, Sc, Cr) с уменьшением содержаний к концу их роста и осветлением равномерно окрашенной припинакоидной их части, что указывает на закрытость системы. В редко встречающихся двухголовых кристаллах это распределение симметрично относительно начала кристаллизации (рис. 1а).

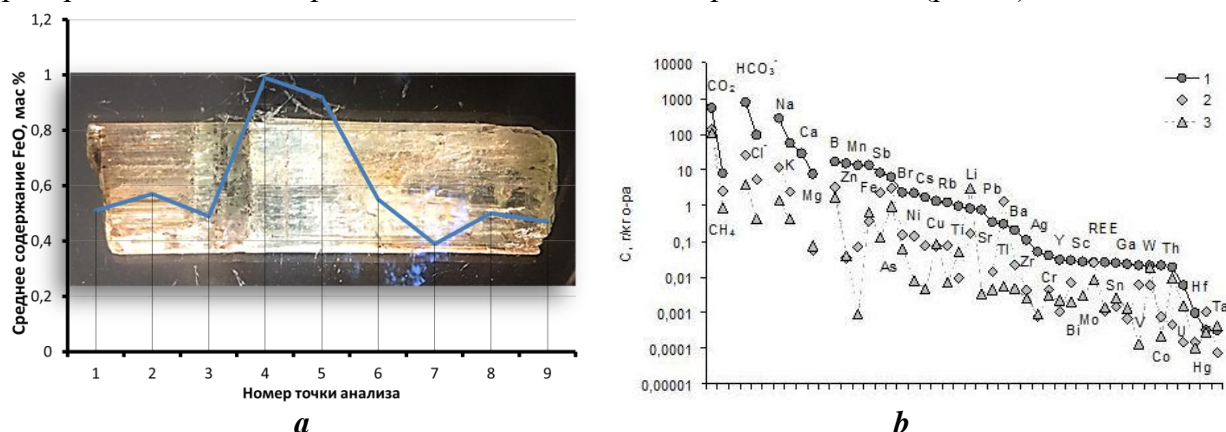


Рисунок. Распределение Fe во фрагменте двухголового кристалла берилла и содержание главных компонентов и примесных элементов во флюидных включениях в берилле (b)

Первичные ФВ в берилле гомогенизируются в газ при температуре в пределах 640 ... 483 °С (генерации I и II, основания кристаллов) и в жидкость при температуре 331... 230°С (генерации III –V). ФВ содержат водный раствор с концентрацией солей 8.4...14.7 мас. % экв. NaCl. В растворе ФВ преобладают хлориды Na и Mg (температура эвтектики –36 °С). В составе флюидных включений обнаружены CO₂, CH₄, Cl, гидрокарбонат-ион, Na, K, Ca и Mg. Среди микрокомпонентов установлены повышенные содержания Br, B, As, Rb, Cs, Sr, Fe, Cu, Zn, Mn, Be, W, Sn, Bi, Sb, Sc, V, Cr, REE и др.(рис. b). Поскольку содержание кремния, составляющего основу силикатного флюида, не определялось, общие концентрации его должны быть существенно выше. Высокие температуры и особенности химического состава флюидов свидетельствуют о высокой доле магматогенных компонентов в составе минералообразующих флюидов месторождения Шерловая гора, в процессе эволюционной самоорганизации которых образуются содержащие берилл минеральные ассоциации.

**СПИСОК ДОКЛАДЧИКОВ
НА XVIII РОССИЙСКОМ СОВЕЩАНИИ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ**

Абрамова Вера Дмитриевна
*Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Российской
академии наук*
winterrain@rambler.ru

Аверин Алексей Александрович
*Институт физической химии и
электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН*
alx.av@yandex.ru

Акимов Владлен Владимирович
*Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН*
vladlen_akimov@mail.ru

Аксенов Сергей Михайлович
*Федеральный научно-исследовательский
центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук*
aks.crys@gmail.com

Анфилогов Всеволод Николаевич
Институт прикладной механики УрО РАН
anfilogov@mineralogy.ru

Асхабов Асхаб Магомедович
*Коми научный центр Уральского
отделения Российской академии наук*
xmin@geo.komisc.ru

Базарова Жибзема Гармаевна
*Байкальский институт
природопользования Сибирского
отделения Российской академии наук*
jbaz@binm.ru

Баталева Юлия Владиславна
*Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук*
bataleva@igm.nsc.ru

Бердников Владимир Степанович
*Институт теплофизики им. С.С.
Кутателадзе СО РАН*
berdnikov@itp.nsc.ru

Бутвина Валентина Григорьевна
*Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук*
valkil@yandex.ru

Бухтияров Павел Гаврилович
*Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук*
pavel@iem.ac.ru

Васильев Владимир Игоревич
*Геологический институт Сибирского
отделения Российской академии наук*
geovladi@yandex.ru

Верещагин Олег Сергеевич
*Санкт-Петербургский государственный
университет*
oleg-vereschagin@yandex.ru

Власов Дмитрий Юрьевич
*Санкт-Петербургский государственный
университет*
dmitry.vlasov@mail.ru

Голубев Евгений Александрович
*Институт геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук*
golubev@geo.komisc.ru
yevgenyGolubev74@mail.ru

Горелова Людмила Александровна
*Санкт-Петербургский государственный
университет. Институт наук о земле*
gorelova.ljudmila@gmail.com

Гуржий Владислав Владимирович
*Санкт-Петербургский государственный
университет*
vladgeo17@mail.ru

Дамдинов Булат Батуевич
*Геологический институт Сибирского
отделения Российской академии наук*
damdinov@mail.ru

Дамдинова Людмила Борисовна
Геологический институт Сибирского
отделения Российской академии наук
ludamdinova@mail.ru

Дихтяр Юрий Юрьевич
Химфак МГУ
urasha-kun@mail.ru

Егранов Александр Васильевич
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
alegra@igc.irk.ru

Елисеев Игорь Алексеевич
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
elia@igc.irk.ru

Еремин Олег Вячеславович
Институт природных ресурсов, экологии и
криологии Сибирского отделения
Российской академии наук
yeroleg@yandex.ru

Жабоедов Александр Петрович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
rover2808@yandex.ru

Жаркова Елена Владимировна
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской
Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И.
Вернадского Российской академии наук
zharkova@geokhi.ru

Зеленая Анна Эдуардовна
Институт физического
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук
zel_ann@mail.ru

Изатулина Алина Ростамовна
Санкт-Петербургский государственный
университет
alina.izatulina@mail.ru

Камашев Дмитрий Валериевич
Коми научный центр Уральского
отделения Российской академии наук
kamashev@geo.komisc.ru

Каржавин Владимир Константинович
Геологический институт КНЦ РАН
karzhavin@geoksc.apatity.ru

Кирияков Арсений Николаевич
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина
arseny.kiriakov@urfu.ru

Кислицын Степан Александрович
Институт теплофизики им. С.С.
Кутателадзе СО РАН
100pch@mail.ru

Ковалев Валентин Николаевич
Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова
kovvn99.msu16@gmail.com

Ковальская Татьяна Николаевна
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
tatiana76@iem.ac.ru

Корекина Мария Александровна
Южно-Уральский федеральный научный
центр минералогии и геоэкологии
Уральского отделения Российской
академии наук
maria29878VBA@mail.ru

Костюк Анастасия Васильевна
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
nastya@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
kotelnik@iem.ac.ru

Котельникова Елена Николаевна
Санкт-Петербургский государственный
университет
Kotelnikova.45@mail.ru

Кох Александр Егорович
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
a.e.kokh@gmail.com
a.e.kokh@igm.nsc.ru

Кох Константин Александрович
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
k.a.kokh@gmail.com

Красилин Андрей Алексеевич
Физико-технический институт имени
А.Ф.Иоффе РАН
ikrasilin@mail.ioffe.ru

Крук Алексей Николаевич
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
KrukAN@igm.nsc.ru

Кряжев Алексей Александрович
Институт геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук
kryazhev@geo.komisc.ru

Кузюра Анастасия Витальевна
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
shushkanova@iem.ac.ru

Лаврик Александра Викторовна
Институт горного дела, Екатеринбург.
alexalavrikxx@gmail.com

Лазарева Наталья Львовна
Иркутский филиал Института лазерной
физики СО РАН
alberet94@mail.ru

Лаптев Юрий Владимирович
Институт геологии и минералогии им.
В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
[laptev@igm.nsc.ru](mailto:lapteva@igm.nsc.ru)

Левицкий Валерий Иванович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
vlevit@igc.irk.ru

Линейцев Алексей Викторович
Институт цветных металлов и
материаловедения
Институт цветных металлов и
материаловедения
diksonavl@mail.ru

Луканин Олег Александрович
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской
Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И.
Вернадского Российской академии наук
lukanin@geokhi.ru

Макаров Дмитрий Викторович
Институт проблем промышленной
экологии Севера
d.makarov@ksc.ru

Мальчукова Евгения Валерьевна
Физико-технический институт имени
А.Ф.Иоффе РАН
e.malchukova@mail.ioffe.ru

Мамонтова Светлана Григорьевна
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН
svelta@igc.irk.ru

Мартынович Евгений Федорович
Иркутский филиал
Института лазерной физики СО РАН
femto@bk.ru; filial@ilph.irk.ru

Медведев Владимир Яковлевич
Институт земной коры Сибирского
отделения Российской Академии наук
med@crust.irk.ru

Мельникова Ирина Михайловна
Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии
IMMelnikova@rosatom.ru
irina.sokolova95@yandex.ru

Митин Константин Александрович
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН
mitin86@mail.ru

Михайлов Арсений Владимирович
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН
lab66_12@itp.nsc.ru

Молчанов Владимир Петрович
Дальневосточный геологический
институт Дальневосточного отделения
Российской академии наук
vpmol@mail.ru

Морозова Людмила Николаевна
Геологический институт КНЦ РАН
morozova@geoksc.apatity.ru

Муфтахетдинова Разиля Фагилевна
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина
gizrozka91@bk.ru

Мухаметшин Адиб Вильдарович
Казанский (Приволжский) федеральный
университет
a2909795@yandex.ru

Непомнящих Александр Иосифович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ainep@igc.irk.ru

Новоселов Иван Дмитриевич
Институт геологии и минералогии им.
В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
novoselovid@igm.nsc.ru

Обысова София Евгеньевна
Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова
derkan073@gmail.com
s.obysova00@mail.ru

Осадчий Валентин Олегович
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
909404@gmail.com

Пальянов Юрий Николаевич
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
palyanov@igm.nsc.ru

Персиков Эдуард Сергеевич
Институт экспериментальной
минералогии имени академика Д.С.
Коржинского Российской академии наук
persikov@iem.ac.ru

Пискунова Наталья Николаевна
Институт геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук
piskunova@geo.komisc.ru

Протасова Екатерина Анатольевна
Иркутский филиал
Института лазерной физики СО РАН
eaprot@yandex.ru

Раджабов Евгений Александрович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
eradzh@igc.irk.ru

Расс Ирина Теодоровна
Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Российской
академии наук
rass@igem.ru

Реутский Вадим Николаевич
Институт геологии и минералогии им.
В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
reutsky@igm.nsc.ru

Русаков Антон Игоревич
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
prometej@live.ru

Сергеева Анастасия Валерьевна
Институт вулканологии и сейсмологии
anastavalers@gmail.com

Симонова Екатерина Александровна
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
simonovakatherine1986@gmail.com

Синякова Елена Федоровна
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
efsin@igm.nsc.ru

Сокол Александр Григорьевич
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
sokola@igm.nsc.ru

Спивак Анна Валерьевна
Институт экспериментальной
минералогии имени
академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук
spivak@iem.ac.ru

Субанакوف Алексей Карпович
Байкальский институт
природопользования Сибирского
отделения Российской академии наук
subanakov@mail.ru

Сук Наталия Ивановна
Институт экспериментальной
минералогии имени
академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук
sukni@iem.ac.ru

Сухарев Александр
Институт геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук
sukharev@geo.komisc.ru

Сушанек Лев Ярославович
Институт геологии и геохимии
им. Академика А.Н. Заварицкого
Уральского отделения РАН
lev.sushanek@gmail.com

Таусон Владимир Львович
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН
vltauson@igc.irk.ru

Тютрин Александр Александрович
Иркутский филиал
Института лазерной физики СО РАН
tyutrin.aleks@gmail.com

Уляшев Василий Вениаминович
Институт геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук
vvulashev@geo.komisc.ru

Упорова Наталья Сергеевна
Институт геологии и геохимии
им. Академика А.Н. Заварицкого
Уральского отделения РАН
nuporova84@gmail.com

Федоров Сергей Андреевич
Уральский государственный горный
университет
saf13d@mail.ru

Франк-Каменецкая Ольга Викторовна
Санкт-Петербургский государственный
университет
ofrank-kam@mail.ru

Фурман Ольга Владимировна
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
furmano@igm.nsc.ru

Ходоревская Лилия Ивановна
Институт экспериментальной
минералогии имени
академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук
khodorevskaya@mail.ru

Хохряков Александр Фёдорович
Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук
khokhr@igm.nsc.ru

Чареев Дмитрий Александрович
*Институт экспериментальной
минералогии имени
академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук*
charlic@mail.ru

Чевычелов Виталий Юрьевич
*Институт экспериментальной
минералогии имени
академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук*
chev@iem.ac.ru

Челибанов Владимир Петрович
АО «ОПТЭК»
chelibanov@gmail.com

Чернышова Ирина Александровна
*Санкт-Петербургский государственный
университет*
i.a.chernyshova@yandex.ru

Чимитова Ольга Доржицыреновна
*Байкальский институт
природопользования Сибирского
отделения Российской академии наук*
chimitova_od@mail.ru

Шарапова Нинель Юрьевна
*Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова*
sharapovaninel@gmail.com

Шацкий Владислав Станиславович
*Институт геологии и минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук*
shatsky@igm.nsc.ru

Ширяев Андрей Альбертович
*Институт физической химии и
электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН*
a_shiryaev@mail.ru

Шлегель Владимир Николаевич
*Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук*
shlegel@niic.nsc.ru

Шорников Сергей Иванович
*Ордена Ленина и Ордена Октябрьской
Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И.
Вернадского Российской академии наук*
sergey.shornikov@gmail.com

Щапова Юлия Владимировна
*Институт геологии и геохимии
им. Академика А.Н. Заварицкого
Уральского отделения РАН*
shchapova@igg.uran.ru

Юргенсон Георгий Александрович
*Институт природных ресурсов, экологии и
криологии Сибирского отделения
Российской академии наук*
yurgga@mail.ru

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамова В.Д.	44, 67, 90	Глазунов Д.С.	54
Адищев С.В.	107	Голубев Е.А.	25
Акимов В.В.	19	Горбачев Н.С.	79
Акинфиев Н.Н.	67	Горбачев П.Н.	79
Аксенов С.М.	57	Горелова Л.А.	59, 65, 73
Алексеенко В.М.	29	Гореявчева А.А.	94
Амдур А.М.	39	Горячев Н.А.	95
Ананьев В.В.	82	Григоров Я.И.	49
Антонец И.В.	25	Григорьева В.Д.	18
Анфилогов В.Н.	4	Гроховский В.И.	63
Аранович Л.Я.	12, 69	Гуржий В.В.	60, 76
Асландуков А.	73	Дамдинов Б. Б.	20, 26, 27
Асландукова А.	73	Дамдинова Л. Б.	26, 27
Асхабов А.М.	5	Дейнеко Д. В.	74
Ахмеджанова Г.М.	81, 82, 83	Дергин А.А.	33
Бабкин Д.Н.	15	Дихтяр Ю. Ю.	74
Базаров Б.Г.	6, 53	Дубровинский Л.С.	73
Базарова Ж.Г.	6, 53	Дьячкова Т.В.	61
Балицкий В.С.	97	Егранов А.В.	43, 88
Баталева Ю.В.	24, 102	Елисеев И.А.	28, 29
Бахадур А.	44	Емельянова А.С.	54
Бахтин А.И.	64	Еремин О.В.	21
Белозерова О.Ю.	15	Ермолаева В.Н.	42
Бердников В.С.	7, 77, 89	Жабоедов А.П.	10, 29
Бобров А.В.	41, 96	Жамус А.	8
Борздов Ю.М.	23, 24, 51, 102	Жаркова Е.В.	75
Боровикова Е.Ю.	30, 97	Жатнуев Н.С.	70
Боровлев Ю.А.	18	Жерлицын А.А.	29
Бочаров В.Н.	93	Житова Е.С.	93
Булатов В.А.	66	Замятин Д.А.	66
Бурова А.И.	96	Захарченка Е.С.	97
Бутвина В.Г.	68	Захарченко Е.С.	30, 96
Бухтияров П.Г.	12, 69	Зацепин А.Ф.	61, 100
Бычков А.Ю.	90	Зеленая А.Э.	22
Варламов Д.А.	42, 86	Зеленская М.С.	40, 71, 76
Васильев В.И.	20, 70	Иванова Л.А.	34
Васильева Е.В.	70	Изатулина А.Р.	40, 71, 76
Верещагин О.С.	40, 58, 65, 73, 106	Исаков А.И.	62
Власов Д.Ю.	40, 71	Калинин Г.М.	42
Волкова М.Г.	10	Канева Е.В.	52
Воробьева В.П.	22	Касаткин А.В.	73
Воронин М.В.	72	Киряков А.Н.	61, 100
Вотяков С.Л.	66	Кислицын С.А.	77
Гавлина О.Т.	83	Климов А.О.	44
Галиуллин Б.М.	64	Ковалев В.Н.	30
Гладкочуб Д.П.	49	Ковальская Т.Н.	42
		Ковальский Г.А.	42

Ковальчук Е.В.	67	Михалевский Г.Б.	66
Ковтунец Е.В.	53	Молокеев М.С.	107
Козьменко О.А.	14	Молчанов В.П.	50
Колташев В.В.	87	Морозов В. А.	74
Кононкова Н.Н.	87	Муфтахетдинова Р.Ф.	63
Кононова Н.Г.	8, 94	Мухаметшин А.В.	64
Корекина М.А.	78	Некрасов А.Н.	72, 79, 90
Коржинская В.С.	80	Непомнящих А.И.	10, 29
Корнеев А.В.	40, 76	Николаева И.Ю.	90
Костюк А.В.	79	Новоселов И.Д.	35
Косяков В.И.	95	Обысова С.Е.	55
Котельников А.Р.	26, 27, 80, 81, 82, 83, 98	Орешонков А.С.	107
Котельникова Е.Н.	62	Осадчий В.О.	72, 90
Котельникова З.А.	80, 81, 82	Осадчий Е.Г.	72
Кох А.Е.	8, 94	Павлов В.Ф.	48
Кох К.А.	44, 95	Павлов М.В.	48
Коцюба Д.А.	14	Пальянов Ю.Н.	11, 16, 23, 24, 35, 51, 102
Красилин А.А.	45	Панкратов В.	13
Кржижановская М.Г.	65, 73	Панкрушина Е.А.	66
Кривовичев С.В.	59, 60	Панькин Д.В.	107
Криночкина О.К.	82	Персигов Э.С.	12, 69
Крук А.Н.	31	Пискунова Н.Н.	36, 91, 92
Кряжев А.А.	84	Прокопьев С.А.	49
Кузнецов А.Б.	8, 94	Прокофьев В.Ю.	109
Кузьмина М.А.	40, 76, 106	Протасова Е. А.	37
Кузюра А.В.	85, 86	Пугачёв А.М.	107
Куприянов И.Н.	14, 51	Радаев В.А.	91, 92
Лазарева Н.Л.	46	Раджабов Е.А.	13
Лазорьяк Б. И.	74	Ракевич А.Л.	37, 49
Лаптев Ю.В.	32	Расс И.Т.	38
Левицкий В.И.	47	Расцветаева Р.К.	57
Левицкий В.С.	88	Реутский В.Н.	23
Левицкий И.В.	47	Родина О.А.	40, 71
Леонова Л.В.	56	Романов В.С.	29
Линейцев А.В.	48	Русаков А.И.	52
Липко С.В.	15	Русаль О.С.	21
Литвин Ю.А.	85, 86, 96	Рыжков В.М.	4
Лопатин О.Н.	64	Сазанова К.В.	40, 71
Луканин О.А.	9, 75, 87	Сарасковскис А.	13
Луцык В.И.	22	Сафонов О.Г.	68, 96
Мальчукова Е.В.	88	Светличный В.А.	8
Мамонтова С.Г.	33	Сергева А.В.	93
Мартынов К.В.	82, 83	Сеткова Т.В.	30, 97
Мартынович Е.Ф.	37, 46, 49, 54	Симонова Е.А.	94
Маругин А.М.	105	Синякова Е.Ф.	95
Масленникова Т.П.	45	Сипавина Л.В.	72
Медведев В.Я.	34	Смагунов Н.В.	15, 19
Митин К.А.	77, 89	Сокол А.Г.	14, 31, 51

Спивак А.В.	30, 41, 85, 96, 97	Хохряков А.Ф.	16, 51
Спиридонова Д.В.	73	Храпова Е.К.	45
Степанчикова И.С.	71	Хубанов В. Б.	27
Субанаков А.К.	6, 52, 53	Цехоня Т.И.	87
Сук Н.И.	26, 27, 80, 81, 82, 83, 98	Чайчук К.Д.	42
Сулейманов С.Х.	100	Чареев Д.А.	17, 55, 67, 72, 90
Султанов Д.М.	79	Чевычелов В.Ю.	104
Сухарев А.Е.	99	Челибанов В.П.	105
Сушанек Л. Я.	100	Чернышова И.А.	40, 58, 65, 106
Тагиров Б.Р.	67	Черткова Н.В.	96
Тарнопольская М.Е.	90	Чимитова О.Д.	107
Таусон В.Л.	15	Чуканов Н.В.	42, 57
Тригуб А.Л.	55	Шалаев А.А.	52, 88
Тюменцева О.С.	60	Шарапова Н. Ю.	41
Тюрнина З.Г.	88	Шевченко В.С.	8, 94
Тюрнина Н.Г.	88	Шендрик Р.	13
Тютрин А.А.	49, 54	Шестаков Н.П.	107
Тютюнник А.П.	61	Шийонг Сан	25
Уляшев В.В.	101	Шлегель В.Н.	18
Упорова Н.С.	56	Шмулович К.И.	38
Уралбеков Б.	44	Шорников С. И.	108
Федоров А.М.	10	Шульгина М.Е.	49
Федоров С.А.	39	Шумилова Т. Г	34
Филимонова О.Н.	55, 67	Шумилова Т.Г.	101
Франк-Каменецкая О.В.	40, 58, 65, 71, 76, 105, 106	Щапова Ю.В.	66, 100
Фурман О.В.	102	Щигорец С.Б.	71
Хайбуллин Р.И.	64	Юргенсон Г.А.	109
Хан Е.А.	8	Якимов Т.С.	39
Ходоревская Л.И.	103	Ямнова Н.А.	57

Содержание сборника тезисов

Пленарные доклады

Устойчивость циркона в веществе ультрамафитов: результаты экспериментов <i>В.Н. Анфилогов, В.М. Рыжков</i>	4
Неклассические концепции кристаллообразования <i>А.М. Асхабов</i>	5
Новые гибридные материалы в системах $M_2O-R_2O_3-AO_2-MoO_3 (WO_3, B_2O_3)$ <i>Ж.Г. Базарова, А.К. Субанатов, Б.Г. Базаров</i>	6
Относительная роль механизмов генерации конвективных течений в режимах сложного сопряженного теплообмена в процессах направленной кристаллизации <i>В.С. Бердников</i> ,	7
Трехкатионные скандобораты $RxGdyScz(BO_3)_4$: Состав, структура, свойства, применение в фотонике <i>А.Е. Кох, Н.Г. Кононова, А.Б. Кузнецов, Е.А. Хан, В.С. Шевченко, А. Жамус, В.А. Светличный</i>	8
Поведение хлора и рудных элементов (Zn, Pb) в процессе дегазации гранитных магм при их подъеме к поверхности и кристаллизации <i>О.А. Луканин</i>	9
Высокочистые кварциты Восточного Саяна <i>А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, М.Г. Волкова, А.П. Жабоедов</i>	10
Актуальные проблемы экспериментальной минералогии алмаза <i>Ю.Н. Пальянов</i>	11
Экспериментальное исследование процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами в условиях земной коры и при вулканических процессах <i>Э.С. Персиков, П.Г. Бухтияров, Л.Я. Аранович</i> ,.....	12
Эффективность апконверсии в CdF_2-Ln <i>Е. Раджабов, Р. Шендрик, В. Панкратов, А. Сарасковскис</i>	13
Роль закритического флюида в фракционировании элементов в зонах субдукции: экспериментальные подходы и первые результаты <i>А.Г. Сокол, И.Н. Куприянов, О.А. Козьменко, Д.А. Коцюба</i>	14
Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга типоморфных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных системах <i>В.Л. Таусон, С.В. Липко, Н.В. Смагунов, Д.Н. Бабкин, О.Ю. Белозерова</i>	15
Экспериментальное моделирование природного растворения алмаза <i>А.Ф. Хохряков, Ю.Н. Пальянов</i>	16
Получение кристаллов сульфидных минералов, легированных редкими и благородными металлами <i>Д.А. Чареев</i>	17
Требования и особенности выращивания криогенных сцинтилляционных кристаллов для регистрации редких событий <i>В.Н. Шлегель, Ю.А. Боровлев, В.Д. Григорьева</i>	18

Устные доклады

Секция 1. Фазовые равновесия в силикатных и рудных системах

Формы вхождения БМ и особенности роста кристаллов минеральной ассоциации борнит-нукундамит в гидротермальных условиях при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1\text{ Кбар}$ <i>В.В. Акимов, Н.В. Смагунов</i>	19
Полиметаллическое оруденение в родингитах Восточного Саяна (физико-химическая модель) <i>В.И. Васильев, Б.Б. Дамдинов</i>	20
Минералы класса сульфатов уранила: стандартные энергии Гиббса их образования <i>О.В. Еремин, О.С. Русаль</i>	21
Анализ фазовых равновесий и разработка 3d компьютерных моделей Т-х-у диаграмм, образующих систему $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ <i>А.Э. Зеленая, В.П. Воробьева, В.И. Луцык</i>	22
Изотопное фракционирование углерода при металл-карбонатном взаимодействии <i>В.Н. Реутский, Ю.М. Борздов, Ю.Н. Пальянов</i>	23

Секция 2. Экспериментальная минералогия и петрология

Экспериментальное моделирование процессов мантийного метасоматоза с участием восстановительных серосодержащих агентов <i>Ю.В. Баталева, Ю.Н. Пальянов, Ю.М. Борздов</i>	24
Электрофизические свойства и некоторые структурные особенности углерода на межфазной границе «разупорядоченный углерод-минерал» в природных (шунгиты) и синтезированных объектах <i>Е.А. Голубев, И.В. Антонец, Шийонг Сан</i>	25
Экспериментальные исследования метаморфизма сульфидных руд при повышенных Р-Т параметрах <i>Б. Б. Дамдинов, А. Р. Котельников, Н. И. Сук, Л. Б. Дамдинова</i>	26
Экспериментальные исследования растворимости фенакита в щелочно-гранитоидных расплавах <i>Б. Б. Дамдинов, Н. И. Сук, А. Р. Котельников, Л. Б. Дамдинова, В. Б. Хубанов</i>	27
Пилотная линия получения кварцевых концентратов <i>Елисеев И.А.</i>	28
Применение метода электроимпульсного дробления для получения высокочистых кварцевых концентратов на примере кварцитов Восточного Саяна. <i>А.И. Непомнящих, А.П. Жабоедов, И.А. Елисеев, А.А. Жерлицын, В.М. Алексеенко, В.С. Романов</i>	29
In situ кр-спектроскопия германиевого кварца при давлении до 30 Гпа <i>В.Н. Ковалев, А.В. Спивак, Т.В. Сеткова, Е.Ю. Боровикова, Е.С. Захарченко</i>	30
Взаимодействие перидотита с богатыми летучими карбонатными расплавами как механизм образования кимберлитоподобных магм: экспериментальное исследование <i>А.Н. Крук, А.Г. Сокол</i>	31
Р-V-T – свойства сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидов и растворимость в них золота (эксперимент, расчетное моделирование) <i>Ю.В. Лаптев</i>	32
Фазовые портреты разных уровней организации вещества <i>С.Г. Мамонтова, А.А. Дергин</i>	33

Экспериментальное исследование формирования углеродистого вещества из этанола <i>Медведев В.Я., Иванова Л.А., Шумилова Т. Г.</i>	34
Экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с водно-углекислым флюидом при РТ-параметрах литосферной мантии <i>И.Д. Новоселов, Ю.Н. Пальянов,</i>	35
Экспериментальное моделирование механических воздействий во время роста кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии <i>Н.Н. Пискунова</i>	36
Исследование тепловых свойств нелинейных фотографических материалов с люминесцентной визуализацией изображений на основе кристаллов KCl-TiNO ₃ <i>Е. А. Протасова, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович</i>	37
Фосфат-карбонатная система с NaF при 500 МПа и 1000-650°С <i>И.Т. Расс, К.И. Шмулович</i>	38
Серебросодержащие фазы на поверхности шлака после плавления золото-серебряных техногенных минеральных материалов <i>С.А. Федоров, А.М. Амдур, Якимов Т.С.</i>	39
Об опыте моделирования современного минералообразования в литобионтных системах <i>О.В. Франк-Каменецкая, Д.Ю. Власов, М.С. Зеленская, К.В. Сазанова, О.А. Родина, М.А. Кузьмина, А.Р. Изатулина, А.В. Корнеев, О.С. Верещагин, И.А. Чернышова</i>	40
Фазовые отношения в простой Fe-Ni-S системе при параметрах алмазообразования <i>Н. Ю. Шаранова, А.В. Бобров, А.В. Сивак</i>	41
Секция 3. Рост и свойства кристаллов, минеральные наносистемы	
Синтез эвдиалитоподобных фаз в системе Na – Ca – Zr – Fe – Si – Cl <i>Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Калинин Г.М., Чайчук К.Д.</i>	42
Радиационные примесные дефекты в щелочноземельных фторидах <i>А.В. Егранов</i>	43
Перекристаллизация пирротина и пентландита в присутствии микропримесей <i>К.А. Кох, А.О. Климов, А. Бахадур, В.Д. Абрамова, Б. Уралбеков</i>	44
Аналоги нанотубулярного хризотила: моделирование, синтез, приложения <i>А.А. Красилин, Е.К. Храпова, Т.П. Масленникова</i>	45
Методы определения ориентации центров люминесценции в кристаллических средах <i>Н.Л. Лазарева, Е.Ф. Мартынович</i>	46
Природные наносистемы с аморфными металлами, самородными и интерметаллическими видами в импактитах Бобруйского выступа Восточно-Европейского кратона <i>В.И. Левицкий, И.В. Левицкий</i>	47
Особенности кристаллизации диопсида из окислов MgO-CaO-SiO ₂ системы в рентгеноаморфном состоянии <i>А.В. Линейцев М.В. Павлов В.Ф. Павлов</i>	48
Люминесценция единичных частиц вольфрамово-рудных концентратов Бурун-Нарынского технологического месторождения <i>Е.Ф. Мартынович, А.А. Тютрин, А.Л. Ракевич, Я.И. Григоров, М.Е. Шульгина, С.А. Прокопьев, Д.П. Гладкочуб</i>	49
Золотые наноструктуры на поверхности ильменитов россыпей юга Дальнего Востока <i>Молчанов В.П.</i>	50

Рост функциональных монокристаллов алмаза и перспективы их применения <i>Ю.Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, А.Ф. Хохряков, А.Г. Сокол, И.Н. Куприянов</i>	51
Фазовая диаграмма системы $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$ <i>А.И. Русаков, А.А. Шалаев, А.К. Субанакон, Е.В. Канева</i>	52
Новые двойные бораты $\text{Rb}_3\text{Ln}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ <i>А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Е.В. Ковтунец, Ж.Г. Базарова</i>	53
Исследование фотолюминесценции алмазов и сопутствующих минералов под действием дальнего ультрафиолетового излучения <i>А.А. Тютрин, Д.С. Глазунов, А.С. Емельянова Е.Ф. Мартынович</i>	54
Секция 4. Включения в природных и синтетических минералах	
Состояние мышьяка в минералах и синтетических фазах, изученных методом рентгеновской спектроскопии поглощения <i>С.Е. Обысова, Д.А. Чареев, А.Л. Тригуб, О.Н. Филимонова</i>	55
Термическое поведение и кинетика процессов природного гипса <i>Н.С. Упорова, Л.В. Леонова</i>	56
Секция 5. Кристаллохимия природных и синтетических минералов	
Симметричные водородные связи в минералах и синтетических соединениях <i>С.М. Аксенов, Н.В. Чуканов, Н.А., Ямнова, Р.К. Расцветова</i>	57
Кристаллохимия и пироэлектрические свойства турмалинов, обогащенных двух, трех и четырехвалентными катионами <i>О.С. Верещагин, И.А. Чернышова, О.В. Франк-Каменецкая</i>	58
Полиморфные превращения редких минералов группы полевого шпата при экстремальных условиях <i>Л.А. Горелова, С.В. Кривовичев</i>	59
Синтез соединений урана для понимания процессов вторичного минералообразования <i>В.В. Гуржий, О.С. Тюменцева, С.В. Кривовичев</i>	60
Поливалентные марганцевые центры и анти-сайт дефекты в термобарически синтезированных $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.005, 0.00005$) <i>А.Н. Киряков, А.Ф. Зацети, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник</i>	61
Образование и кристаллохимия природных и синтетических органических кислот с хиральными молекулами <i>Е.Н. Котельникова А.И. Исаков</i>	62
Исследование структурных изменений в метеоритном веществе после высокоинтенсивных воздействий <i>Р.Ф. Муфтахетдинова, В.И. Гроховский</i>	63
Кристаллохимические особенности природного кварца, имплантированного ионами кобальта <i>А.В. Мухаметшин А.И. Бахтин О.Н. Лопатин Б.М. Галиуллин Р.И. Хайбуллин</i>	64
Температурные деформации кристаллической структуры и пироэлектрические свойства синтетического никелевого турмалина <i>И.А. Чернышова, О.С. Верещагин, Л.А. Горелова, М.Г. Кржижановская, О.В. Франк-Каменецкая</i>	65

Спектроскопия и динамика решетки природного и синтетического монацита: влияние катионного состава и радиационного повреждения <i>Ю.В. Щапова, В.А. Булатов, Д.А. Замятин, Е.А. Панкрушина, Г.Б. Михалевский, С.Л. Вотьяков</i>	66
Стендовые доклады	
Растворимость платины в пирите и пирротине – изучение синтетических кристаллов <i>В.Д. Абрамова, О.Н. Филимонова, Н.Н. Акинфиев, Е.В. Ковальчук, Д.А. Чареев, Б.Р. Тагиров</i>	67
Экспериментальное исследование реакций образования К-Ва титанатов при 1.8-2.0 ГПа. <i>В.Г. Бутвина, О.Г. Сафонов</i>	68
Экспериментальное исследование процесса взаимодействия железа с метаном при высоких температурах и давлениях <i>П.Г. Бухтияров, Э.С. Персигов, Л.Я. Аранович</i>	69
Численный эксперимент теплофизической эволюции вещества в диапазоне «плюмовая адиабата – геотерма» (новые данные) <i>В.И. Васильев, Н.С. Жатнуев, Е.В. Васильева</i>	70
Роль литобионтного сообщества в трансформации памятника наскального искусства «Томская писаница» <i>Д.Ю. Власов, С.Б. Щигорец, М.С. Зеленская, А.Р. Изатулина, О.А. Родина, И.С. Степанчикова, К.В. Сазанова, О.В. Франк-Каменецкая</i>	71
Мессбауэровская спектроскопия твердого раствора сфалерита <i>М.В. Воронин, В.О. Осадчий, Д.А. Чареев, Е.Г. Осадчий, Л.В. Сипавина, А.Н. Некрасов</i>	72
Стабильность гидроксилгердерита $\text{Ca}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ в экстремальных условиях <i>Л.А. Горелова, О.С. Верещагин, А. Асландуков, А. Асландукова, Д.В. Спиридонова, М.Г. Кржижановская, А.В. Касаткин, Л.С. Дубровинский</i>	73
Строение и люминесцентные свойства соединений $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ со структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ <i>Ю. Ю. Дихтяр, В. А. Морозов, Д. В. Дейнеко, Б. И. Лазорак</i>	74
Окислительно-восстановительные условия формирования тектитов и расплавных импактитов (по данным измерения собственной летучести кислорода методом твердых электролитов) <i>Е.В. Жаркова, О.А. Луканин</i>	75
Кристаллохимия природных и синтетических оксалатных минералов группы гумбольдтина <i>А.Р. Изатулина, А.В. Корнеев, М.А. Кузьмина, М.С. Зеленская, В.В. Гуржий, О.В. Франк-Каменецкая</i>	76
Зависимость форм фронтов кристаллизации от режимов тепловой гравитационно-центробежной конвекции в расплавах с различными числами Прандтля <i>С.А. Кислицын, В.С. Бердников, К.А. Митин</i>	77
Условия образования и оценка промышленной значимости месторождения Песчаное (Южный Урал) <i>М.А. Корекина</i>	78
Фазовые соотношения и распределение сидерофильных и халькофильных элементов в системе базальт–Fe–FeS–C при P–T верхней мантии и земной коры <i>А.В. Костюк, Н.С. Горбачев, П.Н. Горбачев, А.Н. Некрасов, Д.М. Султанов</i>	79

Гетерогенизация флюидно-магматических систем и процессы рудогенеза <i>А.Р. Котельников, З.А. Котельникова, Н.И. Сук, В.С. Коржинская</i>	80
Катионнообменные равновесия в системе Ga-полевые шпаты – флюид <i>А.Р. Котельников, Н.И. Сук, Г.М. Ахмеджанова, З.А. Котельникова</i>	81
Экспериментальное исследование шунгитового вещества и составы поверхностных вод шунгитовых месторождений Заонежья <i>А.Р. Котельников, Г.М. Ахмеджанова, Н.И. Сук, К.В. Мартынов, О.К. Кривоножко, В.В. Ананьев, З.А. Котельникова</i>	82
Экспериментальная минералогия в решении проблем обезвреживания радиоактивных отходов <i>А.Р. Котельников, Г.М. Ахмеджанова, Н.И. Сук, К.В. Мартынов, О.Т. Гавлина</i>	83
Исследование колебаний анионов NO ₃ ⁻ и OH-групп в водной среде романовской спектроскопией, связь с предкристаллизационными кластерами <i>Кряжев А.А.</i>	84
Гидротермальные растворы в субсолидусе алмазообразующей системе силикат-карбонат-СОН по данным эксперимента при 6 Гпа <i>А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, А.В. Спивак</i>	85
Перитектическая реакция в системе Ol-Di-Jd-СОН флюид как основа магматической гипербазит-базитовой эволюции верхней мантии <i>А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, Д.А. Варламов</i>	86
Распределение сидерофильных элементов (Ni, Co, P) между жидким металлическим сплавом (Fe-Ni-Co-P-C) и силикатным расплавом в присутствии C–O–N летучих компонентов при высоких РТ параметрах <i>О.А. Луканин, Т.И. Цехоня, В.В. Колташев, Н.Н. Кононова</i>	87
Влияние ZrO ₂ на структуру и оптические свойства боросиликатных стекол, содержащих редкоземельные ионы <i>Е.В. Мальчукова, Н.Г. Тюрнина, В.С. Левицкий, З.Г. Тюрнина, А.В. Егранов, А.А. Шалаев</i>	88
Влияние радиационно-конвективной теплоотдачи от кристаллов на поля температуры и термических напряжений на различных стадиях процесса роста в методе Чохральского <i>К.А. Митин, В.С. Бердников</i>	89
Распределение микропримесей между галенитом и сфалеритом из экспериментальных данных <i>В.О. Осадчий, Д.А. Чареев, А.Н. Некрасов, Абрамова В.Д., Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е., Николаева И.Ю.</i>	90
Наноразмерные особенности морфологии поверхности кристалла в направленном потоке раствора. <i>Н.Н. Пискунова, В.А. Радаев</i>	91
АСМ-исследование морфолого-кинетических следствий локальных механических воздействий на поверхность кристаллов при их росте и растворении. <i>Н.Н. Пискунова, В.А. Радаев</i>	92
ИК- и КР-спектроскопия соединений In _{2,67} S ₄ и In ₂ S ₃ <i>А.В. Сергеева, Е.С. Житова, В.Н. Бочаров</i>	93
Фазообразование в пятикомпонентной взаимной системе Li, Na, Ba, B // O, F и выращивание кристаллов β-BaB ₂ O ₄ <i>Е.А. Симонова, А.Б. Кузнецов, Н.Г. Кононова, В.С. Шевченко, А.А. Горяевцева, А.Е. Кох</i>	94

Классификация поведения примесных элементов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-S расплавов <i>Е.Ф. Синякова, В.И. Косяков, Н.А. Горячев, К.А. Кох</i>	95
Экспериментальное моделирование парагенезисов титан-содержащих включений в алмазах при условиях верхней мантии <i>Н.В. Черткова, А.И. Бурова, А.В. Спивак, Е.С. Захарченко, Ю.А. Литвин, О.Г. Сафонов, А.В. Бобров</i>	96
In-situ КР-спектроскопия некоторых синтетических Ga,Ge-аналогов минералов <i>Т.В. Сеткова, А.В. Спивак, Е.Ю. Боровикова, В.С. Балицкий, Захарченка Е.С</i>	97
Жидкостная несмесимость как механизм концентрирования рудных элементов в магматических системах (по экспериментальным данным) <i>Н.И. Сук, А.Р. Котельников</i>	98
Размерные неоднородности в микрополикристаллическом алмазном агрегате <i>А.Е. Сухарев</i>	99
Структурные и оптические свойства Тонких пленок MgAl ₂ O ₄ на подложках Al ₂ O ₃ и SiO ₂ <i>Л.Я.Сушанек, Ю.В Щапова, А.Н. Киряков, С.Х.Сулейманов, А.Ф.Зацепин</i>	100
Импульсное лазерное воздействие, как метод воспроизведения условий ударного метаморфизма <i>Уляшев В.В., Шумилова Т.Г.</i>	101
Экспериментальные исследования растворимости серы в карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии <i>О.В. Фурман, Ю.В. Баталева, Ю.М. Борздов, Ю.Н. Пальянов</i>	102
Перенос петрогенных компонентов высокотемпературными флюидами в условиях градиента P-T параметров. <i>Л.И. Ходоревская</i>	103
Экспериментальное изучение растворимости Ta-Nb минералов в магматических расплавах и распределение Ta и Nb в системе минерал – расплав <i>В.Ю. Чевычелов</i>	104
Диагностика и моделирование образования минералов на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга <i>В.П. Челибанов, А.М. Маругин, О.В. Франк-Каменецкая</i>	105
Влияние состава среды и температуры на стабильность и изоморфную емкость карбонатов кальция, содержащих двухвалентные катионы переходных металлов (Co, Cu, Ni) <i>И.А. Чернышова, О.С. Верещагин, М.А. Кузьмина, О.В. Франк-Каменецкая</i>	106
Хантитоподобные двойные бораты состава LnAl ₃ (BO ₃) ₄ (Ln=Sm, Eu) <i>О.Д. Чимитова, А.С. Орешонков, М.С. Молокеев, Д.В. Панькин, Н.П. Шестаков, С.В. Адищев, А.М. Пугачёв</i>	107
Термодинамика испарения перовскита <i>С. И. Шорников</i>	108
Условия роста кристаллов берилла месторождения Шерловая Гора и флюидные включения <i>Г.А. Юргенсон, В.Ю. Прокофьев</i>	109
Список докладчиков на XVIII Российском Совещании по экспериментальной минералогии	110
Авторский указатель	116