XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии

7-9 сентября 2015 г. Сосновка - НОВОСИБИРСК



Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН www.igm.nsc.ru

Финансовая поддержка Совещания



www.fano.gov.ru



Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

www.igm.nsc.ru



РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

www.rfbr.ru



ФОНД ПОДДЕРЖКИ НАУКИ И ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

www.fondnid.ru



минобрнауки.рф

Федеральное агентство научных организаций Сибирское отделение Российской академии наук Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева Институт экспериментальной минералогии РАН Российский фонд фундаментальных исследований Российское минералогическое общество Новосибирский областной инновационный фонд

XVII ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Сосновка – Новосибирск, 7-9 сентября 2015 г.

Новосибирск

2015

УДК 549 (063)

ББК 26.31

9 сентября 2015 XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 7–г.): Тезисы / Сиб. отд-ние Рос. акад. наук, Ин-т геологии и минералогии им. В.С.Соболева. – Новосибирск : ИГМ СО РАН, 2015. – 133 с. ISBN 978-5-4262-0067-8.

Сборник содержит тезисы докладов XVII Всероссийского совещания (Новосибирск, 7– 9 сентября 2015 г.), рассматривающие теоретические, методические и экспериментальные исследования по широкому кругу проблем экспериментальной минералогии.

седатель оргкомитета:	академик Н.П. Похиленко		
едседатели:	академик Н.В. Соболев		
	члкор. Ю.Б. Шаповалов		
	д.гм.н. Ю.Н. Пальянов		
председателя:	к.гм.н. В.Н. Реутский		
ый секретарь:	к.гм.н. К.А. Кох		
едседатели: 1редседателя: ый секретарь:	академик п.В. Сооолев члкор. Ю.Б. Шаповалов д.гм.н. Ю.Н. Пальянов к.гм.н. В.Н. Реутский к.гм.н. К.А. Кох		

Организационный комитет:

к.г.-м.н. Т.Б. Беккер, д.г.-м.н. А.С. Борисенко, д.т.н. Л.И. Исаенко, д.т.н. А.Е. Кох, д.г.-м.н. К.Д. Литасов, д.г.-м.н. Г.А. Пальянова, д.г.-м.н. Е.Ф. Синякова

Программный комитет:Анфилогов В.Н., чл.-кор. РАН, г. Миасс, Аранович Л.Я., д.г.-м.н., г. Москва, Асхабов А.М., академик РАН, г. Сыктывкар, Базарова Ж.Г., д.х.н., г.Улан-Удэ, Балицкий В.С., д.г.-м.н., г.Черноголовка, Богатиков О.А., академик РАН, г. Москва, Бортников Н.С., академик РАН, г. Москва, Вотяков С.Л., академик РАН, г. Екатеринбург, Втюрин А.Н., д.ф.-м.н., г. Красноярск, Галимов Э.М., академик РАН, г. Москва, Гирнис А.В., д.г.-м.н., г. Москва, Добрецов Н.Л., академик РАН, г. Новосибирск, Кадик А.А., д.г.-м.н., г. Москва, Когарко Л.Н., академик РАН, г. Москва, Кориковский С.П., чл.-кор. РАН, г. Москва, Кривовичев С.В., д.г.-м.н., г. Санкт-Петербург, Кусков О.Л., чл.-кор. РАН, г. Москва, Лаверов Н.П., академик РАН, г. Москва, Леонюк Н.И., д.х.н., г. Москва, Летников Ф.А., академик РАН, г. Иркутск, Литвин Ю.А., д.х.н., г. Черноголовка, Марин Ю.Б., чл.-кор. РАН, г. Санкт-Петербург, Непомнящих А.И., д.ф.-м.н., г. Иркутск, Осадчий Е.Г., д.х.н., г. Черноголовка, Персиков Э.С., д.г.-м.н., г. Черноголовка, Перчук А.Л., д.г.-м.н., г. Москва, Пущаровский Д.Ю., академик РАН, г. Москва, Раджабов Е.А., д.ф.-м.н., г. Иркутск, Ревердатто В.В., академик РАН, г. Новосибирск, Рундквист Д.В., академик РАН, г. Москва, Рябчиков И.Д., академик РАН, г. Москва, Сафонов О.Г., д.г.-м.н., г. Черноголовка, Соболев А.В., чл.-кор. РАН, г. Москва, Таусон В.Л., д.х.н., г. Иркутск, Урусов В.С., академик РАН, г. Москва, Ханчук А.И., академик РАН, г. Владивосток, Шацкий В.С., чл.-кор. РАН, г. Иркутск, Юдинцев С.В., чл.-кор. РАН, г.Москва

Публикация выполнена с авторских оригиналов

ISBN 978-5-4262-0067-8

© Коллектив авторов, 2015 © Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 2015 Секция І

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОЛОГИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СУЛЬФИДАХ

Абрамова В.Д.^{1,*}, Тагиров Б.Р.¹

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва winterrain@rambler.ru

Использование лазерного пробоотбора для ICP-MS анализа является неоценимым инструмента для изучения, как природных объектов, так и экспериментальных продуктов. Важной проблемой является отсутствие многокомпонентного сертифицированного стандарта. Адекватные результаты на приборе можно получить, только используя 2-3 стандарта. Здесь мы приводим данные по составам стандартных сульфидных образцов, изготовленных в ИГЕМ РАН для анализа ЭПГ, Au и Ag. Стандарт ро-stc содержит 20 ppm Au, Ag и ЭПГ в пирротиновой матрице и изготовлен по методу описанному К. Балхаусом (Ballhaus et al.,). Результаты анализа стандарта в ИГЕМ РАН и в LabMaTer (Университет Чикутими) показывают хорошую сходимость, а также гомогенность образца. Использование такого стандарта совместно с признанным масс-1 (Геологическая служба США) и двумя стандартами с чистыми сульфидами меди и никеля (так называемые Cu-blank, Ni-blank) позволит достичь предела обнаружения 30 ppb для Au, Ag и ЭПГ.

Мы проводим измерения на масс-спектрометре X Series и лазерной приставке New Wave 213. Такое оборудование является надежным и позволяет использовать многочисленные другие интересные возможности метода, например, картирование зерен, что дает возможность наглядно продемонстрировать распределение элементов и их корреляцию.

Большое количество лабораторий в нашей стране оснащено аналогичным оборудованием, но межлабораторный анализ и межлабораторное сотрудничество не налажены и сложно оценить достоверность анализов выполненных в той или другой лаборатории. Учитывая высокую производительность метода, он имеет шансы стать одним из самых востребованных среди геологов и экспериментаторов и в наших общих интересах совместно доказывать надежность его результатов.

Литература

1. Wohlgemuth-Ueberwasser C., Ballhaus C., Berndt J., Meisel, T. (2007) Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). Contr. Miner. Petr. 154, 607-617.

ПОЛЕ УСТОЙЧИВОСТИ α-ДИОПСИДА

¹Банушкина С.В., ²Сурков Н.В., ¹Новосибирский Государственный Университет ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева diagrams@igm.nsc.ru

Экспериментально исследована устойчивость глинозёмистых клинопироксенов в сечении CaMgSi₂O₆-Ca_{0.5}Al₂Si₂O₆ и построены фазовые диаграммы этого сечения при давлениях 1атм до 30 кбар. Обнаружено, что во всей области давлений и температур составы глинозёмистых клинопироксенов не обнаруживают каких-либо признаков отклонения от стехиометрии. Компонент типа $Ca_{0.5}Al_2Si_2O_6$ в составе твёрдых растворов клинопироксенов не обнаружен [1-3]. Однако, при высоких давлениях выше 10 кбар в сечении диопсид-кальциевая молекула Эскола присутствует новая незакаливающаяся фаза, по составу близкая к диопсиду, но в отличие от клинопироксенов диопсидового ряда, она не содержит в своём составе трёхвалентных катионов, в частности глинозёма. При давлениях ниже 10 кбар и при атмосферном давлении эта фаза не встречается, то есть эта фаза (α-диопсид) является фазой высоких давлений. Наличие этой фазы (α-диопсида) в области высоких давлений приводит к появлениюэвтектических реакций: L=Cpx+α-Di+Ga+Qz, L= An+α-Di+Cpx+Qz, а также L=An+Opx+Cpx+Qz, которые образуют эвтектический тренд температурами плавления почти на 200 °С ниже чем у всех других составов исследуемой системы. Поле устойчивости α-диопсида ограничено по давлению реакцией α-Di=An+Cpx+Qz+Opx луч которой имеет крутой положительный наклон и расположен пв интервале давлений 10-12 к бар. Соответственно, в интервале давлений 10-12 кбар существует нонвариантное равновесие (L,An,Cpx,Grt,αDi,Qtz).

При давлении 20 кбар плавление происходит при температурах 1200-1300 ^оС по эвтектической реакции α Di+Cpx+An+Qtz=L. Клинопироксены образуют сложные твёрдые растворы, состав которых зависит не только от температуры и давления, но и от ассоциации. При давлении 30 кбар в солидусе сечения наблюдаются фазовые объёмы Cpx, α Di+Cpx, α Di+Cpx+Qtz, α Di+Cpx+Grt+Qtz, Cpx+Grt+Qtz, Cpx+Grt+Ky+Qtz, Grt+Ky+Qtz. В диопсидовой части сечения плавление происходит по эвтектической реакции α Di+Cpx+Grt+Qtz=L при температуре около 1200 ^оC, в кальциевой части - по эвтектической реакции Cpx+Grt+Ky+Qtz=L, при температуре около 1400 ^оC. Гранаты, сосуществующие с глинозёмистыми клинопироксенами и α -диопсидом, принадлежат к гроссуляровым гранатам.

- 1. Н. В. Сурков, Ю.Г. Гартвич. О.П. Изох. Геохимия, 2007, 6, 632-642
- 2. Р. А. Ишбулатов. Очерки по физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, 6. 97-167.
- 3. Л.Т. Ханухова, В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А.Литвин. Докл. АН СССР, 1976, 229, 1, 182-184.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ОЛИВИН – МАГНЕЗИТ – СЕРА ПРИ 6,3 ГПа И В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1050 – 1550 °C

Баталева Ю.В.^{1,2}, Здроков Е.В.^{1,2,*}, Пальянов Ю.Н^{1,2}, Борздов Ю.М.^{1,2} ¹ - Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск ² - Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск bataleva@igm.nsc.ru

Углерод и сера являются одними из самых распространенных летучих компонентов, участвующих в мантийных магматических процессах. Ключевую роль в геохимических циклах С и S играет субдукция, в условиях которой осадки, содержащие карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты, транспортируются в мантию, где становится потенциально возможным их взаимодействие с мантийными силикатами.

Для моделирования взаимодействия мантийных силикатов и субдуцированного материала выполнены экспериментальные исследования в системе оливин – магнезит – сера ((Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ – (Mg,Ca)CO₃ – S), на беспрессовой аппаратуре типа «разрезная сфера» (БАРС), при давлении 6,3 ГПа и интервале температур 1050–1550 °С, длительностью от 40 до 60 часов. Установлено, что в интервале 1050–1350 °С образуется ассоциация оливина, ферромагнезита, ортопироксена и пирита, сосуществующая с расплавом серы. При этом реализуется перекристаллизация оливина и магнезита, происходит экстракция Fe и Ni из оливина в расплав и осуществляется кристаллизация пирита в расплаве серы. Основной реакцией взаимодействия при T \leq 1350 °C является (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ + (Mg,Ca)CO₃ + S \rightarrow (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ + (Mg,Fe)₂Si₂O₆ + (Mg,Ca,Fe)CO₃ + (Fe,Ni)S₂ + [S+FeS₂]_{расплав}.

При более высоких температурах (1450 – 1550 °C) происходит плавление сульфидов и карбонатов, в результате чего образуются два несмешивающихся расплава - серно-сульфидный и серно-карбонатный. Полученный серно-карбонатный расплав содержит около 5 вес.% S, и является безжелезистым. Fe и Ni, исходно находившиеся в составе оливина, полностью переходят в состав расплава сера-сульфид. При T \geq 1450 °C в качестве основной можно рассматривать реакцию: (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ + (Mg,Ca)CO₃ + S \rightarrow (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ + (Mg,Fe)CO₃ + (Mg,Fe)₂Si₂O₆ + [(Mg,Ca)CO₃+S]_{расплав} + [S+(Fe,Ni)S₂]_{расплав}. Таким образом, установлено, что взаимодействие оливин-магнезит-сера в наиболее высокотемпературном интервале приводит к образованию ассоциации безжелезистых (~ 1 вес.% FeO) оливина, ортопироксена и магнезита, сосуществующих с двумя расплавами, преимущественно сульфидным и карбонатным.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).



Рис. 1. РЭМ-микрофотографии: а - пирит в закалочном расплаве серы, находящемся в пироксен – ферромагнезит – оливиновом агрегате; б – серно-сульфидный и серно-карбонатный закаленные расплавы; ОІ – оливин, Мs - ферромагнезит, Ру – пирит, L – расплав серы, L₁ – серно-сульфидный расплав , L₂ – серно-карбонатный расплав;

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА, ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ ПРИ Р-Т ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Баталева Ю.В.^{1,2,*}, Пальянов Ю.Н^{1,2}, Борздов Ю.М.^{1,2}, Баюков О.А.³

¹ Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск ² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

³ Институт физики им. В.Л. Киренского СО РАН, г. Красноярск

bataleva@igm.nsc.ru

Проведены экспериментальные исследования в системах Fe^{0} -(Mg,Ca)CO₃-S₂ и Fe₃C-(Mg,Ca)CO₃-S₂ (P = 6,3 ГПа, T = 900-1400 °C, t = 18-20 ч.), направленные на оценку влияния температуры на взаимодействия карбонат-железо-сера и карбонат-карбид-сера, а также на определение механизмов образования графита в ходе данных взаимодействий. Установлено, что при наиболее низких температурах (900 и 1000 °C), взаимодействие карбонат-железо-сера приводит к образованию ассоциации пирротин (Fe_{1-x}S) + Fe³⁺-содержащий магнезиовюстит ((Fe²⁺,Fe³⁺,Mg)O) + графит + когенит (Fe₃C) + Fe,Ca,Mg-карбонат. В интервале 1100-1200 °C получена ассоциация пирротин + графит + магнезиовюстит + когенит. Основными процессами, реализующимися при T \leq 1200 °C, являются взаимодействие железа и расплава/флюида серы, в результате которого кристаллизуется пирротин, а также окислительно-восстановительные реакции Mg,Ca-карбонатов и железа [1]. В условиях наиболее высоких температур в результате взаимодействий карбонат-железо-сера и карбонат-кар-бид-сера происходит образование ассоциации пирротин + графит + магнезиовюстит, а также окислительно-восстановительные реакции Mg,Ca-карбонатов и железа [1]. В условиях наиболее высоких температур в результате взаимодействий карбонат-железо-сера и карбонат-кар-бид-сера происходит образование ассоциации пирротин + графит + магнезиовюстит, а также реализуется генерация двух несмешивающихся расплавов Fe-S и Fe-S-C (Рис.1).

Установлено, что при T \leq 1200 °C основными процессами, приводящими к образованию графита, являются восстановление карбонатов при редокс взаимодействии с Fe⁰ (или карбидом железа), экстракция углерода из карбида железа при взаимодействии с расплавом/флюидом серы, а также редокс реакции когенита и магнезиовюстита. В условиях более высоких температур образование графита осуществляется при восстановлении карбонатного расплава расплавами Fe-S и Fe-S-C. Полученные данные по влиянию температуры на взаимодействие карбоната, Fe⁰ (или Fe₃C) и серы, и, в частности, на механизм кристаллизации графита, позволяют применять основные закономерности этого взаимодействия к природным, более сложным системам, которые рассматриваются в рамках изучения глобальных геохимических циклов углерода и серы.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).



Рис. 1. РЭМ-микрофотографии: а - магнезиовюстит и графит, кристаллизующиеся в расплавах Fe-S и Fe-S-C; б - структура закаленных расплавов; Mws - магнезиовюстит, Gr - графит, L₁ – расплав Fe-S, L₂ – расплав Fe-S-C;

Литература

1. Y.N. Palyanov et al., Proceedings of National Academy of Sciences of the USA, 2013, 110 (51), 20408–20413.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАРБОНАТА КАЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ 100 ГПА

Бехтенова А.Е.,^{1,2}, Гаврюшкин П.Н.^{1,2}, Попов З.И.³, Литасов К.Д.^{1,2}, Ращенко С.В.^{1,2}, Мартиросян Н.С.¹

¹Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск ²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск ³Институт Физики им. Л.В. КиренскогоСО РАН, Красноярск altusha.pin-up@mail.ru

Работа посвящена теоретическому поиску наиболее стабильных (энергетически выгодных) полиморфных модификаций K_2CO_3 в диапазоне давлений от 100 до 250 ГПа. В работе [1] были проведены расчеты по предсказанию структур высокобарических полиморфных модификаций щелочных карбонатов в интервале давлений 0-600 ГПа. В отношении K_2CO_3 было показано, что при давлении 37,3 ГПа происходит переход от фазы K_2CO_3 -Туре-11 к фазе K_2CO_3 -Туре-49. Структурных аналогов для этих фаз, как и общего структурного тренда щелочных карбонатов обнаружено не было.

Поиск структур осуществлялся на основе эволюционных алгоритмов, реализованных в коде USPEX [2], расчет энергии основного состояния и локальная оптимизация – на основе теории функционала плотности, имплементированной в коде VASP [2]. Расчеты по предсказанию структур были проведены в диапазоне давлений от 100 до 250 ГПа, температура во всех расчетах составляла 0 К.

Было установлено, что при 100 ГПа наиболее энергетически выгодной является P-1—II структура (-4.516эВ), обладающая более низкой энергией по сравнению со структурой K₂CO₃-Type-11 (-4,465 эВ), предсказанной в работе [1]. При давлении 145 ГПа Р1— II -фаза переходит в C2/m-фазу. Несмотря на то, что полиморфный переход к C2/m-фазе не сопровождается существенной структурной перестройкой, координация углерода увеличи-



Рис 1. Полиморфные модификации K₂CO₃ при давлении 100, 150 и 200ГПа. вается с трех до четырех и изолированные треугольники сменяются тетраэдрами, связанными в пироксеноподобные цепочки (рис.1). В отношении щелочных карбонатов переход к тетраэдрической координации углерода обнаружен впервые. Ранее переход от треугольной к тетраэдрической координации углерода был теоретически и экспериментально был установлен лишь в отношении щелочноземельных карбонатов [3].

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проекты № 14.В25.31.0032 и № МК-3766.2015.5, а также гранта РФФИ 14-05-31051. Расчет проведен на суперкомпьютере информационно-вычислительного центра Новосибирского Государственного Университета.

- 1. Ž.Čančarevic et al., ZAAC, 2006, 8-9, 1437–1448.
- 2. A.R. Oganov, Modern methods of crystal structure prediction, 2011.
- 3. A.R. Oganov et al., EPSL, 2005, 1-2, 95-103.

ИСПЫТАНИЕ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКТИВНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОР – ПОРОДА В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИИ. ЗАЛЕЧИВАНИЕ ТРЕЩИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 200°С И ДАВЛЕНИИ ДО 50 МПа

Витовтова В.М. ИЭМ РАН vitovt@iem.ac.ru

Опыты по залечиванию трещин проводятся на ячейке В.М.Шмонова, позволяющей моделировать проточные системы методом термогравитационной конвекции. Для эксперимента был собран сложный фильтр: гнейс - пористость 0,57%; проницаемость K = 1.9E-19 м²; и брекчия - пористость - 15.20 %; проницаемость K = 1.48E-17 м². В гнейсе создана продольная трещина. Фильтр помещён вертикально в реактор (3): внизу – брекчия, вверху – гнейс (рис.). Вся система заполняется водой. Прессом создаётся общее давление 50 МПа. Фильтр нагревается до температуры (Т) 180°С. Разница Т в реакторах (2, 3) приводит к разнице веса воды в правой и левой сторонах контура, что вызывает конвекцию. Создаётся движение раствора снизу- вверх, способствующее переотложению компонентов брекчии в трещине, созданной в гнейсе.



Рис. Схема устройства:

1. Распределительный щит, 2. Холодный реактор; 3. Реактор с нагревом; 4. Источник давления; 5. Манометр; 6. Терморегулятор; 7. Понижающий трансформатор; 8. Электропечь; 9. Внутренняя термопара; 10. Прибор для контроля температуры; 11. Радиаторы; 12. Емкость с раствором; 13. Трехходовой вентиль; 14. Сменный фильтр; 15. Вентиль; 16. Емкость для сбора раствора.

Высота реактора h^{l} =280 мм; длина фильтра l^{l} =30.51 мм; длина упакованного фильтра l^{2} = 50 мм; высота печи h^{2} = 80 мм. Общее давление (P^{l}) - 50 МПа; исходная T всей системы (T^{l}) - 25°С; температура печи (T^{2}) - 180°С; низ горячего реактора (T^{3}) - 35°С. Гидростатическое давление столба воды P в реакторе определяется произведением плотности воды ρ на высоту реактора h. $P = \rho h$, где $\rho^{l} - 1,149$ г/см³ - при T= 25°С и P = 50 МПа; $\rho^{2} - 0.934$ г/см³ при T=180°С и P=50 МПа; ρ^{cm} - 0.997 г/см³⁻ при стандартных условиях. Отсюда гидростатическое начальное давление в холодном реакторе $P^{l} = \rho^{l}h^{l} = 1.149$ х 28 =32.172 г/см²=0.032 атм. Гидростатическое начальное давление в горячем реакторе равно $P^{2} = \rho^{2} h^{2} + (\rho^{l} + \rho^{2})$: 2 х ($h^{l} - h^{2}$)=0.934 х 8+ (0.934+1.149):2 х 20 = 28.302 г/см²=0.028 атм. Перепад давления ΔP^{l} составляет: $P^{l} - P^{2} = 0.032-0.028=0.00387$ атм. Отсюда линейная скорость фильтрации раствора в контуре при различных P и T:

 $v = Q/A = \mu \ge grad$ (*P*), где Q – объёмная скорость фильтрации (см³/с), A – поперечное сечение фильтра (см²), μ - вязкость воды (спуаз) и grad - градиент давления атм/см. равен отношению ΔP к длине фильтра. При 180°С, и 50 МПа вязкость воды $\mu = 0.173$ спз. При длине фильтра 3.05 см линейная скорость фильтрации равна $v = 0.173 \ge 0.00387$: 3.05 =0.00022 см/сек, или 19 см в сутки. Опыт продолжается. Устройство показало полную работоспособность и возможность проводить и контролировать различные эксперименты в замкнутом конвективном режиме.

УСТОЙЧИВЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Ni-Si ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ЯДРА ЗЕМЛИ

Гаврюшкин П.Н.^{1,2}, Попов З. И.³, Литасов К.Д.^{1,2}, ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет ³ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского p.gavryushkin@gmail.com

В работе представлены материалы теоретических расчетов по определению устойчивых фаз состава $Ni_{1-x}S_x$ ($0 \le x \le 1$) и определения их кристаллических структур. Несмотря на относительно низкое содержание никеля и кремния в ядре Земли, исследование системы Ni-Si представляют интерес, как исследование части более сложной тройной системы Fe-Ni-Si, которая может рассматриваться как одна из наиболее важных для понимания процессов, происходящих в ядре Земли.

Поиск стабильных фаз и определение их кристаллических структур осуществлялось с помощью эволюционных алгоритмов, имплементированных в коде USPEX [1]. Расчет энергии основного состояния и локальная оптимизация производилось на основе теории функционала плотности, с помощью кода VASP [2]. Всего было проведено 5 расчетов при давлениях 0, 100, 200, 300, 400 ГПа. Температура во всех расчетах составляла 0К.

Наши результаты свидетельствуют, что при давлениях ядра Земли, система Ni-Si характеризуется существенно большим количеством устойчивых фаз промежуточного состава, по сравнению с системой Fe-Si, для которой была зафиксирована только одна устойчивая фаза состава FeSi [3]. В системе Ni-Si при 400 ГПа были установлены следующие фазы промежуточного состава: Ni₃Si, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi. Фазы аналогичного состава были обнаружены и в расчетах при 200 ГПа и 300 ГПа, никаких других устойчивых фаз обнаружено не было.

NiSi. Как было показано, в нашей предыдущей работе [4], при давлениях 213-522 ГПа фаза NiSi устойчива в виде искаженной (тетрагональной) структуры CsCl. При аналогичных давлениях, соединение FeSi устойчиво в виде идеальной (кубической) структуры CsCl.

Ni₂Si. Установлен полиморфный переход в интервале давлений 100-200 ГПа от P6₃/mmcструктуры к Pnma-структуре, которая остается устойчивой вплоть до 400 ГПа.

Ni₃Si, Ni₃Si₂. Полиморфных переходов в интервале давлений 100-400 ГПа не зафиксировано. Ni₃Si стабилен во всем интервале давлений представлена в Pm-3m- структуре, Ni₃Si₂ – в C2/m–структуре.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант No 14-17-00601), а также Министерства образования РФ (грант № 14.В25.31.0032). Расчеты, представленные в данной работе, были проведены на суперкомпьютере информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета, которому выражают свою признательность.

- 1. A.O. Lyakhov et al., Comp. Phys. Comm., 2013, 184, 1172.
- 2. G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B, 1993 47:558.
- 3. F. Zhang et al. Geophys. Res. Let., 2010, 37.
- 4. P. Gavryushkin et al., J. Appl. Crystallogr., 2015, 48, 3, 906-908.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ЛИБЕНБЕРГИТА

Галкин В.М.^{1,*}, Гартвич Ю.Г. .^{2,*} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева (julia@igm.nsc.ru)

В интервале температур 100-650 К было изучено термическое поведение никельсодержащего оливина либенбергита (Ni₂SiO₄). Получены экстраполяционные значения термодинамических характеристик при температурах 50-2000 К.

Для исследования был взят либенбергит, полученный методом прямого температурного перепада, при Т на дне тигля 1000 С и градиенте 8 градусов см –¹ в течение 5 суток, из окиси никеля марки ОСЧ 10-2 и окиси кремния марки ОСЧ 14-4.

Рентгеновскую съемку параметров производили в диапазоне углов дифракции 17-80 °С. Рассчитаны параметры элементарной ячейки и мольный объем либенбергита при различных температурах.

Для расчета по нашей методике коэффициента термического расширения для полинома были взяты данные Lager, Meagher (4 точки) [1] и Vokurka, Rieder (5 точек) [2]. Были использованы следующие упругие характеристики: Ks= 1650 кбар и K' = 5.0. Значение V₂₉₈ либенбергита было взято из работы Zahn [3].

Расчет совместно с литературными данными привел к величине коэффициента термического расширения либенбергита 19.0*10⁻⁶. Это значение мы рекомендуем для использования в расчетах с использованием никельсодержащего оливина. Данная величина на 14 % меньше, чем приводится в литературе, в том числе ниже коэффициента, полученного методом линейной экстраполяции (22*10⁻⁶) в работе Кускова и Фабричной. Между экспериментальными и экстраполяционными значениями для температур 100-1450 К есть хорошее согласование. По совместным данным рассчитанные значения для либенбергита при 298 К: V_0 =42,6132 см³/моль, γ_0 =1,37 и θ_0 =1091 К.

- 1. G.A. Lager, E.P. Meager, American Mineralogist, 1978, 63, 365-377.
- 2. K.Vokurka, M. Rieder, N. Jb. Miner Mh., 1987, 3, 97-106.
- 3. A. Zahn, P. Schreiter, Cryst. Res. Technol., 1988, 23, 69-75.
- 4. О.Л. Кусков, О.Б. Фабричная, Геохимия, 1983, 8, 1075-1091.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ЭКЛОГИТ-Na2CO3-K2CO3±H2O ПРИ Р=4 ГПа, Т=1100-1300°С: ФОРМИРОВАНИЕ КАРБОНАТИТОВЫХ И ВЫСОКО-КАЛИЕВЫХ СИЛИКАТНЫХ МАГМ

Горбачев Н.С.^{*}, Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б. ИЭМ РАН gor@iem.ac.ru

Карбонатиты встречаются в ассоциации с щелочными породами Na ряда, реже - с обогащенными калием породами. Полагают, что источником высоко-калиевых магм являются флогопит-содержащие перидотиты верхней мантии [1, 2]. Геодинамические обстановки развития К-щелочного магматизма, наличие включений флюидизированных высоко-К силикатных расплавов в волокнистых алмазах из кимберлитов в ассоциации с минералами эклогитового парагенезиса и карбонатами [3], единичные экспериментальные данные [4] свидетельствуют о возможности формирования К-щелочных силикатных (KSL) и карбонатитовых (CbL) магм из карбонатизированного эклогитового источника.

Формирование К-силикатных и карбонатитовых расплавов при плавлении карбонатизированного эклогита состава среднего Сибирского траппа с водным флюидом и в «сухих» условиях изучено экспериментально при Р=4 ГПа, в интервале T=1100-1300°C. В H₂O-содержащей системе соотношения и состав фаз изменяются в зависимости от Т. В интервале T=1200-1250°C KSL и CbL сосуществуют с Cpx ± Grt ± Cal ассоциацией. Grt исчезает при T=1200°C, Cal – при T=1250°C. При T=1300°C наблюдается полная смесимость KSL и CbL сверхкритического силикатно-карбонатного образованием флюидорасплава. с 1250 < T_{кр} < 1300°С. При закалке карбонатитовых расплавов образуется мелкодисперсная смесь фаз, среди которой преобладает силикатная фаза с микровключениями карбоната. По соотношению SiO₂-CaO составы закалочных фаз образуют линейный тренд, крайними членами которого являются силикатная Si и карбонатитовая Cb компоненты, выделенные по максимальным концентрациям SiO2 и CaO соответственно. Исходя из модели смешения, с учетом валового состава силикатно-карбонатного флюидорасплава (SiO₂~22, CaO~34 мас.%), отношение Si/Cb ~ 1.5.

В «сухих» условиях при T=1200°C, P=4 ГПа с ликвидусным Срх сосуществует К-силикатное стекло (закаленный расплав) с включениями ликвационных микроглобуль карбоната. В отличие от H₂O-содержащей системы в «сухой» системе CbL обеднен Ca, K, обогащен Mg, Fe, Na. Концентрация щелочей до 15 мас.%, K₂O/Na₂O ~ 0.1-0.15. Составы KSL сходны.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что Т и H₂O влияют на фазовые соотношения. В H₂O-содержащей системе карбонатитовые расплавы формируются при частичном плавлении карбонатизированного эклогита, в «сухих» условиях – путем ликвации карбонатизированного силикатного расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00752

- 1. Ryabchikov I.D., Boettcher A.L. American Mineral. 1980. V.65, p.915-919.
- 2. Lloyd F.E., Bailey D.K. Physics and Chemistry of the Earth. 1975. V.9, p. 389-416.
- 3. Navon O., et al. Nature. 1988. 335, 784-9.
- 4. Kiseeva E., Yaksley G.M., et al. Journal of Petrology. 2012. V. 53, N. 4, p. 727-759.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ КР СВЕРХГИДРАТАЦИИ ЛОМОНТИТА И ТАУМАСИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Горяйнов С. В. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева svg@igm.nsc.ru

Некоторые микроканальные гидратированные структуры при высоких давлениях водной или водосодержащей среды переходят в сверхгидратированное состояние, когда увеличивается содержание воды в каналах [1]. Сверхгидратированное состояние обладает рядом аномальных свойств, в том числе - на порядки повышенной диффузией внутриканальных катионов и молекул воды H₂O [1]. В данной работе была поставлена задача: провести сравнительное исследование сверхгидратации двух структур, каркасной (ломонтита) и островной (таумасита) - с ионно-молекулярными группами.

Цеолит ломонтит Ca(Si₄Al₂)O₁₂·4H₂O согласно структурным данным [2] меняет заселенности позиций H₂O при сжатии в водосодержащей (водно-спиртовой) среде, причем в сверхгидратированной фазе увеличивается заселенность имеющихся позиций и появляются новые позиции воды.

Таумасит Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(CO₃)·12H₂O – «удивительный» минерал, играющий особую роль в сложном карбонатно-сульфатном и силикатном природном балансе. Таумасит удивляет своим необычным составом с карбонатными, сульфатными и гидроксильно-силикатными анионами, где атом Si находится координации VI с 6 OH-группами. Все анионные группы связаны между собой водородными связями, что делает структуру легко деформируемой [3]. Таумасит возникает при гидротермальной обработке минералов, а также при цементации в условиях сульфатной атаки. Согласно структурным данным [4] таумасит претерпевает несколько полиморфных превращений при сжатии в гелиевой среде. КР исследование ломонтита и таумасита при высоких давлениях ранее не проводилось.

В данной работе методом спектроскопии КР изучено поведение ломонтита и таумасита при высоких давлениях до 6.6 ГПа в среде метанол-этанол-вода 16/3/1. Ломонтит, помещенный в воду или водосодержащую жидкость, уже при 1 атмосфере переходит в сверхгидратированное состояние L-II, которое отличается по КР спектрам от исходной фазы L-I. При 2.2 и 5 ГПа резко меняются КР спектры и наклоны в зависимостях частот полос v от P, что можно связать с двумя переходами в фазы L-III и L-IV. Ломонтит переходит обратимо в ряд сверхгидратированных фаз.

Методом КР наблюдалось похожее поведение самых интенсивных симметричных валентных S-O и C-O полос v_1 SO₄ при 983 см⁻¹ и v_1 CO₃ при 1074 см⁻¹ таумасита. Зависимость частоты каждой из этих полос является линейной от *P* до 4.4 ГПа в фазе Th-I. При переходе Th-I \rightarrow Th-II при 4.4 ГПа каждая полоса терпит скачок вниз. При переходе Th-II \rightarrow Th-III при 4.9 ГПа каждая полоса расщепляется. При переходе Th-III \rightarrow Th-IV при 5.4 ГПа каждая дублетная полоса превращается в синглет. Указанные переходы частично обратимы. Скорее все переходы сопровождаются сверхгидратацией (или идут с изменением содержания воды), что подтверждается родственным поведением при сжатии таумасита в водной среде.

Работа поддержана РФФИ (14-05-00616-а, 13-05-00185-а).

Литература.

- 1. S.V. Goryainov et al., Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 171, 125.
- 2. Y. Lee et al., Physics and Chemistry of Minerals, 2004, 31, 412.
- 3. G. D. Gatta et al., American Mineralogist, 2012, 97, 1060.

4. M. Ardit et al., Mineralogical Magazine, October 2014, 78(5), 1193.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ С ЛЯМБДА ПЕРЕХОДОМ

Дорогокупец П.И. ИЗК СО РАН dor@crust.irk.ru

Известно несколько формализмов на основе энергии Гиббса [1-5], которые позволяют рассчитать термодинамические функции в зависимости от температуры и давления веществ имеющих характерную аномалию λ-типа в теплоемкости. Предлагаемое уравнение состояния с λ-аномалией базируется на энергии Гиббса в зависимости от температуры и давления и записано в таком же виде как и свободная энергия Гельмгольца [6]

G(T,P) =

$$U_0 + G_0(P) + G_{th}(P,T) - G_{th}(P,T_0) + G_{\lambda}(P,T) - G_{\lambda}(P,T_0) + G_{anh}(P,T) - G_{anh}(P,T_0),$$
⁽¹⁾

где U_0 – отсчетная энергия, $G_0(P)$ – потенциальная часть энергии Гиббса на отсчетной изотерме T_0 , которая зависит только от давления P, $G_{th}(P,T)$ – тепловая часть энергии Гиббса, которая зависит от давления и температуры, $G_\lambda(P,T)$ – вклад избыточной энергии Гиббса, $G_{anh}(P,T)$ – вклад внутренней ангармоничности в энергию Гиббса, который зависит от P и T.

Для расчета в явном виде $G_0(P)$ пригодны всего несколько EoS (Мурнахана и Тэйта), однако нет никаких препятствий для численного определения объема при заданном давлении из EoS, где энергия определяется в зависимости от объема, например, уравнение Вине, Берча-Мурнахана и др.

Тепловую часть свободной энергии Гельмгольца определим в виде суммы двух или более эйнштейновских вкладов:

$$G_{th}(V,T) = m_1 RT \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_1}{T}\right) + m_2 RT \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_2}{T}\right),$$
(2)

где Θ_1 и Θ_2 – характеристические температуры, которые зависят от давления, *n* равно числу атомов в химической формуле соединения, $m_1 + m_2 > 3n$, R – газовая постоянная.

Вклад аномальной части теплоемкости примем в виде

$$C_P = kT \left(-1 + (1 - T/Tc)^s \right)$$
(3)

где *k* и *s* – подгоночные параметры, $T_C = T_{Co} \times P \times \frac{dT_C}{dP}$. Интегрирование по температуре

дает энтропию и энергию Гиббса

В докладе на примере кварца и никеля будет детально рассмотрено поведение различных термодинамических функций в зависимости от температуры и давления.

Работа выполнена при поддержке РНФ (14-17-00601).

- 1. H.C. Helgeson, J.M. Delany, H.W. Nesbitt, D.K. Bird, American Journal of Science, 1978, 278A, 229.
- 2. P.I. Dorogokupets, Journal of Geophysical Research, 1995; 100, B5, 8489.
- 3. Т.В. Геря, К.К. Подлесский, Л.Л. Перчук, В. Свами, Н.А. Косякова, Петрология, 1998, 6, 6, 563.
- 4. A.T. Dinsdale, CALPHAD, 1991, 15, 4, 317.
- 5. T.J. B. Holland, R. Powell, Journal of Metamorphic Geology, 2011, 29, 333.
- 6. P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov, Russian Geology and Geophysics , 2015, 56, 1-2, 172.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЭСКОЛАИТА, КОРУНДА И ИХ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Дорогокупец П.И.^{1,*}, Дымшиц А. М.^{2,3}, Литасов К.Д.^{2,3}, Соколова Т.С.¹ ¹ ИЗК СО РАН ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет dor@crust.irk.ru

На базе свободной энергии Гельмгольца построены уравнения состояния эсколаита (Cr₂O₃) и корунда (Al₂O₃), которые согласованы с измерениями теплоемкости, энтальпии, адиабатического модуля сжатия, коэффициента термического расширения и объема в зависимости от температуры и давления, полученными *in situ* методом рентгеновской дифракции. В качестве термодинамической модели используется модифицированный формализм из [1, 2, 3]. Ферромагнитный-парамагнитный переход при $T_N = 307$ К представлен модифицированной моделью [4], в которой средний магнитный момент ($B_0=3.89$) и фракция магнитной энтальпии (p=0.38) определены из измерений теплоемкости. Данные по зависимости T_N от давления противоречивы (см. обзор [5]), поэтому dT_N/dP принят равным нулю. В этом случае магнитный вклад в свободную энергию Гельмгольца не зависит от объема. Полученное уравнение состояния эсколаита позволяет рассчитать любые термодинамические функции в зависимости от температуры и объема или в зависимости от температуры и давления. Рассчитанная стандартная энтропия эсколаита (S₂₉₈=80.90 J/mol/K) совпадает с измерениями Gurevich et al. [6] (S_{298} =80.95±0.14 J/mol/K). Уравнение состояния корунда согласуется с измерениями объема на комнатной изотерме по данным [7]. Рассчитанная стандартная энтропия корунда (S₂₉₈=50.90 J/mol/K) прекрасно согласуется со справочными величинами. В докладе будет проведено сопоставление различных термодинамических функций, рассчитанных по нашим уравнениям состояния, с расчетом по термодинамической базе данных [8]. Будут рассмотрены различные модели смешения твердых растворов корунда и эсколаита.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта № 97 СО РАН, РНФ (14-17-00601), Министерства образования и науки РФ (14.В25.31.0032 и МК-265.2014.5), РФФИ (14-05-00957 и 15-35-20556 мол а вед).

- 1. T.S. Sokolova, P.I. Dorogokupets, K.D. Litasov, Russian Geology and Geophysics, 2013, 54, 2, 181.
- 2. P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov, Russian Geology and Geophysics, 2015, 56, 1-2, 172.
- 3. P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, R.D. Litasov, Geodynamics & Tectonophysics, 2014, 5, 4, 1033.
- 4. A.T. Dinsdale, CALPHAD, 1991, 15, 4, 317.
- 5. L Bayarjargal, B. Winkler, Applied Physics Letters, 2013, 102, 182403.
- 6. V. M. Gurevich, O. L. Kuskov, N. N. Smirnova, K. S. Gavrichev, A. V. Markin, Geochemistry International, 2009, 47, 12, 1170.
- 7. A. Dewaele, M. Torrent, Physical Review B, 2013, 88, 064107.
- 8. T.J. B. Holland, R. Powell, Journal of Metamorphic Geology, 2011, 29, 333.

РОЛЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ПЛАГИОКЛАЗА В ОБРАЗОВАНИИ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Егонин И. А. ^{1,*}, Сурков Н.В. ², ¹Новосибирский Государственный Университет ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева diagrams@igm.nsc.ru

Согласно современным представлениям верхняя мантия Земли сложена ультраосновными породами типа гранатовых лерцолитов. Поэтому, расплавы, зародившиеся в глубинах Земли, мигрируя через верхнюю мантию, детерминировано приобретают аналогичный ультраосновной состав. В тоже время, Земная кора сложена породами преимущественно гранитных серий. Очевидно, что в процессе подъёма к поверхности магматический расплав подвержен процессам вызывающим значительную эволюцию его состава. Экспериментальные исследования модельных фазовых диаграмм не позволяют объяснить это явление в пределах статичной, равновесной химической модели. Процессом, приводящим к значительному изменению состава магматического расплава, может являться кристаллизационная дифференциация.

При давлениях ниже 30 кбар для расплавов основного и ультраосновного составов одной из кристаллизующихся на ликвидусе фаз является плагиоклаз. Плагиоклаз представляет собой твёрдые растворы ряда анортит-альбит, при атмосферном давлении плавление которых происходит по первому типу диаграмм Розебума [1]. В процессе кристаллизации плагиоклазовых твёрдых растворов из магматического расплава, выделяющиеся кристаллы обогащены тугоплавким анортитовым компонентом, а расплав обогащается легкоплавкой альбитовым компонентом. При достаточной степени прохождения процесса кристаллизационной дифференциации, состав магматического расплава, к примеру базальтового, в конечном варианте приобретает состав обогащённый щелочным и кремнистым компонентом, то есть приближается гранитному составу.

В связи с этим, возникла задача исследовать фазовую диаграмму в сечении анортит-альбит при высоких давлениях, для интерпретации процесса кристаллизационной дифференциации. Исследование проведено в интервале давления 10-25 кбар н аппарате типа поршень-цилиндр и показало хорошее совпадение с ранее полученными данными по плавлению анортита [2]. По сравнению с известными экспериментальными данными Д.Х. Линсли [2], зафиксированые температуры плавления на 20-30 ^оС выше. В качестве ликвидусных фаз обнаружен не только корунд, но и силлиманит. Различия в температурах плавления объясняются не полным удаления летучих из исходного вещества в ранее опубликованных работах [2]. На основе полученных данных были простроены фазовые диаграммы для системы альбит-анортит при высоких давлениях. Эти результаты подтверждают ведущую роль процесса кристаллизационной дифференциации плагиоклаза при обогащении остаточного расплава щелочным и кремнезёмистым компонентом. По видимому этот процесс позволяет формироваться кислому гранитному расплаву за счёт вещества базальтового расплава в области поля устойчивости анортита.

- 1. N. L. Bowen. American Journal of Science 1913, 35, 210, 577-599
- 2. Н.В. Сурков, А.М.Дорошев. Геология и геофизика 1998, 39, 9, 1254-1268
- 3. D. H. Lindsley Origin of anorthosite and related Rocks. Memor., 18, New York State Museum and Science Servies 1968, 39-46

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe-C-S ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ

Жимулев Е.И. ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева Oda_stk@mail.ru

Сульфиды широко представлены как во включениях в алмазах, так и в мантийных ксенолитах из кимберлитов [1]. Кроме того, в мантийных ксенолитах обнаружены сульфатные минералы [2]. Сера является одним из пяти наиболее распространенных легких элементов (C, S, H, O, Si) представленных в ядре Земли[3]. Поэтому большой интерес представляет изучение летучих соединений серы в мантии Земли и моделирование их образования.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по составу флюидной фазы в системе Fe-C-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °C, методика экспериментов рассмотрена в работе [4].

Для анализа летучих компонентов использовали «металлическую» часть образцов. Хроматографическим анализом, по методике [5], установлены следующие летучие соединения серы: SO₂, CS₂, COS, сульфид водорода (H₂S) не обнаружен. Вместе с неорганическим газами (CO₂, H₂O) обнаружены углеводороды, включая высокомолекулярные соединения (парафины, олефины, арены). Ранее тяжелые углеводороды (ТУВ) в экспериментах при высоких РТ параметрах были зафиксированы при разложении карбоната магния [5] Азот присутствовал во флюиде в основном в молекулярной форме. Серосодержащие производные углеводородов не обнаружены. В связи с этим интерес представляют каталитические свойства серы. Ранее отмечено [6]сера в элементом состоянии, так и в виде сульфидных фаз может участвовать в реакциях образования ТУВ в качестве катализатора, при этом входя в состав продуктов реакций.

Таким образом, флюидная фаза в системе расплав железа-С-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °С имеет сложный состав, характеризующийся не только наличием неорганических компонентов (CO₂, H₂O, N₂, SO₂, CS₂, COS), но и органических соединений, включая ТУВ и их кислородсодержащие аналоги.

- 1. H.O.A. Meyer, Mantle xenoliths, 1987, 501.
- 2. A. Giuliani et al., Earth Planet. Lett, 2013, 376, 74.
- 3. A.J. Steward et al., Science, 2008,316, 1323
- 4. Е.И. Жимулев и др., ДАН, 2013, 451, 1, 73
- 5. В.М. Сонин и др., ДАН 2014, 454, 1, 84
- 6. М.А. Лурье, Ф.К. Шмидт, Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2004, XLVIII,6,135

ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯ И ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЯ ГЛУБИННЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ CaO-MgO-Al2O3-SiO2.

Журко З.Ф.^{1,*}, Банушкина С.В.², Сурков Н.В.¹ ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ¹Новосибирский Государственный Университет diagrams@igm.nsc.ru

Сравнение изученных к настоящему времени фазовых взаимоотношений системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ и в глубинных парагенезисов показывает унаследованность характера границ фазовых объёмов в глубинных парагенезисах по отношению к системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Это даёт основания считать систему CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ достаточно полным объектом для моделирования глубинных пород.

Наиболее исследованной частью системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ является форстеритнормативная область составов. Ключевым моментом в строении форстеритнормативной части системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ представляет наличие в субсолидусной области трёх моновариантных реакций An+Fo=Cpx+Opx+Sp, Opx+An+Sp=Cpx+Gr, Sp+Opx+Cpx=Gr+Fo лучи которых при низких температурах пересекаются и образуют нонвариантную точку (Cpx,Opx,Gr,Fo,An,Sp). Лучи этих трёх реакций контролируют устойчивость и порядок смены ассоциаций при возрастании давления. В области низких давлений до луча моновариантной реакции An+Fo=Cpx+Opx+Sp (8-9 кбар) утойчива конода An-Fo, которая определяет возможность существования всех ассоциаций типа An+Fo+Cpx+Opx, являющихся достаточно полным аналогом кристаллических пород приповерхностных фаций основного и ультраосновного состава типа габбро и т. д.. При давлениях выше от луча реакции An+Fo=Cpx+Opx+Sp до реакции Sp+Opx+Cpx=Gr+Fo устойчива плоскость Sp+Opx+Cpx, существование которой для форстеритнормативных составов определяет поле устойчивости ассоциации Sp+Opx+Cpx+Fo, В области более кислых составов устойчива ассоциация An+Cpx+Opx+Sp, которая при давлениях выше от луча реакции Opx+An+Sp=Cpx+Gr переходит в серию гранатсодержащих ассоциаций. Выше по давлению от луча реакции Орх+An+Sp=Cpх+Gr устойчив целый ряд клинопироксен-гранатовых ассоциаций, соответствующих парагенезисам эклогитоподобных пород, собственно эклогитов, гранатовых пироксенитов и т.д.. Для составов с нормативным форстеритом появление гранатсодержащих ассоциаций в системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ происходит выше от луча реакции Sp+Opx+Cpx=Gr+Fo. Смена характера устойчивых ассоциаций с ростом давления связана с устойчивостью структур минералов этих ассоциаций. Все выше перечисленные реакции связаны с увеличением плотности минералов за счёт перехода катионов алюминия из структурной позиции с тетраэдрической координацией в позицию с октаэдрической координашией.

Температурную зависимость испытывает замещение катионов в октаэдрических и других позициях расположенных между основных узлов, либо в структурных позициях самого алюмосиликатного каркаса. На этой основе разработана серия известных геотермобарометрических зависимостей с использованием составов клинопироксенов и гранатов, которые позволяют определять температуры и давления для большей части известных парагенезисов кристаллических пород [1-3].

Литература

1. Н.В. Сурков, Г.Н. Кузнецов. Геология и геофизика, 1996, 37, 12, 18-25

2. Н.В. Сурков. Геология и геофизика. 1998, 39, 11, 1539-1552

3. Ju.G. Gartvich, N.V. Surkov. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66, 15A, 263A

МАНТИЙНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПЛЮМЫ – РЕАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАНТИИ

А.Г. Кирдяшкин^{*}, А.А. Кирдяшкин, Н.В. Сурков, В.Э. Дистанов, И.Н. Гладков ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева

Условиями существования термохимического плюма, формирующегося на границе ядро-мантия, являются: наличие теплового потока, направленного из внешнего ядра в мантию; локальное поступление химической добавки, понижающей температуру плавления мантийного вещества до температуры, меньшей, чем температура границы ядро-мантия. Вследствие низкой вязкости и высокой теплопроводности внешнего ядра, в нем вблизи границы ядро-мантия создаются интенсивные свободноконвективные течения, обеспечивающие при вышеуказанных условиях подвод тепла, необходимого для плавления мантии и образования канала плюма. Канал термохимического плюма представляет собой расплав, доля которого равна φ и доля твердой фазы 1 - φ .

На основе экспериментального и теоретического моделирования представлены: тепловая и гидродинамическая структура термохимического плюма; модель излияния магматического расплава из канала плюма на поверхность; взаимодействие канала плюма со свободноконвективными течениями в верхней и нижней мантии; особенности взаимодействия канала плюма с верхней мантией, зависящие от условий его взаимодействия с нижней мантией. На основании экспериментального и теоретического моделирования представлена роль термохимических плюмов как регуляторов тепловых мантийных процессов, регулирующих температуру ядра и мантии Земли. Миграция значительного количества плюмов, взаимодействующих с горизонтальными мантийными течениями, обеспечивает плавление и последующую перекристаллизацию всего объёма мантии в течение 1.9-3.3 млрд. лет. При переплавлении и перекристаллизации всего объёма мантии, мантия будет становиться неоднородной по химическому составу и расслоенной по плотности и вязкости, что ведет к расслоенной мантийной конвекции.

Поскольку зародившиеся на больших глубинах мантийные расплавы, поднимаясь в канале плюма к поверхности, попадают в области со все более низкой температурой и меньшим давлением, то они испытывают постоянное охлаждение. В результате этого происходит непрерывная кристаллизация в ячейках канала плюма и отделение ликвидусных твердых фаз. Каждому интервалу давления отвечает соответствующий набор фаз. Результатом этого процесса будет смещение состава остаточного расплава в сторону эвтектики. Вертикальные размеры конвективных ячеек в канале плюма близки к интервалам глубин, соответствующих фациям плавления модельной системы. Многократное конвективное движение вещества в ячейках канала плюма позволяет довести процесс кристаллизационной дифференциации до высоких стадий разделения вещества, что приводит к формированию остаточных магматических расплавов, соответствующих фациям плавления, дающих при их кристаллизации разнообразные типы магматических пород, в том числе возможно получение и гранитных расплавов.

Конвективная ячеистая структура канала термохимического плюма, ответственная за образование батолита, сопоставлена с фациями плавления в модельной системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Анализ фазовых взаимоотношений указанной модельной системы в сочетании с динамикой развития магматических очагов-ячеек позволяет объяснить происхождение гранитных, кислых пород за счёт материала ультраосновной оливиновой мантии. На основе экспериментального и теоретического моделирования выделена область плюмов, прорвавшихся на поверхность, или плюмов промежуточной тепловой мощности. Для таких плюмов глубина, с которой расплав выносится на поверхность, больше глубины 150 км, начиная с которой устойчив алмаз. Поэтому такие плюмы можно охарактеризовать как плюмы, способные выносить алмазы на поверхность.

РОЛЬ ЛИТИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Королева О. Н.^{1,*}, Коробатова Н.М.² ¹Институт Минералогии УрО РАН ²Южно-Уралский Государственый Университет koroleva@imineralogyru

Силикатные расплавы, стекла и кристаллические фазы, получаемые при их охлаждении, принадлежат к важнейшему классу оксидных систем и играют огромную роль в магматических расплавах и их кристаллизации. Данная работа посвящена исследованию структуры литиевосиликатных расплавов и стёкол, как сложных неупорядоченных полимеризованных систем, целью которого является определение причин отличного их поведения от остальных щелочносиликатных расплавов и определения критериев распределения щелочных катионов в кремнийсодержащих минералах.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были изучены следующие системы: x%Li₂O^(100-x)%SiO₂, где x = 33, 40, 50, 55 и 60. Из спектров кристаллических фаз, стекол и расплавов были определены основные структурные единицы (кремниево-кислородные тетраэдры). Из спектров КР расплавов были вычислены коэффициенты перехода от интенсивностей к концентрациям, что позволило определить распределение структурных единиц в литиевосиликатном расплаве в зависимости от температуры и состава. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что, с одной стороны, при равных содержаниях катиона-модификатора в системах литиевосиликатные расплавы более деполимеризованы в отличие от натриево- и клиевосиликатных систем. С другой стороны, из результатов экспериментальных исследований стекол малощелочной системы K₂O-Li₂O-SiO₂ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [1] известно, что катионы более сильного основания (К⁺) преимущественно занимают катионные позиции около структурных единиц Q^3 , а катионы более слабого основания (Li⁺) - около структурных единиц Q^2 . Это полностью согласуется с результатами термодинамического подхода, который применялся для многокомпонентных расплавов в работе [2]. В данной работе, подтверждено, что при низком содержании катионов лития в расплавах они при равных возможностях занимают энергетически более выгодное положение около тетраэдров с двумя мостиковыми и двумя концевыми атомами кислорода, что согласуется с результатами[3].

- 1. Бобылев И.Б., Быков В.Н., и Анфилогов В.Н., Геохимия, 1987. 5: р. 732-736.
- 2. Bykov, V.N. and O.N. Koroleva, Geochem. Int., 2010. 48(11): p. 1128-1130.
- 3. Soltay, L.G. and G.S. Henderson, The Canadian Mineralogist, 2005. 43: p. 1643-1651.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ-БАЗАЛЬТ-(K, Na)₂CO₃-ФЛЮИД ПРИ Р=0.5 ГПА, Т=1250°С: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА НА ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Костюк А.В.^{*}, Горбачев П.Н., Некрасов А.Н. ИЭМ РАН nastya@iem.ac.ru

Флюиды (H₂O, H₂O+CO₂) играют важную роль в плавлении верхней мантии, определяя состав расплавов, ликвидусных фаз, распределение микроэлементов между ними. На геохимические особенности расплавов, наряду с главными минералами ликвидуса, влияют акцессорные минералы (AM), которые могут являться эффективными концентраторами определенных (типоморфных для данного AM) микроэлементов. Для выяснения влияния состава флюида на фазовые соотношения и растворимость AM в силикатных расплавах экспериментально изучена система перидотит-базальт-(K,Na)₂CO₃-флюид (H₂O, H₂O+CO₂) + акцессорные минералы: ильменит (IIm), апатит (Apt), циркон (Zrn), Ni-содержащего пирротин (Po) при P=0.5 ГПа, T=1250°С. Индикатором растворимости AM служили концентрации P, S, Ti, Zr, Cr в силикатных расплавах в равновесии с их минералами концентраторами (апатитом, ангидритом, Ti-магнетитом, цирконом).

Опыты проводили на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН, с использованием специальной многоампульной закалочной методики с Pt-Pt ампулами и перидотитовым контейнером, позволяющая без потери Fe работать с агрессивным S-содержащим флюидом или расплавом. Давление определялось манометром с точностью ± 50 атм, температура - Pt30Rh/Pt6Rh термопарами с точностью не выше $\pm 10^{\circ}$ C. Длительность экспериментов составляла 48 часов. Продукты экспериментов изучались на микрозонде.

После опыта сохранялась исходная структура образца с видимыми границами между перидотитовым контейнером и содержавшимся в нем стеклом. Гомогенный химический состав стекла по всему образцу, свидетельствуют о достижении равновесия.

Система с H_2O флюидом. Закалочные образцы представлены ассоциацией Ol + Cpx + (Na-K)-содержащий Amf + Phlog , цементируемые силикатным (L_{Sil}) стеклом с включениями сульфатной (L_{Slf}) и карбонатной (Cb) фаз и AM – Chr, Ti-Mgt, цирконом. Особенности текстуры указывают на существование в условиях эксперимента несмесимых силикатных и сульфатных расплавов, сосуществующих с реститом, состоящим из породообразующих и акцессорных минералов. Состав силикатные глобули – ангидритового состава (CaO – 35.7, SO₃ – 36.6) с высоким содержанием P₂O₅ (до 6 мас.%); карбонатная фаза кальцитового состава.

Система с H_2O+CO_2 флюидом. По текстуре и фазовому составу сходны с закалочными образцами H_2O -содержащей системы – силикатный расплав с включениями микроглобуль ликвационного сульфатного расплава сосуществует с Ol + Cpx + Amf + Phlog и AM – Chr, Ti-Mgt, цирконом. Главные отличия: состав расплава – андезито-базальтовый нормальной щелочности (SiO₂ – 53 мас.%, Na₂O+K₂O ~ 4 мас.%); сульфатные глобули – ангидритового состава (CaO – 25.2, SO₃ – 25.3, P₂O₅ около 3 мас.%). Карбонатная фаза не обнаружена.

В результате проведенных исследований установлено, что растворимость акцессорных минералов зависит от состава флюида. В H_2O+CO_2 —содержащих расплавах растворимость акцессорных минералов выше, чем в H_2O -содержащих расплавах: С $SO_3 \sim 1.6$ и 0.6 мас.%; С $TiO_2 \sim 1.8$ и 0.5 мас.%; С $ZrO_2 \sim 1.5$ и 1.1 мас.% соответственно. С P_2O_5 (1.0 и 0.3 мас.%) ниже С насыщения (весь Арт растворился).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-05-00752а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ВПОЛНЕ ПОДВИЖНОГО КОМПОНЕНТА НА ЛИНИИ РАВНОВЕСИЙ ВЫСОЦКИТ (PDS) – PDS₂, КРИСТАНЛЕИТ (AG₂PD₃SE₄) – ВЕРБЕКИТ (PDSE₂) – НАУМАНИТ (AG₂SE) МЕТОДОМ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

Криставчук А.В. ^{1, 2,*}, Чареев Д.А. ¹, Воронин М.В. ¹, Вымазалова А. ³, Осадчий Е.Г. ¹ ¹ ИЭМ РАН (г. Черногловка), ² Университет «Дубна» (г. Дубна), ³ Чешская геологическая служба (Чехия, г. Прага) alex-rodni@yandex.ru

Методом «сухого» синтеза из элементов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла были синтезированы трёхкомпонентные ассоциации PdS₂ – PdS – Ag₂S и PdSe₂ – Ag₂Pd₃Se₄ – Ag₂Se для изучения данных равновесий ЭДС методом. Состав шихты был подобран, исходя из фазовых диаграмм Ag-Pd-S и Ag-Pd-Se [1].

В ходе работы были получены температурные зависимости ЭДС двух твердотельных ячеек:

(-) Pt | Ag | Ag₄RbI₅ | PdS₂, PdS, Ag₂S | Pt (+)

(A) (B)

(1)

(2)

 $(-) Pt | Ag | AgI | PdSe_2, Ag_2Pd_3Se_4, Ag_2Se | Pt (+)$

Наиболее наглядно металл-халькогенидные и халькогенид-халькогенидные равновесия изображаются в координатах $\lg f X_{2 (gas)}$ – обратная температура, фугитивность газообразного халькогена над равновесием может быть определена из температурной зависимости ЭДС ячейки [2].

Из экспериментальных данных были рассчитаны фугитивности вполне подвижного компонента (сера или селен) в реакциях:

PdS_(cr) + 1/2S_{2(gas)} = PdS_{2(cr)} Ag₂Pd₃Se_{4(cr)}+ 3/2Se_{2(gas)} = Ag₂Se_(cr) + 3PdSe_{2(cr)} lg f S_{2(gas)} (1) = 8.01 - 8.13 · (1000/T), (325 < T/K < 444) до фазового перехода α -Ag₂S \rightarrow β -Ag₂S при 450K [³] lg f S_{2(gas)} (1) = 12.57 - 10.18 · (1000/T), (451 < T/K < 497) после фазового перехода. lg f Se_{2(gas)} (2) = 13.81 - 29.82 · (1000/T), (425 K - 645 K)

- 1. Vymazalová, A., Chareev, D. A., Kristavchuk, A. V., Laufek, F., & Drábek, M. (2014). THE Ag–Pd–Se SYSTEM: PHASE RELATIONS INVOLVING MINERALS AND POTENTIAL NEW MINERALS. The Canadian Mineralogist, 52(1), 77-89
- Osadchii, E.G. and Chareev, D.A. (2006) Thermodynamic studies of pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723 K and total pressure of 1 atm. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 5617–5633
- 3. Ihsan Barin Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Edition, 2 Volume Set. 1997.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА В СИСТЕМЕ ПЕРИДОТИТ-КАРБОНАТИТ ПРИ 5,5-7,5 ГПА И 1200-1450°С.

А.Н. Крук^{1,2,*}, А.Г. Сокол^{1,2}, Д.А. Чеботарев^{1,2} ¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. ² Новосибирский государственный университет. krukan@igm.nsc.ru

Экспериментальное исследование условий кристаллизации флогопита при взаимодействии богатого калием водосодержащего карбонатного расплава с минеральной ассоциацией, моделирующей мантийные лерцолиты и гарцбургиты выполнено при 5,5-7,5 ГПа и 1200-1450°С с использованием многопуансонного аппарата БАРС. Образцы размещались в Pt-ампулах с защитным гафитовым контейнером. Длительность экспериментов составляла 40-150 ч. Полученные данные позволили оценить условия стабильности/генерации флогопита при взаимодействии перидотита и водосодержащего карбонатитового расплава и установить состав расплава равновесного с флогопитсодержащими ассоциациями в условиях субкратонной литосферы.

Проведенные эксперименты позволили доказать стабильность флогопита в присутствии богатых калием водосодержащих карбонатно-силикатных расплавов. Принципиально, что флогопитсодержащие ассоциации были получены при приближении к равновесию с двух сторон, за счет синтеза флогопита и его частичного разложения. Обобщение полученных нами результатов и опубликованных экспериментальных данных [1,2,3] для диапазона давлений 5-7,5 ГПа и температуры 1200-1350°С позволяет обосновать, что стабильность флогопита в перидотите в присутствие карбонатно-силикатных расплавов зависит от валовой концентрации K₂O и состава летучих. Так если в перидотите в присутствие H₂O флогопит зафиксирован при содержании 0,5 мас.% K₂O [3], то при снижении X_{H2O} (мольного отношения $H_2O/(H_2O+CO_2))$ в системе до 0,7 он уже оказывается не стабилен при 3,2 мас.% K_2O [1]. При близком значении Х_{Н2О} флогопит вновь оказывается стабилен при валовом содержании калия 9,4 мас.% [2]. Наконец наши данные фиксируют область стабильности флогопита в присутствие существенно карбонатных расплавов (SiO₂<10 мас.%) при X_{H2O}<0.4 и 12 мас.% К2О в системе. В целом, Р-Т параметры стабильности флогопита для карбонатсодержащих систем с высоким содержанием K₂O совпадают с таковыми для систем, не содержащих СО₂.

Начальные стадии формирования кимберлитов могут осуществляться в равновесии с флогопитсодержащими карбонатизированными перидотитами. Присутствие в протолите флогопита будет обеспечивать высокую концентрацию калия (6-12 мас.%) в равновесном водосодержащем карбонатно-силикатном расплаве. Однако образующийся при T \leq 1350° расплав будет оставаться существенно карбонатитовым (SiO₂ ~10 мас.%). По концентрации основных компонентов он будет существенно отличаться от составов первичных кимберлитовых магм (SiO₂ >20 мас.%).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №14-05-00203)

- 1. P. Ulmer, and R.J. Sweeney. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, 66, 2139.
- 2. A. Enggist, L. Chu and R.W. Luth. Contrib. Mineral. Petrol., 2012, 163, 467.
- 3. J. Konzett and P. Ulmer, J. of Petrol., 1999, 40, 629.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Fe И Fe₃C C ВОДОРОДОМ И АЗОТОМ ПРИ 6-20 ГПА, ИССЛЕДОВАННОЕ МЕТОДОМ *IN SITU* РЕНГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Литасов К.Д.^{1,2,*}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Отани Э.^{1,3}

¹Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск ²Новосибирский Государственный Университет ³Факультет наук о Земле, Университет Тохоку, Сэндай, Япония klitasov@igm.nsc.ru

Методом in situ рентгеновской дифракции на ускорителе Spring-8 (Япония) проведены совместные измерения гидрирования Fe и Fe₃C, а также измерения отностительной стабильности карбидов, нитридов, сульфидов и гидридов железа при давлениях 6-20 ГПа и температурах до 1600 К. Установлена следующая последовательность стабильности отдельных соединений железа по степени их устойчивости Fe-S > Fe-N > Fe-C > Fe-H > Fe в исследованном интервале давлений и температур. По изменению объема ячейки и сравнению с известными уравнениями состояния фаз проведена оценка содержания водорода в карбиде Fe₃C и гидриде FeH_x. Данные по гидриду соответствуют стехиометрии с x \approx 1. В отличие от сульфидов и силицидов железа [1-2] растворимость водорода в Fe₃CH_x оказалась пренебрежимо малой, x<0,04-0,05. Оценку содержания водорода в нитридах железа при высоких давлениях сделать не удалось, так как нитриды имеют нестехиометрический состав, который может варьировать в зависимости от температуры и влиять на объем элементарной ячейки.

Если экстраполировать полученные результаты на сверхвысокие давления ядра Земли это означает, что углерод и водород, а также углерод и азот несовместимы в качестве легких элементов в составе железо-никелевого ядра Земли.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №14-17-00601) и проводилось в рамках программы Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 14.В25.31.0032).

- 1. Shibazaki Y., Ohtani E., Fukui H., et al., Earth and Planetary Science Letters, 2012, 313–314, 79-85.
- 2. Shibazaki Y., Ohtani E., Terasaki H., et al., Earth and Planetary Science Letters, 2011, 301, 153-158.

О ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗОНОСНЫХ ПОРОД

Литвин Ю.А.¹, Бовкун А.В.², Кузюра А.В.^{1,*}, Спивак А.В.¹, Лиманов Е.В.², Гаранин В.К.² ¹ ИЭМ РАН ²МГУ им. М.В. Ломоносова (геол. фак-m) shushkanova@iem.ac.ru

Работа посвящена петрологическому и экспериментальному изучению метасоматизированных алмазоносных эклогитов из мантийных ксенолитов в кимберлитах (из коллекции лаборатории месторождений алмаза, геологический факультет МГУ), а также аналитическому сравнению типоморфных особенностей алмазоносных и безалмазных перидотитов и эклогитов из ксенолитов в кимберлитах с использованием полученных аналитических и литературных данных.

Полученные методами сканирующей электронной микроскопиии и Рамановской спектроскопии данные свидетельствуют о том, что вокруг и в пределах границ зерен породообразующих минералов изученных пород присутствуют многочисленные поры неправильной формы размерами до 50 - 100 мкм, трещины и прожилки, заполненные веществом, вероятно, оставшимся от первичного алмазообразующего материнского расплава: железистым магнезитом (Mg,Fe)CO₃ в ассоциации с ортопироксеном (Mg,Fe)SiO₃ и кианитом Al₂SiO₅. Подобные участки содержат многочисленные микрокристаллы алмаза и карбоната, о чем свидетельствуют интенсивный узкий пик в позиции 1332 см⁻¹ (алмаз) и группа из четырех пиков, соответствующая внутренним колебаниям группы CO_3^{2-} в магнезиальном карбонате (рис).



Анализ типоморфных особенностей изученных перидотитов и эклогитов [1-6] показал, что источники алмазоносных и безалмазных пород имеют различную природу.

На основе экспериментальных данных в условиях верхней мантии (7 ГПа) с алмазообразующей системой перидотит-эклогит-карбонатит-алмаз построена диаграмма сингенезиса алмаза и парагенных породообразующих минералов в режиме фракционной кристаллизации.

Аналитические и экспериментальные результаты обобщены и приложены к модернизации физико-химической модели генезиса алмазоносных перидотитов и эклогитов в верхнемантийном очаге материнских для алмаза карбонатитовых расплавов. Поддержка: гранты РФФИ №№13-05-00835, 14-05-00537

- 3. R.H. Richardson et al., Nature, 1993, 366, 256-258.
- 4. Z.V. Spetsius, Taylor, Int. Geol. Review, 2002, 44, 973-987.
- 5. S. Shatsky et al., Lithos, 2008, 105, 289-300.
- 6. Z.V. Spetsius et al., Abstr. 10th Int. Kimb. Conf., 2012, 101KC-512012

^{1.} N.V. Sobolev, 1977, 279 p.

^{2.} Ya. Liu et al., Lithos, 2009, 112, 1014-1024.

ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ: ДИФРАКЦИОННЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ IN SITU

Лихачёва А.Ю.^{1,*}, Ращенко С.В.^{1,2}, Горяйнов С.В.¹, Крылов А.С.³, Литасов К.Д.^{1,2}, Анчаров А.И.⁴

¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ² Новосибирский государственный университет ³ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского ⁴ИЯФ СО РАН им Г.И. Будкера alih@igm.nsc.ru

Интерес к высокобарическим водосодержащим магнезиальным силикатам связан с проблемой транспорта воды в мантию в составе субдуцирующей океанической литосферы [1]. Особую роль играют «10 Å фаза» Mg₃Si₄O₁₀·xH₂O и «фаза A» Mg₇Si₂O₈(OH)₆, промежуточные по устойчивости между минералами перидотитов (серпентин, хлорит, тальк) и более глубинными водными силикатами [2]. Эксперименты по изучению этих фаз проводились в алмазной ячейке при 30-80 кбар и 450-700°С. Дифракционные и спектроскопические измерения позволяют изучать *in situ* реакции образования, кинетику, а также структуры новообразованных фаз при актуальных *P*-*T* параметрах. Для 10 Å фазы определены параметры решетки, уточнена структура (Рис. 1) и оценено содержание воды при 450°С и 40 кбар, составляющее 1 молекулу H₂O на формульную единицу [3]. Это совпадает с оценкой при нормальных условиях [4] и показывает отсутствие заметных закалочных эффектов в отношении содержания воды в 10 Å фазе.



Рис. 1. Схема образования 10 Å фазы (структура справа) при гидратации талька (структура слева) при 450°С и 40 кбар.

С другой стороны, спектроскопический эксперимент выявил существенное отличие в структурном состоянии межслоевой воды в 10 Å фазе короткого и длительного синтеза, что может быть объяснено образованием дефектных силанольных групп как способом стабилизации 10 Å фазы при высоких *P*-*T* параметрах и длительной выдержке [5].

Наблюдение последовательного образования «10 Å» и «А» фазы при разложении серпентина в одном эксперименте может служить доказательством генетической преемственности водосодержащих магнезиальных силикатов, обеспечивающей сохранение воды в составе перидотитов субдуцирующей плиты.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 14.В25.31.0032), а также грантов РФФИ № 13-05-00185 и 15-55-45070 ИНД_а.

- [1] M.W. Schmidt & S. Poli, Earth and Planetary Scince Letters, 1998, 163. 361.
- [2] E. Ohtani et al., Physics of Earth's and Planetary Interiors, 2004, 143-144, 255.
- [3] А.Ю. Лихачёва и др., Журнал структурной химии, 2015 (в печати).
- [4] P. Comodi, American Mineralogist, 2005, 90, 1012.
- [5] A.R. Pawley et al., American Mineralogist, 2010, 95, 1671.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ МОДЕЛЬНЫХ КИМБЕРЛИТОВЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Персиков Э. С.^{1*}, Бухтияров П. Г.¹, Сокол А.Г.², Пальянов Ю.Н.², Некрасов А.Н.¹ $^{1}ИЭМ РАН$ $^{2}ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева$ persikov@iem.ac.ru

Вязкость магматических расплавов ультраосновного состава (кимберлитовые, перидотитовые, пироксенитовые) является ключевым физико-химическим свойством, во многом определяющим кинетику зарождения таких магм в мантии, а также динамику их эволюции в процессах подъема из мантии в земную кору.

В настоящей работе впервые получены экспериментальные данные по температурной и барической зависимостям вязкости модельных карбонат содержащих кимберлитовых расплавов (система: силикат 82 + карбонат 18, масс. %, степень деполимеризации - *100NBO/T* = 305) и ультраосновных расплавов (степень деполимеризации - *100NBO/T* = 340) при давлениях Ar и CO2 100 МПа и при литостатических давлениях 5.5 ГПа и 7.5 ГПа в температурном диапазоне 1500 – 2200 К. Новые экспериментальные данные по вязкости кимберлитовых и ультраосновных расплавов получены методом падающего шарика с использованием уникальных установок высокого давления: 1. радиационный вискозиметр высокого газового давления [1]; 2. многопуансоновый аппарат высокого давления типа разрезная сфера "БАРС" [2].

Установлено, что зависимость вязкости таких расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса- Френкеля - Эйринга в исследованном диапазоне температур и давлений. Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов. Вязкость модельных кимберлитовых и ультраосновных расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях (T = 1800 °C) на примерно один порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа.

Новые экспериментальные данные по температурной и барической зависимостям вязкости кимберлитовых и ультраосновных расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены в работе с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов (степень деполимеризации *100NBO/T* = 58), которые получены с использованием усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов [3], практически с экспериментальной погрешностью,. Показано впервые, что вязкость кимберлитовых и ультраосновных расплавов при умеренном давлении (P = 100 МПа) на более чем один порядок величины меньше вязкости базальтовых расплавов при соизмеримых значениях температуры, а при высоких давлениях (P = 5.5 ГПа), напротив, больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-05-01318) и частично РНФ (проект 14-27-00054).

- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Сб.: Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий. Москва: Наука. Редакторы: В.А. Жариков, В.В. Федькин, 2004. Т. 1, 103-122.
- 2. Sokol A.G., Palyanov Y.N. Contrib. Mineral Petrol, 2008. V. 121, 33-43.
- Persikov E.S. & Bukhtiyarov P.G. Russian Geology & Geophysics, 2009. v. 50, No 12, 1079– 1090.

УСТОЙЧИВЫЕ СТЕХИОМЕТРИИ В СИСТЕМЕ Fe-S ПРИ ДАВЛЕНИИ 350 ГПа

Попов З. И.^{1,*}, Гаврюшкин П.Н.^{2,3}, Литасов К.Д.^{2,3} ¹ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ³Новосибирский Государственный Университет zipcool@bk.ru

Ядро Земли имеет дефицит плотности по сравнению с чистым железом, что можно объяснить присутствием примеси легкого элемента. В качестве кандидата на роль такой примеси рассматривают серу, углерод, кислород, кремний, водород. Для точной оценки состава ядра в первом приближении необходимо рассчитать соотношение энтальпий различных соединений железа при высоком давлении [1].

В данной работе при помощи *ab initio* расчетов в программном комплексе VASP 5.3 [2] и алгоритмов поиска стабильных структур в программе USPEX [3] была исследована стабильность соединений железа с серой с различной стехиометрией при давлении 350 ГПа. Энтальпии полученных структур сравнивали с энтальпией чистого железа и серы по формуле: $dE(Fe_{(1-x)}S_x) = E(Fe_{(1-x)}S_x) - (1-x)E(Fe) - xE(S)$. Полученные сравнительные значения показаны на рисунке 1.





Нижняя точка соответствует стехиометрии FeS, а найденная кристаллическая структура обладает симметрией Pmmn, которая была описана авторами работы [1]. Ближайшая к ней структура Fe₃S₂ обладает симметрией R-3m с параметрами ячейки a=b=c=4.04138 Å, углами alpha=beta=gamma=47.2068 и параметрами структуры, представленными в таблице.

No	Тип	Х	У	Z
	атома			
1	Fe	0.28109	0.28109	0.28109
2	Fe	0.5	0.5	0.5
3	S	0.09335	0.09335	0.09335

Все стабильные структуры $Fe_{(1-x)}S_x$, лежащие на кривой, соответствуют стехиометриям с параметром x<0,5.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №14-17-00601.

Литература

1. S. Ono et al., Earth and Planetary Science Letters, 2008, 272, 481.

2. G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B, 1993 47:558. A.O. Lyakhov et al., Comp. Phys. Comm., 2013, 184, 1172.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДАВЛЕНИЯ В АППАРАТАХ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ

Ращенко С.В.^{1,2,*}, Курносов А.В.³, Дубровинский Л.С.³ ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский государственный университет ³Баварский геоинститут rashchenko@igm.nsc.ru

С начала 70-х годов практически безальтернативной методикой оценки давления в аппаратах с алмазными наковальнями являлось измерение сдвига линии люминесценции кристалла рубина (Cr³⁺:Al₂O₃), помещённого в аппарат наряду с исследуемым образцом. Однако растущий интерес к использованию аппаратов с алмазными наковальнями в области высоких температур, подкреплённый и техническим прогрессом в этой сфере, привёл к признанию непригодности рубинового индикатора давления для соответствующих экспериментов. Последнее связано с (1) сильным влиянием температуры на сдвиг люминесценции рубина, а также (2) с сильным уширением линий люминесценции при повышении температуры, существенно снижающим точность измерений.

Как альтернатива рубину в качестве индикатора давления для высокотемпературных экспериментов был предложен тетраборат стронция, допированный самарием (Sm²⁺:SrB₄O₇), люминесценция которого представлена узкой интенсивной линией, практически нечувствительной к изменению температуры. Широкого распространения он, однако, не получил, что вероятно связано с несогласованностью выполненных ранее калибровок этого индикатора.

Нами была выполнена калибровка сдвига линии люминесценции Sm²⁺:SrB₄O₇ в зависимости от давления до 60 ГПа с гелием в качестве (квази)гидростатической среды. Сравнение полученных данных с предшествующими калибровками позволило выявить причины несогласованности последних, а также применить к ним соответствующие корректировки. В результате обобщения полученных и скорректированных данных была рассчитана калибровка Sm²⁺:SrB₄O₇ до 120 ГПа, открывающая широкие возможности использования этого индикатора в высокотемпературных экспериментах при высоком давлении.



Рис. 1. Сдвиг линии люминесценции допированного самарием тетрабората стронция (Sm²⁺:SrB₄O₇) в зависимости от давления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-35-20556), Минобрнауки (грант №14.В25.31.0032) и DAAD.

О ПРИРОДЕ СВЯЗИ ЩЕЛОЧНОГО МАГМАТИЗМА И УГЛЕРОДА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.

Симакин А.Г., Салова Т.П.* *ИЭМ РАН* simakin@iem.ac.ru

Щелочный магматизм, как правило, проявляется в ассоциации с карбнатитами, а иногда и алмазами, что является наиболее зримым доказательством связи такого магматизма с углеродом. На ранних этапах дегазации Земли существовал на порядки повышенный, по сравнению с современным, поток соединений углерода (прежде всего CO и CO₂) из формирующихся ядра и мантии, с которым, видимо, связаны проявления щелочного магматизма на древних щитах. Более поздние повышенные содержания углерода в мантии связаны с деламинацией и аккрецией (в ходе субдукции) коровых углеродсодержащих пород.

Нами проведена серия экспериментов по моделированию взаимодействия карбонатов и расплавов во флюидно-магматической системе при давлениях 2-5 кбар и Т=900-1100°С. Карбонатный источник флюида помещался в малую ампулу, размещаемую внутри большой с силикатным расплавом. В первом случае флюид генерировался в системе NaCl-H2O-CaCO₃ с образованием водного флюида, содержащего NaHCO₃, CaCl₂, CO₂. Щелочно-карбонатный флюид растворялся в базальтовом и альбитовом расплавах при коровом давлении с образованием щелочных расплавов вплоть до тефро-фонолита и фонолита. Мы предполагаем, что эти эксперименты моделируют образование натрий-щелочных магм на океанических островах. Во втором случае: эксперименты с «сухим» флюид состава CO₂-CO-COS (Simakin, 2014), генерируемом при разложении серу содержащего природного сидерита, показали, что происходит перенос петрогенных компонентов из алюмосиликатного расплава в малую ампулу. В результате переноса на оксидной матрице, продукте разложения сидерита, формируется оливин-шпинелевый агрегат, пропитанный щелочным расплавом с повышенным содержанием K₂O, Rb₂O, LREE. Коэффициент разделения калия и натрия между новообразованным расплавом и источником (K/Na)_{нов}/(K/Na)_{исх}=20-30. Давление экспериментов (2-5 кбар) много меньше мантийного. Мы предполагаем, что тенденция к обогащению «сухого» восстановленного углерод-содержащего флюида К2O, Rb2O, LREE сохранится при больших давлениях. Об этом говорят экспериментальные и петрологические данные, обобщенные в монографии Gupta (2015).

Работа была поддержана грантами РФФИ: № 13-05-00397а и №13-05-00994-а

Литература

1. A.K. Gupta, Springer, India. 2015.

2. A.G. Simakin, Petrology, 2014, 22(1), 50-59.

МЕРВИНИТ – КОНЦЕНТРАТОР Na И K В МАНТИИ: СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Сафонов О. Г.^{1,*}, Бинди Л.² ¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия ²Dipartimento di Scienze della Terra, Firenze, Italy oleg@iem.ac.ru

Пвсевдогексагональная упаковка структуры мервинита (Mrw), Ca₃MgSi₂O₈, является одной из наиболее плотных среди силикатов Ca [1] и близка по своим характеристикам к силикатным перовскитам. Мервинит стабилен до давлений 16-20 ГПа при 1000-2000^OC [2, 3]. Поэтому этот силикат рассматривался как фаза, потенциально способная производить заметные плотностные аномалии в участках мантии с пониженным содержанием оливина, обогащенных Ca и обедненных Si [2, 4]. Мервинит может вмещать Sr, Ba, Pb [1], коэффициенты распределения REE, Zr, Hf, Sc между ним и силикатным расплавом (D_i^{Mrw/L}) аналогичны таковым для CaTiO₃ и CaSiO₃-перовскитов [3]. D_{Na}^{Mrw/L} и D_K^{Mrw/L} ~ 1, что указывает на способность этой фазы концентрировать K и Na. Появление мервинита как продукта воздействия карбонатитовых расплавов на породы мантии подтверждается находкой его включений в перидотитовых алмазах глубинного происхождения из района Джуина, Бразилия [5], и экспериментами в обогащенных Ca карбонатно-силикатных системах при давлениях более 5 ГПа [6-9].

Мервинитовая фаза с общей формулой [Ca_{3-2x}(Na, K)_{2x}][Mg_{1-x}Si_x]Si₂O₈ (где x до 0.44) была выявлена в продуктах опытов по взаимодействию модельного СМАЅ лерцолита (65% Fo, 30 % En, 2% Di, 5% Prp) с расплавом CaCO₃+Na₂CO₃+KCl при 5.5 и 7 GPa [8]. Содержание щелочей в этой фазе увеличивается с ростом давления и со снижением температуры, достигая 8.7-9.3 мас. % Na₂O и 2.6-3.0 мас. % К₂O при 7 ГПа и 1370°С. В мервинитовой фазе проявлена отрицательная корреляция Ca с Na+K. Содержание Si в ней достигает 2.4-2.5 ф.е. При Na+K < 0.3 ф.е. содержание щелочных катионов прямо зависит от Si, тогда как корреотсутствует при Na+K ф.е. Фрагмент кристалла ляция >1 с составом (Ca_{2.08}Na_{0.86}K_{0.08})(Mg_{0.53}Si_{0.45}Al_{0.03})Si₂O₈, синтезированного при 7 ГПа и 1510°С, был подвергнут монокристальному рентгеновскому изучению. Он обладает структурой мервинита $(R_1 = 0.031), P2_1/a, a = 12.987(2), b = 5.101(1), c = 9.130(2) \text{ Å}, \beta = 92.36(1)^\circ, V = 604.3(2) \text{ Å}^3, \beta = 92.36(1)^\circ$ Z = 4. Катионы Na располагаются на позициях Ca, a Si замещает Mg в октаэдрах (подобно высокобарическим силикатам) и входит тетраэдры. Упорядочение катионов искажает координацию Ca и Na по отношению к обычному мервиниту.

Итак, мервинит, будучи индикатором взаимодействия перидотитов мантии со щелочнокарбонатитовыми жидкостями [5], является весьма эффективным концентратором Na и K. Признак ультравысоких давлений – высокое содержание Si в октаэдрической координации атомов кислорода, проявлен в нем уже при давлениях менее 8 ГПа.

- 1. P.B. Moore, T. Araki, American Mineralogist, 1972, 57, 1355.
- 2. L.-G. Liu, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1979, 20, 25.
- 3. J. Moriyama, I. Kawabe, K. Fujino, E. Ohtani, Geochemical Journal, 1992, 26, 357.
- 4. L.-G. Liu, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1980, 23, 332.
- 5. D.A. Zedgenizov, A.F. Shatsky, A.L. Ragozin, H. Kagi, V.S. Shatsky, American Mineralogist, 2014, 99, 547.
- 6. O.G. Safonov, L.L. Perchuk, Y.A. Litvin, Earth and Planetary Science Letters, 2007, 253, 112.
- 7. O.G. Safonov, N.V. Chertkova, L.L. Perchuk, Y.A. Litvin, Lithos, 2009, 112S, 260.
- 8. О.Г. Сафонов, Доклады РАН, 2011, 440, 111.
- 9. И.С. Шарыгин, Автореферат диссертации канд. г.-м. наук, 2014, Новосибирск.

ЭВОЛЮЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ГРУППЫ НАТРОЛИТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Сереткин Ю.В.^{1,2*}, Бакакин В.В³., Лихачева А.Ю.¹, Дементьев С.Н.¹ ¹ ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН

² ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН ² Новосибирский гос. университет ³ ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН yuvs@igm.nsc.ru

Цеолиты группы натролита обладают высокой гибкостью каркаса, что определяет их поведение при высоком давлении. Так, натролит Na₂(H₂O)₂[Al₂Si₃O₁₀] при достижении давления около 1 ГПа скачком увеличивает свой объем (эффект сверхгидратации) [1].

Методом порошковой рентгенографии в ячейках с алмазными наковальнями изучены катионзамещенные формы натролита при сжатии в водосодержащей среде (Таблица). Многие из них сохраняют способность к сверхгидратации. Так, К-натролит испытывает структурное превращение с дополнительной гидратацией и перестройкой внекаркасной подсистемы. Сверхгидратация Li-натролита сопровождается рекордным увеличением объема, обусловленным беспрецедентным увеличением содержания H₂O – до шести молекул на ф.е. в сравнении с 4-мя молекулами в других формах. Tl-форма натролита на начальном этапе сжатия испытывает фазовый переход с образованием сверхструктуры; затем Tl-форма возвращается в состояние, близкое к исходному.

Rb- и Cs-замещенные формы натролита при комнатных условиях безводные. Отсутствие молекул H₂O в структуре определяет их существенно меньший объем в сравнении с гидратированными формами. Обе формы при сжатии в воде остаются безводными и демонстрируют регулярное сжатие на всем изученном интервале давления.

Кристаллохимические формулы на базе позиционной формулы C ₂ R ₂ A ₂ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀] [2]								
Соединение,	ΣH_2O	Кристаллохимическая формула	V _{э.я.} , Å ³	Пр. гр., Z				
внешние условия								
Натролит, н.у.*	2	$Na_{2}^{C}(H_{2}O)_{2}^{R}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2247.8	<i>Fdd</i> 2, 8	[2]			
Натролит, 1 ГПа	3.5	$Na_{2}^{C}(H_{2}O)^{R}(H_{2}O)_{0.5}^{R'}(H_{2}O)_{2}^{A}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2365.4	<i>F</i> 1 <i>d</i> 1, 8	[2]			
Натролит, 1.5 ГПа	4	$Na_{2}^{C}(H_{2}O)_{2}^{R}(H_{2}O)_{2}^{A}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2267.0	<i>Fdd</i> 2, 8	[3]			
Li-натролит, н.у.	2	$Li_{2}^{C}(H_{2}O)_{2}^{R}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2137.7	<i>Fdd</i> 2, 8				
Li-натролит, 1.7 ГПа	6	$Li_{2}^{C}(H_{2}O)_{2}^{R}(H_{2}O)_{2}^{A}(H_{2}O)_{2}^{A'}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2524.3	<i>F</i> 1 <i>d</i> 1, 8				
К-натролит, н.у.	2.6	$K_2^R(H_2O)_2^C(H_2O)_{0.6}^R[Al_2Si_3O_{10}]$	2473.0	<i>Fdd</i> 2, 8				
К-натролит, 2.1 ГПа	4	$K_2^C(H_2O)_2^R(H_2O)_2^A[Al_2Si_3O_{10}]$	2478.5	<i>Fdd</i> 2, 8				
Tl-натролит, н.у.	2–2.5	$Tl_{2}^{R}(H_{2}O)_{1.5-2}^{C}(H_{2}O)_{0-1}^{A}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2586.8	<i>Fdd</i> 2, 8				
Тl-натролит, 1.34 ГПа	3	$Tl_{1.5}^{R}Tl_{0.5}^{R'}(H_2O)_2^{C}(H_2O)^{R}[Al_2Si_3O_{10}]$	2549.7	<i>Fdd</i> 2, 8				
Rb-натролит, н.у.	0	$Rb_{2}^{R}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	2071.0	F112, 8				
Rb-натролит, 3.13 ГПа	0	$Rb_{2}^{R}[Al_{2}Si_{3}O_{10}]$	1916.0	<i>F</i> 112, 8				
Сѕ-натролит, н.у.	0	Cs_2^R [$Al_2Si_3O_{10}$]	2243.6	<i>F</i> 112, 8				
Сѕ-натролит, 3.56 ГПа	0	$Cs_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2073.0	F112, 8				

Таблица. Состав и кристаллографические параметры NAT-соединений.

* нормальные (комнатные) условия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-05-00457).

- 1. I.A. Belitsky et al. Phys. Chem. Minerals, 1992, 18, 497.
- 2. Y.V. Seryotkin et al. Eur. J. Mineral., 2005, 17, 305.
- 3. M. Colligan et al. J. Phys. Chem. Lett., 2005, 109, 18223.

КАК ПРАВИЛЬНО ОЦЕНИТЬ СКОРОСТЬ НУКЛЕАЦИИ ПО CSD: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ Ab-Di.

Симакин А. Г.¹, Девятова В.Н.¹ ¹ИЭМ РАН simakin@iem.ac.ru

Распределения кристаллов и флюидных пузырей по размерам используются для качественной характеристики процессов в вулканических каналах, потоках лавы и в других магматических процессах, идущих с большой по геологическим меркам скоростью (в масштабе времени минуты - дни). Эти распределения являются своеобразной «записью» вариаций скоростей нуклеации и роста фаз, отражающей параметры магматического расплава при охлаждении - дегазации. В экспериментах при высоких давлениях отсутствует возможность прямых наблюдений, поэтому приходится интерпретировать наблюдения продуктов закалочных опытов. Ранее предпринимались попытки оценить скорость нуклеации кристаллов, исходя из измеренных распределений по размерам согласно модели Marsh (1988). В связи с некорректностью этой модели эти оценки неверны. Нами начаты работы по изучению кинетики кристаллизации и динамики «созревания» (ripening) смеси кристаллов и расплава в системе Ab-Di.

На начальном этапе работ измерены распределения по размерам кристаллов (CSD) клинопироксена в образцах двух составов: Ab₅₃ и Ab₈₀ - из опытов, отличающихся температурными режимами. Полученные данные сопоставлены с распределениями по размерам кристаллов Срх, полученными экспериментально из расплавов базальтов Этны и Стромболи в опытах на высокотемпературном ротационном вискозиметре (Vona and Romano, 2013). Методика измерения, включая использование программ ImageJ для обработки изображений и Corrections 1.40 для стерео-коррекции CSD, в обоих случаях была идентична. Область малых размеров CSD отвечает процессу кристаллизации при закалке, достаточно медленной в обоих случаях. В системе Ab-Di CSD имеют четко выраженный максимум в области малых размеров, который отсутствует в данных Vona and Romano (2013). В CSD обоих исследований имеются участки, по форме близкие к экспоненциальной зависимости (n÷exp(-aL)) в области больших размеров (достигающих в системе Ab-Di 25-40 мкм; а в базальтах 1-2 мм). Предложена количественная теоретическая модель, позволяющая связать экспоненциальный участок CSD с нестационарным характером нуклеации (Tsuchiyama, 1983). Максимум CSD в системе Ab-Di объясняется резким падением скорости нуклеации при приближении Т к Tg, а состава остаточного расплава к альбиту, а не проявлением перекристаллизации в серии актов растворения и роста как в (Simakin and Bindeman, 2008).

- 1. A. Tsuchiyama, American Mineral, 1983, 68: 687-498.
- 2. A. Vona, C. Romano, Contrib. Mineral. Petrol., 2013, 166:491–509.
- 3. A. Simakin, I. Bindeman, J. Volcanol. Geotherm. Res., 2008, 177: 997–1010.
- 4. B. Marsh, Contrib. Mineral. Petrol., 1988., 99 (3): 277–291.

МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПИРОЛИТА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ 7 ГПА И 1600-1900°С)

Сироткина Е.А.^{1,2,*}, Бобров А.В.^{1,2}, Бенделиани А.А.^{1,2}, Каргальцев А.А.² ¹Геологический факультет МГУ им. М.В, Ломоносова ²ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского katty.ea@mail.ru

Растворимость микроэлементов в фазах высокого давления мало изучена, хотя даже незначительные концентрации этих элементов могут в существенной степени влиять на физические свойства мантийных фаз. Одним из таких элементов является хром, который, несмотря на невысокие валовые концентрации (не более 0,4 мас.%) в мантии Земли (Ringwood, 1966), способен в значительной степени концентрироваться в глубинных минералах.

В данной работе изучено распределение хрома между кристаллическими фазами и расплавом в условиях частичного плавления пиролита в гранатовой фации глубинности. Для экспериментального изучения закономерностей, присущих формированию глубинных минеральных ассоциаций с участием хромсодержащих фаз нами были выбраны следующие стартовые составы: 99,5 мас. % пиролита (Ringwood, 1966) + 0,5 мас. % Cr₂O₃ и 97 мас. % пиролита + 3 мас. % Cr₂O₃.

Эксперименты при давлении 7 ГПа и температурах 1600, 1700, 1800, 1900°С проведены на твердофазовой установке типа «наковальня с лункой» (тороид) в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Во всех экспериментальных образцах устанавливается зональное строение с отчетливым выделением твердофазной зоны гранат-оливинового состава (рестита), зоны частичного плавления, в которой присутствуют кристаллы ортопироксена и закалочный расплав, и зоны полного плавления, представляющей собой закалочную массу. Расплав в экспериментальных образцах фиксировался по наличию мелкозернистого закалочного агрегата, представляющей собой закалочную массу. Расплав в экспериментальных образцах фиксировался по наличию мелкозернистого закалочного агрегата, представленного кристаллами ортопироксена и граната. Фазы, полученные в экспериментах, характеризуются повышенными содержаниями хрома. В гранатах из рестита устанавливается устойчивая примесь Cr_2O_3 (до 4,5 мас. %, что соответствует 13 мол. % Knr), в то время как состав граната из закалочного агрегата существенно более хромистый (до 8 мас. % Cr_2O_3). Гранаты обоих типов соответствуют дунит-гарцбургитовому парагенезису включений в алмазах (Соболев, 1974).

Состав реститовой части образца показал, что валовое содержание хрома (<0,4 мас. % Cr_2O_3) ниже концентрации хрома в стартовом составе (0,5 мас. % Cr_2O_3). Состав расплава, оцененный по площади ~100х50 мкм показал, весьма существенные концентрации хрома (> 2 мас. % Cr_2O_3). Полученные результаты позволяют сделать важный вывод о поведении хрома в гранатовой фации глубинности в условиях частичного плавления. Для составов, отвечающих пиролитовой мантии (~0,4 мас. % Cr_2O_3) хром перераспределяется в расплав, в то время как суммарное содержание в твердой фазе оказывается ниже его валовой концентрации в породе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-55-50033).

Литература

1. A. E. Ringwood, Advances in Earth science. Hurley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge, 1966, 287–356.
МАНТИЙНЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ: АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Сокол А. Г.^{*}, Крук А. Н., Чеботарев Д. А., Пальянов Ю. Н. ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, sokola@igm.nsc.ru

Исследование взаимодействия карбонатитовых расплавов с перидотитом выполнено при 5.5-7.0 ГПа и 1200-1350°С. Послойно заполненные образцы перидотит-карбонатит-перидотит размещали в графитовые контейнеры. В качестве исходных веществ использовали модельные лерцолит и гарцбургит, а также ультращелочные карбонатиты, которые потенциально могут быть генерированы в зонах субдукции и мантийными плюмами. Длительность большей части экспериментов составляла 150 часов.

Взаимодействие «сухих» карбонатитовых расплавов с перидотитом приводит к формированию бедных SiO₂ (\leq 7 вес.%) но богатых щелочами карбонатных расплавов. При 1200°С силикаты практически нерастворимы в карбонатитовом расплаве. Mg-Ca обмен в системе осуществляется через реакцию Mg₂Si₂O₆ + CaMg(CO₃)₂= CaMgSi₂O₆ + 2MgCO₃, приводящую к исчезновению Орх и кристаллизации Mgs и Cpx в перидотите. При 1350°С, происходит гибридизация расплавов исходного карбонатита и Mgs-содержащего перидотита, в системе расходуется Cpx и Mgs, но образуется Opx. В результате Ca# расплавов (37-50) слабо зависит от состава исходного карбонатита. Образующиеся силикатные фазы близки по составу к минералам высокотемпературных перидотитов, но отличаются от мегакристов из кимберлитов. Изменения концентраций CaO и Cr₂O₃ в гранате гарцбургитовой матрицы при увеличении температуры взаимодействия с 1200 до 1350°С полностью воспроизводит тренд реконструированный для гранатов метасоматически измененных гарцбургитов из ксенолитов трубки Удчная (Howarth et al., 2014).

При увеличении мольного отношения H₂O/(H₂O+CO₂) механизм Mg-Ca обмена при взаимодействии меняется за счет увеличения растворимости силикатов в карбонатитовом расплаве (SiO₂ до 15 вес.%). Это приводит к снижению Са# расплавов до 33-36. Флогопит в перидотите образуется под воздействием богатых водой карбонатитов (H₂O/(H₂O+CO₂)=0.3) только при содержании К₂O в системе ≥11 вес.%. При 1200°С содержание CaO в гранате гарцбургитовой матрицы лишь незначительно варьирует в пределах гарцбургитового парагенезиса. Часть гранатов имеет осциллирующую зональность по хрому. Ее специфика позволяет интерпретировать зональность в уникальных лерцолитовых гранатах (Sobolev et al., 1999) как результат воздействия водосодержащих карбонатитовых расплавов. Богатые калием карбонатитовые расплавы равновесные с перидотитами при 5.5-7.0 ГПа и 1200-1350°С соответствуют по составу только так называемым высокомагнезиальным микровключениям в алмазах с волокнистым строением. В случае если карбонатитовые расплавы отделялись от литосферного протолита при температуре около 1350°С и достигали поверхности при температуре около 1000°С, то они не должны были растворять транспортируемые ксенолиты и трансформироваться в кимберлитоподобные магмы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №14-05-00203)

- 1. G.H. Howarth, P.H. Barry, J.F. Pernet-Fisher et al., Lithos, 2014, 184, 209.
- 2. В.Н. Соболев, Л.А. Тэйлор, Г.А. Снайдер и др., Геология и геофизика, 1997, 38, 206-215.

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Сурков Н.В. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева diagrams@igm.nsc.ru

Согласно современным представлениям верхняя мантия Земли имеет ультраосновной состав. В тоже время, на поверхности Земли среди магматических пород доминируют породы гранитных серий. Очевидно, что процессе подъёма магматического расплава к поверхности происходит эволюция состава магматического расплава от ультраосновного к гранитному. Очевидно, что объяснение этому явлению имеет физико-химический характер. К настоящему времени физико-химические исследования в базовой модельной системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ позволили накопить достаточно материала для ответа на этот вопрос. Определены моновариантные реакции контролирующие плавление этой системы, выделены эвтектические тренды, определены фации глубинности главных типов мантийных парагенезисов.

Первичный ультраосновной магматический расплав формируется на глубинах более 600 км, и эволюция его состава до глубин около 100 км контролируется фундаментальной эвтектикой L=Fo+Cpx+Opx+Ga. На этом этапе подъём расплава при подъёме расплава к поверхности происходит осаждение и отделение оливина, а состав остаточного расплава изменяется в сторону увеличения концентрации кремнезёма до области средних составов. При более низких давлениях, ниже 26-30 кбар эвтектический тип плавления сменяется на перитектический, вплоть до давления 15-16 кбар. В этом интервале давлений в процессе кристаллизационной дифференциации осаждаются магнезиошпинели, оливины и ортопироксены. Остаточный расплав обогащается кремнезёмом и кальциевым компонентом. При давлениях ниже 15-16 характер плавления снова меняется на эвтектический. В интервале давлений 8-15 кбар эволюция состава расплава контролируется эвтектикой L=An+Cpx+Opx+Sp, a при давлениях ниже 8 кбар эвтектической реакцией L=Fo+An+Cpx+Opx. В этом интервале давления в процессе кристаллизационной дифференциации происходит отделение плагиоклаза. Поскольку плагиоклаз представляет собой твёрдые растворы анортитового (тугоплавкого) и альбитового (низкоплавкого) компонентов, то процесс кристаллизационной дифференциации с участием плагиоклаза, обогащённого анортитом, смещает состав остаточного расплава в сторону повышенного содержания щелочных компонентов и кремнезёма. При высокой степени кристаллизационной дифференциации, остаточный расплав оказывается в области щелочных, кварцнормативных составов, близких, по своему характеру, к гранитам. В результате состав остаточного расплава попадает в область составов соответствующих гранитным эвтектикам. Застывание этого расплава позволяет получить породы гранитного типа. Таким образом, анализ фазовых взаимоотношений модельных систем даёт возможность преодолеть главные методические трудности, возникающие при попытке объяснить происхождение гранитных, кислых пород за счёт материала ультраосновной, оливиновой мантии.

- 1. Н.В. Сурков. Матер. по генет. и экспер. минералогии. Труды, ОИГГМ СО РАН, вып. 832, Новосибирск, 1995, 11, 27-43
- 2. Н. В. Сурков, Ю.Г. Гартвич. Геохимия, 2012, 10, 891-908

КУБИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С НИЗКИМ ГРАДИЕНТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ МНОГОПУАНСОННЫХ АППАРАТОВ: ПРОСТАЯ ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Туркин А. И. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева turkin@igm.nsc.ru

Для снижения температурного градиента в ячейке предпринята попытка реализовать подход, основанный на тривиальном умозаключении. При одинаковой температуре T во всех точках поверхности нагревательного элемента очевидно, что как бы ни сложна и разнородна была структура, находящаяся внутри него, в любой своей точке она будет иметь одну и ту же температуру T. Минимизация перепада температур по поверхности нагревательного элемента подразумевает наличие торцевых нагревательных элементов у трубчатого нагревателя. Такой подход ранее был опробован ранее [1] эмпирическим подбором размеров нагревателя и плоских торцевых таблеток в ячейке аппарата «наковальня с лункой».

Отличительной чертой предлагаемой ячейки являются конусообразные торцевые таблетки, которые сами являются нагревательным элементом (Рис.1). Коническая форма обеспечивает более равномерное тепловыделение в объёме таблетки. Размеры деталей нагревателя задавались из следующих соображений. Теплоты, выделяющиеся в единицу времени за счёт прохождения электрического тока по трубчатому нагревателю и торцевой таблетке, равны $Q_1 = I_2 Re_1$ и $Q_2 = I_2 Re_2$, соответственно. Re – элекросопротивление.

Пусть, при достижении стационарных условий, температуры нагревателя и таблеток идентичны ($T_1 = T_2$). В этом случае внутри нагревателя тепловые потоки отсутствуют, и мы можем полагать, что теплота Q_1 от нагревателя отводится на четыре боковых пуансона, а теплота Q_2 – от таблетки на ближайший верхний или нижний пуансон. Эти тепловые потоки (в единицу времени) можно выразить как: Q_1 = $(T_1-T_0) / Rt_1$ и $Q_2 = (T_2-T_0) / Rt_2$. Температура T_0 рабочей грани пуансона предполагается одинаковой для всех пуансонов, поскольку они охлаждаются проточной водой. Rt (тепловое сопротивление) = $L / \lambda S$, где L – длина пути теплового потока, S(L) - площадь, нормальная тепловому потоку, λ –



кого давления. 1 – уплотняющие прокладки, 2 - элемент твердосплавного пуансона, 3 – термопара, 4 – графитовый нагреватель, 5 – токоввод, 6 – платиновая ампула с образцом, 7 – теплоизолирующая смесь.

удельная теплопроводность материала ячейки. Путем простейших преобразований легко показать, что наше предположение ($T_1 = T_2$) будет справедливо, если будет выполнено следующее соотношение: $Re_1 / Re_2 = Rt_2 / Rt_1$.

Метод проверен на примере ячейки в опыте по взаимодействию смеси En + Di при $P = 4 \Gamma \Pi a$ и показаниях PtRh₃₀-PtRh₆ термопары 8 мв (~1300°С). Средняя температура в ампуле (Ø = 4 мм, h = 5 мм), оцененная в различных точках по взаимному составу сосуществующих пироксенов, составила 1349(14)°С. В верхней, средней и нижней трети объема образца – 1345 (14), 1351 (16) и 1352 (11)°С, соответственно.

Литература

1. Р. А. Ишбулатов, Ю. А. Литвин, ПТЭ, 1976, № 6, 183.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАУ) В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ 1,5 – 8 ГПА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ *IN SITU*

Чанышев А.Д.^{1,2,*}, Литасов К.Д.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Шарыгин И.С^{1,2}, Отани Э.³, Хиго Ю.⁴ ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет ³Университет Тохоку, Сендай, 980-8578, Япония ⁴SPring-8, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (Kouto), 678-5198, Япония chanyshev_90@mail.ru

Исследование глубинного С-О-Н флюида является одной из наиболее важных задач современной петрологии. Оценки фугитивности кислорода (fO2) в верхней мантии и переходной зоне примерно соответствуют железо-вюститовому (IW) буферу. Состав флюида в системе С-О-Н при таких условиях соответствует смеси H₂O и CH₄, с подчиненным количеством H₂ и более тяжелых углеводородов [1]. Однако другие теоретические расчеты показали, что поле стабильности тяжелых углеводородов, таких как алканов, алкенов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), растет с увеличением глубины [2, 3]. ПАУ часто встречаются в природных образцах. Изучение флюидных включений в гранате, цирконе и алмазе из кимберлитов показали, что в них содержатся ПАУ, причем набор этих углеводородов достаточно ограничен [4]. Кроме того, ПАУ являются важной частью органического углерода в метеоритах [5, 6].

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию плавления и разложения ПАУ при давлениях 1,5 – 8 ГПа. В качестве исходных составов был выбран ряд чистых ПАУ: нафталин, антрацен, пирен, коронен. Эксперименты проводили с использованием многопуансонного гидравлического пресса SPEED-1500 и рентгеновской дифрактометрии in situ на станции BL04B1 ускорителя SPring-8 (Хиого, Япония). Анализ продуктов опытов после закалки был выполнен с помощью метода КР-спектроскопии.

Результаты экспериментов показали, что в интервале давлений 1,5 – 8,0 ГПа изученные ПАУ разлагаются при температурах 773 – 1073 К. Плавление и последующее разложения нафталина было определено при ~ 1,5 ГПа и 727 - 730 К и 773 – 873 К, соответственно. Тройная точка нафталина (твердая фаза – расплав – продукты разложения) была определена при ~ 2 ГПа и 810 К. Для антрацена, пирена и коронена были определены кривые разложения в интервале 0 – 8 ГПа и предложены параметры тройных точек при 1,2 ГПа и 820 К, 1,65 ГПа и 865 К, 0,8 ГПа и 880 К соответственно. Среди продуктов опытов были выявлены графит и нанокристаллический графит.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (No 14.B25.31.0032), РФФИ (№ 12-05-00841, 14-05-92107,) и исследовательского гранта "ВР" для молодых ученых.

- 1. D.J. Frost, C.A. McCammon, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2008, 36, 389-420.
- 2. Э.Б. Чекалюк, Нефть верхней мантии Земли, 1967.
- 3. V. Zubkov, Doklady Earth Sciences, 2009, 427, 1017-1019.
- 4. И.И. Кулакова, А.И. Оглоблина, А.П. Руденко, В.Н. Флоровская, А.И. Боткунов, В.Л. Скворцова, Доклады Академии Наук СССР, 1982, 267, 1458-1461
- 5. L. Allamandola, S. Sandford, B. Wopenka, Science, 1987, 237, 56-59.
- P. Ehrenfreund, S.B. Charnley, Annual Review of Astronomy and Astrophysics, 2000, 38, 427-483.

СОСТАВ ГРАНАТА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНАТИТ-ПЕРИДОТИТ ПРИ 5.5-6.3 ГПА И 1200-1350°С

Чеботарев Д.А.^{1, 2}, Сокол А.Г.^{1, 2}, Крук А.Н.^{1, 2} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет chebotarev@igm.nsc.ru

Исследование изменения состава граната при взаимодействии карбонатитовых расплавов с гарцбургитом выполнено при 5.5-6.3 ГПа и 1200-1350°С на многопуансонном аппарате БАРС. Использовали модельный гарцбургит в качестве исходного, а в качестве исходных карбонатитов – ультращелочные карбонатиты, которые потенциально генерируются в зонах субдукции и мантийными плюмами в карбонатизированных перидотитах. Использовали составы «сухих» карбонатитов и с добавлением щавелевой кислоты так, что мольное отношение X_{CO2}=CO₂/(CO₂+H₂O) в системе варьировало от 1 до 0.72. Послойно изготовленные образцы гарцбургит – карбонатит (30 мас.%) – гарцбургит помещали в графитовые контейнеры, а в случае добавления щавелевой кислоты использовали герметичные платиновые ампулы с графитовыми контейнерами внутри. Для образования равновесных ассоциаций длительность экспериментов составляла 150 часов.

После экспериментов в «сухих» образцах образовались ассоциации Ol-Cpx-Grt-Mst-Liq (+Opx в водосодержащих образцах). Образовавшийся щелочной расплав имеет MgO/CaO отношение по массе от 0.8 до ~1.7 в зависимости от содержания воды. Содержание CaO в гранатах перидотитовой матрицы варьирует вследствие разной растворимости силикатных минералов в безводном и водосодержащем карбонатитовом расплаве. Взаимодействие с безводными карбонатитовыми расплавами при 1200°С приводит к существенному обогащению граната кальцием и обеднению хромом. Повышение температуры приводит к снижению содержания CaO до промежуточных значений между гранатами из гарцбургита и из образцов при 1200°С и дальнейшему снижению содержания Cr_2O_3 . При реакции с водосодержащим карбонатитовым расплавом при 1200°С содержания этих компонентов колеблются в пределах гарцбургитового парагенезиса. В крупных кристаллах граната из образцов с X_{CO2} =0.72 фиксируется осцилляционная ростовая зональность по содержанию Cr_2O_3 от 6 до 9.5 вес. %, а концентрация СаО постоянна во всем объеме образцов.

Полученные данные позволяют объяснить увеличение в гранатах метасоматически измененных гарцбургитов [1] концентрации CaO при постоянной концентрации Cr₂O₃ как результат воздействия сухого карбонатитового расплава с MgO/CaO отношением 0.8-1. При этом изменения концентраций CaO и Cr₂O₃ в гранатах гарцбургитовой матрицы под воздействием сухих карбонатитовых расплавов при увеличении температуры с 1200 до 1350°C полностью воспроизводит тренд, зафиксированный в гранатах из ксенолитов трубки Обнаженная и трубки Удачная [1]. Специфика полученной осцилляционной зональности позволяет интерпретировать зональность в уникальных лерцолитовых гранатах [2] как результат воздействия водосодержащих карбонатитовых расплавов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-05-00203).

Литература

1. G.H. Howarth, P.H. Barry, J.F. Pernet-Fisher et al., Lithos, 2014, 184, 209.

2. В.Н. Соболев, Л.А. Тейлор, Г.А. Снайдер и др. Геология и геофизика, 1997, 38, 206-215.

ИЗМЕНЕНИЕ ХРОМИСТОСТИ СУБКАЛЬЦИЕВЫХ ПИРОПОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕРПЕНТИНА И ХРОМИТА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Чепуров А.А.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия achepurov@igm.nsc.ru

Субкальциевые хромистые пиропы с содержанием CaO порядка 3 вес.% или менее, и содержанием Cr₂O₃ от 5 вес.% и выше, являются характерными минералами-спутниками алмаза. Несмотря на многолетнюю дискуссию, условия образования таких пиропов до сих пор остаются вопросом обсуждения. В данной работе было проведено экспериментальное изучение изменения хромистости субкальциевых пиропов, образующихся в модельной системе серпентин-хромит при высоких P-T параметрах.

Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате высокого давления "БАРС" при 4 ГПа - 1100°С и 5.5 ГПа - 1200°С. Детально методика проведения экспериментов изложена в работе [1]. В качестве исходного материала был взят природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна, к которому добавляли зерна хромита размером примерно 0.5-3 мм из ксенолитов шпинелевых перидотитов в кимберлитах трубки Удачная (Якутия).

В продуктах всех экспериментов был зафиксирован новообразованный гранат, приуроченный к зернам хромита, добавленным в исходную шихту серпентина. Также были зафиксированы шпинель, оливин и ортопироксен. Было определено, что при низком содержании кальция в гранате (около 0.3 вес.%), количество хрома в различных зернах граната варьирует в широких пределах: Cr# = 0.7-33.5. Широкий разброс состава новообразованного пиропа свидетельствует о том, что в экспериментах не удалось достичь равновесного состояния во всем объеме образцов, при этом лишь в некоторых точках реакционного объема намечается локальное равновесие.

Новообразованные зерна граната имеют неоднородный состав, содержание хрома увеличивается от центра к краю. В силу значительного различия коэффициентов самодиффузии алюминия и хрома можно полагать, что количественное соотношение этих коэффициентов сохраняется и в основной массе образца, поэтому в начале эксперимента кристаллизуются более глиноземистые гранаты. По мере поступления хрома происходит обогащение этим компонентом краевых зон зерен граната. В ближайшей к зерну хромита области образца кристаллизуется гранат с повышенным количеством хрома, тогда как на периферии – практически чистый пироп. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу предположения о том, что максимально близкий к равновесному состав отражен именно во внешней части зерен граната.

Проведенное исследование демонстрирует, что при образовании субкальциевых хромистых пиропов в модельной системе при взаимодействии серпентина и хромита проявляется диффузионный механизм переноса вещества в сверхкритическом водном флюиде от добавленных зерен хромита к окружающим фазам. Наблюдаемая зональность, обусловленная существенной разницей в подвижности хрома и алюминия, характеризуется повышенным содержанием хромкомпонента во внешних зонах зерен новообразованного пиропа. В целом, точки среднего состава гранатов из мегакристаллических пироповых перидотитов трубки Удачная [2] близки к области составов полученных в наших экспериментах гранатов.

Литература

[1] Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика, 2013, Т. 54, № 4, С. 406-415.

[2] Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Г.Д., Шимизу Н. Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения // Геология и геофизика, 1993, Т. 34, № 1, С. 71-84.

АВ-INITIO ПРЕДСКАЗАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЕСТНЫХ СТРУКТУР САСО3 ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 60 ГПА

Чунихин К. В.^{1,*}, Гаврюшкин П. Н.^{1,2}, Литасов К.Д.^{1,2} ¹Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск ²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск ^{*}chunikhin.konstantin@gmail.com

Высокобарические полиморфы карбонатов могут быть основной формой нахождения углерода в мантии Земли при определенных окислительно-восстановительных условиях. Поэтому важность изучения стабильных структур карбонатов и их физико=химических свойств не вызывает сомнений. Доминирующими карбонатными фазами в Земле могут быть MgCO₃ и CaCO₃. В данной работе представлены результаты теоретических расчетов по определению устойчивых фаз CaCO₃ и установления их кристаллических структур при высоком давлении.

Предсказание наиболее выгодных структур произведено с помощью эволюционного алгоритма, реализованного в коде USPEX [1]. Расчет энергии основного состояния и локальная оптимизация производилось в пакетном обеспечении VASP [2], в котором заложен неэмпирический подход, основанный на теории функционала плотности с использованием периодических граничных условий с базисами на плоских волнах. По предсказанию структур проведено 4 расчёта при давлениях 0, 20, 40 и 60 ГПа. Температура во всех расчётах была 0 К.

В результате были предсказаны структуры кальцита, арагонита и пост-арагонита в диапазонах существования этих соединений по экспериментальным данным. Была обнаружена новая фаза при давлении 40 ГПа, с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке и симметрией P2₁/C. Проведен сравнительный анализ с недавно опубликованными данными [3] об открытии новой структуры при том же давлении и обладающей такой же симметрией.

С использованием данных по ранее установленным структурам при 0 К проведён топологический анализ фазовых переходов. Промежуточные фазы, полученные экспериментально при комнатной температуре [4], не имеют зон стабильности. Однако, CaCO₃-II с деформированной структурой кальцита, переходит в пост-арагонит повторяя известный тренд перехода NaCl-CsCl [5].

Более детально результаты расчетов будут представлены в докладе на конференции.

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проекты № 14.В25.31.0032 и № МК-3766.2015.5, а также гранта РФФИ № 14-05-31051. Расчеты представленные в данной работе, были проведены на суперкомпьютере информационно-вычислительного центра Новосибирского Государственного университета, которому выражают свою признательность.

- 1. A.O. Lyakhov, Computer Phys. Comm., 2013, 184, 1172.
- 2. G. Kresse, Phys. Rev. B, 1993 47:558
- 3. C. Pickard, Phys. Rev. B, 2015, 91.
- 4. M. Merlini, Earth Planet. Sci. Lett., 2012, 333-334, 265-271
- 5. H. Sowa. Acta Cryst., 2000, A56, 288-299.

Экспериментальная реконструкция состава "сухого" протокимберлитового расплава при параметрах сублитосферной мантии

Шацкий А.Ф.¹, Миронов А.М.^{1,*}, Шарынин И.С.¹, Литасов К.Д.¹, Отани Э.² ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Московский государственный университет mironov1603@mail.ru

Проблема реконструкции состава протокимберлитового расплава связана с его контаминацией ксеногенным материалом, потерей летучих (главным образом CO₂) и пост магматическими изменениями. Принято считать, что последнее переуравновешивание протокимберлитового расплава с вмещающими породами (гранатовыми лерцолитами) происходило в основании кратонов на глубинах 180-230 км (6-7 ГПа). Вместе с тем, субликвидусные минеральные ассоциации, полученные в экспериментах по частичному плавлению кимберлитов при мантийных параметрах, отличаются от гранатового лерцолита. Одной из возможных причин данного несоответствия может являться недостаток CO₂ в породе кимберлит, использованной в качестве исходного состава.

Чтобы проверить данное предположение мы провели эксперименты в системе кимберлит группы I с добавлением от 2 до 20 мас% CO₂ сверх того, что содержится в породе кимберлит (11 мас%). Давление в опытах составляло 6.5 ГПа, температуру варьировали в интервале 1200-1600 °C, в качестве материала капсул использовали графит (т.е. $f(O_2) = CCO$).

С увеличением содержания СО2 в системе выявлена следующая последовательность смены субликвидусных ассоциаций: Grt+Ol \pm CPx \pm Mgs \pm Ilm \rightarrow Grt+Ol \pm OPx \pm CPx \pm Mgs \pm Ilm → Coe+CPx±Grt±Rt. Состав частичного расплава имеет четкий температурный тренд меняясь от щелочного доломитового (10-15 мас% Na₂O+K₂O, 1-3 мас% SiO₂ при 1200 °C) до Mgдоломитового (3-6 мас% Na₂O+K₂O, 13-23 мас% SiO₂, Ca# 23-30 при 1600 °C). Во всем исследованном температурном интервале при фиксированной температуре максимальная щелочность расплава достигается при 23 мол% СО2 в системе. При этой концентрации СО2 и 1500 °C, частичный расплав сосуществует с лерцолитовой ассоциацией, Grt+Ol+OPx+CPx+Mgs, что позволяет отнести его состав к протокимберлитовому. Данный расплав содержит 5.9 мас% SiO₂, 2.6 мас% TiO₂, 7.0 мас% FeO, 17.5 мас% MgO, 18.6 мас% СаО, 6.2 мас% Na₂O, 2.3 мас% K₂O, 1.4 мас% P₂O₅, 1.5 мас% Cl и 36.5 мас% CO₂.

Секция II

РОСТ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ИНТЕРСТИЦИОННОГО АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА (СИСТЕМА Fe-Ni-C)

Бабич Ю.В., Гартвич Ю.Г.^{*} ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева tatrah@ngs.ru

Установление интерстиционного азота в необлученных алмазах, выращенных в системах с переходными металлами, позволяет предполагать, наряду с вакансионным механизмом [1], возможность реализации интерстиционного механизма [2] миграции азота в процессе его агрегации.

Данная работа направлена на изучение проявлений центра H1a, содержащего интерстиционный азот [3-4], в синтетических алмазах, полученных в системе Fe-Ni-C. Указанный центр связан с пиком ИК-поглощения при 1450см⁻¹, фиксируемым не всегда и характеризующимся весьма низкой интенсивностью, что затрудняет его исследования [2,5]. В связи с этим, было проведено изучение проявлений пика ИК-поглощения 1450см⁻¹ с использованием большого объема спектральных данных от ряда синтетических образцов, полученных методом температурного градиента в несколько различных по составу системах и при разных P,T-условиях/режимах роста (проанализировано около 4000 ИК-спектров от нескольких десятков образцов). Изучение спектров проводилось с использованием программы пакетной обработки спектров IR'nDi-Module [6].

Для исследованной случайной выборки пик поглощения 1450см⁻¹ был зафиксирован в 15% образцов, при этом отмечено, что его проявление в монокристаллах характеризуется выраженной неоднородностью. Из общих факторов, благоприятствующих его проявлению, был отмечен состав Fe-Ni системы с повышенным содержанием никеля и средние или умеренно повышенные ростовые температуры. Исследование также показало, что указанный центр в большей степени проявляется в кристаллах с развитыми октаэдрическими формами роста и тяготеет к октаэдрическим секторам, сформированным с повышенной скоростью роста. С учетом данных определенных условий был проведен ряд экспериментов по целенаправленному росту образцов алмазов для последующего расширенного исследования проявления центра H1a. В результате получены кристаллы, характеризующиеся проявлением пика 1450см⁻¹ с максимальными значениями интегральной интенсивности около 2cm⁻². Предварительные исследования данных образцов выявляют закономерную связь проявлений данного центра с образованием азота в А-форме, что свидетельствует в пользу протекания процесса агрегирования в алмазах с ионами переходных металлов по механизму интерстиционной миграции азота.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ по проекту №15-05-04633а.

- 1. Collins A.T., Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980, 13, 2641.
- 2. Kiflawi I., Mainwood A., Kanda H., Fisher D., Phys.Rev., 1996, B54,16719.
- 3. Woods G.S., Phil.Mag.B, 1984, 50, 673.
- 4. Mainwood A., Diamond and Related Materials, 1999, 8, 1560-1564.
- 5. Fisher D., Lawson S.C., Diamond and Related Materials, 1998, 7, 299.
- 6. Бабич Ю.В., Бабич И.Ю., Геохимия, 2012, 50, 794.

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Базаров Б.Г.^{1,2}, Тушинова Ю.Л.^{1,2}, Субанаков А.К.¹, Атучин В.В.³, Чимитова О.Д.¹, Курбатов Р.В.¹, Базарова Ц.Т.¹, Базарова Ж.Г.^{1,2} ¹ ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН ² ФГБОУ Бурятский государственный университет ³ ФГБУН Институт физики полупроводников СО РАН jbaz@binm.bscnet.ru

Выполненные нами исследования позволили получить новые сложнооксидные соединения Mo (VI), W (VI), бора, установить их основные структурные типы и определить предполагаемые области их применения (табл.).

Таблица

	1			
Структурный тип	Пр.гр.,	Представители	Предполагаемые	
			области применения	
Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ P 1, 2			Эффект. раств-тель	
		$Li_4Mo_5O_{17}$	для LBO	
			Суперионик-	
$Er_2Zr(MoO_4)_5$ $Cmc2_1, 4$		Ln_2 Zr(Θ_4) ₅ (Ln = Tb - Lu), (Θ = Mo, W)	сегнетоэлектрик	
		$M_5A_{0.5}\partial_{1.5}(MoO_4)_6$ (<i>M</i> =K, Tl; <i>A</i> = Cd, Mn,	Твердые электролиты	
$K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)$ R3c,		Co, Zn, Cu, Mg, Ni, Fe; $\mathcal{P}=Zr$, Hf);	*Суперионик	
)6	6	$Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ (<i>Ln</i> =Ce-Lu)		
(KMZ)		<i>M</i> ₅ Li _{1/3} Hf _{5/3} (MoO ₄) ₆ (<i>M</i> =K, Tl*, Rb*)		
		K ₅ InHf(MoO ₄) ₆ , Cs ₅ RZr(MoO ₄) ₆ (R=Bi,	Твердые электролиты	
K ₅ InHf(MoO ₄) ₆	R $\overline{3}c$,	Ce-Lu), $Tl_5RZr(MoO_4)_6$ ($R=Cr, Al$),	Суперионики	
	6	$K_5LnHf(MoO_4)_6$ (<i>Ln</i> =Sm-Lu, Y),	Матрицы для фикса-	
		$Rb_5Ln\Im(MoO_4)_6$ (<i>Ln</i> =Ce-Lu; \Im =Zr, Hf),	ции радионуклидов	
		Ln_2 Zr ₃ (MoO ₄) ₉ (Ln =La-Tb)		
		$M_5AHf_{1.5}(MoO_4)_6$	Твердые электролиты	
$K_5Ca_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)$	R 3,	(<i>M</i> =K, Tl; <i>A</i> =Ca, Sr, Pb, Ba)	*Магнитные	
6	6	CsRZr _{0.5} (MoO ₄) ₃ (<i>R</i> =Al, Cr, Fe*, Ga, V*,	материалы	
		Sc, In)		
Rb ₅ FeHf(MoO ₄) ₆	P 6 ₃ ,	$Rb_5RHf(MoO_4)_6$ (R =Fe, Al, In, Sc),	Твердые электролиты	
	2	$Cs_5RZr(MoO_4)_6$ ($R=Al$, In, Sc, Cr, Ga, Fe)		
	_		Активные оптиче-	
$KAl(MoO_4)_2$ P $\overline{3}ml$,		$CsR(MoO_4)_2$ ($R=Al$, Fe), RbFe(MoO_4)_2,	ские среды, сцинтил-	
	1	$KA_{0.5}\Im_{0.5}(MoO_4)_2$ (A = Mn, Co, Zn, Cu, Mg,	ляторы, люмино-	
		Ni, \Im =Zr; A = Mn, Co, Zn, Mg; \Im =Hf)	форы, сегнетоэлек-	
			трики	
			Сегнетоэлектрики и	
$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$P2_{1}3,$	$M_2A_2(MoO_4)_3$ ($M=Tl; A=Mn, Mg, Co, Ni;$	сегнетоэластики, не-	
(лангбейнит)	4	$M=Cs, A=Fe), MMgBO_3 (M=K, Rb)$	линейно-оптические	
			материалы	
$Rb_2Al_2B_2O_7$	P321, 3	M_2 Al ₂ B ₂ O ₇ M =K, Rb,Tl	Нелинейно-	
CsB ₃ O ₅	$P2_12_12_1, 4$	CsB ₃ O ₅	оптические матери-	
CsLiB ₆ O ₁₀	I 42d, 4	CsLiB ₆ O ₁₀	алы	
KIn(MoO ₄) ₂	Pnma, 4	Tl ₃ LiHf ₂ (MoO ₄) ₆	Суперионик	
MgB ₄ O ₇	Pbca, 8	MgB ₄ O ₇ , Mg _{1-x} Ca _x B ₄ O ₇ : Dy, Li $0 \le x < 1$	Термолюминофор	
CaB_6O_{10}	$P2_{1}/c, 4$	CaB_6O_{10} : Dy		

Основные структурные типы сложнооксидных соединений Мо (VI), W (VI) и бора и предполагаемые области их применения

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Na2MoO4-AMoO4-Zr(MoO4)2 (А-ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

Базарова Ц. Т.^{1,*}, Дамдинов Б. Б.², Базаров Б.Г.^{1,3} ¹ ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН ² Управление ФСКН России по РБ ³ ФГБОУ ВПО Бурятский государственный университет jbaz@binm.bscnet.ru

Данная работа является продолжением проводимых систематических исследований молибдатных систем с участием одно,- двух-, и четырехвалентных металлов. Ранее нами были исследованы системы, где в качестве одновалентного металла были использованы калий, таллий [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение фазовых соотношений в системах Na₂MoO₄-AMoO₄-Zr(MoO₄)₂, где A = Mg, Mn, Zn, Ca.

В качестве двухвалентных молибдатов были взяты представители трех различных структурных типов: шеелит – CaMoO₄; α- MnMoO₄ – MgMoO₄, MnMoO₄; α- ZnMoO₄ – ZnMoO₄.

Фазовые равновесия в субсолидусной области систем изучены методом «пересекающихся разрезов» с учетом литературных данных по двойным ограняющим системам. Изучение систем проводилось в субсолидусной области при 500-550°C. В тройной солевой системе Na₂MoO₄-ZnMoO₄-Zr(MoO₄)₂ на квазибинарном разрезе Na₂Zr(MoO₄)₃ – ZnMoO₄ установлено образование нового тройного молибдата состава Na₂Zn₂Zr(MoO₄)₅ (1:2:1) с областью гомогенности (5-6 мол.%). При изучении квазибинарных разрезов Na₂Zr(MoO₄)₃ -MnMoO₄ (MgMoO₄) было установлено образование новых тройных молибдатов состава (1:3:1): Na₂Mn₃Zr(MoO₄)₆ и Na₂Mg₃Zr(MoO₄)₆.

По расположению рефлексов на рентгенограмме и соотношению интенсивностей фаза Na₂Mn₃Zr(MoO₄)₆ изоструктурна тройному молибдату NaMg₃In(MoO₄)₅ (триклинная сингония, пр. гр. Р 1, Z=2) [3].

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры плавления тройных молибдатов: Na₂Mn₃Zr(MoO₄)₆ - 703°C, Na₂Mg₃Zr(MoO₄)₆ - 778°C.

С учетом образования новых тройных молибдатов и областей твердых растворов на ограняющих сторонах треугольников проведена триангуляция систем Na₂MoO₄-AMoO₄-Zr(MoO₄)₂ (A= Mg, Mn, Zn).

В тройной солевой системе Na₂MoO₄-CaMoO₄-Zr(MoO₄)₂ не выявлено образования новых фаз.

Полученные в ходе исследования результаты показали, что характер фазообразования зависит от структурного типа молибдатов двухвалентного металла.

Литература

- 1. Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, Ж.Г. Базарова и др., Журнал неорганической химии, 2000, Т. 45, № 9, 1453.
- 2. Р.Ф. Клевцова, Базаров, Л.А. Глинская и др., Журнал неорганической химии, 2003, Т. 48, № 9, 1547.
- 3. Р.Ф. Клевцова, А.Д. Васильев, Н.М. Кожевникова и др., Журнал структурной химии, 1993, Т. 34, № 5, 147.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН 8.12.

КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРТОБОРАТОВ И АНАЛОГОВ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПОДРЕШЕТОК

Бакакин В.В.^{1,*}, Серёткин Ю.В.^{2,3}, Ращенко С.В.^{2,3} ¹ ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева ² ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ³Новосибирский Государственный Университет bakakin@niic.nsc.ru

На основе современных катионно-каркасных представлений [1] рассматриваются принципы организации кристаллических структур ряда фторидо-ортоборатов и аналогов. Катионные каркасы (подрешётки) формируются таким образом, чтобы создать для анионов, в том числе комплексных, полости соответствующей конфигурации. Тип полости, то есть координационное окружение анионов, определяется зарядом и координацией катионов М – с их комбинацией валентных усилий.

Детально анализируются соединения структурного типа $M_7(TO_3)_3(X)[Y_4]$ (*Таблица*), где (M = Ba, Sr, Cs, La; T = B, C; X = F, CN; [Y_4] = [SiO_4], [F_4], [(BO_3)F]), а также соединения с топологически подобным катионным каркасом, но из менее крупных катионов Na, Ca, La. Катионная подрешетка сложена семиузельными сетками, образующими при наложении полости трех типов: октаэдры [Окт], трехшапочные тригональные призмы [6*p*3*c*] и 11-вершинники. Для заселения последних характерна сложная статистика с любопытным групповым изоморфизмом.

Соединение	Параметры		Простр.	Состав каркаса М 7	Заселенность полостей в каркасе М 7			Лит.
	a	с С	rpynna	Kupkueu MI/	[6 <i>p</i> 3 <i>c</i>] ₃	[Окт.]	11-вершинник	
Ba7(BO3)3[SiO4](CN)	11.299	7.334	P6 ₃ mc	$[Ba_{7}]^{14+}$	(BO ₃) ₃	(CN)	[SiO ₄]	2
Sr7(BO3)3[SiO4](CN)	10.813	6.952	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i>	$[Sr_7]^{14+}$	(BO ₃) ₃	(CN)	[SiO ₄]	2
(Sr,Ba)7(BO3)3.65F3.05	10.873	6.947	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i>	[(Sr,Ba) ₇)] ¹⁴⁺	(BO ₃) ₃	F	$[F_4]_{0.35}[(BO_3)F]_{0.65}$	3
Ba7(BO3)3.5F3.5	11.182	7.237	$P6_3$	$[Ba_{7}]^{14+}$	(BO ₃) ₃	F	$[F_4]_{0.5}[(BO_3)F]_{0.5}$	4
$Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$	11.5158	7.6132	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i>	$[Cs_3Ba_4]^{11+}$	(CO ₃) ₃	F	$[F_4]$	5
La ₃ Ca ₃ ∎(BO ₃) ₅	10.530	6.398	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i>	[La ₃ Ca ₃ ∎] ¹⁵⁺	(BO ₃) ₃	(BO ₃)	[(BO ₃)□]	6
Na ₇ Sn[SO ₄] ₃ F ₃	10.821	6.753	$P6_3mc$	[Na₆ ∎] ⁶⁺	(SO ₄) ₃	(Na)	[SnF ₃ □]	7
Ca ₇ K[SiO ₄] ₃ F ₃	10.8161	6.6469	P31c	[Ca ₆ K] ¹³⁺	(SiO ₄) ₃	(Ca)	[F ₃ □]	8

Таблица. Соединения с М₇-катионными каркасами М₇(TO₃)₃(X)[Y₄] и М₇(TO₄)₃(X)[Y₃□].

Сопоставляются также структуры боратов с М7-катионными сетками другого состава и с другим порядком их наложения (минерал каппеленит **Ba**(**Y**,**RE**)₆[Si₃B₆O₂₄]F₂, ряд ортоборатов Pb²⁺ с дополнительными тетраэдрическими и октаэдрическими анионами).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-12158).

- 1. V.A. Blatov, Inorganic 3D Structures; Vegas, A., Ed.; 2011; Vol. 138, pp 31-66.
- 2. S. Schmid et al., J. Solid State Chem., 2003, 174, 221.
- 3. S.V. Rashchenko, T.B. Bekker, V.V. Bakakin et al., Crystal Growth Des., 2012, 2955.
- 4. T.B. Bekker, S.V. Rashchenko, V.V. Bakakin et al., CrystEngComm. 2012. 14, 6910.
- 5. G. Zou, N.Ye, L. Huang et al., J. Amer. Chem. Soc. 2011. 133. 200001.
- 6. T. Zhou, N.Ye, Acta Crystallogr. E , 2008. 64. i37.
- 7. Ю.Е. Горбунова и др., Ж. неорганич. химии, 2004, 1359.
- 8. H. Krueger, Z. Krist., 2010, 418.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА – НОВОГО ПЕРСПЕКТИВНОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКА

Балицкий В.С.^{1,*}, Балицкий Д.В.², Балицкая Л.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Некрасов А.Н.¹ ¹ ИЭМ РАН ² Баккара, Франция balvlad@iem.ac.ru

В докладе рассматриваются проблемы выращивания и основные свойства высокогерманиевого α-кварца (ВГК) – нового монокристального пьезоэлектрического материала. Обычный природный и синтетический кварц уже на протяжении многих десятилетий широко используется в пьезотехнике, акусто-электронике, оптике и других областях науки и техники. Однако пьезоэлектрические характеристики его существенно уступают всем другим кристаллам, входящим в группу кварцеподобных материалов (диоксид германия, ортофосфат галлия, берлинит и др.). Работоспособность пьезоэлектрических элементов, изготовленных из чистого кварца, прекращается при температурах выше 280-290°С из-за ухода частот, а пьезоэлектрический эффект вообще исчезает при 573°С в связи с трансформацией в гексагональную модификацию. Поэтому проблема создания новых более эффективных пьезоэлектрических материалов, особенно работающих при высоких температурах (400-800°С), является весьма актуальной. До последнего времени наиболее перспективным в этом отношении среди кварцеподобных материалов считался ортофосфат галлия (а-GaPO₄). Однако выращивание его крупных и совершенных кристаллов сопряжено с большими техническими трудностями, связанными с отсутствием, в отличие от кварца, естественных затравок. Кроме того, при выращивании кристаллов α-GaPO4 используется ортофосфорная кислота, что в условиях высоких температур и давлений существенно усложняют и удорожают кристаллизационное оборудование.

Проведенные нами исследования позволили впервые научно обосновать и разработать надежный лабораторный метод выращивания монокристаллов ВГК, изучить их морфологию, внутреннее строение и определить пьезоэлектрические свойства и кристаллохимические характеристики. Достаточно совершенные монокристаллы ВГК содержанием GeO₂ 12–14 масс. % выращиваются при температурах 500–600°С и давлениях 70–150 МПа в водно-фторидных флюидах. Пьезоэлектрические характеристики выращенных кристаллов близки к ортофосфату галлия, а температура α→β перехода возрастает 840°С (у природного и обычного синтетического кварца она равна 573°С) по мере увеличения содержания германия. Это существенно повышает температурные пределы работоспособности элементов, изготовленных из германийсодержащего кварца. Коэффициент электромеханической связи его такой же, как у ортофосфата галлия. Тангенс угла диэлектрических потерь – одна из важнейших характеристик пьезоэлектрических материалов, монокристаллов ВГК на дватри порядка ниже, чем у природного и обычного синтетического кварца.

Все эти достоинства позволяют считать монокристаллы ВГК новым перспективным пьезоэлектрическим материалом, промышленное производство которого должно привести к усовершенствованию известных и созданию новых более эффективных устройств и приборов, работающих при повышенных и высоких температурах. Помимо традиционных областей применения в радиотехнике и электронике, монокристаллы ВГК могут явиться основой для создания устройств, регулирующих подачу горючего в двигатели внутреннего сгорания, т.е. способствовать решению одной из важнейших экологических проблем – ограничению выбросов СО2 и СО автомобильного транспорта в атмосферу.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-42-03654 р центр а.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА ИОННОГО КРИСТАЛЛА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-СОЗДАННЫХ ДЕФЕКТОВ

Брюквина Л. И.^{1,*}, Леонова Н. В.² ¹ИЛФ (Иркутский филиал) СО РАН ²Иркутский Государственный Технический Университет baikal@ilph.irk.ru

Ионные кристаллы, такие как LiF, NaF, имеют широкое применение в качестве дозиметров радиационного излучения, лазерных сред, а в последнее время активно изучаются и применяются в качестве микро- и нано-устройств облученные фемтосекундными лазерными импульсами кристаллы LiF [1,2]. Целью нашего исследования являлось установление влияние особенностей роста кристалла на распределение примесей и степень агрегации радиационно-созданных центров окраски.

В кристаллах LiF, выращенных методом Киропулоса, выявлена закономерность в распределении примесей гидроксила и магния. Установлено, что в начальной стадии процесса роста кристалла комплексы Mg-OH встраиваются в кристалл в большей концентрации, чем ионы замещения «свободного» гидроксила OH⁻. В конечной стадии все происходит наоборот. Объяснение этим результатам дается с точки зрения изоморфизма и накопления примесей в расплаве при открытом способе выращивания.

Установлено, что эффективность агрегации радиационно-созданных центров окраски зависит от условий роста, вызывающих накопление примесей в расплаве. На рис. 1 представлена фотография вертикального скола кристалла (вверху снимка – затравка, внизу снимка – конечная часть кристалла), которая демонстрирует градиент суммарной концентрации центров окраски (в вертикальном направлении).



Рис. 1. Скол кристалла LiF, облученного дозой γ-излучения 5*10⁷ P (a), спектры поглощения верхней (нижний спектр) и нижней (верхний спектр) частей кристалла LiF

Особенности роста кристалла LiF оказывают непосредственное влияние на распределение примесей и на радиационную устойчивость и степень агрегации центров окраски в радиационно-обработанных кристаллах. Показано, что продукты радиационного разложения примесных комплексов в кристалле, являющихся поставщиками дополнительного количества анионных и катионных вакансий, электронов, участвуют в агрегации центров окраски, увеличивая концентрацию F и F_2 центров и более сложных агрегатных центров окраски в десять и более раз.

- 1. Брюквина Л. И., Липко С. В. и др., Неорганические материалы, 2014, 50, 675.
- 2. Bryukvina L. I., Pestryakov E. V. et. al., Optics Communications, 2014, 330, 56.

ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ИМПАКТИТОВ ПОПИГАЙСКОГО МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А. Н. Втюрин^{1,2,*}, Ю. В. Герасимова¹, А. С. Крылов^{1,2}, А. П. Елисеев³, В. П. Афанасьев³ ¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск ²Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск ³Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск vtyurin@iph.krasn.ru

Импактные алмазы или импактиты – это углеродные структуры, сформировавшиеся в кратерах после ударов астероидов миллионы лет назад. Попигайский кратер в северной части Красноярского края, образовавшийся свыше 35 миллионов лет назад – это одно из самых больших подобных образований, известных на сегодня. Уже первые исследования показали наличие там весьма интересных минеральных образований, в том числе углеродных структур, обладающих твердостью значительно раз выше, чем алмаз. В связи с этим в последние годы их исследованию уделяется особое внимание. Данная работа посвящена исследованию попигайских импактитов методом микроспектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.





Была исследована группа образцов попигайских импактитов, предоставленных Институтом геологии и минералогии СО РАН. Образцы размером до 1 мм можно условно разделить на три группы: черные или темно-серые, желтые и прозрачные бесцветные. Как показали измерения методом картирования, черные образцы представляют собой графит с включениями микрокристаллов кубического алмаза. Прозрачные образцы представляют собой фазу метастабильного гексагонального алмаза. Интенсивная полоса в области 1330 см⁻¹, характерная для продольных С-С колебаний sp³ связи здесь имеет значительно большую ширину; поляризационные исследования с вращением образца показали, что она представляет собой дублет линий различной поляризации, расщепление которого вызвано более низкой симметрией кристаллической решетки. На ряде образцов наблюдалась интенсивная широкая полоса в области 1100 см⁻¹ (при возбуждении спектра на 514.5 нм); положение этой полосы заметно зависит от частоты возбуждающего излучения. Подобное поведение характерно для D линии графита, и обычно объясняется наличием наноразмерных дефектов структуры и проявлением двухфононных переходов с участием этих дефектов. Высказывается предположение, что возникновение этой полосы в спектре импактного лонсдейлита также связано с наличием наноразмерных дефектов структуры.

КРИСТАЛЛЫ Са5(ВО3)3F, ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА И ПОДБОРА РАСТВОРИТЕЛЯ

Галиева П.А.^{1*}, Крагжда А.А.^{2,3}, Уралбеков Б.М.¹, Кох К.А.^{2,3} ¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ³Новосибирский Государственный Университет p.a.galiyeva@gmail.com

Одним из источников света УФ диапазона является изучение ИК лазера после преобразования на нелинейно-оптическом кристалле. Нецентросимметричные кристаллы CBF -Ca₅(BO₃)₃F прозрачны в диапазоне 185-3000 нм, негигроскопичны, и имеют большой потенциал для применения в качестве нелинейного оптического материала.

Для синтеза была подготовлена серия образцов с различными исходными соотношениями компонентов в смеси. Реагентами выступали CaCO₃, HBO₂, CaF₂. После предварительного отжига при 500°C, порошки были повторно перемешаны и спрессованы в таблетки. После последующего высокотемпературного отжига при 1100°C таблетки перетирались для РФА.

В результате были определены необходимые начальные соотношения веществ, которые позволяют получить CBF без примесей посторонних фаз. Эти соотношения оказались различными в зависимости от чистоты исходных веществ. При использовании CaCO₃ марки «чда» найденное соотношение для CaCO₃:CaF₂:B₂O₃ было 8.8:1.2:3, тогда как при использовании карбоната кальция марки «осч» соотношение изменилось в сторону 8.6:1.4:3. В обоих случаях количество CaF₂ получалось избыточным для компенсации потерь фтора при синтезе.

Для выращивания кристаллов CBF необходимо использовать растворитель ввиду инконгруэнтного характера плавления. В литературе в качестве растворителя использовались LiF [1] и Li₂O-B₂O₃-LiF [2]. В наших исследованиях были опробованы растворители эвтектического состава систем LiF-CaF₂, LiF-LiBO₂ и NaF-CaF₂.

Для определения температурного и концентрационного интервала первичной кристаллизации CBF в этих системах использовался метод визуального политермического анализа. Навеска весом 20-40 г CBF-растворитель в требуемых соотношениях расплавлялась в тигле. Затем температура ступенчато снижалась до тех пор, пока спонтанные кристаллы (их появление вызывалось касанием платинового щупа) не будут сохраняться на поверхности плава длительное время (24 часа). Для проверки температур ликвидуса проводился дифференциальный термический анализ. Синхронный термогравиметрический анализ позволял оценить степень испарения расплава при высоких температурах.

По результатам ВПА построены кривые растворимости СВF. Данные термического анализа подтвердили данные ВПА, хотя отдельно его использование для образцов с низкими концентрациями СВF оказалось неэффективным. При малом содержании СВF эффект ликвидуса проявлялся только на стадии охлаждения образца.

Полученные данные позволили приступить к опытам по кристаллизации CBF методом TSSG.

- 1. K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, R. Maillard, A. Maillard, and T. Taira, Opt. Express, 2008, 16, 17735.
- 2. M. Xia, R. K. Li, Cryst. Res. Technol., 2012, 47, 1243.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ MnGeO3

Герасимова Ю.В.^{*}, Орешонков А.С., Ершов А.А., Крылов А.С., Шайхутдинов К.А., Втюрин А.Н., Молокеев М.С., Терентьев К.Ю., Михашенок Н.В. ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского jul@iph.krasn.ru

Предсказание кристаллических структур и физических свойств минералов при высоких давлениях и температурах – одна из важнейших проблем современной структурной минералогии, решение которой существенно расширяет научные представления о составе, строении и эволюции земных оболочек. Пироксены являются широко распространенными компонентами земной коры. Многие германаты могут рассматриваться как структурные модели соответствующих силикатов глубинного происхождения, исходя из простых кристаллохимических принципов.

Первый монокристаллический образец MnGeO₃ был синтезирован методом оптиче-ской зонной плавки на установке FZ-4000 (Crystal System Co, Japan). Рентгеноструктурные исследования показали, что он является двухфазным с соотношением фаз: 17% моноклинной C2/с и 83% орторомбической *Pbca*. Синтез второго монокристаллического образца MnGeO₃ проводился методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Рентгеноструктурный анализ показал, что образец обладает структурой пироксена орторомбической модификации с пространственной группой *Pbca*.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на Раман спектрометре Т64000 (Horiba Jobin). Для их интерпретации был выполнен расчет орторомбической и моноклинной фаз MnGeO3 в рамках эмпирической модели динамики решетки с использованием программного продукта LADY. Спектры для первого образца, полученные от различных точек показали, что они заметно отличаются, особенно в низкочастотной (ниже 400 см⁻¹) области. Полный спектр комбинационного рассеяния можно разделить на четыре части: I - < 200 ст⁻¹ – область решёточных колебаний, II – 200–450 см⁻¹ область изгибных колебаний, III – 480-580 см⁻¹ область колебаний атомов кислорода соединяющих тетраэдры GeO₄ в цепочки, IV – 700–850 см⁻¹ область v₁ и v₃ валентных колебаний групп GeO₄. Сопоставление результатов расчета динамики решетки, с экспериментальными спектрами подтверждается двухфазность первого образца. КР спектр второго образца синтезированного методом спонтанной кристаллизации был сопоставлен со спектрами первого образца. Основываясь на результатах расчета динамики решетки, спектр соответствует моноклинной фазе. Данный факт привлек особое внимание, т. к. согласно рентгеноструктурному анализу, этот образец соответствует орторомбической фазе [1]. Были получены зависимости спектральной интенсивности от направления поляризации возбуждающего излучения и определены симметрии колебательных мод с использованием анализа Раман тензора. Число колебательных мод, полученное на основе анализа угловых зависимостей, соответствует числу колебаний моноклинной структуры. Таким образом, проведя расчет динамики решетки, анализ Раман тензора, и учитывая правила отбора приходим к выводу, что структура второго образца в настоящее время является моноклинной. Можно предположить, что орторомбическая фаза MnGeO3 при нормальных условиях является метастабильной и со временем переходит в моноклинную; скорость этого перехода зависит от метода синтеза монокристалла.

Литература

N. V. Sapronova, N. V. Volkov; K. A. Sablina, G. A. Petrakovskii, O. A. Bayukov, A. M. Vorotynov, D. A. Velikanov, A. F. Bovina, A. D. Vasilyev, G. V. Bondarenko, Phys. Status Solidi B, 2009, 246, 206.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ SrMgF4, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Голошумова А.А.^{1,*}, Исаенко Л.И.^{1,2}, Елисеев А.П.¹, Наумов Д.Ю.³, Лобанов С.И.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН ²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет ³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН alingol-nsk@yandex.ru

С развитием современных технологий возрастает потребность в лазерных источниках для ВУФ-УФ диапазона. Однако, число нелинейных материалов для генерации когерентного излучения в этом диапазоне очень мало. Это связано с тем, что материалы с широкой запрещенной зоной, как правило, имеют низкие нелинейные коэффициенты. Для сегнето-электрических кристаллов существует возможность повысить эффективность нелинейного преобразования путем приложения внешнего электрического поля. С этой точки зрения интерес представляют кристаллы SrMgF4. Теоретические расчеты показали, что они имеют две фазы (температура фазового перехода составляет около 450К) и могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако до настоящего времени этот факт не имел практического подтверждения.

Цель данной работы заключалась в выращивании кристаллов SrMgF₄ высокого качества, исследовании их на предмет наличия фазового перехода, определении структур низко- и высокотемпературной фаз, оценке нелинейных коэффициентов и оптических свойств, а также исследований включений.

SrMgF4 синтезировали из фторидов стронция и магния в присутствии фтор-агента (CF4). Методом Бриджмена были выращены кристаллы высокого качества размером $10 \times 10 \times 5$ мм³. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов в широком диапазоне температур показал, что при комнатной температуре SrMgF4 имеет моноклинную сингонию, пространственная группа P2₁. При температуре 478К кристалл претерпевает фазовый переход со сменой симметрии P2₁ \rightarrow Cmc2₁. Поляризационно-оптическими методами было установлено, что имеет место сегнетоэластический фазовый переход второго рода [2]. Методом КР-спектроскопии были исследованы включения в полученных кристаллах, установлено наличие углеводородных включений, а также твердофазных включений состава SrMgF4. Исследования спектров пропускания показали, что коротковолновый край поглощения находится на 122 нм. Нелинейные коэффициенты для низкотемпературной и высокотемпературной фаз были оценены из первых принципов на основе данных об их электронных структурах: для низкотемпературной дая ближайшего аналога – кристалла BaMgF4.

Благодаря этому кристаллы SrMgF₄ могут рассматриваться в качестве перспективного сегнетоэлектрического материала для преобразования лазерного излучения в ВУФ диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 28.

- 1. S.C. Abrahams, Acta Crystallographica, 2002, B58, 34.
- S. V. Mel'nikova, L. I. Isaenko, A. A. Goloshumova and S. I. Lobanov, Physics of the Solid State, 2014, 56, 757.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТРОЕНИЯ ИНДИВИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ЧАСТИ СИСТЕМЫ «BeO-MgO-Al2O3-SiO2» ОБОГАЩЕННОЙ МАГНИЕМ

Демина Т.В.^{*}, Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск deminat@igc.irk.ru

Направленность изменения состава в процессе роста индивида – ключ к пониманию закономерности организации вещества в кристаллизующейся среде. Для группы берилла (Бер) эти данные важны из-за отсутствия диаграмм состояния. Исследуемые объекты получены в системе «Кордиерит+MgF₂/CaCl₂+nBeO+2%Cr₂O₃». Изучен их состав, схемы внедрения в них бериллия и уточнены номенклатурные вопросы на основе динамики изменения состава соединений, их физических свойств, характера дифрактограмм, и анализа структурно-подобных фаз по степени упорядоченности. При РСМА определение СВео проводилось как разница 100% - Σ всех остальных катионов (оксидная форма) в пробе с учетом количества катионов, заполняющих тетраэдрические и октаэдрические позиции, которое \approx 11±0.01 атомных единиц. При РФА индиалит (Инд), бериллиевый индиалит (БИ), Весодержащий кордиерит (Ве-Корд) и кордиерит (Корд) идентифицировались в области 20 = 29-30° по характерным пикам. Степень отклонения решетки Корд от гексагональной симметрии оценивалась по величине Δ , а твердых растворов и БИ - по полуширине пика (B°) в области углов 2Q = 29-30°. Материал изучен на микроскопах МИН-8 и Альтами ПОЛАР 1. Увеличение С_{ВеО} в среде от 1,5 до 15% вызывает смену фаз в исследованных индивидах: Инд ($\Delta^{\circ}=0,00$) \rightarrow Инд ($\Delta^{\circ}=0,10-0,15$) \rightarrow Ве-Корд ($\Delta^{\circ}=0,15-0,17$) \rightarrow Ве-Корд ($\Delta^{\circ}=0,10-0,15$) 0,02)→ твердые растворы→БИ→Бер. Видно, что рост С_{ВеО} в среде вызывает смену структурного состояния фаз: гексагональное →ромбическое→ гексагональное. Количество ВеО в исходной композиции отвечает и за соотношение фаз в пробе: при 6% преобладает Ве-Корд (70-80%), понижение до 1,5-3% ВеО способствует формированию Инд (60-90%), а при 10 или 15%ВеО доминируют БИ, твердые растворы и Бер. Особенность композиции с 10% ВеО – здесь совместно с БИ формируется Корд. Образование фаз проходило по следующим схемам: 1) 2Si \leftarrow Al + Be; 2) Al³⁺ \rightarrow Be²⁺ + R(Ca, Na); 3) Al \rightarrow Be + Si и 4) Al³ IV + Mg²⁺VI \rightarrow Be²⁺_{IV}+Al³⁺_{VI}. По схеме 1 формируется Инд, по 2 - Ве-Корд, по 3 – БИ, а по 4 - идет смешение БИ и Бер. Процессы создания этих соединений контролируются Mg/Be в среде [1, 2]. Определено, что по Све нельзя диагностировать фазу: равные Све в них соотносятся с разными схемами его внедрения. В изученной части системы 1) выявлен Инд, с которого начинается рост индивидов; 2) установлена эволюционная схема формирования фаз и смена их структурного состояния; 3) составы изохронных слоев индивидов отвечают конкретным соотношениям компонентов в модулях питавших эти зоны, а при совместной кристаллизации Корд и БИ в среде формируется два типа модулей, ромбические для Корд и гексагональные для БИ; 4) прослежен характер смесимости областей развития полученных фаз. Эти данные расширяют наше представление [1, 2] и взгляды [3] о фазовом составе исследованной области.

Литература

1. Т.В. Демина, ЗРМО. 1990. Вып. 4, 75-83.М.А. Михайлов, И.В. Рождественская и др.,

- 2. Кристаллография. 2009. Т. 54. №2, 231-238.
- 3. A. Hölscher, W. Schreyer, Eur. J. Miner. 1989. Vol. 1, 21-37.

НОВЫЕ ИОНОПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ МОЛИБДАТОВ С ТИТАНОМ

Доржиева С. Г.^{1,*}, Базаров Б.Г.^{1, 2}, Буш А.А.³, Базарова Ж.Г.^{1, 2}

¹Байкальский институт природопользования СО РАН ²Бурятский государственный университет ³ Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники sdorzh@binm.bscnet.ru

В последние годы интенсивно исследуются ионопроводящие оксидные соединения и фазовые переходы в них. Молибдаты, содержащие щелочные элементы, характеризуются ионопроводящими свойствами, обусловленными своеобразием их кристаллических структур.

Настоящая работа посвящена исследованию титан-содержащих тройных молибдатов состава CsRTi_{0.5}(MoO₄)₃ (R = Fe, Al). Синтез образцов был осуществлен методом твердофазных реакций. Установлено, что соединения кристаллизуются в тригональной сингонии в пр. гр. R $\overline{3}$, Z=6. Кристаллическая структура синтезированных молибдатов представляет собой ажурный трехмерный смешанный каркас, в образующихся больших полостях каркаса структуры размещаются катионы металлов. При заселенности каналов в каркасных структурах такого типа соответствующими катионами с подходящими ионными радиусами реализуются условия для ионного транспорта.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов и плавления синтезированных соединений. ДСК-кривые соединений CsRTi_{0.5}(MoO₄)₃ показывают эндотермические эффекты при температурах выше 450°С, относящиеся к фазовым переходам I рода вследствие температурного гистерезиса. Фазовые переходы, обнаруженные на кривых ДСК, подтверждаются сигналами на температурных зависимостях диэлектрических параметров.



Рис. Температурно-частотные зависимости удельного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь CsAlTi_{0.5}(MoO₄)₃,

Проведены исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрических характеристик тройных молибдатов в высокотемпературном регионе. Температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления Cs $RTi_{0.5}$ (MoO₄)₃, R = Al, Fe, измеренные на керамических таблетках с платиновыми электродами на разных частотах в режиме нагревания и охлаждения, характеризуются наличием скачков в диапазоне температур 450-550°С, положения которых не зависят от частоты измерительного сигнала, что указывает на фазовый переход при данных температурах (рис.). Проводимость увеличивается на несколько порядков, достигая значений 10⁻³ См/см.

ВЫРАЩИВАНИЕ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ К2Ва(NO₃)₄

Зарубина К.Е^{1,*}, Исаенко Л.И² ¹Новосибирский государственный университет ²ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ksenia_zarubina@mail.ru

Одним из актуальных направлений прикладной кристаллографии является поиск способов выращивания кристаллов нецентросимметричной структуры для нелинейной оптики. Системные исследования процессов кристаллизации $K_2Ba(NO_3)_4$ из многокомпонентных растворов перспективны и необходимы как для выяснения принципов образования совершенных кристаллов, так и для получения нелинейных материалов. Однако до сих пор попытки выращивания совершенных кристаллов данного соединения при низких температурах (56-53°C) не дали нужных результатов [1].

Целью работы было выращивание кристаллов K₂Ba(NO₃)₄ при высоких температурах и разных концентрациях раствора.

Для получения монокристаллов K₂Ba(NO₃)₄ были использованы реактивы KNO₃ квалификации ОСЧ (99,99), Ba(NO₃)₂ – ЧДА (99,98) и дистиллированная вода.

В ходе исследования было проведено несколько опытов по выяснению условий кристаллизации монокристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$. В первом опыте рост монокристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ происходил при пересыщении раствора KNO₃ в диапазоне температур 72–64 °C при высокой стабилизации температуры: ± 0.01 °C. Кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ выращивали путем медленного снижения температуры со скоростью 0.1°C/Сут. Кристаллы размером 0,5-0,7 см были получены через 2–3 недели роста. В дальнейшем снижение температуры было остановлено и начался процесс испарения, через месяц начали выпадать прозрачные кристаллы KNO₃, а через две недели роста они достигали размеров 0,3-0,4 см. Во втором опыте рост монокристаллов происходил при пересыщении раствором Ba(NO₃)₂ в диапазоне температур 72-50°С, так же при высокой стабилизации температуры: ± 0.01 °С. Кристаллы выращивали путем медленного снижения температуры со скоростью 0.1-0.2°С/Сут. Через три-четыре дня запуска эксперимента были получены прозрачные кристаллы Ba(NO₃)₂. В дальнейшем происходило снижение температуры до выпадения мутных кристаллов K₂Ba(NO₃)₄.

Габитус кристаллов может быть описан как бипирамида, отмечен слоистый рост с захватом маточного раствора.

При термическом анализе температура разложения K₂Ba(NO₃)₄ на индивидуальные нитраты Ва и К составила 197°С, процесс не обратимый.

Таким образом, как при низких (56-53°С), так и при высоких температурах (80-64°С) образуются нецентросимметричные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ с низкой прозрачностью. Однако при пересыщении раствора KNO₃ происходит выпадение мутных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, а затем прозрачных кристаллов KNO₃. В случае пересыщения раствора Ba(NO₃)₂ происходит выпадение прозрачных кристаллов Ba(NO₃)₂, а затем мутных кристаллов K₂Ba(NO₃)₄.

На основании данных РФА кристалл K₂Ba(NO₃)₄ имеет тетрагональную решетку I = 2m с параметрами решетки a=8,3126 Å, c=7,7711 Å.

Литература.

1. Б.И. Кидяров, В.И. Ковалевский, В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, А.Ф. Рожков, Автометрия, 2013, 3, 96-101.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВЕЩЕСТВА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ С-О-Н ФЛЮИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Иванова Л. А.^{1,*}, Шумилова Т. Г.², Медведев В. Я.¹, Шевчук С. С.², Исаенко С. И.², Уляшев В. В². ¹ИЗК СО РАН ² ИГ Коми НЦ УрО РАН *liva@crust.irk.ru*

Для получения комплексных данных о структурно-морфологических особенностях, вещественном и фазовом составе углеродного вещества (УВ) флюидогенного типа, с целью моделирования природных процессов в известных термодинамических условиях, проведены эксперименты в системе С-О-Н с постепенным ее усложнением. Эксперименты проводились в диапазоне температур 450–800 °С и давлений 500–4000 атм в платиновых ампулах.

Изученные образцы, согласно комплексу проведенных исследований, подразделяются на относительно низкотемпературные 450–700°С и высокотемпературные продукты, полученные при 800 °C. Низкотемпературное УВ (450–700 °C) является слабоупорядоченым углеродным веществом преимущественного графитоподобного типа с сажеподобной структурой и присутствием существенной доли углерода карбинового типа и аморфного углерода; не исключается также возможное присутствие некоторой доли углерода sp³ типа. Высокотемпературное УВ, полученное при температуре 800 °C согласно спектроскопическим данным и проведенному сравнительному анализу с другими УВ относится к графитоподобному веществу аналогичному стеклоподобному/шунгитоподобному углероду.

Добавление азота в систему и его вхождение в структуру вещества на уровне около 1 % не оказывает принципиального значения на структурные характеристики углеродного вещества, однако вызывает более ощутимую люминесценцию, которая вероятно вызвана азотсодержащими радикалами, а также оказывает некоторое влияние на особенности морфологии углеродистых выделений.

Проведенные эксперименты, в том числе на алмазных затравках, при температуре 800 °С в диапазоне давлений 1000–4000 атм показали, что в целом продукты синтеза представлены преимущественно глобулами УВ, причем с довольно четким одноразмерным диаметром. Глобулы в основном собраны в агрегаты, образующие плотную, вплоть до плотнейшей, гексагональную/кубическую упаковки. По составу углеродные глобулы представлены практически чистым углеродом. В некоторых экспериментах с помощью сканирующей электронной микроскопией в продуктах обнаружены многочисленные углеродные трубки, образовавшиеся на платиновом катализаторе, которым является сама Pt ампула. В ростовых верхушках углеродных трубок находятся микроскопические монокристаллы платины, образовавшиеся в процессе эксперимента из катализатора. Диаметр микротрубок непосредственно определяется размером Pt микрочастиц.

Согласно полученным данным конденсированные продукты синтеза УВ, проведенного в диапазоне температур 450–800 °С и давлений 500–4000 атм, представляют собой углеродные вещества различного типа, отличающиеся морфологией и размерами обособлений, деталями строения на субмолекулярном уровне и некоторыми особенностями в элементном составе. Выявленные проведенными экспериментами перенос и кристаллизация платины позволяют моделировать поведение благородных металлов в природных флюидогенных процессах с участием углеродистого вещества.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЧЕТВЕРНЫХ Ge - СОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАК НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИК – ДИАПАЗОНА

Л.И.Исаенко^{1,2}, С.И.Лобанов¹, А.П.Елисеев¹, П.Г.Криницын^{1,*} ¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН ²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет lisa@igm.nsc.ru

Интенсивное развитие современной техники постоянно ставит перед технологами все новые материаловедческие задачи. Так для оптических устройств среднего ИК-диапазона необходимы монокристаллические материалы, обладающие определенной совокупностью свойств, таких как: высокие двулучепреломление, лазерная и химическая стойкость, механическая прочность, а так же, определенные значения коэффициентов преломления, характера дисперсии, нелинейности и диапазона прозрачности. Следует ожидать, что при переходе от кристаллов тройных халькогенидов к Ge-содержащим четверным, можно добиться более широкой вариации свойств материала в ряду состав-структура-свойство. Поэтому вызывают интерес четверные Ge-содержащие литиевые халькогениды (Li/Ga/Ge/X где X=S, Se).

В ходе исследований, был разработан способ синтеза соединений из элементов, позволяющий снизить потери летучего халькогенида германия. Отмечены особенности выращивания кристаллов соединений методом Бриджмена-Стокбаргера. Получены монокристаллические образцы четверных халькогенидов и исследованы их рентгеноструктурные и спектроскопические свойства.

Приведены основные результаты исследований. Для соединения $Li_2Ga_2GeS_6$ (LGGS) уточнена структура. Пространственная группа Fdd2. Параметры решетки: a=12.0796(2) Å, b=22.7300(4) Å, c=6.84048(11) Å. Объем: V=1878.19(5) Å³.

Выращенные кристаллы бесцветные, либо желтого цвета. Диапазон прозрачности для пластинки толщиной 1 мм составил 0.4-12 µm по уровню 10% пропускания. Положение края фундаментального поглощения: 389.9 и 406.4 нм при 80 и 300 К, соответственно. Анализ формы края указывает на прямые разрешенные переходы, значения ширины запрещенной зоны оценены в 3.27 и 3.19 эВ при 80 и 300 К, соответственно.

Кристаллы отличаются заметной фотолюминесценцией, которая разгорается на два порядка с понижением температуры от 300 до 80 К. При 80 К в спектре ФЛ доминируют широкие полосы с максимумами 720 и 950 нм, в желтых образцах наблюдается также интенсивная полоса 580 нм. В коротковолновой части спектра ФЛ присутствует узкая линия 370 нм, предположительно связываемая с рекомбинацией свободных экситонов.

При температуре в диапазоне 80-170 К в кристалле LGGS регистрируется пиролюминесценция (спонтанные вспышки света). Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа и подтверждает, что LGGS относится к классу пироэлектриков. Таким образом, исследуемый новый монокристалл с нецентросимметричной структурой может использоваться для преобразования частоты лазерного излучения, в нелинейной оптике.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТОВ НАТРИЯ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ АТМОСФЕРНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ ЩЕЛОЧНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОСТАВАМИ

Казанцева Л.К.^{1,*}, Ращенко С.В.^{1,2}, Михно А.О.^{1,2} ¹ ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ² Новосибирский Государственный Университет kazantseva@igm.nsc.ru

При изготовлении пеностеклокристаллических теплоизоляционных материалов из природного сырья по энергосберегающей технологии (минуя варку стекла) обязательной технологической добавкой в пенообразующие составы является водный раствор NaOH. Такая добавка в алюмосиликатные составы необходима для образования источника порообразующих газов – гидратированных полисиликатов натрия (жидкое стекло или его аналоги) за счет взаимодействия химически активного аморфного кремнезема породы с растворенным NaOH. При высокой концентрации мелкодисперсного аморфного кремнезема в исходном сырье гидроксид натрия полностью реагирует с кремнеземом породы, что обеспечивает высокую интенсивность порообразования и, следовательно, хорошие теплоизоляционные свойства [1, 2]. Однако, с некоторыми алюмосиликатными породами гидроксид натрия остается в составах в свободном состоянии. В такой шихте обнаруживаются карбонатные соединения – трона (Na₃[CO₃][HCO₃]·2H₂O) или термонатрит (Na₂CO₃·H₂O). Образование карбонатов натрия в щелочных составах связано с известным свойством гидроксид натрия сорбировать пары воды и CO₂ из воздуха.

Карбонатизация щелочи в свободном состоянии на воздухе осуществляется в виде мелкодисперсного порошка без выраженных кристаллов. При сухой гомогенизации измельченной породы с твердым гранулированным NaOH карбонатизация осуществляется также в мелкодисперсном состоянии в округлых конгломератах, представляющих гранулы щелочи с налипшими на нее частицами породы (рис.1*a*). При увлажнении такой смеси водой, гранулировании и сушке трона кристаллизуется в алюмосиликатной матрице в виде овальных гнезд кристаллов (рис.1 δ). Карбонатные минералы в алюмосиликатных матрицах при увлажнении исходного сырья раствором NaOH различаются морфологически в зависимости от минерального состава породы и ряда других факторов (рис. 1*в, г*). Установлено, что карбонатизация свободной щелочи в алюмосиликатных составах оказывает существенное негативное влияние на процесс термоактивированного порообразования составов и, как следствие, на качество пористой продукции.



Рисунок 1. SEM-изображения карбонатизированной на воздухе NaOH: смесь порошка опоки с твердым NaOH (*a*); смесь (*a*) после увлажнения водой и высушивания (δ); игольчатые кристаллы троны в высокоцеолитизированной матрице при увлажнение раствором NaOH (*в*); футлярные кристаллы троны в низкоцеолитизированной матрице (*г*).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-02284.

Литература

1. Л.К. Казанцева, Стекло и керамика, 2013, 8, 3.

2. L.K. Kazantseva, S.V. Rashchenko, J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97[6], 1743.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И АМИНОКИСЛОТ НА РОСТ КАЛЬЦИТА

Карасева О.Н.^{*}, Лакштанов Л.З. ИЭМ РАН г. Черноголовка olga@iem.ac.ru

Хорошо известно, что в лабораторных условиях при комнатной температуре кальцит перекристаллизуется в течение временного периода от нескольких дней до нескольких недель. Поэтому удивителен тот факт, что мел, состоящий в основном из кальцита, остается практически неизмененным со времени отложения кокколитовых частичек на океаническом дне более 60 млн. лет назад. Объяснение, по-видимому, заключается в том, что поверхность кристаллов кальцита модифицируется под воздействием некоторых растворенных компонентов. Одним из наиболее вероятных ингибиторов перекристаллизации мела является органический материал, сохранившийся от образовавших мел водорослей.

В данной работе мы исследовали кинетику осаждения кальцита в присутствии биополимеров: альгиновой и полиаспарагиновой кислот. Опыты проводились методом «постоянной добавки», заключающимся во введении в реакционный сосуд с постоянной заданной скоростью реагентов CaCl₂, Na₂CO₃ для обеспечения постоянной скорости осаждения кальцита. Биополимеры вводились в систему двумя способами: (1) – в процессе осаждения кальцита, где в качестве «затравки» использовался чистый кальцит, (2) – непосредственно перед осаждением кальцита, где в качестве «затравки» использовался кальцит, предварительно приведенный в равновесие с раствором альгината или полиаспарагина. В обоих случаях в исследованном диапазоне концентраций полимеры тормозят рост кальцита, причем ингибирование усиливается с возрастанием концентрации полимеров и с уменьшением степени пересыщения раствора по отношению к кальциту. Однако механизмы замедления роста кальцита в (1) и (2) случаях существенно различаются. Если биополимер добавлен в процессе осаждения кальцита, то механизм ингибирования обусловлен торможением уже сформированных ступенек роста. Если же поверхность кальцита покрыта адсорбированным биополимером, и ступеньки роста не сформированы, осаждение происходит вследствие поверхностного зародышеобразования (нуклеации).

Для экспериментов с альгином в методе (1) замедление роста кальцита намного сильнее, чем в методе (2). При осаждении кальцита в присутствии полиаспарагиновой кислоты наблюдается обратная картина - ингибирование роста кальцита значительно сильнее в методе (2). Такой эффект объясняется тем, что адсорбированный альгин представляет собой гораздо более удобный субстрат для зародышеобразования кальцита и его последующего роста, чем полиаспарагиновая кислота, которая просто блокирует активные центры роста на поверхности кальцита.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ АТОМОВ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА В ФОРМИРОВАНИИ НОВОГО ФОСФАТНОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ГРУППЫ ЭЛЛЕНБЕРГЕРИТА

Кирюхина Г.В.^{1,*}, Якубович О.В.^{1,2}, Димитрова О.В.¹ ¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова ²ИГЕМ РАН, Москва g-biralo@yandex.ru

Щелочные катионы Na⁺ установлены нами в каналах кристаллической структуры нового фосфатного представителя в группе элленбергерита (Mg,Ti)Mg₃(Mg,Al)₃(OH)₃[HSiO₄][H_{0.33}SiO₄]₃ [1]. Среди многочисленных природных и синтетических разновидностей рассматриваемого семейства это первый случай участия атомов щелочного металла в формировании структуры данного типа.

Кристаллохимическая гибкость, свойственная структурам минералов группы элленбергерита, проявляется в разнообразии их химических составов. Большинство минералов семейства содержат Mg^{2+} , Fe^{3+} или Al^{3+} в октаэдрах каркаса. Широкий спектр катионов в этой позиции установлен для синтетических фаз – это различные переходные металлы первого ряда и магний. Небольшие треугольные каналы могут быть заполнены HPO₄, HPO₃, HSiO₄ тетраэдрическими группировками, или TeO₃ и SeO₃ пирамидальными оксокомплексами. Октаэдрические позиции в крупных гексагональных каналах чаще всего заселяют двухвалентные катионы Mg^{2+} или Co²⁺, в некоторых минералах эта позиция может остаться вакантной, в других – быть заполненной Ti⁴⁺ или Nb⁵⁺.

Лиловые кристаллы длиннопризматического габитуса синтезированы в мягких гидротермальных условиях (T = 280°С, P = 70 атм.). Кристаллическая структура новой гексагональной фазы Na_{2-x}Co₆(OH)₃[HPO₄][H_{x/3}PO₄]₃ (x ≈ 1.1): a = 12.630(3) Å, c = 5.017(1) Å, V = 693.1(3) Å³, пр. гр. $P6_{3mc}$, Z = 2) установлена на базе монокристального рентгенодифракционного экспериментального материала (R = 0.052). Её основу образует трёхмерный каркас смешанного типа из CoO₆-октаэдров и PO₄-тетраэдров. Крупные каналы шестиугольного сечения, обычно занятые атомами переходного металла в структурах соединений данного типа, в нашем случае заселены катионами Na⁺. Колонки из делящих общие грани октаэдров Na вытянуты вдоль направления [001] и соединяются с октаэдрической частью каркаса через кольца фосфатных тетраэдров. Наличие цепочечных фрагментов в структуре обуславливает игольчатую морфологию кристаллов [2]. Мелкие каналы треугольного сечения содержат протонированные HPO₄-группировки. Локализованы все атомы водорода, уточнены их координатные и тепловые параметры и исследована роль водородных связей.

Проанализированы кристаллохимические особенности гексагональных фосфатов схожего химического состава – $Na_{2-x}Co_6(OH)_3[HPO_4][H_{x/3}PO_4]_3$ (структурный тип элленбергерита, пр.гр $P6_3mc$) и $Na_6Cs_2(OH)_2[Co_6P_6O_{24}] \cdot 1.4H_2O$ [3] (стр. тип канкринита, пр.гр. $P6_3$), с близкими параметрами элементарных ячеек и объёмом. Выявлена идентичность топологий их катионных подрешёток при распределении атомов одного сорта по различным структурным позициям. Показано, что существенное различие плотности соединений в значительной мере обусловлено разной координацией атомов переходного металла в их структурах.

- 1. C. Chopin, R. Klaska, O. Medenbach and D. Dron, Contrib. Mineral. Petrol., 1986, 92, 316.
- 2. R. J. Evans and L. A. Groat, Can. Mineral., 2012, 50, 1197.
- 3. A. Bieniok, U. Brendel, E. F. Paulus and G. Amthauer, Eur. J. Mineral., 2005, 17, 813.

СИНТЕЗ КОНЕЧНЫХ ЧЛЕНОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА "ЭПИДОТ - ЭПИДОТ - Ga"

Ковальская Т.Н^{*}, Варламов Д.А., Калинин Г.М., Котельников А.Р. ИЭМ РАН Tatiana76@iem.ac.ru

Уникальные высокогаллиевые силикатные минеральные фазы, отвечающие по составу новому конечному члену группы эпидота – «эпидот-(Ga)», с идеальной формулой Ca₂Al₂Ga[Si₂O₇][SiO₄]O(OH), были обнаружены ранее авторами в виде включений в различные минералы (преимущественно сульфиды) в рудной ассоциации пирит-сфалерит-галенит на золото-сульфидном рудопроявлении Тыкатлова (Приполярный Урал) [1, 2]. Уникальность фаз обуславливается ультрарассеянным характером распределения галлия в земной коре, крайне малым количеством собственных минералов галлия (включая полное отсутствие силикатных фаз). Кроме того, замещение галлием железа по механизму Ga↔Fe³⁺ ранее не было описано для природных минералов. С целью определения параметров элементарной ячейки, получения корректных данных ИК-спектроскопии, установления оптических и физических свойств, расчета термодинамических функций твердого раствора эпидот – «эпидот-(Ga)» а также для установления возможного механизма замещения железа галлием в силикатных структурах было решено синтезировать минералы этого ряда.

Первым этапом в данных экспериментальных исследованиях был синтез конечных членов ряда эпидот – эпидот-Ga: сперва были синтезированы стехиометричные стекла с Ga и без него. Затем были поставлены эксперименты по раскристаллизации полученных стекол. На основе «галлиевой» системы при выполнении первого этапа исследований были получены однородные кристаллиты от 5-10 до 50-60 мкм (редко – с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «эпидота-(Ga)». Для части опытов были использованы затравки эпидота ювелирного качества (Cp. Урал, Верх-Нейвинский массив) состава Ca₂Al(Al_{0.23}-0.27Fe_{0.77}-0.73)[Si₂O₇][SiO₄]O(OH) для облегчения роста кристаллических фаз. Исходные материалы, промежуточные стекла и продукты опытов были изучены методами детального микрозондового анализа и дифрактометрического анализа. Химические составы были изучены в ИЭМ РАН на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ.

По данным рентгеновского изучения были рассчитаны параметры элементарной ячейки галлиевого эпидота: a= 8.90417 Å, b=5.57098 Å, c=10.24057 Å, β ,° =116.11780, Vэл.ячейки = 456.1129 Å³.

- Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T. Galloepidote New End-Member In Epidote Group // IMA-2010, 20th General Meeting of the IMA, 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489
- Dmitry Varlamov, A. Soboleva, T. Mayorova, A. Kotelnikov, T. Kovalskaya. New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis // Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research and preservation», Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 7-10 October, 2011. P. 22.

СИНТЕЗ НОВЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОБОРАТОВ СЕМЕЙСТВА КВаR(ВО₃)₂, R=Yb, Tm, Ho, Dy, Eu and Sm

Кох А.Е.^{1,*}, Кононова Н.Г.¹, Болатов А.К.², Қаиржан Е.Е.², Шевченко В.С.¹, Буркитбаев М.М.², Уралбеков Б.М.² ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Казахский национальный университет им. аль-Фараби kokh@mail.ru

Поиск новых бор-содержащих кристаллических сред для практического применения ведется непрерывно и с большой интенсивностью. Минералогический аспект данных исследований также заслуживает внимания в связи с весьма богатой кристаллохимией бора. В работах [1-3] сообщается об открытии новых ортоборатов KBaY(BO₃)₂ и KBaTbB₂O₆. Данные соединения обладают, в частности, фотолюминесцентными свойствами и могут быть использованы в качестве люминофоров.

Целью нашей работы было получение новых соединений в ряду KBaR(BO₃)₂ с другими редкоземельными катионами R и их характеризация.

Твердофазный синтез проводился по двухстадийной методике. На первой стадии синтеза исходные реагенты K_2CO_3 , $BaCO_3$, H_3BO_3 и оксиды редкоземельных элементов, взятые в соотношении в соответствии с формулой $KBaR(BO_3)_2$, выдерживались в платиновом тигле в нагревательной установке при температуре 700°C в течение суток для удаления из их состава H_2O и CO_2 . После тщательной перешихтовки проводили вторую стадию синтеза в несколько этапов. На каждом этапе температура повышалась ступенчато на 25-50°C и после выдержки в течение 8-12 часов производилась перешихтовка и взятие проб на рентгенофазовый анализ (РФА). После сильного спекания шихты, свидетельствующего о начале плавления, синтез заканчивали.

В соответствии с результатами РФА мы можем утверждать об открытии 6 новых соединений сложных щелочно-редкоземельных ортоборатов (см. таблицу). Все они имеют бючлиитовый ($K_2Ca(CO_3)_2$) тип структуры с пространственной группой R-3m. Рассчитанные параметры кристаллической решетки приведены в таблице, Z=3. Параметры решетки закономерно изменяются в зависимости от размера ионного радиуса редкоземельного катиона \mathbb{R}^{3+} .

R³⁺, Å № R Порядк Соединение Параметры эл ячейки номер a, Å c, Å Y 5,4526(12) [1] 1 39 0,900 $KBaY(BO_3)_2$ [1] 17,781(8) [1] 5,43923(6) [2] 17,73801(21)[2] 2 0,958 KBaSm(BO₃)₂ new 5,4852 18,1011 Sm 62 KBaEu(BO₃)₂ new 5.48185 18.0477 3 Eu 63 0,947 4 Tb 65 0.923 $KBaTb(BO_3)_2$ [3] 5,4562(4) [3] 17,8629(2)[3] 5 0,912 5.4493 17.8117 Dy 66 KBaDy(BO₃)₂ new 0,901 KBaHo(BO₃)₂ new 17.7497 6 Ho 67 5.4468 7 Tm 69 0.880 KBaTm(BO₃)₂ new 5,4208 17,6236 8 Yb 70 0,868 KBaYb(BO₃)₂ new 5.4193 17.5973

Таблица

Литература

1. Gao J., Song L., Hu X., and Zhang D., Solid State Sciences, 2011, 13, 115.

2. Lian Zh., Sun J., Zhang L. et al., RSC Adv., 2013, 3, 16534.

3. Lian Zh., Sun J., Ma Zh. et al., Journal of Crystal Growth, 2014, 401, 334.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ α-ВВО НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Кох Д.А.^{*}, Влезко В.А., Вакуленко А.С., Кох А.Е. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева

Наиболее часто в качестве двулучепреломляющего материала используются кристаллы природного или синтетического кальцита. Поиск более эффективных материалов является актуальной задачей ввиду таких недостатков кальцита как: низкая механическая и лучевая прочность, оптическая неоднородность. Высокотемпературная модификация метабората бария BaB₂O₄ (α-BBO) - сравнительно новый материал поляризационной оптики. Это отрицательный одноосный кристалл, величина двупреломления которого сравнима с двулучепреломлением кальцита а пропускание в УФ области заметно выше 189-3500 нм. Кристаллы α-BBO выращивают методами Чохральского или TSSG. Температура плавления α-BBO составляет 1095°C. Характерной особенностью является использование высоких радиальных и аксиальных градиентов температур вследствие высокой вязкости расплава.

В данной работе установка для выращивания кристаллов α-BBO собрана на базе ростовой установки HX-630 с нижним расположением датчика веса. Использована низкоомная трехзонная нагревательная печь. В качестве терморегуляторов использованы приборы типа «Термодат». Система управления ростовой установкой организована как интеллектуальная распределенная система из функционально законченных элементов с общей последовательной шиной. Ее основу составляет недорогой PC контроллер I-7188EG со встроенной целевой системой ISaGRAF. В качестве элементов СУ используются модули серии I-7000 фирмы ICP DAS и модули собственной разработки, совместимые с этой серией.

Программы управления технологическим процессом разработаны в системе ISaGRAF 3.XX с использованием языков стандарта МЭК-61131-3. На верхнем уровне оператора применена SCADA-система InduSoft Web Studio. SCADA-система обеспечивает отображение на экране компьютера всех необходимых технологических параметров и органов управления ростовой установкой в удобном для оператора виде, взаимодействие между оператором и технологической программой, архивирование данных, протоколирование действий оператора, связь с верхним уровнем управления и т.п.

Синтезированная из метаборной кислоты и карбоната бария шихта метабората бария наплавлялась в платиновый тигель диаметром 100 мм. Выращивание производилось в условиях низких значений градиентов температуры (менее 1 град/см) в направлении оптической оси [0001]. В результате выращены высококачественные кристаллы весом около 500 г



Рис. Фото кристалла α-ВВО весом 480 г

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАДИМИТА

Кох К.А.^{1,2*}, Голяшов В.А.^{2,3}, Терещенко О.Е.^{2,3}, Атучин В.В.^{2,3} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университ ³ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова k.a.kokh@gmail.com

Халькогенидные кристаллы со структурой минерала тетрадимит (Bi₂Te₂S) изучаются уже долгое время в связи с наличием у них термоэлектрических свойств. Вблизи комнатной температуры эти материалы обладают наивысшей термоэлектрической добротностью. В последние годы исследования этого класса соединений получили новое развитие в связи с обнаружением в них свойств топологических изоляторов (TИ). ТИ свойства проявляются на поверхности спайности {0001} и состоят в том, что материалы имеют запрещенную зону в объёме, т.е. являются объёмными изоляторами; в то же время, их поверхность становится проводником за счет сильного спин-орбитального взаимодействия, что вызывает спин-расцепленные поверхностные состояния – в определенном направлении может течь ток только с определенным знаком спина электронов. Данные материалы могут быть использованы для создания принципиально новых приборов спинтроники и квантовых компьютеров.

Получение образцов для рентгеноструктурных исследований проводилось методом PVT (physical vapor transport). В качестве источника использовался расплав стехиометрического состава. Для Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ и Sb₂Te₃ получены качественные монокристаллические пластинки размером до нескольких мм. Отсутствие других твердых фаз в зоне осаждения свидетельствует о стехиометрическом составе пара над расплавом.

Этот факт и то, что путем регулирования температуры зоны роста можно добиться очень медленной скорости кристаллизации, сделали пленочные методы роста основными для фундаментального изучения физических свойств слоистых материалов.

Однако, для практического применения требуются поверхности {0001} большего размера, и более удобным методом оказывается получение кристаллов из расплава. В работе продемонстрировано получение монокристаллов модифицированным методом Бриджмена, а также горизонтальной направленной кристаллизацией. Показана возможность получения кристаллов, у которых плоскость спайности представляет собой атомно гладкую поверхность площадью до нескольких см².

С другой стороны, объем получаемых кристаллов оказывается проводящим из-за внутренних дефектов, что в итоге приводит к невозможности прямого наблюдения спиновой поляризации тока на поверхности. Для решения этой проблемы нами использовался подход, заключающийся в компенсации зарядов дефектами разного типа на определенном участке кристалла. С этой целью проводилась направленная кристаллизация твердых растворов, крайние члены которых обладают разными типами дефектов (p- или n-). Путем подбора условий кристаллизаций, а также начального состава навески удалось получить монокристаллические области, включающие области проводимости p- и n-типа в системах Bi₂Te₃ и (Bi,Sb)₂Te₃.

ПОДБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ К2Al2B2O7

Кузнецов А.Б.^{1,2*}, Кох К.А.^{1,2} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет ku.artemy@gmail.com

Ультрафиолетовое когерентное излучения применяется в спектроскопии высокого разрешения, полупроводниковой фотолитографии и современной лазерной обработке. Совершенствование методов его получения является актуальной задачей. Один из таких способов - преобразование частоты ИК и видимого излучения твердотельных лазеров с помощью нелинейно-оптических кристаллов в УФ область. Таким образом, поиск новых эффективных нелинейно-оптических кристаллов, работающих в УФ диапазоне, привлекает больше и больше внимания. Одни из перспективных НЛО преобразователей – это бораты, они имеют широкий спектр прозрачности, обладают хорошей химической стабильностью и высоким порогом лазерного разрушения.

Рекордсменом в получении глубокого УФ излучения является KBe₂BO₃F₂, но его применение затруднено из-за пластинчатой морфологии получаемых кристаллов вследствие слоистой структуры и токсичности бериллия. Тогда на замену KBBF был предложен Sr₂Be₂B₂O₇. Он имеет менее выраженную анизотропию химических связей в структуре, однако получить кристаллы SBBO высокого качества очень сложно, т.к. раствор-расплавная кристаллизация из найденных растворителей возможна при очень высоких температурах и в небольшом диапазоне концентраций.

Соединение $K_2Al_2B_2O_7$ является изоструктурным SBBO, имеет еще менее выраженную анизотропию химических связей, негигроскопично, кристаллы механически прочные и имеют широкий диапазон прозрачности от 3600нм до 180 нм. Ввиду инконгруэнтного характера плавления, для выращивания КАВО необходим растворитель. В литературе описано использование таких растворителей как: K_2CO_3 , NaF, NaF-B₂O₃, KF и др. [1]. Из этого ряда наиболее перспективным является NaF-B₂O₃, с его использованием получены кристаллы размером до первого десятка сантиметров, но для них характерно частичное замещение Na-K.

В настоящей работе будет рассказано о подборе растворителя для КАВО. В связи с тем, что в составе соединения имеются B_2O_3 и Al_2O_3 , расплавам характерна высокая вязкость. Поэтому нами были опробованы молибдатные растворители и их аналоги которые использовались для роста $YAl_3(BO_3)_4$. Это $K_2Mo_3O_{10}$, K_2SO_4 - $3MoO_3$, $KF-K_2B_4O_7$, K_3FMoO_4 , однако, ни из одного этого растворителя КАВО получен не был. Для $K_2Mo_3O_{10}$ и K_2SO_4 - $3MoO_3$ при превышении концентрации основного вещества в 20 моль% выпадает тугоплавкий осадок, а K_3FMoO_4 обладает высокой летучестью. Так же были опробованы растворители на основе фторидов калия и лития с добавкой B_2O_3 . Эти растворители характеризуются более высокой вязкостью чем молибдатные растворители. Были использованы растворители такие как $KF-K_2B_4O_7$, KBO_2-KF , $LiBO_2-LIF$. Плавы с $KF-K_2B_4O_7$ и KBO_2-KF характеризуются высокой летучестью, а из $LiBO_2-LIF$ были получены друза кристаллов KABO.

Литература:

[1] C. Zhanga, J. Wanga, X. Hua, H. Jianga, Journal of Crystal Growth 2002, 235, 1.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ YAl3(BO3)4 И GdAl3(BO3)4

Напрасников Д.А.^{1,*}, Мальцев В.В.¹, Леонюк Н.И.¹, Горбаченя К.Н.² ¹ Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова; ² Белорусский национальный технический университет dante88152247711@mail.ru

Изучение особенностей микрокристаллизации в вязких расплавах боратов актуально для создания сравнительно недорогих оптических стеклокристаллических материалов – элементной базы компактных лазерных систем [1,2]. В предлагаемом сообщении обсуждается синтез стеклокристаллических композитов на основе YAl₃(BO₃)₄ (YAB) и GdAl₃(BO₃)₄ (GdAB) с различными вариациями состава и температурных условий. При охлаждении соответствующих этим формулам расплавов формируется непрозрачная стеклокерамика (глазурь), а при 100%-ном в них избытке борного ангидрида и продолжительной выдержке их при максимальной температуре (оптимальной 1250 и 1350°C для GdAB и YAB соответственно) она становился прозрачной.

Для полученных образцов характерно два вида рентгенограмм: (1) аморфных веществ, без четких пиков и (2) с выделением интенсивных отражений, свидетельствующих о присутствии кристаллической фазы в стекловидной матрице. Часть их совпадает при наложении с пиками "эталонных" рентгенограмм кристаллов GdAB и YAB.

ИК-спектры стеклокристаллических композитов с избытком борного ангидрида имеют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний BO_3 -анионов в районе 1380, 1240 см⁻¹ и деформационных колебаний этого радикала в области ~700 см⁻¹, а также более слабые полосы валентных колебаний тетраэдров [BO₄] на ~1090, 1030 см⁻¹, что типично для боратных стекол. В случае глазури стехиометричного состава появляются полосы в широком интервале частот: 1390–1270 см⁻¹ (валентные колебания BO_3), 920–880 см⁻¹ (валентные колебания BO_4). Полосы в области 700 см⁻¹ и при более низких частотах свидетельствуют о возникновении новых связей между вершинами BO_3 и BO_4 групп, т.е. об их полимеризации как в расплаве, так и в кристаллизующихся впоследствии твердых фазах [3].

На электронномикроскопических снимках YAB-содержащих глазурей наблюдаются полости, возможно, связанные с удалением летучих компонентов при кристаллизации. Согласно микрозондовому анализу, в стеклянной матрице зачастую просматриваются отличающиеся по составу участки, что также может свидетельствовать о формировании в ней наноразмерных кристаллитов. В прозрачных GdAB-композитах фиксируются игольчатые микрокристаллы, в то время как в глазури обнаружено два их типа - удлиненные (до нескольких микрон), с отношением длины к ширине ~10/1, и идиоморфные призматические индивиды. Методом объемной рентгеновской томографии в выбранном объеме (1мм³) стеклянной матрицы установлено, что содержание кристаллической фазы в ней достигает 32.5%, в то время как полости составляют 0.35%.

Получены спектры поглощения стеклокристаллических композитов на основе Er,Yb:YAB, форма которых схожа со спектрами фосфатных стекол.

- 1. G. Karlsson, et al., Appl. Phys., 2002, B 75, p.41.
- 2. K.N. Gorbachenya, et al., Optics Letters, 2013, 38(14), p.2446.
- 3. N.I. Leonyuk, J. Crystal Growth, 1997, 174(1-4), p.301.

СУПЕРКВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА – НОВЫЙ НЕТРАДИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Непомнящих А.И.^{1,2,*}, Волкова М.Г.¹, Демина Т.В.¹, Елисеев И.А.¹, Жабоедов А.П.¹, Махлянова А.М.¹, Паклин А.С.¹, Сизова Т.Ю.¹, Спиридонов А.М.¹, Федоров А.М.^{1, 2}, Шалаев А.А.^{1,2}

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН ²Иркутский государственный университет ainep@igc.irk.ru

Природное кварцевое сырье является главным источником получения высокочистых кварцевых концентратов для производства прозрачного кварцевого стекла и кварцевой керамики. Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются жильные разновидности кварца различных геолого-генетических типов [1]. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. В отличие от жильных разновидностей кварца кварциты Восточного Саяна, детально изученные Институтом геохимии на примере месторождения Бурал-Сардык [2,3] обладают высокой степенью однородности и высокой степенью чистоты. Визуально высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык представляют собой мономинеральную породу белого цвета с порфировидной структурой. На фоне тонкозернистой молочно-белой основной массы выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зёрна кварца размерами до 3 мм ориентированные либо субпараллельно, либо без четкой ориентировки зерен. Минералого-петрографические исследования показали наличие двух генетических типов кварца: реликтовый (1 генерация) и новообразованный (2 генерация). В кварце 1 генерации выявлены деформации (пластические и хрупкие), а в кварце генерации 2 они отсутствуют. В кварцитах выявлены включения ряда самостоятельных минеральных фаз: диккит, алунит, пирит, мусковит. Включения углерода наблюдаются в виде площадного и точечного размещения по трещинам и без четкой привязки. Газово-жидкие включения изучены методами кинетической термодесорбционной масс-спектрометрии с количественным анализом потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при прогреве образца определенной степени дисперсности от комнатной температуры до 1400 °С в ступенчатом режиме нагрева, термобарогеохимии, ИСП масс-спектрометрии с лазерной абляцией. Определены температура и кинетика фазового перехода высокотемпературный кварц – кристобалит. Переход начинается при температуре выше 1400°С. Кинетика перехода медленная и зависит от гранулометрического состава и чистоты кварцита. Контроль за фазовым переходом проводился методами рентгено-фазового анализа и ИК спектроскопии.

Разработана схема глубокого обогащения кварцевых концентратов, получаемых из двух типов кварцевого сырья месторождения Бурал-Сардык – суперкварцита и мелкозернистого кварцита. Суммарное содержание десяти регламентируемых примесей в полученных концентратах не превышает 10 ppm. Методами вакуумной плавки в графитовых тиглях получены экспериментальные образцы стекол. Наибольшей прозрачностью обладает стекло, полученное из крупки кристобалита суперкварцита. Изучены термические характеристики полученных стекол. Стекла, изготовленные на основе кварцевых концентратов из кристобалита суперкварцитов полностью отвечают современным требованиям.

- 1. Е.М. Аксенов и др. Разведка и охрана недр, 2012, 5, стр.24-27.
- 2. А.М. Федоров и др. ДАН, 2012, т.442, 2, стр.244-249
- 3. Е.И. Воробьев и др. ДАН, 2003, т.390, 2, стр. 219-223

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СФАЛЕРИТОВ

Осадчий В.О.^{1,2}, Осадчий Е.Г.², Чареев Д.А.² ¹ Геологический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, кафедра геохимии ² Лаборатория высокотемпературной электрохимии, ИЭМ РАН, г. Черноголовка v.osadchii@iem.ac.ru

Сфалерит (ZnS) – основной минерал цинка, в природе встречается в виде твёрдого раствора, в котором Zn²⁺ изоморфно замещается на Fe²⁺, до 56 мол% FeS. Вхождение железа в структуру сфалерита в значительной степени влияет на его физические и термодинамические свойства. Так, в работе [1] было отмечено необычное изменение микротвердости по Виккерсу (HV): с ростом количества железа от 0 до 5 мол% FeS HV растет на 25%, с 5 до 8 мол% остается постоянной, а затем начинает плавно снижаться. Причина таких изменений HV не известна.



Рис.1. Корреляция содержания Fe³⁺ и микротвердости сфалерита от состава.

Для исследования распределения железа в сфалерите нами были синтезированы образцы, обогащенные изотопом ⁵⁷Fe и содержащие до 9 мол % ⁵⁷FeS. Образцы были получены методом сухого синтеза при контроле фугитивности серы буфером Fe/FeS. Полученные образцы исследовались методом мессбауэровской спектроскопии. Ранее аналогичные исследования проводились в работе [2] на природных и синтетических образцах. По результатам их исследований, железо в сфалерите распределяется не статистически, а с образованием пар Fe-Fe даже при малых концентрациях FeS, которые при добавлении FeS сменяются кластерами. Кроме того, в некоторых образцах авторы установили наличие трёхвалентного железа, содержание которого растет с увеличением общего содержания железа в образце. Согласно [3], отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} контролируется фугитивностью серы. Используя модель из работы [2] для описания наших спектров, были получены близкие результаты. Однако по нашим данным, количество Fe³⁺ растет при увеличении количества FeS от 0 до 5%, а с 5 до 9 мол% FeS остается постоянным. Количество Fe³⁺ при малых содержаниях FeS коррелирует с микротвердостью, и это позволяет предположить, что именно Fe³⁺ отвечает за аномальный рост микротвердости твердого раствора сфалерита.

Литература

1. E.G. Osadchii, G. Bondarenko, D. Chareev, V. Osadchii, Mineral Mag, 2013, 77, 1869–1909.

2. F. Di. Benedetto, G. Andreozz, G. Bernardini, et al., Phys Chem Miner, 2005, 32, 339–348.

3. P. Lepeti, K. Bente, T. Doering, S. Luckhaus, Phys Chem Miner, 2003, 30, 185–191.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, СОСТАВ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ СМЕКТИТОВ

Пальчик Н. А.^{*}, Григорьева Т. Н., Мороз Т. Н., Разворотнева Л. И., Мирошниченко Л. В.¹, Солотчин П. А., Жданова А. Н. ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева nadezhda@igm.nsc.ru

Изучены взаимосвязи: условия образования, состав и структурные свойства синтетических и разного генезиса природных слоистых силикатов группы смектита [1,2]. Показано, что основное свойство, характеризующее их – разбухание при напитке органическими соединениями, зависит от кристаллохимических характеристик, обусловленных геохимическими и термодинамическими параметрами образования исследуемых объектов.

Синтетические смектиты (1986 и 196а) были получены в процессе кристаллизации литий содержащего фторфлогопита при разных Р/Т значениях.

По данным рентгенографии они представляли слоистые структуры со значением d_{001} 12.3Å и всеми порядками 001 до d_{0010} (рис., кривая 1) При напитке этиленгликолем образца 196*a* рефлекс d_{001} 12.3Å уменьшился по интенсивности и появился интенсивный пик с d_{001} 16.8Å, что свидетельствует о присутствии здесь двух слоистых фаз, в то время как в 1986 проявлялись три фазы [3]. После отжига при 550⁰C в течение часа образцы 1986 и 196*a* ведут себя одинаково, т.е. происходит сдвиг полосы 001 в сторону больших углов и расщепление на два рефлекса с d = 12,28Å, и d = 9.68Å (рис., кривая 4). Согласно полученным данным можно заключить, что в образце 196*a* присутствуют две фазы с разными свойствами, а в 1986 –



три [3], одна из которых смектитоподобная. Структуры этих соединений, по-видимому, отличаются по позициям и содержанием лития, который может находиться как в межслоевом пространстве, так и в октаэдрах. Исследование сорбции радиоактивных элементов синтезированными смектитами из раствора уранил-нитрата показало, что они являются эффективными сорбентами уранил-иона [4]. На рентгенограмме (рис., кривая 2) наблюдается расщепление рефлекса d_{001} , обусловленное вхождением комплекса (UO₂)²⁺ в межслоевое пространство мобильной структуры.

Природные смектиты донных отложений морей и океанов, сформированные в разных геохимических условиях, отличаются по своим свойствам. Результаты анализа ИК-спектров показали, что все анализируемые минералы являются высоко железистыми смектитами - нонтронитами [1]. После напитки этиленгликолем сдвиг рефлекса d_{001} в сторону меньших углов до ~17.8Å, наблюдается в одних образцах, до 18.32Å – в других. В одном случае рефлекс d_{001} исчезает вовсе. Это свидетельствует о том, что последние нонтрониты формировались в нестабильных условиях и имеют более разупорядоченную структуру и меньшие размеры доменов перпендикулярно направлению 001.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 13-05-00074. Литература

- 1. Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Т. Н. Мороз, Кристаллография, 2013, 58, 283.
- 2. Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз и др., Известия РАН. Серия физическая, 2015, 79, 111.
- 3. N.A. Palchic, T.N. Grigoreva, T.N. Moroz, P.A.Solotchin, III International Conference "Crystallogenesis and Mineralogy" Abstract volume, 2013, p. 41.
- 4. Gengxin Zhang, Jon M.Senko, Shelly D. Kelly et al. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009, 73, 3523
РОСТ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ Мg-С

Пальянов Ю.Н.^{*}, Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Хохряков А.Ф., Баталева Ю.В. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева palyanov@igm.nsc.ru

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к алмазу как к материалу для новых высокотехнологических применений. В этом плане становится весьма актуальным поиск новых ростовых систем, перспективных для получения безазотных и целенаправленно легированных кристаллов алмаза. Среди малоизученных, но оригинальных растворителей особый интерес представляют системы на основе магния.

Исследования по росту беспримесных или легированных алмазов проведены на многопуансонной аппаратуре высоких давлений БАРС в интервале 6-7 ГПа и 1500-1900°С. В качестве растворителей использовали расплавы Mg±X-С, где X=Si, P, Cu, Ag, Ni. В базовой системе Mg-C минимальная температура нуклеации и роста алмаза составила 1500°С при 7,0 ГПа. Рост алмаза на затравках реализован в интервале 1500-1900°С при 7,0 ГПа, а также при пониженном давлении 6,3 ГПа и T=1650°С. Стабильной формой роста алмаза во всем изученном диапазоне P-T параметров является куб. Установлено, что максимальная линейная скорость роста алмаза по [100] почти экспоненциально зависит от температуры и изменяется от 10 мкм/час при 1500°С до рекордных 8,5 мм/час при 1900°С [Palyanov et al., 2015].

В системе Mg-Si-C установлено, что степень трансформации графита в алмаз резко возрастает с повышением температуры и для интервала 1600-1900°C характеризуется существенно более высокими значениями, чем для системы Mg-C. Избыток кремния в системе обеспечивает совместную кристаллизацию алмаза, муассонита (SiC) и карбида (Si_{0.75}Mg_{0.25})C₂. Установлено эпитаксиальное нарастание тетраэдров муассонита на грани {111} алмаза. В отличие от системы Mg-C, в которой стабильной формой роста является куб, доминирующей формой роста алмаза в системе Mg-Si-C является октаэдр, устойчивый во всем диапазоне температур (1500-1900°C). Антискелетное строение граней {111} полученных кристаллов алмаза позволяет рассмотреть их образование в условиях адсорбционного влияния примесей [Palyanov et al., 2015].

В системах на основе Mg с добавками Cu, Ag, Ni при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 1550-1650°С основными формами роста кристаллов алмаза являются {111} и {100}. При содержании магния в системе 45-50 ат.% рост кристаллов происходит в режиме торможения граней {100} с образованием антискелетных кристаллов, а при полном выклинивании граней образуется антискелетный тетрагонтриоктаэдр {311}. Установлено, что торможение роста граней {100} связано с поступлением кислорода из ячейки, которое сопровождается кристаллизацией оксида магния (периклаза) в расплаве и на поверхности кристаллов алмаза [Khokhryakov et al., 2015].

В результате проведённых исследований установлено, что в ростовых системах на основе Mg возможно не только получение безазотных алмазов, но и легирование их такими примесями как бор, фосфор, азот и кремний. Примеси В и Р позволяют получать полупроводниковые алмазы р и п-типа. Примеси N и Si обеспечивают создание в структуре алмаза оптически- и магнитно-активных азотвакансионных и кремнийвакансионных центров, представляющих интерес для квантовой информатики.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-27-00054)

- 1. Yu.N. Palyanov et al. CrystEngComm. 2015, 17, 4928.
- 2. A.F. Khokhryakov et al. J. Crystal Growth, 2015, (in press).
- 3. Yu.N. Palyanov et al. CrystEngComm., 2015, (in press).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ПАРАМЕТР ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПИРОХЛОРОВ

Редькин А. Ф. ^{1,*}, Ионов А. М. ², Некрасов А. Н. ¹, Можчиль Р. Н. ² ¹ Институт экспериментальной минералогии РАН ² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка redkin@iem.ac.ru

Пирохлоры – минералы и искусственные химические соединения, кристаллическая структура которых отвечает кубической сингонии и пространственной группе $Fd\bar{3}m$. В структуре идеального пирохлора $A_2B_2O_6Y$, где A – катионы полиэдрической (восьмирной) координации, В – катионы октаэдрической (шестирной) координации, Y – анионы F⁻, OH⁻, O²⁻, можно выделить линейные цепочки катионов (A-...-A, B-...-B и A-...-B), расположенные под углом 45° к осям координат, которые определяют параметр элементарной ячейки (ПЭЯ = a_0) - главный кристаллохимический параметр.

Ранее, в работах [1, 2, 3], были предложены аналитические уравнения, связывающие ПЭЯ пирохлоров с ионным радиусами катионов и анионов, электроотрицательностью атомов, входящих в состав этих сложных оксидных соединений.

Для пирохлоров, содержащих катионы Na⁺, Ca²⁺, U⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Ti⁴⁺, Sb⁵⁺, Zr⁴⁺, V³⁺, V⁴⁺, W⁵⁺, W⁶⁺, полученных гидротермальным синтезом в 1*m*NaF растворе при 800 °C, P=200 МПа и контролируемой фугитивности O₂, рассмотрено влияние мольной доли и природы катиона в позиции В на параметр элементарной ячейки (ПЭЯ). Установлено, что зависимость ПЭЯ от мольной доли катиона линейная, для пирохлоров, в которых замещено не более 0.5 моля Nb⁵⁺ (или Ta⁵⁺). На примере ванадий-содержащих пирохлоров показано влияние фугитивности O₂ на ПЭЯ пирохлоров, в которых ванадий присутствовал в виде катионов V³⁺ и V⁴⁺. Наличие ванадия различной валентности в структуре пирохлоров установлено методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Для «оксидных» пирохлоров, содержащих редкоземельные элементы, проведен анализ экспериментальных литературных данных и предложено двухпараметрическое уравнение, описывающее зависимость ПЭЯ пирохлоров от радиусов катионов.



Рис.1 Расчет ПЭЯ по 2-х параметрическому уравнению (а) и 6-ти параметрическому (б).

Как показали расчеты для 760 синтетических пирохлоров, двухпараметрическое уравнение дает лучшее соответствие экспериментальным значениям ПЭЯ, чем шестипараметрическое уравнение, предложенное в работе [3] (см. Рис.1).

Грант РФФИ N 14-05-00145-а и программа ОНЗ РАН №2.

- 1. B. C. Chakoumakos, Journal of Solid State Chemistry, 1984, 53, 120.
- 2. В. І. Сідей, А. Я. Штейфан, Науковий вісник Ужгородського університету (Серія Хімія), 2011, 1 (25), 17.
- 3. M. G. Brik, A. M. Srivastava, Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95, 1454.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТУРМАЛИНА И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Сеткова Т.В.^{1,*}, Балицкий В.С.¹, Верещагин О.С.², Шаповалов Ю.Б.¹ ¹ ИЭМ РАН ² СПбГУ

setkova@iem.ac.ru

В докладе рассматриваются проблемы выращивания монокристаллов турмалина и его структурных галлиевых и галлий-германиевых аналогов. Турмалин является сложным боратосиликатом с обобщенной кристаллохимической формулой XY₃Z₆T₆O₁₈(BO₃)₃V₃W, где X – полиэдры, заполненные атомами Na⁺, Ca²⁺, K⁺, вакансией; Y – октаэдры, занятые Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Li⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Al³⁺; Z – октаэдры, занятые Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺; T – тетраэдры, занятые Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; V – OH⁻, O²⁻; W – OH⁻, O²⁻, F⁻. Природный турмалин - являясь пьезои пироэлектриком широко применяется в производстве высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков для использования в различных областях электронной техники. Пьезоэлектрические константы турмалина заметно выше, чем у кварца, поэтому применение турмалина в пьезотехнике позволяет существенно повысить чувствительность аппаратуры. Несмотря на то, что турмалин является широкораспостренным минералом, чистые, бездефектные кристаллы, пригодные для изготовления приборов, крайне редки. Кроме того, состав природного кристалла турмалина может быть непостоянен вследствие широко проявленного в структуре турмалина изо- и гетеровалентного изоморфизма. Таким образом, возникает проблема выращивания его синтетических кристаллов, которая до настоящего времени окончательно не решена и остается актуальной. Можно выделить следующие наиболее важные полученные ранее нами результаты. Теоретически и экспериментально изучена растворимость и устойчивость турмалина в борных, бор-щелочных, фторидных, хлоридных, борфторидных, бор-хлор-фторидных и бор-хлоридных гидротермальных растворах в широком диапазоне температур и давлений. Полученные экспериментальные данные и термодинамические расчеты показали достаточно низкую растворимость турмалина в борных и борхлоридных растворах. В бор-щелочных, фторидных, бор-фторидных и бор-хлор-фторидных растворах интенсивность растворения турмалина заметно возрастает и сопровождается образованием алюмосиликатных и фторидных фаз. Показана возможность выращивания монокристаллов турмалина содержащих 3d элементы (Fe, Ni, Cr, Co). Уточнены кристаллические структуры синтетических Со- и (Ni, Cr)- содержащих турмалинов. Впервые на эльбаитовой затравке были выращены турмалины, содержащие галлий и галлий и германий. Содержание галлия достигала 16 масс. %, германия 25 масс. %, толщина наросших слоев составляла 100 и 60 мкм соответственно. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что катионы галлия входят в структуру турмалина в обе октаэдрические позиции, преимущественно заселяя YO6 октаэдр, о чем свидетельствуют рассеивающие способности позиций и их размеры. Как известно, синтез структурных аналогов природных минералов, в которых алюминий и кремний полностью или частично замещены галлием и германием (галлий гадолиниевый, иттрий алюминиевый и др. гранаты, оксид германия, ортофосфат галлия и др.), позволяет существенно понизить температуры и давления процесса синтеза, а также улучшить их функциональные свойства. Таким образом, синтез галливыхи галлий-германиевых аналогов турмалина может способствовать получению новых перспективных пьезо- и пироэлектрикических материалов и расширению представлений о кристаллохимии минералов группы турмалина.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-05-31369 мол а.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ФОТОХРОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

Т. Ю. Сизова^{1,*}, А. В. Егранов^{1,2}, Р. Ю. Шендрик^{1,2}, Е. А. Раджабов^{1,2}, А. А. Шалаев^{1,2}

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН ²Иркутский государственный университет sizova@igc.irk.ru

При воздействии ионизирующего излучения на кристаллы щелочноземельных фторидов (CaF₂, SrF₂, BaF₂), активированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов, наблюдается изменение валентности редкоземельных ионов. Однако некоторые из трехвалентных редкоземельных ионов (La, Ce, Tb, Gd, Lu) и иттрия не восстанавливаются до двухвалентного состояния, а образуют так называемые фотохромные центры окраски. Кристаллы, в которых образуются такие центры, под воздействием света УФ диапазона могут обратимо изменять свою окраску (фотохромные материалы). Оптические свойства, модели фотохромных центров в основном были исследованы в аддитивно-окрашенных кристаллах CaF₂ [1]. В настоящей работе изучены процессы образования фотохромных (далее PC) центров при рентгеновском облучении, также эффективность их образования в ряду родственных матриц CaF₂-SrF₂-BaF₂. Исследованы процессы термического преобразования и разрушения PC центров в температурном диапазоне 80-600 К. Актуальность данных исследован

ний обусловлена применением кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂ как чистых, так и активированных редкоземельными элементами, в качестве сцинтилляторов или высокостабильных голограмм [2], где важна радиационная стойкость материалов.

Кристаллы CaF₂, SrF₂, BaF₂ с различным содержанием примесей фторидов трехвалентных ионов [(0,1-1) мол%] выращивались из расплава методом Бриджмена-Стогбаргера в графитовых тиглях в вакууме. Для радиационного окрашивания образцов применялось рентгеновское излучение трубки БХВ-12 с палладиевым анодом, работающей в режиме 35 кB, 20 мА. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 950 UV/VIS/NIR.

Исследования зависимости положения максимумов полос поглощения от активируемой примеси, а также характера их разрушения при нагревании кристаллов показали, что в облученных при 80К кристаллах CaF₂, активированных всеми исследуемыми примесями (Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu) наблюдается создание ионизированных фотохромных центров (PC⁺ центров),которые при температуре \approx 423К преобразуются в PC центры. Радиационное окрашивание кристаллов SrF₂ при температуре 80К, активированных La, Ce, Gd и Tb, приводит к образованию PC⁺ центров. При комнатной температуре эти кристаллы не окрашиваются. При воздействии рентгеновского излучения на кристаллы SrF₂: Y при температуре 300К, в спектрах поглощения наблюдаются полосы PC центров, которые при нагревании кристалла до температуры 420К полностью разрушаются. При температуре 80К данные кристаллы не окрашиваются.

Исследуемые кристаллы BaF_2 не окрашиваются при комнатной температуре, поэтому фотохромное преобразование в них невозможно. Исследование спектров поглощения окрашенных при комнатной температуре кристаллов BaF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами показали, что положения максимумов полос (2.3 эВ и 3.4 эВ) в спектрах поглощения не зависят от примеси и принадлежат F- и V_k- центрам.

- [1] D. L. Staebler and S. E Schnatterly, Phys. Rev. B, 1971.V. 3, P. 516–527.
- [2] А. С. Щеулин, А. Е. Ангервакс, А. И. Рыскин, -СПб:СПбГУ ИТМО, 2009.-127 с.

КАК ПРАВИЛЬНО ОЦЕНИТЬ СКОРОСТЬ НУКЛЕАЦИИ ПО CSD: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ Ab-Di.

Симакин А. Γ .^{1,*}, Девятова В.Н.¹ ¹ИЭМ РАН simakin@iem.ac.ru

Распределения кристаллов и флюидных пузырей по размерам используются для качественной характеристики процессов в вулканических каналах, потоках лавы и в других магматических процессах, идущих с большой по геологическим меркам скоростью (в масштабе времени минуты - дни). Эти распределения являются своеобразной «записью» вариаций скоростей нуклеации и роста фаз, отражающей параметры магматического расплава при охлаждении - дегазации. В экспериментах при высоких давлениях отсутствует возможность прямых наблюдений, поэтому приходится интерпретировать наблюдения продуктов закалочных опытов. Ранее предпринимались попытки оценить скорость нуклеации кристаллов, исходя из измеренных распределений по размерам согласно модели Marsh (1988). В связи с некорректностью этой модели эти оценки неверны. Нами начаты работы по изучению кинетики кристаллизации и динамики «созревания» (ripening) смеси кристаллов и расплава в системе Ab-Di.

На начальном этапе работ измерены распределения по размерам кристаллов (CSD) клинопироксена в образцах двух составов: Ab₅₃ и Ab₈₀ - из опытов, отличающихся температурными режимами. Полученные данные сопоставлены с распределениями по размерам кристаллов Срх, полученными экспериментально из расплавов базальтов Этны и Стромболи в опытах на высокотемпературном ротационном вискозиметре (Vona and Romano, 2013). Методика измерения, включая использование программ ImageJ для обработки изображений и Corrections 1.40 для стерео-коррекции CSD, в обоих случаях была идентична. Область малых размеров CSD отвечает процессу кристаллизации при закалке, достаточно медленной в обоих случаях. В системе Ab-Di CSD имеют четко выраженный максимум в области малых размеров, который отсутствует в данных Vona and Romano (2013). В CSD обоих исследований имеются участки, по форме близкие к экспоненциальной зависимости (n÷exp(-aL)) в области больших размеров (достигающих в системе Ab-Di 25-40 мкм; а в базальтах 1-2 мм). Предложена количественная теоретическая модель, позволяющая связать экспоненциальный участок CSD с нестационарным характером нуклеации (Tsuchiyama, 1983). Максимум CSD в системе Ab-Di объясняется резким падением скорости нуклеации при приближении Т к Tg, а состава остаточного расплава к альбиту, а не проявлением перекристаллизации в серии актов растворения и роста как в (Simakin and Bindeman, 2008).

- 1. A. Tsuchiyama, American Mineral, 1983, 68: 687-498.
- 2. A. Vona, C. Romano, Contrib. Mineral. Petrol., 2013, 166:491–509.
- 3. A. Simakin, I. Bindeman, J. Volcanol. Geotherm. Res., 2008, 177: 997–1010.
- 4. B. Marsh, Contrib. Mineral. Petrol., 1988., 99 (3): 277–291.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ BaB2O4-LiBaF3 И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ β-BaB2O4

Симонова Е. А. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева simonovakatherine1986@gmail.com

Нелинейно-оптические кристаллы низкотемпературной модификации бората бария β-BaB₂O₄ (BBO) привлекают большой интерес исследователей, поскольку позволяют эффективно осуществлять преобразования частоты лазерного излучения в видимой и УФ-областях [1].

Несмотря на существование достаточно продвинутых технологий выращивания кристаллов BBO исследовательские работы по поиску растворителей с целью совершенствования технологии выращивания кристаллов остаются по прежнему актуальными, так как требования к размеру и качеству кристаллов постоянно повышаются [2].

Методами твердофазного синтеза, дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены особенности ряда фазовых соотношений в системе BaB_2O_4 -LiBaF₃. Исследования системы BaB_2O_4 -LiBaF₃ методами твердофазного синтеза и последующего рентгенофазового анализа показали, что в области концентраций больше 71 мол. % BaB_2O_4 , в твердой фазе присутствуют соединения BaB_2O_4 , LiBa₂B₅O₁₀ и BaF₂, меньше 71 мол. % BaB_2O_4 – соединения LiBaF₃, LiBa₂B₅O₁₀ и BaF₂. При мольных соотношениях 71 мол. % BaB_2O_4 и 29 мол. % LiBaF₃, исходные компоненты реагируют полностью с образованием LiBa₂B₅O₁₀ и BaF₂. Наличие на рентгенограммах образцов двух дополнительных соединений означает, что система BaB_2O_4 -LiBaF₃ не является квазибинарной.

Для обнаружения области кристаллизации BaB₂O₄ разрез BaB₂O₄– LiBaF₃ был исследован в концентрационном интервале от 20 до 90 мол. % LiBaF₃. Концентрационный интервал от 70 до 55 мол. % BaB₂O₄ отвечает области первичной кристаллизации β–BaB₂O₄.

С использованием методики разращивания затравочного кристалла в приповерхностном слое раствор-расплава (top-seeded solution growth) в сочетании с вытягиванием методом Чо-хральского в первом ростовом цикле получены кристаллы β -BaB₂O₄ диаметром 93 мм, высотой 34 мм и весом 520 г. Коэффициент выхода равен 4.85 г/кг °C. Для последующего использования приготовленного раствор–расплава после ростового цикла добавили синтезированный BaB₂O₄, масса которого соответствовала массе выращенного кристалла. Во втором цикле роста диаметр составил 103 мм, высота 22.5 мм при весе кристалла 320 г. Коэффициент выхода равен 1.52 г/кг °C.

Исследование фазообразования в системе BaB₂O₄–LiF показало ее перспективность для выращивания кристаллов бората бария.

Литература

1. П.П. Федоров, А.Е. Кох, Н.Г. Кононова, Успехи химии, 2002, 71, 741.

2. D. Perlov, S. Livneh, P. Chechowicz, A. Goldrish, D. Loiacono, J. Cryst. Res. Technol., 2011, 46, 651.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ Rb₂O-Re₂O₃-B₂O₃ (Re=Nd, Eu, Yb, Bi)

Субанаков А. К.^{*}, Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л., Гроссман В.Г., Доржиева С. Г., Базарова Ж. Г. БИП СО РАН subanakov@mail.ru

Интерес исследователей привлекают бораты трехвалентных элементов как перспективные материалы для использования в нелинейной оптике, в качестве люминофоров в плазменных дисплейных панелях и детекторов тепловых нейтронов [1, 2]. С целью поиска и синтеза новых боратов нами впервые изучены оксидные системы Rb₂O-Re₂O₃-B₂O₃ (Re=Nd, Eu, Yb, Bi) в субсолидусной области.

Методом «пересекающихся разрезов» с использованием литературных данных по двойным ограняющим системам изучено фазообразование в вышеуказанных системах и проведена их триангуляция. В системах с РЗЭ выявлены новые бораты состава $Rb_3ReB_6O_{12}$ (S_1) и $Rb_3Re_3B_2O_9$ (S_2). Фазовые соотношения в субсолидусной области при 650-700°C характеризуется 14 квазибинарными разрезами, делящими систему на 13 треугольников (Рис.). В системе Rb_2O - Bi_2O_3 - B_2O_3 образование новых фаз не обнаружено.

По порошковым данным методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура $Rb_3NdB_6O_{12}$ по прототипу [3]. $Rb_3NdB_6O_{12}$ кристаллизуется в тригональной системе с пространственной группой симметрии R32, a=13.1964(12) Å, c=30.1975(36) Å, V=4554.2(8) Å³, Z=3, $R_{exp}=2.93\%$, $R_{wp}=4.27\%$, GOF=1.46. С уменьшением ионного радиуса P3Э в ряду соединений Rb₃ReB₆O₁₂ (Re=Nd, Eu, Yb), температура плавления увеличивается. Обнаружен морфотропный ряд соединений в семействах двойных боратов Rb₃ReB₆O₁₂ и Rb₃Re₂B₃O₉.



- [1] J.X. Zhang et al, Opt. Exp., 2010, 18, 237
- [2] X.S. Yu et al, J. Cryst. Growth, 2010, 312, 3029
- [3] S. Zhao et al, Mat. Res. Bull., 2012, 47, 3810

АГРЕГАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОФАЗ И ФАЗОВАЯ СЕГРЕГАЦИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Таусон В.Л.^{*}, Арсентьев К.Ю., Липко С.В., Смагунов Н.В. ИГХ СО РАН им.А.П.Виноградова vltauson@igc.irk.ru

Обнаружено явление агрегации наноразмерных поверхностных фаз в процессе роста кристаллов в гидротермальных условиях при повышенных температурах и давлениях [1]. Согласно предложенной модели, поверхностные нанофазы поглощают из среды роста элементы, не совместимые со структурой матричного кристалла, но по мере перехода в объем кристалла сбрасывают их на дефекты поверхности в виде собственных микрофаз этих элементов. Полученные данные показывают, что механизм образования твердофазных включений в минералах более сложен, чем до сих пор считалось, и может неадекватно отражать состав кристаллизационной среды. Например, микрокристаллы пирамидальной формы на поверхности грани {100} пирита, образующиеся из наноразмерных прекурсоров (рис., А,Б), близки по составу к моносульфиду, но содержат много Cr (15 ат.%), практически отсутствующего в среде роста (0.0005%). Штриховка на грани маркируется микрочастицами, в свою очередь сформированными путем агрегации наноразмерной поверхностной фазы (рис., В,Г). Аналогичные явления наблюдаются на поверхности пиритов и арсенопиритов гидротермальных золоторудных месторождений.



Рисунок. Агрегация нанофаз на поверхности грани {100} пирита. СЭМ.

Работа поддерживается грантами РФФИ №№ 15-05-00612,15-05-05767,13-05-00308.

Литература

1.В.Л.Таусон, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, К.Ю.Арсентьев, Б.А.Логинов, ДАН, 2014, 455, 2, 210.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА НА ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Хохряков А.Ф.*, Пальянов Ю.Н. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева Новосибирский Государственный Университет khokhr@igm.nsc.ru

Метод селективного травления является одним из классических методов экспрессного выявления протяжённых дефектов в кристаллах различных веществ и алмаз также не является исключением. Ранее нами был разработан метода селективого травления для выявления и определения типов дислокаций и планарных дефектов в азотсодержащих кристаллах синтетического алмаза [1,2], который успешно апробирован при изучении монокристаллов алмаза такого типа [3]. Ранее в работе [4] было отмечено, что ямки травления на {111} гранях безазотных алмазов не имеют постоянного наклона, что затрудняет определение типа дислокаций в этих кристаллах. В связи с этим возникает вопрос о влиянии примеси азота в кристаллах алмаза на процесс их окисления (травления). В представленной работе были исследованы скорости травления и морфология дислокационных ямок на {111} гранях кристаллов синтетического алмаза, содержащих примесь азота от 1 ppm до 600 ppm. Установлено, что на безазотных кристаллах алмаза ямки травления имеют форму выпуклого треугольника и непостоянный профиль - от максимального наклона в центре ямки до нуля при большом удалении. При увеличении содержания азота в алмазе, ямки травления трансформируются в прямолинейные треугольники с плоскими боковыми стенками. Изменение формы ямок травления не находит простого объяснения с позиции атомистической модели, предложенной в работе [5]. Возможно, это связано с совместным влиянием двух типов адсорбированных примесей, имеющих различную природу. Первая примесь (ионы или комплексы) может быть связана с расплавом нитрата калия и вторая – примесь азота в кристаллах алмаза.

Изучение скорости травления алмаза показало, что вначале она повышается до содержания азота 200 ppm, а затем понижается в 3,8 раз при концентрации 600 ppm азота. Подобные зависимости скорости от концентрации примеси хорошо описываются известной кинетической моделью Ленгмюра-Хиншельвуда. Согласно этой модели предполагается, что если лимитирующей стадией является поверхностная реакция между адсорбированными атомами примеси и травителем, то по мере увеличения концентрации примеси от очень малых значений скорость процесса пройдёт через максимум. В случае травления кристаллов синтетического алмаза в качестве такой примеси, адсорбированной на ступенях можно рассматривать атомы азота, вышедшие на поверхность кристалла в результате удаления атомов углерода алмаза.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №14-27-00054).

- 1. A.F. Khokhryakov, Yu.N. Palyanov, Journal of crystal growth, 2006, 293, 469.
- 2. A.F. Khokhryakov, Yu.N. Palyanov, Journal of crystal growth, 2007, 306, 458.
- A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Y.M. Borzdov, A.G. Sokol, J. Härtwig, F. Masiello, Journal of crystal growth, 2011, 317, 32.
- 4. A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Y.M. Borzdov, A.G. Sokol, Journal of crystal growth, 2014, 386, 162.
- 5. J.C.Angus, T.J. Dyble, Surf. Sci., 1975, 50, 1957.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ, ПНИКТИДОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Чареев Д.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Россия chareev@iem.ac.ru

В настоящий момент основными методами роста кристаллов халькогенидов и пниктидов являются метод газового транспорта и раствор-расплавный метод. Главным преимуществом данных методов является возможность получения кристаллов, не находящихся в равновесии с собственным расплавом. В методе газового транспорта рост кристаллов достигается за счет переноса газообразных компонентов в условии температурного градиента. Раствор-расплавный метод получения кристаллов представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава. По мере уменьшения температуры уменьшается растворимость компонентов в расплаве, и это приводит к образованию кристаллов определенных веществ.

Использование галогенидов щелочных металлов и алюминия в качестве расплава позволяет растить кристаллы халькогенидов и пниктидов в ампулах из кварцевого стекла. Особенно качественные кристаллы растут, когда вместо охлаждения используется постоянный температурный градиент. Халькогенидная шихта постепенно растворяется на горячем конце ампулы и осаждается в виде монокристаллов на холодном конце. Так как вещество переносится от горячего конца к холодному только в результате диффузии, и концентрации переносимого вещества крайне низки, рост должен продолжаться долгое время, иногда несколько месяцев. Для переноса и роста кристаллов в температурном интервале 900 – 700°С могут использоваться эвтектические смеси KCl/NaCl, KCl/KBr/KI и другие. Для температурного интервала 700 – 500°С больше всего подходят солевые расплавы на основе хлоридов цезия и рубидия. Для роста кристаллов при температурах ниже 500°С нужно использовать расплавы на основе хлоридов и бромидов лития и алюминия. Каждая солевая смесь обладает своим набором достоинств и недостатков. Так были выращены многие халькогениды и пниктиды железа, кобальта, хрома, цинка, кадмия, галлия, индия и других элементов.

По мере растворения шихты, каждый элемент переходит в расплав в ионизированном виде, и суммарный заряд всех ионов должен равняться нулю. Добавление проводящего контура, позволяющего проводить электроны от шихты к месту образования кристаллов. Таким образом, элементы переходят в расплав в наиболее предпочтительных степенях окисления, и увеличивается перенос вещества. Так были выращены кристаллы некоторых металлов, например железа и никеля при температурах не выше 600°С, кристаллы халькогенидов и арсенидов никеля.

Для предотвращения возможного взаимного влияния элементов во время миграции от горячего конца к холодному может быть применен метод «ампула в ампуле». Две шихты различного состава независимо мигрируют и имеют возможность взаимодействовать и образовывать кристалл только вблизи холодного конца реакционного сосуда. Так были выращены сверхпроводящие кристаллы FeSe, содержащие до 22% серы, кристаллы (Fe,Ni)Te, равновесные ассоциации пирита, пирротина и арсенопирита.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛА ИЗ КВАРЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРАЛ-САРЬДАГ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЕГО РАСКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

А.А. Шалаев^{1,2*}, Т.Ю. Сизова¹, А.Н. Сапожников¹, Т.В. Дёмина¹, А.С. Паклин¹, А.И. Непомнящих^{1,2}

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН ²Иркутский государственный университет alshal@igc.irk.ru

Эффективность очистки кварцевого сырья оказывает существенное влияние на свойства получаемого из него стекла. Одним из важных показателей кварцевого стекла является его термостойкость, т.е. устойчивость к раскристаллизации при термическом воздействии.

В данной работе нами были получены образцы стекол из кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг двух типов: мелкозернистый кварцит и «суперкварцит» [1]. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что для получения прозрачного кварцевого стекла перспективными являются кварцевые концентраты, полученные из «суперкварцита» и его кристобалита, а также из кристобалита мелкозернистого кварцита.

Испытания на устойчивость к кристаллизации проводились следующим образом: кварцевые пластинки нагревались в муфельной печи на воздухе на кварцевой подложке ступенчато в интервале температур от 1000°С до 1250°С. Скорость нагрева пластинок - 180°С/час. Выдержка при температуре исследования - 2 часа, после чего пластинки охлаждались со скоростью 300°С/час. Динамика образования центров раскристаллизации исследовалась методом рентгеноструктурного анализа.

Исходя из кристаллооптической оценки поверхности кварцевых пластин, проведенной в проходящем и в поляризованном свете, можно сделать вывод, что во всех исследованных образцах образуется изотропная фаза размером до 0.05 x 0.1 мм. Показатель преломления данной фазы значительно выше, чем у вмещающего материала исследованных пластин. Отмечено, что стекло из кристобалита «суперкварцита» наиболее стойкое к образованию центров раскристаллизации при термических испытаниях. Также высокая термостойкость наблюдается у образцов стекол из кристобалита мелкозернистого кварцита, однако помимо изотропного кристобалита, в них наблюдается резко анизотропная фаза.

По данным микроанализа можно сделать выводы, что источниками раскристаллизованных областей являются микровключения, состоящие из элементов Ca, P (возможно апатит) и K, Na, Al, Mg, которые могут служить источниками образования центров раскристаллизации.

Литература

1. А.М. Федоров, В.А. Макрыгина, А.Е. Будяк, А.И. Непомнящих, Доклады Академии наук, 2012, Том 442, N 2. - С. 244-249.

XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии

Секция III

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИЛИКАТНЫХ И РУДНЫХ СИСТЕМАХ

ПОИСК РАВНОВЕСИЙ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ: МУЛЬТИРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

Азимов П.Я.*, Доливо-Добровольский Д.В. ИГГД РАН, Санкт-Петербург pavel.azimov@mail.ru

Породы с реакционными структурами вызывают особенный интерес у петрологов, так позволяют проследить эволюцию метаморфического процесса. Однако для таких пород трудно определить P-T условия их образования, так как перекристаллизация и формирование новых генераций минералов, одновременное присутствие реагентов и продуктов реакции затрудняют применение минеральных термометров и барометров. В 80–90х годах прошлого века был предложен метод мультиравновесной термобарометрии [1,2], позволяющий одновременно рассчитывать множественные равновесия между минералами и более надёжно определять условия метаморфизма. При этом Р. Пауэлл и Т. Холланд в программе Thermocalc сделали упор на повышение надёжности результатов за счёт применения более строгих математических подходов [2], а Р. Берман в программе TWQ – на поиск равновесных составов минералов и, соответственно, равновесных Р-Т условий метаморфизма [1]. Однако если в метаморфических минералах наблюдаются значительные вариации состава, а текстурные признаки не позволяют уверенно выбрать определённые анализы для расчётов, то выявление равновесных составов необходимо. Такая ситуация обычна для реакционных структур.

Предложенные Д.В. Доливо-Добровольским дополнения [3,4] к программам TWQ и Thermocalc позволяют использовать комбинационный метод [5] для поиска составов с наилучшей сходимостью пересекающихся линий реакций и визуализовать результаты расчётов также и в Thermocalce. Такая визуализация, в свою очередь, позволяет лучше анализировать получаемые значения равновесных температур и давлений. Для верификации результатов рекомендуется исследовать их воспроизводимость по разным образцам, по разным, желательно контрастным по составу, парагенезисам (например, метапелитовым и метабазитовым) разными методами (TWEEQU, avPT, классическая термобарометрия).



- 1. Berman R.G. Can. Mineral., 1991, 29, 833.
- 2. Powell R., Holland T. Amer. Mineral., 1994, 79, 120.
- 3. http://dimadd.ru/ru/Programs/twqcomb
- 4. http://dimadd.ru/ru/Programs/tccomb
- 5. http://dimadd.ru/ru/Programs/o-kombinacionnom-podhode-v-geotermobarometrii

ФАКТОРЫ ИЗМЕНЕНИЯ Та / Nb В БОГАТЫХ ФТОРОМ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Алферьева Я.О.^{*}, Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. *МГУ им. Ломоносова, геологический факультет*

Экспериментально установлена обширная область сосуществования силикатного и солевого алюмофторидного расплавов в системе Si-Al-Na-Li-F при T=700-800°C, P=1 кбар и богатых водой условиях [1,2]. Состав алюмосиликатного расплава области несмесимости изменяется от кварц- до нефелиннормативного со значениями коэффициента агпаитности Ka = (Na+Li)/Al от 0.6 до 1.3. Равновесный алюмофторидный расплав по соотношению Al/Na занимает промежуточное положение между криолитом (Na3AlF6) и хиолитом (Na5Al3F14), содержит примерно столько же фтора, отличается от этих минералов присутствием в небольших количествах (первые проценты) Li, Si и воды. В условиях равновесного сосуществования двух расплавов тантал и ниобий имеют статистически значимые отличия в величинах коэффициентов разделения между этими фазами. Тантал более эффективно концентрируется в силикатном расплаве, чем ниобий.

Отношение кларковых содержаний ниобия и тантала Nb/Ta в кислых породах примерно равно 7. В наиболее дифференцированных разностях литий-фтористых гранитов оно достигает значений 0,5, соответствуя существенному преобладанию тантала над ниобием. Такие соотношения содержаний этих металлов часто отмечаются как в апикальных частях массивов редкометальных гранитов, так и в приконтактовых областях тел субвулканических онгонитов.

Образование алюмофторидного расплава как равновесного с алюмосиликатным способствует росту количества тантала относительно ниобия в остаточных порциях силикатного расплава.

На основании данных по распределению тантала и ниобия между двумя расплавами и данных [3] по их распределению между водным флюидом и силикатным расплавом, а также по растворимости колумбита и танталита в силикатном расплаве при температурах 700-800°С показано, что в высоко эволюционированных рудно-магматических системах на магматической и ранней постмагматической стадиях формирования к увеличению количества тантала относительно ниобия в конечных порциях магматического расплава приводят: 1) кристаллизационная дифференциация силикатного расплава, 2) взаимодействие силикатного расплава и водного флюида и 3) распределение этих металлов между равновесными силикатным и солевым алюмофторидным расплавами.

Все три процесса идут в направлении уменьшения отношения Nb/Ta в конечных порциях магмы. Существенная роль кристаллизационной дифференциации возможна при условии значительного фракционирования системы на кристаллическую и остаточную жидкую фазы. Водный флюид имеет очень низкие значения произведений растворимости этих металлов. Алюмофторидный расплав гораздо более эффективно способен влиять на соотношение Ta и Nb в остаточном расплаве, чем флюид, но при этом имеет очень ограниченное распространение. Совместное проявление всех этих процессов, по-видимому, наиболее эффективный путь изменения величины Nb/Ta.

- 1. Я.О. Алферьева и др., Геохимия, 2011, 7, 713,
- 2. Т.И. Щекина и др., Петрология, 2013, 21, 5, 454,
- 3. Г.П. Бородулин и др., Геохимия, .2009, 2, 233.

РОЛЬ РАССОЛОВ В МЕТАМОРФИЗМЕ И ГРАНИТООБРАЗОВАНИИ

Аранович Л.Я.^{1,2} ¹ИГЕМ РАН ²ИЭМ РАН lyaranov@igem.ru

Находки в минералах высоко метаморфизованных пород флюидных включений с дочерними кристаллами хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [1], значительное содержание хлора в расплавных включениях кислого состава, наконец – прямые находки высокотемпературных солей в межзерновом пространстве гранулитов – все это указывает на широкое участие рассолов в глубинном петрогенезе. Термодинамические свойства смешения компонентов в концентрированных водно-солевых растворах существенно отличаются от свойств смесей вода – неполярный газ: при высоком давлении рассолы характеризуются большим отрицательным отклонением от идеальности. Этот эффект приводит к двум важным петрологическим следствиям: в присутствии рассолов сильно повышается температура плавления кварц-полевошпатовых пород и понижается температура дегидратации водосодержащих минералов. Таким образом, появляется возможность объяснить «гранулитовый парадокс»: образование под воздействием флюидов безводных минеральных ассоциаций при отсутствии широкомасштабного плавления.

Анатексис в присутствии рассолов сильно отличается от плавления в чистой H₂O и в смесях H₂O-CO₂: большие изменения состава полевого шпата, кристаллизующегося из расплава, могут быть обусловлены лишь незначительным сдвигом состава (K/Na/Ca -отношения) рассола. Кроме того, линии начала плавления (котектики) гранита при постоянном содержании H₂O во флюиде имеют положительный наклон dP/dT (рис. 1; [2]).



Как следствие, поднимающиеся гранитные магмы могут быть флюидонасыщенными, а количество расплава может возрастать вследствие значительного увеличения активности H₂O в водно-хлоридных растворах с понижением давления. Этот эффект позволяет объяснить приуроченность мигматитов и аллохтонных гранитных массивов метаморфических комплексов к средней коре, где рассолы могут инициировать широкомасштабное плавление вблизи некоторого порога глубинности в интервале 15-20 км.

Литература

1. Ю.А. Долгов, А.А. Томиленко, В.П. Чупин, ДАН СССР, 1977, 226, 206.

2. L.Y. Aranovich, R.C. Newton, C.E. Manning, Earth Planet. Sci. Lett., 2013, 374, 111

РАМАНОВСКАЯ И МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЕРСИЛИАИТА Fe6Sb6O16S И АПУАНИТА Fe5Sb4O12S

Воронин М.В.^{1,*}, Осадчий В.О.^{1,2}, Осадчий Е.Г.¹ ¹ИЭМ РАН, Черноголовка ²МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва voronin@iem.ac.ru

Версилиаит (versiliaite) $Fe_6Sb_6O_{16}S$ и апуанит (apuanite) $Fe_5Sb_4O_{12}S$ в настоящее время встречены только на севере Италии (Buca della Vena mine, Toscana) и охарактеризованы в цикле работ [1-3]. В работах приводятся рентгеноструктурные данные минералов, а также отмечено изоморфное замещение железа на цинк и сурьмы на мышьяк. Основными объектами изучения в данной работе являются синтетические аналоги этих минералов, полученных методом твердофазного синтеза в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла при 550°C.

В докладе представлены результаты спектроскопического исследования фаз и проведено сравнение с литературными данными [4-6] для этих соединений, полученными на природных образцах, и данными для тройных фаз (минералов) в системе Fe-Sb-S-O (гудмундит (gudmundite) FeSbS, бертьерит (berthierite) FeSb₂S₄, скуокрикит (squawcreekite) (Fe³⁺, Sb⁵⁺)O₂, шафарцикит (schafarzikite) FeSb₂O₄, трипугиит (tripuhyite) FeSbO₄, кермезит (kermesite) Sb₂S₂O).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №15-05-08117.

- 1. M. Mellini, S. Merlino, American mineralogist, 1979, 64, 1235.
- 2. M. Mellini, S. Merlino, P. Orlandi, American mineralogist, 1979, 64, 1230.
- 3. M. Mellini et al., American mineralogist, 1981, 66, 1073.
- 4. R. Bayliss et al., Journal of physics: Conference series, 2010, 217, 1, 012049.
- 5. N. Goienaga et al., Spectrochimica acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2011, 80, 1, 66.
- 6. Bahfenne S., Rintoul L., Frost R.L., American mineralogist, 2011, 96, 5-6, 888.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕИЕ МИНЕРАЛЬНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ С МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИИ РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Граменицкий Е.Н.^{1,*}, Щекина Т.И.¹, Алферьева Я.О.¹, Пыриков А.Н.² ¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, ²ООО»ОгнеупорТрэйдГрупп» engramen@geol.msu.ru

В процессе взаимодействия огнеупоров из футеровки печи предприятия 3Ф ОАО ГМК «Норильский никель» и расплавов никеля и шлака в приконтактовой части огнеупорной футеровки возникает ряд зон, отличающихся по химическому и минеральному составу, структуре, текстуре и физико-химическим свойствам. Образование зон является результатом реакционного процесса взаимодействия контрастных по составу сред в результате диффузии компонентов. Выявленная зональность сходна с метасоматической, изученной в геологических объектах [1, 2], но отличается от нее возникновением расплава в тыловых зонах в силу изменения состава системы при диффузии компонентов между огнеупором и расплавами. Процесс по сути сходен с диффузионным магматическим замещением, сопровождающим ассимиляцию в контактах интрузивных тел.

Исходный огнеупор, сложенный ассоциацией периклаз (Per) + хромит (Spl) + монтичеллит (Mtc), последовательно сменяется ассоциациями: периклаз + хромит + монтичеллит + оливин (Ol) - в первой зоне; периклаз + хромшпинелид + монтичеллит + оливин + алюмосиликатное стекло во второй: периклаз+ хромшпинелид + оливин + стекло + клинопироксен (Рх) в третьей; никельсодержащие оливин + пироксен + шпинелид + стекло в четвертой. В каждой последующей зоне появляется или исчезает одна из фаз и происходит изменение состава фаз. В передовых зонах остаются реликты фаз, несколько размывающие бычную резкость границ, которая особенно контрастна между III и IV зонами, где полностью исчезает периклаз. Он замещается оливином (до 0.6 ф.е. Ni) и пироксеном. Резко уменьшается содержание Cr и увеличивается Al, Fe и Ni (до 16 мас.%, 0,45 ф.е.) в составе шпинели. Вместо магнезиохромита в исходном огнеупоре образуется никельсодержащий алюмохромит. В V зоне возрастает щелочность стекла, а шпинель замещается Mg-содержащим бунзенитом. Образование алюмосиликатного стекла не связано с плавлением или механическим проникновением («пропиткой») шлака. В его составе аккумулируются Si, Ca, Al, Na и K – компоненты, способствующие плавкости системы. Расплав является средой, через которую происходит диффузионное взаимодействие. В этом процессе происходит некомпенсированный вынос Mg и Cr, особенно на границе III и IV зон, где наблюдается повышенное порообразование и отслаивание материала огнеупора. Эффективное диффузионное взаимодействие является главным фактором коррозии и разрушения огнеупоров. Понимание механизма процесса разрушения огнеупорного материала и его моделирование в лабораторных условиях [3, 4] позволило предложить ряд рекомендаций для усиления стабильности огнеупорного материала. В частности, была показана большая стойкость периклазоуглеродистого огнеупора по сравнению с периклазохромитовым, при их взаимодействии с расплавами, показателем которой является уменьшение в 4,5 раза мощности приконтактовой зоны, вызванное замедлением диффузии при обволакивании зерен периклаза углеродом.

- 1. Д.С. Коржинский, М.Наука, 1982, 104.
- 2. Е.Н. Граменицкий и др., М.Новые огнеупоры, 2005, 8, 5.
- 3. Т.И.Щекина и др., М. Новые огнеупоры, 2014, 11, 31.
- 4. Т.И.Щекина и др., М. Новые огнеупоры, 2015, 2, 11.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЕТАБАЗИТОВ ОФИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ ГОР СЕВЕРНАЯ, ЗЕЛЕНАЯ И БАРХАТНАЯ (КУЗНЕЦКИЙ АЛАТАУ)

Дугарова Н.А.^{*}, Гертнер И.Ф., Тишин П.А., Краснова Т.С. Национальный исследовательский Томский Государственный Университет nadyadugarova@mail.ru

Офиолитовый комплекс северного склона Кузнецкого Алатау (СЗ сегмент Алтае-Саянской складчатой области), сформированный в результате развития океанической коры в рифее (Т (Sm-Nd) = 950±59 и 937±50 млн. лет), характеризуется поясовым развитием вдоль главного линеамента хребта и представлен зональными полукольцевыми структурами (гг. Становой хребет, Чемодан, Бархатная, Заячья, Северная, Зеленая и т.д.). Их внешняя зона сложена метаморфическими ультрамафитами, а внутренняя – магматическими комплексами разных фаций глубинности (от кумулятивного до вулканогенного). Базитовая составляющая офиолитов гг. Северная, Зеленая и Бархатная представлена в основном продуктами натриевой толеитовой серии и обнаруживает признаки как прогрессивного, так и ретроградного метаморфизма, отражая стадии обдукции и тектонической дезинтеграции в верхних горизонтах земной коры.

При изучении химического состава сосуществующих минералов метабазитов установлено, что полевые шпаты присутствуют в виде трех генетических типов: битовнит, андезин и альбит, а минералы группы амфиболов представлены Fe-эденитом, эденитом, железистой роговой обманкой и Fe-актинолитом. Наиболее основной плагиоклаз (битовнит) ассоциирует с диопсидом и предполагает его первичную магматическую природу, что также подтверждается наличием в нем примесей Sr и Ba. Андезин имеет пойкилобластовую структуру, где крупные неправильные зерна плагиоклаза пронизаны удлиненными микроагрегатами железистой роговой обманки с незакономерной ориентировкой. Это говорит о метаморфогенной природе плагиоклаза, а его состав, вероятно, определяет пик прогрессивной стадии метаморфизма. Альбит ассоциирует с вытянутыми агрегатами пикнохлорита, Feактинолита и мелкими зернами цоизита. Для него отмечаются структуры замещения. Этот тип плагиоклаза фиксирует метаморфогенные, достаточно низкотемпературные преобразования исходных пород. Обнаруженные вариации состава сосуществующих фаз определяются вариативностью РТ параметров метаморфизма, которые отражают полистадийность обдукции офиолитов.

Особенности минерального состава плагиоклазов и амфиболов исследуемых базитов определяют пик прогрессивного метаморфизма при температурах 530 – 580 °C и давлениях 4-8 кбар, что соответствует границе эпидот-амфиболитовой фации. Данные параметры установлены для дайки габбро-амфиболитов прорывающей западный контакт Бархатного гипербазитового массива. По результатам Sm-Nd изотопных исследований для данной породы определен возраст 679±34 млн. лет, который близок к рубежу амфиболитового метаморфизма офиолитов Томского выступа (694±43 млн. лет).

Регрессивный метаморфизм для данных пород характеризуется следующими условиями: T=450 - 500°C и P=2-5 кбар. Наиболее отчетливо он проявлен на восточном склоне горы Северной, где развиты апоамфиболитовые сланцы. Диагностика их возраста достаточно сложна, т.к. отражает, вероятно, полистадийные деформации орогенных и последующих тектонических событий. Вместе с тем, наиболее поздним событием этого этапа можно рассматривать метасоматические преобразования кумулятивных верлитов на западном склоне Бархатного массива. Здесь, в составе лейкократовой компоненты, обнаружены исходный основной плагиоклаз и вторичные - альбит, К-Na полевой шпат и канкринит. Sm-Nd возраст этой минеральной ассоциации - 244±37 млн. лет.

Исследования поддержаны фондом им. Д.И. Менделева в рамках программы ВИУ ТГУ (проект № 8.1.14.2015).

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА СОСТАВА CuFe₂S₃ + ЭПГ: Сопоставление теории и эксперимента

Косяков В.И.^{1,*}, Синякова Е.Ф.², Дистлер В.В.³ ¹ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева ² ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ³ИГЕМ РАН kosyakov@niic.nsc.ru

Сплошные рудные тела платиноносных медно-никелевых месторождений характеризуются резко выраженной химической и минеральной зональностью. Ее связывают с гипотезой о происхождении рудных тел в результате фракционного затвердевания сульфидного расплава в интрузивной полости. Для экспериментального моделирования этого процесса мы проводим направленную кристаллизацию расплавов, имитирующих природные сульфидные магмы. В докладе приведены результаты такого эксперимента для образца состава (мол.%) Fe = 33.19, Cu = 16.56, S = 50.03, Pd = Au = As = Te = 0.02, Bi = Pt = 0.03, Sn = 0.08, который является аналогом высокосернистых кубанитовых руд.

Распределение макрокомпонентов по длине цилиндрического слитка показало, что в начале процесса из расплава L кристаллизовался пирротиновый твердый раствор *poss*, содержащий до 2.7 мол.% Сu. На второй стадии процесса выделялся стехиометрический изокубанит CuFe₂S₃ (*icb*). Граница между зонами слитка соответствует перитектической реакции L + poss = icb. Такое распределение макрокомпонентов отражает первичную зональность и соответствует теории квазиравновесной направленной кристаллизации.

Примеси могут растворяться в основных сульфидных минералах, образовывать самостоятельные микрофазы в сульфидной матрице или присутствовать в виде твердых растворов в этих микрофазах. Найдено, что Pd заметно растворяется в пирротине a Sn – в *icb*. Остальные примеси в *icb* и *pnss* не обнаружены. Основное количество примесей находится в матрице *icb* в виде однофазных зерен или сложных по структуре многофазных (до 7 фаз) сростков. В образце найдены следующие микроминералы: самородное золото, сперрилит (PtAs)S₂, котульскит-собболевскитовый твердый раствор Pd(Bi,Te), мончеит (Pt,Pd)(Bi,Te)₂₋ _x, куперит (Pt,Pd)S, лисигуангит CuPtBiS₃, неназванная фаза состава PtBiS₃, фрудит PdBi₂ и висмутинит Bi₂S₃.

В соответствии с теорией квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями процесс формирования основной первичной зональности, образованной макроминералами, должен сопровождаться образованием первичной примесной зональности. Примесные фазы появляются в слитке последовательно друг за другом. Появление или исчезновение одной из микрофаз в результате фазовой реакции с участием расплава означает появление в слитке новой примесной зоны. Количество примесных зон и частота их появления увеличиваются к концу образца.

В исследованном образце не обнаружено существование примесной зональности, т.е. квазиравновесный режим реализуется для подсистемы макрокомпонентов и не реализуется для примесной подсистемы. Включения перечисленных выше микроминералов в матрице *icb* равномерно распределены по сечению слитка, а их концентрация медленно увеличивается в процессе кристаллизации. Кроме того, в образце присутствуют газообразные включения в виде пор, с ними ассоциированы кристаллические микрофазы.

Предложен возможный механизм поведения примесей ЭПГ при фракционной кристаллизации сульфидной магмы.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ ТИПА СИЛИКАТ-СИЛИКАТ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ТРАХИРИОЛИТОВ

Котельников А.Р.¹, Сук Н.И¹., Котельникова З.А.^{2.*}, Ананьев В.В.³ ¹ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл. ²ИГЕМ РАН, Москва ³ИВ ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский kotelnik@iem.ac.ru

Явления «несмесимости» достаточно часто наблюдаются в вулканических породах и проявляются в присутствии капель с четкими фазовыми границами (рис. 1а). Как правило, составы основной массы (матрицы) и включений практически идентичны. С целью моделирования данного феномена были проведены опыты с образцами трахириолитов Болгарии, любезно предоставленных проф. Й. Яневым.

Схема опытов была следующей: в платиновую ампулу помещали 100 мг порошка трахириолита, 2.5 мг смеси оксидов (SrO + La₂O₃+Nb₂O₅), 15 мкл дист. H₂O. Заваренную ампулу помещали в реактор установки высокого газового давления (точность регулировки и контроля температуры $\pm 2^{\circ}$ C; давления ± 50 бар). Опыт проводили в несколько этапов: (1) этап - прогрев до 1200°C и 5 кбар, выдержка 6 часов; (2) этап - охлаждение до 1000°C и сброс давления до 1 кбар и выдержка 48 часов при этих параметрах; (3) этап – изобарическая закалка. В результате были получены «капли» силикатного расплава в силикатной матрице (рис. 16). Составы капель близки к составу основной массы, отличаясь лишь содержанием воды и ряда второстепенных и «маркерных" элементов (Ti, Nb, Sr, La). Оценочные содержания воды в каплях ниже (около 5 мас.%), чем в основной матрице (около 10 мас.%). Более «сухой» расплав обогащается рудными («маркерными») элементами, такими как Sr, La и Nb.

Такое расслоение соответствует фазовой диаграмме системы «силикат-летучий» [1], или расслоению типа L_1+L_2 , характерному для систем PQ-типа. В качестве соли II-го типа здесь выступает расплав трахириолита. Такие явления, по-видимому, могут четко проявляться только в вулканитах за счет их быстрого извержения и закаливания в приповерхностных условиях.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 15-05-03393.



Рис. 1. Сферолиты в кислых вулканических породах Зап. Камчатки (а) и жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов Болгарии (б).

б

Литература

1. В.А. Жариков, Основы физической геохимии, 2005, 654 с.

a

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДА НИОБИЯ И ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ И ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Котова Н.П.^{*}, Коржинская В.С. Институт экспериментальной минералогии РАН kotova@iem.ac.ru

Разработка новых методов прогноза и поисков редкометальных месторождений требует более четких представлений об условиях их образования. Поэтому нами проводятся систематические экспериментальные исследования по растворимости минералов Та и Nb в гидротермальных условиях, результаты которых могут предоставить геологам некоторые новые критерии и ограничения в отношении интерпретации геологических данных и оценки степени достоверности той или иной генетической гипотезы [1].

Изучены концентрационные зависимости растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) и природного минерала пирохлора во фторидных (HF и KF) и хлоридных (HCl и NaCl) водных растворах в широком диапазоне концентраций (0.01-2m) при T = 550°C, P = 1000 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Со-СоО). Экспериментально установлено, что в растворах НF и KF зависимость растворимости ниобия от концентрации фторидов носит положительный характер, как для пирохлора, так и для Nb₂O₅. В области низких концентраций HF (0.01m) содержание ниобия максимально для Nb₂O₅ и составляет $n*10^{-4}$ m, а для пирохлора n*10⁻⁶m. В области высоких концентраций HF (1.0 m и выше) содержание ниобия возрастает, достигая n*10^{-0.5}m для Nb₂O₅ и пирохлора. Аналогичная картина наблюдается в растворах КF. В области низких концентраций КF (0.01m) содержание ниобия максимально для Nb₂O₅ и составляет $n*10^{-3.5}$ m; а для пирохлора $n*10^{-6}$ m. В области высоких концентраций KF содержание ниобия максимально для Nb₂O₅ ($n*10^{-2}m$), а для пирохлора оно составляет n*10^{-3.5}m. Как показали экспериментальные исследования во всех хлоридных растворах, как при низких, так и при высоких концентрациях хлоридов, растворимость ниобия ниже, чем во фторидных растворах. Содержание ниобия в растворах HCl для минерала пирохлора с ростом концентрации увеличивается от 2.78*10⁻⁴ m в 0.01 m HCl до 2.60*10⁻³ m в 2 m HCl. При этом содержание ниобия для пирохлора более чем на порядок выше, чем для оксида ниобия, что можно объяснить большой растворимостью натрия и кальция, присутствующих в пирохлоре. Содержание ниобия для пирохлора с ростом концентрации KCl увеличивается и составляет 1.71*10⁻⁷ для 0.01 m KCl; 8.72*10⁻⁷ для 1 m KCl, но остается на три порядка ниже его растворимости в HCl. При этом растворимость Nb₂O₅ в растворах KCl в области низких концентраций имеет тот же порядок, что и для HCl, а в области концентраций 1 и 2 m на порядок ниже, что обусловлено инконгруэнтной растворимостью оксида ниобия в этих растворах. Но по сравнению с пирохлором, растворимость оксида ниобия остается выше на 2 порядка в области низких концентраций раствора и на один порядок выше – для высоких концентраций KCl. Полученные данные подтверждают тезис о том, что растворимость простых оксидов (Ta₂O₅, Nb₂O₅) ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах [2].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ N 14-05-00424-а, 14-05-91750-АФ –а, 15-05-03393-а и Программы ОНЗ РАН №2.

- 1. G. Zaraisky, V. Korzhinskaya, N. Kotova, J. Mineralogy and Petrology, 2010, 99, 287.
- 2. В. С. Коржинская, Н.П. Котова, Вестник ОНЗ РАН, 2012, 4, NZ9001, (doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG,2012).

РАВНОВЕСИЕ ОЛИВИН-ШПИНЕЛЬ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1300-1500°С ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И КОНТРОЛИРУЕМОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА

Крашенинников С.П.^{1,*}, Соболев А.В.^{1,2}, Борисов А.А.³, Каргальцев А.А.¹, Кадик А.А.¹. ¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН) ²Институт наук о Земле (ISTerre, Гренобль, Франция) ³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН)

spkrash@geokhi.ru

Термометрия, основанная на равновесных парах близликвидусных минералов, позволяет определить максимальную температуру кристаллизации магматических мантийных расплавов, и тем самым, оценить минимальные потенциальные значения температуры верхнемантийных источников [1]. Примитивные породы, содержащие оливин-шпинелевую ассоциацию, встречаются во многих геодинамических обстановках. Для экспериментального изучения равновесных температур сосуществующих оливина и шпинели были подобраны порошки 6 природных составов ультрамафических и пикритовых пород Сибирской трапповой провинции, Гавайских вулканитов, а также, ортопироксенитов Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал). Выбранные образцы покрывают широкий спектр составов по содержанию TiO₂ (0,03-3,5 вес.%), Al₂O₃ (1-9 вес.%), FeO (6-15 вес.%) и MgO (18-32 вес.%). Один из составов гавайских пикритов (SR-98) был обогащен TiO₂ и Al₂O₃ (по 2 и 4 вес.%). Все исходные составы были доппированы Sc, V (по 1000 ppm) и Y (2000 ppm).

Эксперименты проводились методом "петли" в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи с контролируемой летучестью кислорода при атмосферном давлении в ГЕОХИ РАН. Анализ главных и примесных элементов в составах минеральных фаз и сосуществующего расплава осуществлялись по прецизионной методике (Batanova & Sobolev, 2013) с воспроизводимостью определения примесных элементов в оливине (Al, Cr, Sc, Ni, Mn, Ca) \pm 10-15 ppm (2 стандартных отклонения). В результате проведенных экспериментальных исследований (T = 1300-1500 °C, t = 12-190 часов, буфер NNO) была разработана новая версия геотермометра, основанного на коэффициенте распределения Al между равновесными Ol и Spl. От опубликованной версии термометра [3, 1] предложенный вариант отличается учетом зависимости температуры равновесия от содержания Ti в шпинели и Fo в оливине.

Работы проводились при финансовой поддержке грантов РФФИ (№13-05-12110 офи-м) и РНФ (№ 14-17-00491).

- 1. L.A. Coogan, A.D. Saunders, R.N. Wilson, Chemical Geology, 368 (2014) 1-10
- 2. V.G. Batanova and A.V. Sobolev, Mineralogical Magazine, 77(5) (2013) 667
- 3. Z. Wan, L.A. Coogan, D. Canil, American Mineralogist, 93 (2008) 1142-1147

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАРОИТА

Медведев В.Я., Иванова Л.А.^{*}, Марчук М.В., Ущаповская З.Ф. ИЗК СО РАН liva@crust.irk.ru

Экспериментальные исследования условий образования и устойчивости структуры чароита проводились рядом авторов. В температурном интервале 80–480° С Matesanz [1] отмечены дегидратация чароита и уменьшение параметров элементарной ячейки. К.А. Лазебник [2] определены интервалы, при которых происходит дегидратация чароита.

Для исследования чароита и влияния флюидного режима на его преобразование проведены эксперименты в области температур 500–800 °C и давлений 1000 атм, длительностью до 100 ч. В платиновую ампулу диаметром 9-10 мм и объемом 7-9 см3 помещался истертый порошок чароита (с примесью микроклина) с участка «Старый» месторождения «Сиреневый камень» массой 3 г. В качестве флюидной составляющей в систему вводился 5 – 10 % раствор H₂O + NaHCO₃ + KOH объемом до 2 см³. Соотношение К/Na выбиралось, исходя из соотношения данных элементов в чароите. Установлено, что в водной среде при P-1000 атм в интервале температур 500–800 °C чароит устойчив. С увеличением щелочности раствора при концентрации 10 вес % от температуры 500 °C и выше начинается его перекристаллизация с образованием волластонита.

Нагрев в течение 1 часа длинноволокнистого чароита при атмосферном давлении на воздухе в интервале температур 800–1250 °C (с интервалом нагрева в 50 градусов) показал, что процесс преобразования чароита фактически начинается с T–800 °C, при которой отмечается уменьшение межплоскостных расстояний в структуре минерала. В интервале температур 850–950 °C происходит перекристаллизация чароита с образованием волластонита. С дальнейшим увеличением температуры отмечено образование не только триклинной и моноклинной модификаций этого минерала, но и с T–1100 °C – высокотемпературной αмодификации – псевдоволластонита.

Экспериментальные исследования взаимодействия чароитового субстрата с лампрофиром микроклин-арфведсонитового состава, в качестве вмещающей породы, позволяет уточнить P-T условия преобразования чароита. Минералого-петрографическое изучение чароитов показывает возможность ассимиляции ксенолитов лампрофира в чароитовом субстрате с характерным распределением пироксена и калиевого полевого шпата [3]. Экспериментальное изучение взаимодействия чароита с ксенолитами лампрофиров микроклинарфведсонитового состава в интервале температур 500–800 ° С при участии 10 % раствора щелочей [4], приводит к перекристаллизации чароита с образованием в реакционной зоне волластонита с примесью микроклина, с обособлением щелочных фаз различного состава. Увеличение концентрации раствора до 50 вес % содержания КОН+NaHCO₃ не приводит к заметным изменениям ксенолитов. Замена КОН+NaHCO₃ на КОН+NaOH при T–500 ° С и давлении 1000 атм вызывает преобразование лампрофира с появлением натрийсодержащего фторфлогопита. При дальнейшем увеличении количества щелочей в эксперименте до 85 вес % отмечается частичная ассимиляция лампрофира с образованием реакционных зон сложного состава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ - Байкал 14-45-04108.

- 1. E. Matesanz et all. Canadian Mineralogist. 2008, 46, 1207.
- 2. А.А. Конев и др.Минералогия Мурунского щелочного массива. Н-к: СО РАН, 1996, 221.
- 3. Е.И Воробьев. Чароит. Н-к: Академическое изд-во «Гео», 2008, 140.
- 4. М.В. Марчук и др. III ВНК, ИГиП ДВО РАНЭ, 2014, 124.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – ИНДИКАТОР СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА (НА ПРИМЕРЕ ЧАСТИ СИСТЕМЫ MgO-Al₂O₃-BeO-SiO₂).

Михайлов М.А.^{*}, Мамонтова С.Г., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А., ИГХ СО РАН им. А.П.Виноградова, mikmik@igc.irk.ru

Ранее [1] нами был предложен *метод проявления структуры расплава* и показана [2] химическая близость стабильного бериллиевого индиалита (БИ) и метастабильных его аналогов: фазы со структурой β-кварца (ФСКВ) и фазы со структурой петалита (ФСП). В настоящей работе описана динамическая организация микрогетерогенного расплава состава Mg_{2-x}Be_{1+y}Al_{2+z}Si_{6-m}O₁₈, предфазы которого (основные и примесные) «проявляются» *принудительной* кристаллизацией надликвидусной части Mg-обогащенной системы «БИ (Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈) – кордиерит (K, Mg₂Al₄Si₅O₁₈) – берилл (Б, Al₂Be₃Si₆O₁₈)». Другие условия кристаллизации: способ Штебера при разном состоянии затравки (природного K), Pt/Rh-тигли-кульки (со стоком тепла к низу тигля по мере движения изотермы вверх), скорость (V_{кр}) проявляет метастабильную фазу. Фазы, отвечающие ансамблям атомов в расплаве и последовательно образующие слои слитков, представляют «фазовые портреты» [3], т.к. описывают мгновенные (привязанные к методике опыта) ассоциации фаз.

Выявлено, что поле расплавов системы мозаично по фазовому составу, в т. ч. по примесям (последние далее отмечены курсивом, описание фазовых портретов - снизу вверх). Линия «БИ-К» (схема изоморфизма Be+Si→2Al), основная примесь – Сг-шпинель (Сг-шп): 1) состав БИст, $V_{\kappa p}=1,3$ мм/ч: Cr-БИ+ Cr-шп \rightarrow Cr-БИ+зерна Cr-шп \rightarrow 37ФСКВ)+ 37ФСП) +25% энстатита +кри*стобалит+зерна Cr-шп* расплав^{ФСКВ} + ФСКВ2; показана роль гидродинамики расплава в перекристаллизации ФСКВ; 2) состав (90БИ+10К), V_{кр} = 1мм/ч: БИ-Сг-БИ+зерна Cr-шп →34ФСКВ+34ФСП+32БИ+*зерна Cr-хризоберилла(хрзб) и Cr-шп* →расплав^{ФСКВ}+ФСКВ2; **3**) со-Сг-БИ→Сг-БИ $V_{KD}=2$ + *Сr*-*шn*→БИ+*Сr*-*шn*+*хмаралит* став «70БИ+30К», мм/ч: $(xmap) \rightarrow \overline{BU} + xmap + Cr - un \rightarrow pacплав^{\Phi CKB} + xmap + Cr - un.$ Здесь проиллюстрированы многие процессы: a) постепенное преобразование координационного числа (КЧ) Mg: KЧ_{Mg}=6^{БИ} → KЧ_{Mg}=4^{шn} +КЧ_{Mg}=^{(6+4)?хмар} в расплаве БИ (КЧ_{Mg}=6) \rightarrow КЧ_{Mg}= 4^{шn}+ КЧ_{Mg}=(6+4)?^{хмар} в расплаве ФСКВ (КЧ_{Mg}= 4?) - с увеличением ΔT^{0, дно-поверхн} расплава в ходе опыта (реконструктивная смена структурообразующих блоков); б) гидродинамика расплава – следствие применения Pt/Rh-тиглей (высокопроводящих тепло) - в кристаллизации метастабильных фаз; в) формирование блоков «ФСКВ+хмар» в расплаве (микроблочный рост); 4) состав «50БИ+ 50К», V_{кр}= 1 мм/ч: кордиерит (затравка) → Ве-К+БИ → БИ; V_{кр}= 2 мм/ч: расплав^{ФСКВ?} + включения (ФСКВ+муллита). Линия «БИ-(66.7К+ 33.3Б, Мр7) (схема изоморфизма Mg+Si→2Al), основная примесь – хрзб :1) состав [75БИ+16.7К+8.3Б, Mp2]: 85 ФСКВ+15ФСП+расплав^{ФСКВ}; 2) состав (Mg1.81 Alo.19)(Be1.09Al2.08Si5.84)O18 [КП1]: К (затравка)→БИ+С*г-хрзб* → 85ФСКВ+15ФСП1+зерна С*гхрзб* \rightarrow расплав^{ФСКВ} +ФСКВ2+*зерна (ФСП1*+*Cr*-*хрзб).* Специфика: а) *Cr*-*хрзб* $(Be_{1.003})$ Si0,007)(Al1,444**Cr0**,540Мg0,006□0,01)О4 уникален содержанием хрома (до 30 мас. % Cr₂O₃); б) показана расплава перекристаллизации ФСКВ; роль гидродинамики В 3) состав (53БИ+32К+15Б)+3%Сr₂O₃, V_{кр}= 1.5 мм/ч, (•)22: 60ФСП+10ФСКВ+10БИ+*примеси* [*Cr*-э*н*-*ста*тит, Cr-шп, расплав]; 4) состав (35БИ+52К+13Б)+3%Cr2O3, (•)24, V_{кр}=1.5мм/ч: 40 ФСКВ + 8ФСП+ 40 кристобалита +*примеси (БИ, Cr-шп, Б*); 5) состав (25БИ+ 50К+25Б, Мр5), V_{кр}= 1.3мм/ч: (разложившаяся К-затравка: 58ФСП+42Ве-муллит) → ФСКВ+(следы ФСП+хрзб); 6) состав (**66.7К+ 33.3 Б,** Мр7), V_{кр}=1.3мм/ч: (разложившаяся К-затравка: 61ФСП+29Ве-муллит+10 ΦCKB) $\rightarrow 42 \Phi CKB + 31 \Phi C\Pi + 26 муллита +$ *хрзб*.

Кристаллизация расплавов равновесных фаз из химических элементов, меняющих КЧ в зоне метастабильности [4] - путь познания строения этих расплавов.

Литература: [1] – М.А. Михайлов и др./ Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва: 2009, 202. [2] – С.Г. Мамонтова и др. / Кристаллография, 2015, № 1, 21. [3] – М.А. Михайлов /Мат-лы Всерос. совещ. «Современные проблемы геохимии», Иркутск, 2012, 288. [4] - М.А. Михайлов и др./ ЗРМО, 2007, спец. вып., 199.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОБАРНОГО Ni₃S

Осадчий Е.Г.*, Поляков В.Б., Воронин В.М. ИЭМ РАН, Черноголовка euo@iem.ac.ru

Поликристаллический сульфид никеля Ni_{3-x}S впервые синтезирован [1] при давлении 20 GPa и температуре 1073 K в равновесии с металлическим никелем в мультианвильной установке в Геоинституте Байройта, Германия. Полученная фаза имеет тетрагональную объемноцентрированную ячейку с параметрами а = 8.831(5) Å и с = 4.455(3) Å, Z = 8. Состав фазы: Ni_{2.77}S, молекулярная масса 190.55 g·mol⁻¹, плотность 7.46 g·sm⁻³, пространственная группа $I\overline{4}$, структурный тип Ni₃P. Для дальнейших исследований была синтезирована смесь сульфидов Ni₃S₂ и Ni₃S при давлении 15 GPa и температуре 1073 K.

При нормальном давлении, в интервале 298÷343 К термодинамические свойства реакции: $1.5Ni + 0.5Ni_3S_2 = Ni_3S$ (1)

определены методом гальванической ячейки с использованием полированного шлифа Ni₃S₂+Ni₃S и раствора KCl_(sat)+NiCl₂ в глицерине в качестве электролита.

 $(-) Pt | Ni | NiCl_2, glycerol, KCl_{(sat)} | Ni_3S_2, Ni_3S | Pt (+)$ (A).

 $E(A) = -12.99 - 12.34 \cdot (T - 298.0)^{0.3809} (mV)$

 $\Delta_{\rm r} G(1) = 3756.0 + 3571.8 \cdot (T - 298.0)^{0.3809} \, (\rm kJ \cdot mol^{-1} \, Ni_3S)$ ^(2b)

(2a)

Как следует из (2а) и (2b), $\Delta_r G > 0$ при T > 298 К и нормальном давлении, т.е. реакция (1) смещена влево. Изменение энергии Гиббса реакции (1) с давлением оценено интегрированием величины Vdp с использованием данных для участников реакции из [2] в уравнении Берча-Мурнагана в предположении независимости объёмного эффекта реакции (1) от температуры. При заданной температуре давление, при котором $\Delta_r G = 0$, определяет равновесие реакции (1), т.е., границу поля устойчивости фазы Ni₃S (Рис. 1).



Рис. 1. Поля устойчивости Ni₃S и Ni + Ni₃S₂. Кривая отвечает условию $\Delta_r G = 0$ в реакции (1).

- 1. D.A. Chareev, A.V. Kurnosov, L.S. Dubrovinsky, O.V. Narygina, P.G.Gavrilenko, E.Yu. Zarechnaya, N.A. Dubrovinskaya, Yu.A. Litvin, and E.G. Osadchii, Doklady Earth Sciences, 2010, 432, 2, 771.
- 2. S. Urakawa, R. Matsubara, T. Katsura, T. Watanabe, T. Kikegawa, American Mineralogist, 2011, 96, 558.

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА В СИСТЕМЕ СЕРЕБРО – ЗОЛОТО – ХАЛЬКОГЕН

Осадчий Е.Г.*, Корепанов Я.И. ИЭМ РАН, Черноголовка euo@iem.ac.ru

Стандартные термодинамические свойства тройных и бинарных соединений (минералов) золота в указанной системе определены методом высокотемпературной гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами с Ag⁺ ионной проводимость [1] в температурном диапазоне 252 К – 423 К и атмосферном давлении. Результаты приведены в таблице.

Минерал	$\Delta_{\rm f} {\rm G}^{\circ} 298.15 ~{\rm K}$	S°298.15 K	Δ _f H°298.15 K	Источник
(фаза)	J∙mol ⁻¹	J∙mol ⁻¹ ∙K ⁻¹	J·mol⁻¹	
Ag ₃ AuS ₂	-(69478	(280.28 ±0.2)	-(57280 ±1200)	
ютенбогаардтит	±1200)			[2]
AgAuS	-(27620	(131.56 ±0.2)	$-(24800 \pm 1210)$	
петровскаит	±1210)			
Ag ₃ AuSe ₂	-(86451 ±322)	(290.80 ± 1.26)	-(77172 ±611)	
фишессерит				[3]
AuSe	-(4107 ±1296)	(75.49 ± 3.55)	-(8361 ±1832)	
AuTe ₂ (*) калаверит	-17194	141.71	-18619	[4]
$Ag_3AuTe_2(*)$	-70930	324.34	-56090	[5]
петцит				
AgAuTe ₄	_	_	_	В процессе
сильванит				исследований

(*) – Термодинамические функции этих фаз в настоящее время уточняются.

Главнейшим минералом золота является сплав золота и серебра, или просто золото. Термодинамические свойства сплава для жидкого и твердого состояния впервые были описаны [6] на основе фазовой диаграммы, субрегулярной модели [7] и собственных калориметрических данных по энтальпии растворения сплавов в жидком олове при 800К. Авторы [6] распространяют применимость модели до 273 К.

Прямые определения активности серебра в сплаве методом гальванической ячейки [8] и наши данные подтверждают, что при температуре 250К-673К в сплаве Ag_xAu_{1-x} при $0 \le x \le 0.9$ активность серебра имеет положительное отклонение от идеальной. Эта особенность наиболее четко проявляется при низких температурах и важна для понимания геохимических процессов, происходящих в россыпных месторождениях золота, особенно находящихся в областях с резко континентальным климатом.

В докладе рассматриваются равновесные субсолидусные фазовые отношения (фазовые диаграммы) в системах Ag-Au-S, Ag-Au-Se и Ag-Au-Te.

- 1. М.В Воронин, Е.Г. Осадчий, Электрохимия, 2011, 47, 4, 446.
- 2. E. Osadchii, O. Rappo, American Mineralogist, 2004, 89, 1405.
- 3. E. Osadchii E, E. Echmaeva, American Mineralogist, 2007, 640.
- 4. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, (VCH, 1995), Vol. 1.
- 5. E. Echmaeva, E. Osadchii, 2009, Geology of Ore Deposits, 51, 3, 247.
- 6. J.L. White, R.L. Orr, R. Hultgren, 1957, Acta Metallurgica, 5, 747.
- 7. H.K Hardy, Acta Metallurgica, 1953, 1, 202.
- 8. W.W. Barker, R. Browner, J. Lincoln, Pros. Australian Inst.Min. Mrtall. 288, 1983.

ИЗОМОРФИЗМ Ag ↔ Au B СИСТЕМЕ Ag₂Se – Au₂Se

Пальянова Г.А.^{1,2,*}, Серёткин Ю.В.^{1,2}, Кох К.А.^{1,2} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет palyan@igm.nsc.ru

Для псевдобинарной системы Ag_{2-x}Au_xSe диаграмма состояния была построена для узкого интервала составов $0 \le x \le 0.5$ [1]. Селениды Ag и Au, установленные в этой системе встречаются в виде минералов - науманнита (β - Ag₂Se) и фишессерита (β - Ag₃AuSe₂) в эпии мезотермальных месторождениях золота [2]. Известные два полиморфа селенида золота α,β -AuSe в природе не установлены [3]. По аналогии с системой Ag-Au-S в системе Ag-Au-Se возможен изоморфизм Ag и Au в селенидах и существование тройного соединения AgAuSe - Se-аналога петровскаита (AgAuS). В работах одних авторов [4,5] фаза AgAuSe была синтезирована, в работах других [6,7] - с помощью твердофазного отжига доказывается её отсутствие в системе Ag-Au-Se. Цель данной работы – исследовать псевдобинарную систему Ag_{2-x}Au_xSe во всем интервале значений х от 0 до 2 с шагом 0.25 и изучить изоморфизм Ag \leftrightarrow Au в селенидах разного состава, а также синтезировать фазу AgAuSe и выявить её взаимоотношения с другими фазами.

На основе экспериментов в системе Ag_{2-x}Au_xSe (x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.25; 1.5; 1.75; 2) и отжиге при 500°С синтезированы Au-Ag селениды разного состава. Для диагностики и анализа состава твердофазовых продуктов экспериментов использованы методы оптической и сканирующий микроскопии, рентгенографии, а также микрорентгеноспектральный анализ. В двух экспериментах с x = 0 и 0.5 получены однородные фазы, идентичные исходным составам: β-Ag₂Se и β-Ag₃AuSe₂. В продуктах эксперимента с x=2 присутствуют элементарные золото и селен, как и в исходной смеси. В остальных синтезированных образцах установлено несколько фаз: Au-содержащий науманнит (при x=0.25), фишессерит стехиометрического и нестехиометрического состава (при x от 0.25 до 1.75), AuSe с примесями серебра до 0.1 мольной доли (при x from 0.75 to 1.75), Au-Ag сплавы пробностью от 850 до 1000 ‰ (x=0.25 and x from 1 to 2) и фаза состава AgAuSe (при x от 0.75 до 1.25). Селениды золота и серебра образуют эвтектоидные срастания: акантит-фишессеритовые (x=0.25), фишессерит - фаза AgAuSe (x=0.75; 1; 1.25) и фишессерит – фаза AuSe (x=1.5; 1.75).

Результаты исследования селенидов выявили ограниченный изоморфизм Ag \leftrightarrow Au и существование таких твёрдых растворов, как Ag₂Se – Ag_{1.94}Au_{0.06}Se, Ag_{3.2}Au_{0.8}Se₂ – Ag_{2.8}Au_{1.2}Se₂ и Au_{0.9}Ag_{0.1}Se - AuSe. Примеси золота в селене и селена в золоте ниже предела обнаружения микрорентгеноспектрального анализа. На основании полученных и имеющихся литературных данных [1,6,7] построена трехкомпонентная изотермическая диаграмма Ag-Au-Se и псевдобинарная фазовая диаграмма Ag_{2-x}Au_xSe для интервала 25-1050°C и х от 0 до 2. Фаза AgAuSe частично инконгруэнтно плавится с образованием фишессерита Ag₃AuSe₂, высокопробного золота и селенида золота по реакции: 3AgAuSe = Ag₃AuSe₂ + Au + AuSe.

Литература

1. G.A. Wiegers. Journal of the Less-Common Metals, 1976, 48, 269.

2. A.M. Evans. Ore Geology and Industrial Minerals, 1993, London, Blackwell, 403 p.

- 3. G.E. Cranton, R.D. Heyding, Canadian Journal of Chemistry, 1968, 46, 2637.
- 4. I.Ya. Nekrasov, S.E. Lunin, L.N. Egorova, ДАН, 1990, 311, 943.

5. K. Soldenhoff, Patent US 20110083531 A1 20.04.2011, 2011

6. E. Osadchii, E.Echmaeva, American Mineralogist, 2007, 92, 640.

7. Е.А. Echmaeva, Е.G. Osadchii, Геология рудных месторождений, 2009, 51, 247.

РАСТВОРИМОСТЬ МИКРОЛИТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ NaF ПРИ 800°С

Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. Институт экспериментальной минералогии PAH redkin@iem.ac.ru

Растворы P-Q типа в области несмесимости при высоких T-P параметрах представляют интерес в качестве растворителей рудных компонентов, поскольку образуют пару флюидных фаз L₁ и L₂, существенно отличающихся по содержанию солей и, соответственно, по растворяющей способности в отношении рудных компонентов. Это явление играет важную роль в процессах мобилизации труднорастворимых рудных компонентов из магматических расплавов. В зависимости от состава соли область несмесимости проявляется при относительно низких давлениях (хлориды натрия, калия)) или при высоких давлениях флюида (фториды натрия, лития). В связи с этим магматогенный источник рудного вещества рассматривается как приповерхностный (глубиной до 3 км) или глубинный (глубиной свыше 7 км). Особый интерес представляет водный раствор фторида натрия P-Q типа, имеющий критическую точку при T>700 °C и Р≈200 МПа. Однако составы сосуществующих фаз L₁ и L₂ в области несмесимости, лежащей над критической точкой Q все еще не известны. В связи с этим нами проводятся экспериментальные исследования по определению концентрации NaF в L₁ и L₂ флюидных фазах в области несмесимости водно-солевого раствора NaF-H₂O при указанных физико-химических параметрах.

Методом растворимости микролита впервые оценены концентрации NaF в L₁ (раствор умеренной плотности) и L₂ (плотный раствор) фазах в области жидкостной несмесимости в системе NaF-H₂O при 800°C, P=170, 200 и 230 МПа. L₁ и L₂ фазы при P=230 МПа содержат 12±1 и 25±1 мас. % [1], при Р=200 МПа – 5±1 и 26±1 мас. % NaF. Установлена низкая растворимость микролита при 800°C, P=200-230 МПа в растворах NaF. Концентрация тантала в растворе NaF, равновесном с микролитом и флюоритом, в интервале концентраций от 0 до 8 m NaF (25 мас. % NaF), не превышала 3×10^{-5} m Ta. Оценены термодинамические свойства некоторых тантал-содержащих твердых фаз и компонентов раствора, позволяющих моделировать перенос и осаждение тантала гидротермальными растворами. Термодинамическими расчетами, с использованием специальных программ [2], показано, что главный вклад в растворимость микролита в растворах до 8 m NaF вносят частицы $HTaO_3^\circ$ и TaO_2F° , а в растворах, содержащих более 16.5 m NaF, преимущественными являются частицы $Na_6H_2Ta_6O_{19}^{\circ}$. Расчеты в модельных танталсодержащих системах при 550°C и 100 МПа показали, что для мобилизации значительных количеств тантала необходимы кислые фторидные гидротермальные растворы, в которых Ta⁵⁺ преимущественно находится в форме частиц ТаООНF₂°. Осаждению тантала из растворов способствует подщелачивание раствора, снижение концентрации фтор-иона, происходящие в результате взаимодействия с породами повышенной щелочности, содержащими значительные количества кальция, магния (карбонатиты) и другие фторофильные элементы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ N 14-05-00145-а, 15-05-03393-а и Программы ОНЗ РАН №2.

- 1. А. Ф. Редькин, Н. П. Котова, Экспериментальная геохимия, 2013, Т. 1. № 3. URL: <u>http://exp-geochem.ru/JPdf/03_2013/RUS/16_03_2013</u> Rus.pdf.
- 2. Ю. В. Шваров, Тезисы докл. IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле». Москва. Изд. РГГРУ, 2009, С. 289.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАПЕЛИТОВ С ФЛЮИДАМИ H2O-CO2-(K, Na)Cl В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Сафонов О. Г.^{1,*}, Косова С.А.¹, Татаринова Д.С.¹ ¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия oleg@iem.ac.ru

Метапелиты – это важнейшие в геодинамическом и петрологическом отношении составляющие докембрийских гранулитовых комплексов. Согласно некоторым моделям и экспериментальными данными при давлениях 5-15 кбар (см. обзор [1]), кордиерит, гранат, ортопироксен, шпинель, силлиманит появляются как перитектические фазы при частичном плавлении двуслюдяных ассоциаций на фоне прогрессивного метаморфизма при температурах > 800-900°С. Однако нельзя исключать, что и метаморфизованные в условиях гранулитовой фации метапелиты продолжают оставаться источником расплавов при воздействии на них внешних флюидов, высоких температур (UHT метаморфизм) и/или декомпрессии на регрессивной стадии метаморфизма.

С целью изучения реакций и плавления высокоглиноземистых пород с участием водноуглекисло-солевых флюидов в условиях гранулитовой фации метаморфизма проведены эксперименты по взаимодействию ортопироксен (Opx) – кордиерит (Crd) – биотит (Bt) – плагиоклаз (Pl) – кварцевого (Qtz) метапелита (формация Банделиеркоп, Лимпопо, ЮАР) с флюидами H₂O-CO₂-(K, Na)Cl при 6 кбар и 850^oC.

Частичное плавление метапелита обуславливается, главным образом, реакциями Bt + Pl + Qtz = Opx + (амфибол) + ильменит + расплав, участие кордиерита в которых незначительно. Этот минерал замещается разнообразными ассоциациями, главную роль в которых, несмотря на относительно низкую активность воды, играют водосодержащие фазы. Так, например, при реакциях с флюидами H₂O-CO₂-NaCl по кордиериту формируются ассоциация (твердого раствора с переменным содержанием аспидолита - NaMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂), шпинели и альбита, а в его контактах с ортопироксеном возникают каймы жедрита, содержащего до 3.5 мас. % Na₂O. Флюиды H₂O-CO₂-KCl приводят к замещению кордиерита ассоциациями биотита с силлиманитом, корундом, шпинелью. Формирование новых минеральных парагенезисов в метапелите в равновесии с водно-углекислосолевыми флюидами контролируется активностями щелочных компонентов, а активности H₂O и CO₂ оказывают лишь второстепенный эффект. Этот вывод согласуется с результатами моделирования ассоциаций метапелита в терминах lg(a_{H2O})-lg(a_{Na2O}) и lg(a_{H2O})-lg(a_{K2O}) с использованием метода минимизации энергии Гиббса (программный комплекс PER-PLE_X).

В результате взаимодействие метапелита с флюидами H_2O-CO_2 -NaCl и H_2O-CO_2 -KCl формируются гранитные расплавы известкового и известково-щелочного состава с FeO/(MgO+FeO) < 0.8 при MgO+ Σ FeO = 1.5 – 2.5 мас. %. Содержания Al₂O₃ в этих расплавах определяется степенью участия кордиерита и продуктов его распада в реакциях плавления. При параметрах экспериментов в образцах доминируют расплавы, содержащие 13-16 мас. % Al₂O₃. В целом составы расплавов близки к составам расплавов, генерирующихся при плавлении биотит и мусковит содержащих ассоциаций в широком интервале температур и давлений.

Эксперименты позволили провести интерпретацию некоторых реакционных структур в метапелитах Южной Краевой Зоны (ЮКЗ) комплекса Лимпопо (ЮАР), включающих Naсодержащий жедрит, биотит, силлиманит (кианит), кислый плагиоклаз, по кордиериту и частично ортопироксену как продуктов взаимодействия пород с водно-углекисло-солевыми флюидами при температурах близких к пику метаморфизма.

Литература

10. R. F. Weinberg, P. Hasalová, Lithos, 1972, 212-215, 158.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТЛАНДИТА ПРИ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe-Ni-S РАСПЛАВА КАК КОЛЛЕКТОРА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синякова Е.Ф.^{1,*}, Косяков В.И.² ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева efsin@igm.nsc.ru

Пентландит $pn - (Fe_zNi_{1-z})_{9+\delta}S_8$ – встречается во всех типах зональных массивных сульфидных руд магматогенных платино-медно-никелевых месторождений. Для pn характерны широкие вариации состава (Ni/Fe от ~0.7 до >2.0), важными примесями являются медь, кобальт. Пентландит является одним из основных концентраторов ЭПГ.

В богатых никелем рудах *pn* присутствует в мелкодисперсных включениях в пирротине и образует каймы вокруг его зерен. Это позволяют утверждать, что в этих рудах *pn* образуется в результате твердофазных процессов. В богатых медью сульфидных рудах *pn* находится в виде крупных (до 2 см) зерен в ассоциации с медистыми минералами. Было предположено, что такой *pn* может кристаллизоваться непосредственно из богатой медью сульфидной магмы [1]. К настоящему времени опубликовано очень мало информации о фазовых ассоциациях с участием пентландита в системе Cu-Fe-Ni-S, полученных методами изотермического отжига в субсолидусной области.

Общепринято, что массивные зональные рудные тела магматогенных ЭПГ-Сu-Ni месторождений образовались в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава. Поэтому для моделирования образования пентландит-содержащих ассоциаций при фракционной кристаллизации богатой медью и никелем сульфидной магмы и поведения в этом процессе ЭПГ в [2] и в настоящей работе были проведены эксперименты по направленной кристаллизации расплавов в системе Cu, Fe, Ni, S с примесями Pd, Rh, Ir и Ru по разработанной нами методике. По результатам измерения среднего состава твердой фазы построены кривые распределения макро- и микрокомпонентов вдоль образцов. По этим данным рассчитано изменение состава расплава при кристаллизации. Образцы состояли из нескольких зон с разным химическим составом. Обнаружено, что при охлаждении высокотемпературных твердых растворов, закристаллизовавшихся из расплава, протекают цепочки субсолидусных реакций с образованием смеси крупно- и мелкодисперсных фаз с формированием сложных для интерпретации микроструктур. Тем не менее, на основании результатов химического анализа и микроскопических исследований шлифов вдоль образца удалось предположительно установить фазы, выделяющиеся из расплава в каждой зоне, определить уравнения фазовых реакций, протекающих при переходе от одной зоны к другой. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что на диаграмме плавкости системы Cu-Fe-Ni-S существует небольшое по величине поле первичной кристаллизации пентландита. Кроме первичного пентландита в образцах присутствует вторичный пентландит, образовавшийся при распаде моносульфидного, промежуточного и борнитового твердых растворов.

При исследовании поведения примесей ЭПГ при направленной кристаллизации расплава показано, что Ru, Rh, Pd и Ir ассоциированы с первичным пентландитом. В зернах, ламелях и каймах вторичного пентландита превалирует примесь Pd или смесь Pd и Rh.

Литература

1. A.J., Ebel D.S., Asif M., etc., Eur. J. Mineral., 1997, 9, 365.

2. Е.Ф. Синякова, В.И. Косяков, Вестник Отделения наук о Земле РАН, 2007, 1(25).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ REE (La, Ce), Sr, Cs В БОРОСИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Сук Н.И.^{*}, Котельников А.Р. ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл. sukni@iem.ac.ru

Ранее была установлена избирательная концентрации элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости [1, 2]. Полученные данные, по-видимому, могут оказаться полезными при разработке методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Стекла, как метастабильная фаза, не отвечают требованиям к матричным материалам для долговременного хранения радионуклидов [3]. В связи с этим проводились исследования, направленные на изучение избирательной концентрации REE (La, Ce), Sr, Cs расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости. В качестве расплавов-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в платиновых ампулах. Исходным веществом служили модельные боросиликатные и алюмофосфатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti, предварительно наплавленные при T= 1200°C, P=1 кбар на установке высокого газового давления или в KO-14 при T=1200°C, а также реактивы SiO₂, NaPO₃ и (Na_{1.5}Li_{1.5})₃AlF₆. Опыты проводились в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H₂O. Продукты опытов анализировались на микрозонде.

В системах боросиликатное стекло – фосфатная фаза и алюмофосфатное стекло – SiO₂ эксперименты проводились при 1200°С, P=2 кбар, в системах боросиликатное стекло – алюмофторидная фаза и алюмофосфатное стекло – алюмофторидная фаза при T=800°С, P=1.5 кбар.

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или между боросиликатным и алюмофторидным) расплавами, которые образовывали слои или капли одного расплава в другом. При этом происходило разделение элементов между фазами. Из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле.

В системе алюмофосфатное стекло – SiO₂ наблюдалась жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами, и происходило разделение элементов между фазами. Полученные данные показывают преимущественное концентрирование Sr в фосфатном расплаве, а Cs – в силикатном. Редкоземельные элементы концентрируются в кристаллах монацита, который является высокоустойчивым в природных процессах.

В системе алюмофосфатное стекло – алюмофторидная фаза в сухих условиях ликвации не наблюдается, хотя отмечается неоднородность составов стекол. В водосодержащих системах присутствуют закалочные фазы (по-видимому, криолит). Редкие земли концентрируются в кристаллической фазе (редкоземельных фосфатов).

Литература

1. Е.Н. Граменицкий, Т.И. Щекина, В.И. Девятова, М: ГЕОС. 2005. 188 с.

2. Н.И. Сук, Петрология, 1997, 5, 1, 23-31.

3. A.E. Ringwood, et al., Radioactive waste forms for the future, 1988, 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАСТВОРИМОСТИ ГЛАВНЫХ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ РТУТИ В ГАЗОПАРОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ СИСТЕМЫ Hg-H₂O

Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В.* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова rinutiya@mail.ru

Нами ранее [1] была изучена гидратация паров ртути в газопаровой фазе системы Hg⁰_(ж) − H₂O при 180 ⁰C и в серии кинетических экспериментов с водяным паром было показано, что в системе отсутствует комплексообразование, т.е. концентрация элементарной ртути [2, 3] в газопаровой фазе целиком определяется летучестью её атомарных паров. Более детальные исследования системы по растворимости валентных форм ртути показали, что при низких температурах и стандартной летучести кислорода в атмосфере (в природных обстановках) доминируют не пары Hg^0 , а оксид ртути (HgO), и в жидкой фазе концентрации ртути обеспечиваются растворимостью монтроидита, определяемой гидроксокомплексом Hg(OH),. Нами детально изучена растворимость оксида ртути при моновариантном равновесии $Hg^0_{(ж)} - HgO_{(тв.)} - H_2O$ в окислительных и восстановительных условиях [2-4] и показано, что в большинстве природных обстановок (термы Камчатки, атмосфера) при низких температурах доминируют формы Hg(II) и лишь в восстановительных условиях и температурах более 100-120 °C в газовой и жидкой фазах преобладают пары Hg°. Растворимость монтроидита в воде (HgO_(тк)) достаточно велика (51.28 мкг/кг H₂O или 2.37 10⁻⁷ моль/кг при 298.15 К) и существенно выше растворимости элементарной ртути в воде при этих условиях в отсутствии кислорода (1.95 мкг/кг H₂O [4] или 9.72 10⁻⁹ моль/кг). Для лабильного в газопаровой смеси равновесия $Hg^0_{(r)} + HgO_{(r)} + H_2O\Box Hg^{2+}_2 + 2OH^-$ такое соотношение концентраций Hg^0 и HgO в водной фазе ($\lg m_{\text{Hg}^0} = -8.01$ и $\lg m_{\text{HgO}} = -6.63$) в резуль-

тате гетерофазного процесса редокс-диспропорционирования определяет быстрое вымывание окисленной формы из газовой фазы. Рассмотрение наших данных (натурных и экспериментальных) снимает ряд ранее необъясненных противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути как в термах Камчатки, так и в воздухе.

- Ю.В. Алехин, С.А. Лапицкий, В.В. Пухов, С.В. Ткаченко. Экспериментальные исследования нуль-валентных форм переноса тяжелых металлов и глобальный цикл ртути // XV Росс. совещ. по эксп. минер. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 141-143.
- 2. Ю.В. Алехин, Р.В. Фяйзуллина. Равновесия основных валентных форм ртути в гетерофазных флюидах // ВЕСЭМПГ. М., 2015. С.6-7.
- Ю.В. Алехин, Р.В. Фяйзуллина. Валовые содержания ртути в конденсированных фазах терм Камчатки, доминирующие формы переноса, плотности потоков и балансовые оценки // II Междунар. симп. «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015.
- 4. Yu.V.Alekhin, N.R.Zagrtdenov, R.V.Mukhamadiyarova. Experimental research of metal mercury solubility in water // Goldschmidt Conference Abstracts, 2011. P. 421.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (CI, F и H2O) МЕЖДУ МАГМАТИЧЕСКИМИ РАПЛАВАМИ И ВОДНЫМИ ФЛЮИДАМИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Чевычелов В.Ю. ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл. chev@iem.ac.ru

Флюиды, отделяющиеся от силикатного расплава при падении давления во время подъема магмы, будут содержать все меньшие количества хлора и, по-видимому, фтора за счет перераспределения этих галогенов в расплав. Влияние давления на распределение F выражено более слабо по сравнению с Cl.

Экспериментальные исследования по растворимости (1*н* NaCl+0.1*н* HCl) хлоридного подкисленного флюида в модельных расплавах гранодиоритового, гранитного и лейкогранитного состава были проведены при T=900-1000°C и P=500 и 100 МПа [1]. Отношение масс флюид/расплав составляло (2-3):1. Содержание Cl после опытов было определено только в гранитоидном расплаве (стекле). Показано, что при уменьшении давления от 500 до 100 МПа содержание хлора в силикатном расплаве возрастает в 3-2.5 раза (от 0,3 мас.% до 0.9-0.8 мас.% в гранодиоритовом расплаве, от 0.2 % до 0.6-0.5 % в гранитном расплаве и от 0.2 % до 0.5-0.4 % в лейкогранитном расплаве). В этих условиях содержание H₂O в гранитоидном расплаве уменьшается приблизительно в 2.5 раза от 9-11 мас.% до 4 мас.% [2].

Другая серия экспериментов по растворимости (HCl+HF) флюидов различной (от 1*н* до 16*н*) концентрации в фонолитовом расплаве была проведена при T=1000°C и P=400, 200 и 50 МПа [3]. Отношение масс флюид/расплав составляло 0.15:1. Содержания F и Cl в расплаве (стекле) после опытов были определены методом микрозондового анализа. Содержание воды в силикатном расплаве уменьшилось с падением давления от 8-9 мас.% при 400 МПа до 6 мас.% при 200 МПа и до 2-3 мас.% при 50 МПа [4]. Содержания Cl, F и H₂O во флюиде, сосуществующем с фонолитовым расплавом, были рассчитаны, используя метод баланса масс. Показано, что с уменьшением давления содержание Cl в фонолитовом расплаве возрастает (от 0.1 до 0.35 мас.% при 1*н* HCl), а во флюиде падает (от 8-9 до 1.5 мас.%). С ростом концентрации флюида влияние давления на распределение F по сравнению с Cl. При 3-7*н* HF флюиде с уменьшением давления содержание F во флюиде, сосуществующем с фонолитов влияние на распределение F по сравнению с Cl. При 3-7*н* HF флюиде с уменьшением давления содержание F во флюиде, сосуществующем с равлением равления содержание F во флюиде, сосуществующем с равлением равления на распределение F не установлем, уменьшается. При 1*н* HF флюиде влияние давления на распределение F не установлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-05-03393-а и программы № 2 фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН.

- 1. V.Yu. Chevychelov, T.K. Chevychelova, Neues Jahrbuch fur Mineralogie. Abhandlungen, 1997, 172 (1), 101.
- 2. W. Johannes, F. Holtz, Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Minerals and Rocks. № 22, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996, 335p.
- 3. В.Ю. Чевычелов, А.А. Муханова, Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2008, 1 (26), М.: ИФЗ РАН, URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-41.pdf.
- 4. H. Behrens, V. Misiti, C. Freda, F. Vetere, R.E. Botcharnikov, P. Scarlato, American Mineralogist, 2009, 94, 105.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ САІ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Шорников С. И. ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского sergey.shornikov@gmail.com

Физико-химическое моделирование процессов испарения и конденсации – актуальная задача в изучении генезиса метеоритов. Особый интерес исследователей вызывает вещество тугоплавких Ca–Al–включений (CAI), встречающихся в углистых хондритах и являющихся самыми ранними объектами Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками. Основу этого вещества составляют следующие минералы: алюминат кальция, гроссит, гибонит, перовскит, шпинель, энстатит, форстерит, диопсид, акерманит, геленит, анортит и гроссуляр. Таким образом, термодинамические свойства вещества САІ могут быть описаны в рамках многокомпонентной оксидной системы CMATS (CaO–MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂).

Современные генетические модели САІ опираются на результаты экспериментальных исследований испарения многокомпонентных оксидных систем в условиях вакуума и высоких температур. При моделировании процесса испарения оксидного расплава важнейшим параметром является активность оксида (*a_i*), определяющая его парциальное давление. В настоящее время наиболее надёжным методом определения активностей оксидов в многокомпонентной системе в условиях вакуума и высоких температур является масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена. В свою очередь, этот метод позволяет также проверять корректность различных теоретических подходов, позволяющих рассчитывать величины активностей оксидов в расплаве в значительном интервале температур и концентраций.

В этом отношении наиболее предпочтительными представляются термодинамические модели в рамках теории идеальных ассоциированных растворов (ТИАР), позволяющие более точно в сравнении с моделями MELTS и CMAS рассчитывать термодинамические свойства расплавов и их химическую эволюцию в процессе испарения. Их преимущество состоит в том, что определение активностей оксидов в расплаве основывается на прямых экспериментальных измерениях, тогда как в моделях MELTS и CMAS их значения получают расчётным путем. В качестве параметров моделей в рамках ТИАР используются стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз (ΔG°), входящих в рассматриваемую многокомпонентную систему, образованную из произвольного числа компонентов. Однако величины ΔG° зачастую не имеют требуемой точности (особенно в области высоких температур), в чём легко убедиться, сопоставляя принятые в различных справочных изданиях термодинамические величины.

Исходя из рассмотрения имеющихся экспериментальных данных о высокотемпературных свойствах минералов, содержащихся в САІ, были рекомендованы термодинамические данные об энергиях смешения минералов и их расплавов в интервале температур 1200–2500 К, позволяющие определить значения ΔG° . Показано, что наименьшими энергиями смешения обладают перовскит и геленит, наибольшими – гибонит и энстатит. Энергии смешения для всех минералов в области кристаллической фазы в рассматриваемом температурном диапазоне изменяются незначительно, что связано с их небольшими величинами энтропий смешения. Однако в области жидкой фазы энергии смешения для всех минералов резко понижаются с ростом температуры.

Корректность рекомендованных термодинамических данных была подтверждена расчётами в рамках ТИАР величин активностей оксидов в бинарных и тройных системах, входящих в систему CMATS, а также результатами расчётов эволюции состава многокомпонентного расплава, совпадающими с экспериментальными данными. XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии
Секция IV

РАСПЛАВНЫЕ И ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПРИРОД-НЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ

ПЛАВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНОГО ГРАНИТА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ 400 МПа

Аранович Л.Я. ^{1,2*} Шапошников В.В.¹ ¹ИГЕМ РАН ²ИЭМ РАН lyaranov@igem.ru

При давлении 0.4 ГПа в аппарате с внутренним нагревом в диапазоне температуры 550-750°С проведены эксперименты по плавлению модельного гранита состава $Ab_{69}Qtz_{31}$ (весовое отношение) в присутствии водных растворов Na₂CO₃, концентрация соли в которых менялась от 0.1 до 0.4 (мольная доля). Установлено, что температура плавления гранита (*Tnл.*) в присутствии растворов Na₂CO₃ на 120-150°С ниже, чем в чистой воде. Это связано с высокой растворимостью Na₂CO₃ в алюмосиликатном расплаве и, возможно, с высокой растворимостью H₂O в расплавах повышенной щелочности. Отчетливой зависимости *Tnл.* от концентрации соли в растворе не обнаружено. Простая модель смешения компонентов расплава в системе Ab+Qtz+Na₂CO₃+H₂O хорошо описывает результаты экспериментов. По литературным и оригинальным данным рассчитаны бинарные параметры взаимодействия компонентов расплава (*Wi-j,* Дж/моль; *Ab* - альбит, *Carb*- Na₂CO₃, *Qtz* – кварц, Si4O₈): W_{Ab-Carb} = -35700; W_{Carb}- H₂O =5550; W_{Qtz-Carb} =-42000.

Эти параметры согласованы с модельными величинами других бинарных параметров водосодержащего алюмосиликатного расплава по [1]. На рисунке результаты расчета сопоставлены с экспериментами [2] по плавлению альбита в «сухом» Na₂CO₃ при давлении 100 МПа (рис. а) и с данными [3] по плавлению (растворимости) Na₂CO₃ при 150 МПа (рис. б). Видно, что согласие расчетов с экспериментами очень хорошее. Проведенные эксперименты позволяют объяснить происхождение низкотемпературных гранитных пегматитов, минералы которых содержат расплавные и флюидные включения с карбонатми и бикарбонатами щелочных металлов. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта $P\Phi\Phi M N^2 14-05-01053a$



- 1. Holland, T., Powell, R. Journal of Petrology, 2001, 42, 673-683.
- 2. Koster van Groos A. F., Wyllie P. J. American Journal of Science, 1966, 264, 234-255.
- 3. Koster van Groos A. F. American Mineralogist, 1990, 75, 667-675.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КРЕКИНГА И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Балицкий В.С.^{1*}, Пентелей С.В.², Балицкая Л.В.¹, Пиронон Ж.², Баррес О.² ¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка ²Университет Лотарингии, Нанси, Франция balvlad@iem.ac.ru

Осуществлены эксперименты с использованием синтетических флюидных включений (ФВ) в кварце с целью установления влияния температуры на кинетику и особенности крекинга нефти и ее метаморфических превращений. Кварц с ФВ выращивался в водно-нефтяных флюидах в диапазоне температур 240–700°С и давлений 10–150 МПа на кварцевых ZXи ZY-стержнях. Доли нефти во флюидах и включениях составляли от 1 до 50 и от 0,2 до 95 об. %.

Исследования показали, что в даже в самых ранних ФВ в кварце, выращенном при температуре 290/300°С в опытах, длившихся менее 80 суток, никаких признаков крекинга нефти не обнаруживалось. Однако при последующей автоклавной обработке подобных включений при 320, 330 и 350°С в них через 15, 7 и 2 суток, соответственно, появлялись метан и твердые битумы, а фаза жидких углеводородов обогащалась легкими нефтяными фракциями. Подобные изменения в составе той же нефти начали отмечаться во ФВ в кварце только при увеличении продолжительности опытов до 250–300 суток. В опытах при 330– 500°С время, необходимое для подобного процесса, сокращалось в десятки и более раз. Сопоставление всех указанных фактов свидетельствует о существовании кинетической зависимости между температурой и началом процесса крекинга нефти.

Установлено также влияние объемных соотношений водной и углеводородных фаз на прекращение или, наоборот, углубление процессов крекинга нефти вплоть до превращения ее в две остаточные фазы: метан и твердые битумы (вплоть до графита). В условиях преобладания в водно-нефтяной смеси водной фазы над жидкими УВ, повышение температуры до 330–400°С приводит к полному растворению последних в водной фазе с формированием гомогенных, в том числе сверхкритических флюидов. Крекинг в таких системах прекращается: после 30–40 суточной изотермической обработки в гомогенном флюиде состав и объемные соотношения всех присутствующих во включении фаз обратимо сохраняются при охлаждении. Это является прямым экспериментальным доказательством возможности нахождения и миграции нефти в земных недрах в составе высокотемпературных гомогенных, в т.ч. сверхкритических флюидов.

По-иному ведут себя при повышении температуры существенно нефтяные включения, в которых доля нефти составляет не менее 75–95 об. %. До 300°С они остаются неизменными. Но уже при 320°С в них появляется метан, возрастает доля легких нефтяных фракций и выделяются остаточные твердые битумы. При повышении температуры до 380°С водная фаза и жидкие углеводороды практически полностью исчезают на фоне одновременного увеличения доли метана и твердых битумов.

Основной причиной различия указанных процессов крекинга является то, что в первом случае нефть при достижении определенных ТР-параметров полностью растворяется в водной фазе с образованием истинного раствора, в котором УВ утрачивают способность к расщеплению. Во втором случае, наоборот, водная фаза полностью растворяется в нефти, и входящие в ее состав УВ продолжают подвергаться крекингу вплоть до превращения в метан и остаточные твердые битумы.

Работа поддержана РФФИ, проект № 12-05-00937-а.

ФЛЮИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В КОРДИЕРИТАХ ИЗ ПЕГМАТИТОВ DOLNÍ ВОRУ И СРЕДНЕГО УРАЛА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Томиленко А.А., Бульбак Т.А.^{*} ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева taras@igm.nsc.ru

Методом капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) определены компонентный состав и относительные концентрации летучих, локализованных в структурных каналах и полостях, включениях и дефектах природных кордиеритов. Экстракция газовой смеси произведена без пиролиза при ударном разрушении кристаллического образца в потоке инертного газа (Не, чистота 99.9999%). Исследованы природные Na-Li-Be кордиерит [1] из Ве-гранитных пегматитов (Буженинов Бор, Мурзинское пегматитовое поле, Средний Урал, Россия) и Li-секанинаит [2] из глиноземистых гранитных пегматитов Dolní Bory (Чешская Республика). Установлено, что доминирующим флюидным компонентом в Liсеканинаите железистостью 97% является вода (≈54 отн.%). Содержание СО₂ около 2.4 отн.%. Доля алифатических углеводородов, включая парафины (нормальные от метана СН4 до н-гексадекана C₁₆H₃₄ и их изомеры) и олефины (от C₄H₈ до C₉H₁₈), около 23 отн.%. Концентрация циклических углеводородов, включая нафтены (циклобутан) и арены (бензол, толуол, ксилол), не более 1.7 отн.%. На кислородсодержащие углеводороды приходится (в отн.%): на спирты – 6.7; альдегиды – 7.3, кетоны и эфиры до 2.8. Эфиры представлены уноналактоном (C₉H₁₆O₂, 0.62 отн.%) и метиловым эфиром 2-бутеновой кислоты (C₅H₈O₂, 0.18 отн.%) Суммарное содержание серосодержащих компонентов (сероводорода, сероуглерода и диметилдисульфида) не более 0.4 отн.%, а азотсодержащих (амидов и цианидов) не менее 1 отн.%. Концентрации галогенсодержащих флюидных компонентов (хлорбутана и 4-трифторметилбензоламина - С7Н6F3N) не менее 3 отн.%.

Среди флюидных компонентов Na-Li-Be кордиерита доля воды более 62 отн.%, а - CO₂ около 1.6 отн.%. Содержание алифатических углеводородов, включая парафины (н-алканы от этана C₂H₆ до н-гексадекана C₁₆H₃₄) и олефины (от C₄H₈ до C₉H₁₈), около 17.7 отн.%. Концентрация циклических углеводородов – аренов (C₆H₆, C₇H₈, C₈H₁₀) около 1 отн.%, нафтены не обнаружены. В составе кислородсодержащих углеводородов на долю спиртов приходится (в отн.%) – 3.3, альдегидов – 4.4, кетонов и эфиров - около 8.1. Среди спиртов преобладает 1-бутанол (2.08 отн.%), наименьшее содержание у изотридецилового спирта (C₁₃H₂₈O) – 0.16 отн.%. Альдегиды представлены преимущественно нормальными гомологами от ацетальдегида (C₂H₄O) до н-додеканаля (C₁₂H₂₄O), бензальдегид (C₇H₆O) обнаружен в обоих изученных образцах. Доля серосодержащих компонентов (сероуглерода CS₂ и диметилдисульфида C₂H₆S₂) в извлеченной газовой смеси не более 0.7 отн.%, а азотсодержащих (2-метилпиримидина C5H₆N₂) - не менее 1 отн.%. Галогенсодержащие флюидные компоненты в Na-Li-Be кордиерите не обнаружены. Гетероциклические соединения представлены 1,4-диоксаном (C₄H₈O₂, 0.27 отн.%) и 2-этокси-4-этил-2,3-дигидрофураном (C₈H₁₄O₂, 0.25 отн.%).

Впервые выполнен детальный анализ углеводородов и других индивидуальных веществ и соединений в кордиеритах из гранитных пегматитов. Показано соответствие форм нахождения флюидных компонентов в кордиерите (по данным ИК-спектроскопии) и форм выделения из кордиеритов при ударном разрушении образца в ходе беспиролизного ГХ-МС анализа.

Литература

1. E.V. Sokol, Yu.V. Seryotkin, T.A. Bul'bak, Eur. J. Miner., 2010, 22, 4, 565-575.

2. P. Černý, R. Chapman, W.Schreyer, L. Ottolini, P. Bottazzi, C.A. McCammon, Can. Mineral., 1997, 35, 167-173.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ДИОПТАЗЕ АЛТЫН-ТЮБЕ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Бульбак Т.А.^{*}, Томиленко А.А. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева taras@igm.nsc.ru

Впервые методом беспиролизной капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии при ударном разрушении образца определен компонентный состав летучих, локализованных как в структурных каналах и полостях, так и в единичном включении природного диоптаза (Cu₆[Si₆O₁₈]×6H₂O, Алтын-Тюбе, Карагандинская область, Казахстан). Установлено (рис. 1), что флюид в структурных полостях диоптаза представлен преимущественно водой (~94 отн.%) и CO₂ (до 5 отн.%). В составе летучих из включения преобладают вода (до 49 отн.%), алифатические углеводороды и диоксид углерода (по ~11 отн.%). Серосодержащие соединения представлены COS, SO₂, CS₂, тиофеном и его альдегидами. Из алканов обнаружены додекан, тридекан и тетрадекан, из альдегидов – октаналь, нонаналь, деканаль и бензальдегид, из кетонов – октанон, ацетофенон, нонанон и деканон. Ароматические углеводороды во включении содержатся в виде бензола, толуола и их производных, а гетероциклические органические соединения в виде фурана и его гомологов. Спирты представлены деньмом и з,4-диметилтиофенолом (C8H10S).



Рис. 1. Хроматограммы по полному ионному току газовых экстрактов из пластинок диоптаза без включений (верх) и с единственным включением ($\emptyset \approx 100$ мкм, низ).

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ГРОРУДИТАХ КАРИЙСКОГО РУДНОГО УЗЛА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Волкова М.Г.*, Спиридонов А.М. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, mariavolkova2008@yandex.ru

В Карийский рудный узел расположен в пределах Монголо-Охотской сутуры и контролируется Усть-Карской купольно-кольцевой структурой. Грорудиты занимают здесь внутрирудное положение и имеют парагенетическую связь с золотым оруденением позднеюрского рудного этапа [1].

На рудном участке «Новинка» грорудиты серые и зеленовато-серые порфировые жильные породы, сложенные кварцем, микроклином, альбитом и эгирином, из акцессорных сфен. Породы отличаются высокими содержаниями SiO₂ 76 мас. % и низкими – Al₂O₃ 10 мас. %; преобладанием K₂O (4,5 мас. %) над Na₂O (3,5 мас. %); низкими концентрациями F, Li, Rb, Ba и Sr; повышенными – B, Pb, Zn, W, элементов группы железа, Au (6,8 мг/т) [1].

Микрокриотермометрические исследования флюидных включений (ФВ) выполнены на микрокриотермостолике THMSG-600 («Linkam»). В порфировых вкрапленниках кварца обнаружены первичные, первично-вторичные и вторичные преимущественно газовые и газово-жидкие ФВ уплощенной и сложной формы с многочисленными апофизами, размер которых в поперечнике до 20 мкм. Температуры замерены в 38 ФВ; температура плавления льда составляет -2,5°С; полная гомогенизация ФВ в жидкость происходила при - 350°С. В результате расчетов по FLINCOR [2] и по [3] определено, что: концентрация солей - 4,2 мас.% экв. NaCl, плотность - 0,64 г/см³, давление - от 1,6 до 3 кбар.

Состав газовой и твердых фаз ФВ определялись методом рамановской спектроскопии на спектроанализаторе Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковыми детекторами (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Установлено, что газовая фаза в двух- и трехфазных ФВ содержит СО₂ и N₂, пики по H₂S и CH₄ – отсутствуют. В преимущественно газовых первичных ФВ диагностированы пики только по N₂. Твердая фаза во ФВ представлена рутилом.

Для определения элементного состава ФВ был применялся метод ИСП-МС с лазерной абляцией на приборном комплексе, состоящем из квадрупольного масс-спектрометра Perkin Elmer NexION 300D и платформы лазерной абляции NWR-213. Получены четкие аналитические сигналы от Na и K, преобладающих в составе ФВ, а также наиболее синхронные сигналы по Cl, As, Mo, Sb, Cs, W, Hg.

- 1. А. М. Спиридонов, Л. Д. Зорина, Н. А. Китаев, Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2006.
- 2. P. E. Brown, American Mineralogist, 1989, 74, 1390-1393.
- 3. R. J. Bodnar, M. O. Vityk, Fluid inclusions in minerals: methods and application. Siena, 1994, 117-130.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАСОМАТИТАХ БЕРЕЗНЯКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Волкова М.Г.*, Спиридонов А.М. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, mariavolkova2008@yandex.ru

Березняковское эпитермальное золоторудное месторождение представляет собой верхнюю часть протяжённой по вертикали медно-порфировой колонны, мезоабиссальный срез которой соответствует Томинской рудной зоне. По данным [2, 3, 5] на месторождении выделяется три основные стадии: пиритовая, полиметаллическая и пострудная.

Измерения микрокриотермометрических параметров проводилось по тридцати двум флюидным включениям (ФВ), с использованием микрокриотермостолика THMSG-600 («Linkam») и микроскопа BX-51 («Olympus»). В кварце метасоматитов были обнаружены первичные, первично-вторичные и вторичные преимущественно газовые и газово-жидкие ФВ. Двухфазные ФВ характеризуются изометричной сложной формой, реже встречаются ФВ уплощенной формы, размером в поперечнике до 15 мкм. Преимущественно газовые ФВ размером менее 8 мкм. Газовый пузырек в двухфазовых ФВ при комнатной температуре составляет 10-15 об.% вакуоли, иногда до 25 об.%.

В метасоматитах кварц-слюдистого состава (полиметаллическая стадия) двухфазные ФВ гомогенизируются жидкость ($T_{\text{гом}}$) при температурах 156-219 °C. Для метасоматитов карбонат-слюдисто-кварцевого состава (пострудная стадия) получены более низкие $T_{\text{гом}}$ - 140-155 °C. Температура плавления льда в этих породах варьирует от -3,2 до -2,2 °C, что соответствует концентрации солей во флюиде 3,6-5,2 мас.% экв. NaCl [4]. Температура эвтектики изменяется в интервале от -24,9 до -23,8 °C, а значит основным компонентом солевой системы является NaCl [1].

Полученные нами данные согласуются с данными работ [3, 5]. А именно, рудоносные растворы и растворы, формирующие пострудную стадию, имеют похожий состав и концентрацию солей. При этом, ФВ из кварца метасоматитов пострудной стадии характеризуются более низкими Т_{гом} (140-155 °C).

Определение состава газовой фазы ФВ проводилось методом рамановской спектроскопии на спектроанализаторе Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковыми детекторами (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Результаты раманавского сканирования показали, что газовая фаза во ФВ представлена преимущественно СО₂; пики по H₂S и CH₄ – отсутствуют. Отмечено, что пики по N₂ достаточно малы и диагностированы в единичных включениях, то есть, присутствие N₂ в малых количествах не исключается во всех ФВ.

Литература

1. А. С. Борисенко, Геология и геофизика, 1977, 8, 16-27.

- 2. А. И. Грабежев и др., Геология рудных месторождений, 2000, 42, 1, 38-52.
- 3. О. Ю. Плотинская и др., Геология рудных месторождений, 2009, 51, 5, 414-443.
- 4. R. J. Bodnar, M. O. Vityk, Fluid inclusions in minerals: methods and application. Siena, 1994, 117-130.
- 5. B. Lehmann. et al., Mineralium Deposita, 1999, 34, 241-249.

СОСТАВ ФЛЮИДОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫХ СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ДОЛЕРИТАМИ

Гришина С. Н.¹, Бульбак Т. А. ¹., Горяйнов С.В¹., Грязнов И.А,^{2.*} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²Новосибирский Государственный Университет grishina@igm.nsc.ru

В соленосных отложениях Сибирской платформы на контактах с магматическими телами обнаружены включения состава CO2-CH4-H2S-COS-S8 [1]. Предполагалось, что происхождение флюида такого состава связано с сульфатредукцией углеводородами, поскольку в эвапоритовой толще отмечены нефтепроявления.

Для выяснения условий образования этого флюида экспериментально изучено взаимодействие ангидрита с природным нефтесодержащей каменной солью в интервале температур 400-870°С. Давление поддерживалось на уровне 1 кбар. Условия экспериментов, а также твердые и газовые продукты для 5-и серий экспериментов приведены в табл.1.

Серия экспери- ментов	Исходные продукты	T°C	Буфер	Вновь образованные про- дукты	
				твердые	газообразные
I	NaCl	700		кальцит	CO ₂ -H ₂ O
(#01, #02, #4)	$CaMg(CO_3)_2$				
	CaSO ₄				
II	NaCl	600-850		периклаз	CO_2 - H_2S - CH_4
(#1, #3 #5, #6 #10)	$CaMg(CO_3)_2$			кальцит	
	CaSO ₄			доломит	
	нефть				
III	NaCl	400-760		кальцит	CO ₂ -H ₂ S-CH ₄ -
(#2, #9, #14, #15	$CaMg(CO_3)_2$			углероди-	$C_2H_6-C_3H_8-H_2$
	CaSO ₄			стое веще-	
	нефть			ство	
	долерит				
IV	CaSO ₄	850-870		периклаз	SO_2
(#23, #27)	долерит			диопсид	
				содалит	
V	NaCl	520-570		самород-	CO_2-S_8
(#35, 40, #41,#46)	$CaMg(CO_3)_2$			ная сера	
	SO_2				

Природные включения в галите Непско-Гаженского железорудного района и хлоридном ксенолите из кимберлитов трубки Удачная Восточная обнаружены флюиды, аналогичные по составу продуктам третьей серии экспериментов (Табл.2).

Наименова-	CO ₂	СО	N ₂	H_2S	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₆
ние							
образца							
Эксперимент	14.4	4.1	10.3	2.0	67.5	1.7	
850°C	14	9.8	29.4	1.1	40	6.0	
Удачная	0	0	24.9	0	59.3	15.8	
Зверевская 1	0	0	8.0	1.7	88.6	0.1	0.8
Непа-154	0		22.2		72.6	0.5	2.3

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ ЦИРКОНОВ ИЗ КОМАТИИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ Г. МЯНДУХА (ЮВ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА)

Куликова В.В.¹, Бычкова Я.В.², Куликов В.С.¹(Times New Roman 12pt) ¹ИГ Карельского НЦ РАН (Times New Roman 12pt, курсив) ²ИГЕМ РАН <u>vkulikova@yandex.ru</u>

На микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» (ИГ КарНЦ РАН) изучались зерна цирконов из лав коматиитовых базальтов палеопротерозойского палеорифта Ветреный Пояс (г. Мяндуха) [2] на предмет изотопных возрастов ²⁰⁶Pb-²³⁸U и ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb методами во ФГУП ВСЕ-ГЕИ (автор Д.И. Матуков). Спектр значений, как и ранее [6], для одновозрастных лав (рис. 1, вверху - ²⁰⁶Pb-²³⁸U, внизу - ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb) указывает или на принципиальные различия методов, или на некорректный выбор точек в неоднородных зернах, или, что предпочтительнее, о разной природе последних. Морфологические типы цирконов и их природа слабо изучены, но однозначно ксеногенные зерна (см. рис. 1: 1, 2, 6) ассимилированы в результате глубинной интрузии [2, 4] или захвачены расплавом при его излиянии из кварцитов, подстилающих лавы и венчающих постархейские коры выветривания. Являясь районом накопления осадков из источника сноса в зоне сопряжения палеоархейского Водлозерского блока [3] и Сумозерско-Кенозерского мезоархейского зеленокаменного пояса, прошитых неоархейскими ториевыми гранитоидами [5], они аккумулируют и разновозрастные цирконы. Составы цирконов (поток 4114 в карьере г. Мяндухи) представлены ZrO₂, часто HfO₂, CO₂, , WO₃, ThO₂, UO₃, PoO и др., но неоднозначны и дискуссионны за счет появления спектров В, С (напыление Au), Ро, Рt, Ir и др. Включения разнообразны и в большинстве случаев содержат до 50% CO₂, Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, MnO, TiO₂, FeO, Ce₂O₃, Nd₂O₃ и др., а также апатит, Pt, Ir и др. Вызывающее дискуссии, но, вероятно, достоверное присутствие РоО [4, 5 и др.] обосновывается исследованиями [1], что стимулирует дальнейшее их изучение.



Рис. 1. Зерна цирконов и включения в них из коматиитовых базальтов г. Мяндуха. Литература

- 1. Л. Вардиман, С.А. Остин, Д.Р. Баумгарднер и др. Радиоизотопы и возраст Земли <u>http://www.scienceandapologetics.com/text/443.htm</u>
- 2. В.С. Куликов, Я.В. Бычкова, В.В. Куликова, А.И. Зудин. Петрология. 2005. Т. 13. № 5. С. 516– 537.
- В.В. Куликова. Волоцкая свита стратотип нижнего архея Балтийского щита. Петрозаводск. 1993. 254 с.
- 4. В.В. Куликова, Я.В. Бычкова, В.С. Куликов. Ксеногенные цирконы в некоторых мафит-ультрамафитовых породах ЮВ Фенноскандинавского щита // http://www.minsoc.ru/2010-1-77-0
- 5. В.В. Куликова, В.С. Куликов, Я.В. Бычкова, П.В. Икконен, Н.А. Мельник. Тезисы международной научн. конф. «Гранитоиды: условия формирования и рудоносность». Киев: ООО «Геотехнологии» 2013. с. 80 – 82.6.
- 6. В.Ф. Смолькин, Е.В. Шарков. Междунар. конф. «Геология: история, теория, практика», Москва, 2009. С. 232 234.

РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КУМУЛАТАХ КОМАТИИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ Г. ГОЛЕЦ (ЮВ ФЕННОСКАНДИЯ)

Куликова В.В.^{1,*}, Куликов В.С.1, Бычкова Я.В.²

¹ИГ Карельского НЦ РАН (Петрозаводск), Россия ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Рос-

сийской академии наук (Москва), Россия

vkulikova@yandex.ru

На микрозонде микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» (ИГ КарНЦ РАН) изучалась кумулятивная зона наиболее северного расслоенного потока (1014) коматиитовых базальтов г. Голец [1, 4], представленного (снизу вверх): 1) кумуляты - коматииты за счет отсадки интрателлурического Ol и, частично, хромита с порфировой структурой (10 м); 2) Plсодержащий высокомагнезиальный коматиитовый базальт (ВКБ) (1.3 м); 3) Pl-Px НКБ (низкомагнезиальный) с толеитовой структурой (3.2 м); 4) Срх НКБ со структурой пироксенового спинифекса (1 м); 5) переслаивание ВКБ со структурой оливин-пироксенового и пироксеновых и с пироксеновым спинифексом (3.5 м); 6) задернованый участок (2 м); 7) ВКБ гломеропорфировой структуры и оливиновым микроспинифексом (10 м); 8) шлаковая корка (10.5 м), т.е. в кровле – безоливиновые Pl-Cpx или Cpx базальты [1]. Ранее для палеопротерозойского лавового озера Виктория (г. Левгора) установлено [2, 3], что расплавные включения в оливинах кумулатов отвечают составам исходных расплавов. В потоке 1014 составы слабо измененных Ol относительно устойчивы: a. (6 – 11): MgO - 38.36-37.05, SiO₂ - 42.01-39.07, FeO - 23.17-19.45. CaO - 0.36-0.27, MnO - 0.74 - 0.32 и в.(2, 3, 9): MgO -40.25-39.26, SiO2 - 40.59-39.83, FeO - 18.86-19.76, CaO - 0.31-0.29, MnO - 0.31, как и Срх: г. (1-3, 8) SiO₂ - 48.00 - 46.89, TiO₂ - 0.89 - 1.41, Al₂O₃ - 7.25 - 8.67, Fe₂O₃ - 9.34 - 10.06, MgO -14.67 - 13.20, СаО - 19.86 - 19.76, а составы кристаллов новообразованных фаз имеют пограничные содержания CaO: г. (3 – 4, 6,7,9) – 12.52 – 11.53). Впервые установлены (рис. 1) признаки динамики формирования кумулята - «подтекание» новой порции расплава ортопироксенового состава (а: 5→4+ 2-3): 1) SiO₂ - 49.64, TiO₂ - 0.70, Al₂O₃ - 10.61, FeO - 6.62, MgO - 22.79, Na₂O - 1.29, K₂O - 0.78, CaO - 7.57; 2) SiO₂ - 53.24, TiO₂ - 0.93, Al₂O₃ - 15.59, FeO - 8.42, MgO - 7.26, CaO - 10.68, Na₂O - 3.29, SO₃ - 0.59; 3) SiO₂ - 50.72, TiO₂ - 0.96, Al₂O₃ - 14.55, FeO - 10.79, MgO -9.19, CaO - 10.77, Na₂O- 3.01; 4) SiO₂ - 47.67, TiO₂ - 0.69, Al₂O₃ -13.58, FeO - 8.55, MgO - 16.16, CaO - 10.86, Na2O - 1.94, K2O - 0.54; 5) SiO2 - 49.79, TiO2 -0.84, Al₂O₃ - 13.34, FeO - 8.59, MgO - 14.93, CaO - 9.92, Na₂O - 2.11, K₂O - 0.47. Суммарные составы последовательно замеренных площадок в «пучке» ортопироксенового микроспинифекса закономерно меняются: в. (4 - 8): SiO₂ - 50.44 \rightarrow 52.10 \rightarrow 51.79 \rightarrow 51.61 \rightarrow 50.29; $\text{TiO}_2 \text{-} 0.57 \rightarrow 1.09 \rightarrow 0.66 \rightarrow 0.59 \rightarrow 0.32 \rightarrow 0.53; \text{Al}_2\text{O}_3 \text{-} 9.49 \rightarrow 14.02 \rightarrow 15.82 \rightarrow 15.55 \rightarrow 0.53 \text{-} 100 \text{-} 1000 \text{-} 100 \text{-} 1000 \text{-} 1000 \text{-} 1000 \text{-}$ 15.58; FeO - $6.49 \rightarrow 7.03 \rightarrow 11.78 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 13.72$; MgO - $26.19 \rightarrow 13.01 \rightarrow 6.88 \rightarrow 6.12 \rightarrow 12.26 \rightarrow 12.$ 6.28; CaO - $5.04 \rightarrow 9.87 \rightarrow 9.92 \rightarrow 10.17 \rightarrow 10.52$; Na₂O - $0.76 \rightarrow 2.88 \rightarrow 3.23 \rightarrow 3.32 \rightarrow 3.07$; K₂O - 1.01. Есть различия в состав Cr в породе (а. (12 - 13): 1) Cr2O3 - 47.26-47.22, FeO -37.05-38.03. Al₂O₃ - 13.55-12.83, MgO - 1.66-1.92, MnO - 0.74) и во включениях (б. (5 - 6): Cr₂O₃ - 49.26-47.44; FeO - 34.82-36.03; Al₂O₃ - 12.49-13.46; MgO - 2.17-2.16; TiO₂ - 0.63; ZnO - 0.75; MnO - 0.93.



Рис. 1. Расплвные включения в коматиитах подошвы потока 1014 (г. Голец)

- 1. Коматииты и высокомагнезиальные вулканиты раннего докембрия Балтийского щита /ред. О.А. Богатиков. Л., 1988. 192 с.
- Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В. Расплавные включения в оливинах лавового озера Виктория палеопротерозояйского рифта Ветреный Пояс (ЮВ Фенноскандия). // Матер. Международного минералогического семинара «Структура и разнообразие минерального мира», Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 57-60.
- Куликов В.С., Бычкова Я.В., Куликова В.В. Особенности структур спинифекс в расплавных включениях из коматиитовых базальтов лавового озера Виктория (палеопроте-розойски палеорифт Ветреный Пояс) //Материалы международной конференции «Федоровская сессия 2010 г.». Санкт-Петербург, 2010. с. 41 43.
- 4. В. В. Куликова, В. С. Куликов, Я. В. Бычкова К вопросу о вулканоплутонической системе «вулкан Голец – интрузив Руйга»// Геология и полезные ископаемые Карелии. №10, 2007. С. 69-81.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМАХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ТОЛБАЧИНСКОГО ДОЛА, КАМЧАТКА

Миронов Н.Л.^{1,*}, Портнягин М.В.^{1,2} ¹ ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, Москва ² GEOMAR, Kiel, Germany nmironov@geokhi.ru

Представительная коллекция из 26 природнозакаленных расплавных включений в оливине (F090-83) и матричных стекол из образца шлаков магнезиальных базальтов Северного прорыва БТТИ 1975 г. на Камчатке была проанализирована на содержание халькофильных элементов методом LA-ICPMS (CAU, Киль, ФРГ). По сравнению с примитивными стеклами базальтов COX (MgO>9 мас.%, [1]) исходные Толбачинские магмы имеют существенно более высокое (в 5-20 раз) содержание As, Sb, Tl, Pb и Bi, что может быть объяснено привносом этих элементов в мантийный источник в составе надкритического флюида из субдуцируемой плиты вместе с летучими (Cl, H₂O) и рядом литофильных элементов (K, Ba, U, Th и др.)[2] (Рис.1). Установлены также обогащенность по содержанию серебра (30-70 г/т) и более существенные вариации его содержания и значений Cu/Ag (1900-3800) относительно океанических базальтов (Ag = 25-30 г/т, Cu/Ag = 3200-4300), что можно объяснить присутствием в островодужном мантийном источнике сульфидов различного типа (MSS-SL) в отличие от источника БСОХ (SL) [3]. По содержанию Zn, Cd, In и Sn исходные островодужные расплавы не отличаются от базальтов СОХ. Фракционирование примитивных расплавов Толбачика происходит в открытых условиях, которое приводит к образованию частично дегазированных субщелочных глиноземистых базальтовых магм [2]. В ходе фракционирования большинство халькофильных элементов накапливается, однако содержание Tl, Bi, Cd и In при этом остается постоянным, отражая существенный уход этих элементов во флюидную фазу уже на магматической стадии (Рис.1). Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проекты 12-05-01131-а и 12-05-33053 мол-а-вед) и РНФ (проект № 14-17-00582).



Рис. 1 Различие по содержанию халькофильных элементов между родоначальными и фракционированными базальтовыми островодужными расплавами (Толбачик, Камчатка) и примитивными океаническими базальтами СОХ (MORB, MgO>9 мас.%, [1])

Литература

1. F.E. Jenner and H. St. C. O'Neill, Geochem. Geophys. Geosyst., 2012, 13.

- 2. M.V. Portnyagin, S. Duggen et al., Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2015.
- 3. Y. Li and A. Audetat, Earth and Planetary Science Letters, 2012, 355-356, 327-340.

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ПРИ ВЫСОКОМ ВОДНОМ ДАВЛЕНИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИСХОДНОГО СОДЕРЖАНИЯ СО2 В ОСТРОВОДУЖНЫХ МАГМАХ

Миронов Н.Л.^{1,*}, Портнягин М.В.^{1,2}, Бочарников Р.³, Гуренко А.⁴, Hoernle K.², Holtz F.³ ¹ ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, Москва ² GEOMAR, Kiel, Germany ³ Institute of Mineralogy at Leibniz University, Hannover, Germany ⁴ CRPG, Nancy, France nmironov@geokhi.ru

Точная количественная оценка валового содержания СО₂ в расплавных включениях требует их полной гомогенизации, что во многих случаях затруднительно особенно для примитивных островодужных расплавных включений [1]. Мы применили экспериментальный подход [2] для гомогенизации расплавных включений путем их гидратирования при переуравновешивании зерен оливина в матричном водном расплаве при высоком давлении [3]. Экспериментальное изучение было проведено с частично раскристаллизованными и почти полностью дегидратированными ($H_2O = 0.1$ мас.%) расплавными включениями в магнезиальном оливине (Fo₈₅₋₉₁) из образца лав Ключевского вулкана, Камчатка, при температуре 1150-1400 °C, давлении до 500 МПа, при сухих и водонасыщенных условиях и значениях фугитивности кислорода, отвечающих буферам ССО – QFM+3.3. Длительность экспериментов составляла от 1 до 28 часов. При сухих условиях гомогенизации достигнуто не было. Содержания H₂O и CO₂ в стеклах расплавных включений после водных экспериментов положительно коррелируют между собой и отрицательно с объемом флюидного пузыря, вследствие повышения внутреннего давления и увеличения растворимости CO₂ в расплавных включениях с увеличением степени гидратации расплава внутри включений. Полное растворение флюидных пузырей (гомогенизация) в расплавных включениях было достигнуто при водном давлении 300-500 МПа и температуре 1150 °C, когда содержание воды во включениях достигало 4-5 мас.%. Содержание CO₂ в гомогенизированных включениях составило 3800 ± 140 г/т, а CO₂/Nb = 3000 ± 420 , что является самыми высокими значениями среди опубликованных для типичных умеренно-калиевых примитивных островодужных расплавов. Оцененное содержание CO₂ в мантийном источнике под Ключевским вулканом составляет ~450 г/т, при этом 78-89 % этого количества происходит из субдуцирующей под Камчатку океанической плиты. Концентрации СО₂ находятся в хорошем соответствии с данными для первичных островодужных магм, полученных на основе оценок магматической продуктивности и состава вулканических газов для конвергентных окраин [4].

Результаты данной работы показывают, что природный процесс дегидратации расплавных включений является полностью обратимым в ходе экспериментального исследования включений при высоком водном давлении. Разработанная методика может быть использована для реконструкции исходного содержания CO₂, а также H₂O, S и полного элементного состава расплавных включений в оливине из вулканических пород различного типа (лавы, пирокластика), при условии, что значения температуры, фугитивности кислорода и давления, которые необходимо задавать в эксперименте, оценены независимым способом.

Литература

1. M.V. Portnyagin et al., Earth and Planetary Science Letters, 2007, 255, 53-69.

2. M.V. Portnyagin et al., Earth and Planetary Science Letters, 2008, 272, 541-552.

3. N.L. Mironov et al., Earth and Planetary Science Letters, 2015.

4. H. Shinohara, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2013, 268, 46-63.

ВКЛЮЧЕНИЯ В ХРОМШПИНЕЛИДАХ ИЗ ВЕРХНЕ-ТРИАСОВЫХ ГРАВЕЛИТОВ, СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Николенко Е.И.¹, Логвинова А.М.¹, Изох А.Э.¹, Олейников О.Б.^{2*} ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева ²ИГАБМ СО РАН nevgeny@gmail.com

Базальный горизонт карнийского яруса верхнего триаса является наиболее древним коллектором алмазов северо-восточной окраины Сибирской платформы и имеет широкое площадное распространение от низовьев р. Лены до мыса Цветкова на Восточном Таймыре (Граханов и др. 2009). Мощность базального горизонта варьирует в интервале 0,1-1 м. Наибольшая алмазоносность установлена на участке в районе устья р. Булкур (левый приток р. Лена) и достигает 10 кар/м3 (Граханов и др. 2009). В шлихах широко распространены хромшпинелиды, которые по химическому составу разделяются на несколько групп (Соболев и др., 2013). Группа с низким содержанием TiO_2 и обратной корреляцией Al_2O_3 к Cr_2O_3 (5.7-48.1 и 20.5- 61.9 мас. % соответственно) отвечает мантийным ультраосновным породам. Присутствуют также хромшпинелиды с высоким содержанием TiO_2 (1.2-9.0 мас.%) и низким содержанием Al_2O_3 (2.9-27.2 мас. %). В этих зернах отмечается зональность с уменьшением содержаний MgO и увеличение содержания FeO от центра к краю зерна. Именно в этом типе хромшпинелидов встречены полифазные раскристаллизованные расплавные включения.

Изученные включения имеют овальную форму, размер 10 - 100 микрон, часто они образуют множественные скопления. Включения представлены оливином, клинопироксеном, нефелином (до 10 мас.% К₂O), КПШ, Ti-Mg-Ca-амфиболом, Ti-флогопитом, апатитом (SrO 2.0-7.5 мас.%; F до 3.9 мас.%), перовскитом, реже встречается ильменит и сульфиды железа. Для высокохромистых хромшпинелидов из этой группы(Cr_2O_3 43-49 мас.%) характерен парагенезис магнезиального оливина (Fo 90.3-92.5 мол.%; NiO 0.27-0.32 мас.%) и хромдиопсида (F 5.0-17.6%; Ca/(Ca+Mg) 41-54.7). В хромшпинелидах с содержанием Cr_2O_3 на уровне 33-41 мас.% включения представлены клинопироксеном, либо парагенезисом низкомагнезиального оливина (Fo 85.9-88.9 мол.%; NiO 0.13-0.21 мас.%) и клинопироксена (F 14.8-23.1%; Ca/(Ca+Mg) 41-55.9).

Вопрос, связанный с первоисточником минералов тяжелой фракции в отложениях карнийского яруса до настоящего времени остается дискуссионным. Исследования вещественного состава гравелитов позволили установить в них присутствие обломков измененных ультраосновных пород с флогопитом, калиевым ПШ, клинопироксеном, хромшпинелидом (Летникова и др., 2012). Данные по составу включений из хромшпинелидов указывают на полигенный характер этих отложений, в том числе подтверждают вклад высококалиевого ультраосновного магматизма аналогичного по составу меймечитам (Соболев и др., 2013)

- 1. Н.В. Соболев и др., Геология и Геофизика, 2013, 54, 8, 1116-1178.
- 2. С.А. Граханов и др., Отечественная геология, 2009, 1, 53-61.
- 3. Е.Ф. Летникова и др., Доклады Академии наук, 2013, т. 451, №2, 193-196.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ МЕТАСОМАТИТОВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРЕЗИТОВОЕ (АМУРСКАЯ ОБЛАСТЬ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ): ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ДАННЫХ МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ПК "СЕЛЕКТОР"

Пахомова В.А.^{*}, Буравлева С. Ю., Авченко О.В., Тишкина В.Б. ФГБУН ДВГИ ДВО РАН pakhomovainator@gmail.com

Дискуссия в публикациях, посвященных генезису золото-полиметаллического Березитового месторождения, расположенного в северо-западной части Амурской области, обусловлена неоднозначностью интерпретации происхождения широко развитых в рудоносных метасоматитах своеобразных гранат-биотит-анортит-мусковит-кварцевых минеральных парагенезисов и гранатсодержащих ассоциаций. Относительно формационной принадлежности метасоматитов и происхождения руд существует несколько, в различной степени обоснованных, концепций: часть исследователей относит обсуждаемые породы к березитам, другие полагают, что это - грейзены, третьи рассматривают их как новый гранат-турмалинкварц-мусковитовый тип калиевых золотоносных метасоматитов. Новая точка зрения [1], постулирующая идею образования рудоносных гранатсодержащих минеральных ассоциаций в результате локального высокотемпературного метаморфизма ранее сформированных низкотемпературных метасоматитов, базируется на изучении развитых на площади месторождения даек гранатсодержащих пострудных метапорфиритов среднего состава, которые послужили репером при решении вопроса о роли процессов метаморфизма в геологической истории района.

Наиболее универсальным методом решения генетических проблем является разработка на основе имеющихся термодинамических данных физико-химических моделей исследуемых явлений [2]. Задача настоящего исследования - выяснение Р-Т-условий формирования метасоматитов по первичным включениям в кварце методами термобарогеохимии и сопоставление этих данных с результатами, полученными методом минимизации термодинамических потенциалов на ПК "Селектор" [1].

Метасоматические породы месторождения обнаруживают четко выраженное зональное строение. В направлении от неизмененных гранитов к центру метасоматической залежи выделяются минералогические зоны от слабоизмененных гранодиоритов (магматический парагенезис - Qz+Pl_{25–35}+Kfs+Bt+Amp), через анортитсодержащие зоны, до рудоносных метасоматитов, содержащих агрегаты граната, цинковой шпинели и турмалина.

Термобарогеохимические данные о P-T-условиях формирования метасоматитов, полученные по первичным включениям в кварце метасоматических зон различной степени преобразования, в целом соответствуют области температур и давлений, характерных для классических березитов [3]. При этом, по результатам физико-химического моделирования, определены однотипные P-T-условия формирования метапорфиритов и метасоматитов, которые оцениваются примерно в 3.9 кбар и 500°С. Причины установленного несоответствия, вероятнее всего, могут быть связаны с наличием неперекристаллизованных участков кварца в метасоматитах, благодаря чему проявилась способность минерала к сохранению "минералогической памяти".

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-05-00809А

Литература

1. О.В. Авченко и др., Геология рудных месторождений, 2014, 1, 19-40.

- 2. В.С. Шкодзинский, Наука и техника в Якутии, 2012, 1, 62-66.
- 3. С.Г. Кряжев, Вестник отделения наук о Земле РАН, 1, 2008.

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АНОРТОКЛАЗЕ ИЗ КОМЕНДИТОВ И ПАНТЕЛЛЕРИТОВ ВУЛКАНА НЕМРУТ

Перетяжко И.С.^{1,*}, Савина Е.А.¹ ¹ИГХ СО РАН им. А.П. Виноградова pgmigor@igc.irk.ru

Изучены включения в фенокристах из комендитов и пантеллеритов вулкана Немрут (Восточная Турция), расположенного вблизи коллизионной границы Анатолийской и Арабской плит. Расплавные включения (PB) встречаются в фенокристах анортоклаза и фаялита. Флюидные включения не обнаружены. PB размером 20-70 мкм в анортоклазах заполнены стеклом и одним либо несколькими пузырями. Иногда в PB находятся микролиты Naсанидина, клинопироксена, титаномагнетита. Многие PB в анортоклазе пересекают трещины. Изучены свойства PB в анортоклазе без видимых трещин. Округление пузырей в таких PB происходило при 400-500°С. Нагревы до 750-800°С приводили к небольшому сокращению пузырей. Гомогенизация наблюдалась в мелких PB (до 10 мкм) при 950-1000°С, а в крупных PB пузыри оставались после выдержек (1100-1200°С) в течение 7-9 часов. Некоторые PB в течение опытов значительно (на 20-30 об.%) увеличились в объеме. Растворение анортоклаза вокруг таких PB происходило быстро за 2-3 часа при нагреве до 500-700°С, а затем существенно замедлялось с ростом температуры до 800-1000°С.

Составы первично-закаленных стекол РВ пересчитаны на безводную основу. Выделено две группы РВ. Составы стекол первой группы близки по соотношению компонентов стеклам матрикса пород. Такие РВ, как правило, находятся в краевых зонах фенокристов и, вероятно, содержат расплавы, из которых завершался их рост до извержения магмы. Для стекол второй группы PB характерно увеличение концентрации SiO₂ до 85-87 мас.%, FeO до 2-3 мас.% и снижение содержаний Na₂O, K₂O, Al₂O₃. Такие PB обнаружены в центральных (ранних) зонах роста фенокристов. Изменение состава расплавов, захваченных в РВ, происходило за счет дорастания стенок анортоклаза. Данный процесс привел к росту щелочности остаточных расплавов (индекс агпаитности увеличился от 1.1 до 1.7 и наиболее железистые составы стекол находятся в поле пантеллеритов). Невязка суммы оксидов в составах стекол РВ второй группы достигает 8-9 мас.%, что связано с высоким содержанием в них воды. Быстрое растворение анортоклаза при нагреве наблюдалось для РВ из второй группы. Необычное поведение таких РВ связано с высокой щелочностью и значительным содержанием воды в остаточных расплавах. После быстрого растворения стенок анортоклаза процесс замедлялся, что объясняется понижением концентрации воды и щелочности расплава. Таким образом, составы стекол из второй группы PB не соответствуют исходным расплавам. Данные по этим стеклам следует использовать только после коррекции их состава за счет кристаллизации анортоклаза на стенках PB. Без учета соответствующих поправок можно прийти к ошибочным заключениям о составе исходных расплавов, например, крайне высоком содержании в них воды.

После внесения поправок на составы стекол PB сделан вывод, что до извержения на земную поверхность кристаллизация фенокристов происходила в комендитовых и пантеллеритовых расплавах, которые не были насыщены водой и содержали 1-3 мас.% H₂O. Стекла PB имеют примесь 0.1-0.2 мас.% Cl, а концентрация F в них ниже предела обнаружения (<0.3-0.4 мас.%) методом СЭМ ЭДС. В пробах комендитов и пантеллеритов Немрута определено 440-750 ppm фтора. Минимальные параметры кристаллизации геденбергита, фаялита, ильменита в расплавах без кварца по расчетам в программе QUILF-95: высокожелезистые комендиты (3 кбар, 763°C, Δ IgfO₂ FMQ -1.27), пантеллериты (3.3-3.8 кбар, 715°C, Δ FMQ -1.08), низкожелезистые комендиты (2.3 кбар, 748°C, Δ FMQ -1.16).

РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ХРОМШПИНЕЛИДАХ – ИСТОЧНИК ПРЯМОЙ ИНФОРМАЦИИ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАССИВОВ

Симонов В.А.^{*}, Котляров А.В., Ступаков С.И., Васильев Ю.Р. ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева kotlyarov@igm.nsc.ru

Проблемы генезиса ультраосновных массивов привлекают к себе внимание ученых в течение нескольких столетий. Несмотря на большое количество публикаций, многие вопросы формирования ультраосновных пород остаются открытыми. Основной причиной этого являются вторичные процессы, стирающие информацию о первичной кристаллизации ультрабазитов. Выходом в данной ситуации является изучение включений в хромитах, сохраняющихся даже при полной серпентинизации гипербазитов.

Исследования ультрабазитов Сибири и Урала [1, 2] позволили найти и изучить в хромшпинелидах расплавные включения. Учитывая то, что хромиты практически не прозрачны, применялась особая методика [1]. Зерна минерала нагревались до 1340°С в графитовых микроконтейнерах и закаливались для получения стекла во включениях.

В связи с тем, что невозможно вести наблюдения за включениями в ходе экспериментов, был использован целый ряд критериев достоверности получаемой информации. Прежде всего, это закономерное расположение включений (равномерное или по зонам роста, вне связи с трещинками), а также внешний облик включений и особенности фазового состава. На примере Гулинского массива можно видеть, что включения обладают округлыми формами, равновесными с вмещающим хромитом. До экспериментов (рис. 1) они содержат кристаллики оливинов (Ол). Остальной объем занимают клинопироксены (Кп), полевые шпаты (Пл) и сфен (Сф) (формирующие структуру «спинифекс»), а также флюидная фаза (Фл). После опытов видно, что структуры «спинифекс» полностью расплавлены, а оливин сохраняется в виде округлых реликтов (рис. 2). Другие включения содержат стекло (Ст) и газовый пузырек (Фл, рис. 3).



Анализ оливинов во включениях свидетельствует о том, что они не являются ксеногенными и их кристаллизация происходила из расплава, захваченного включениями. Закономерные вариации химического состава включений хорошо согласуются с данными по породам массива и по включениям из хромитов других комплексов Сибири и Урала. Результаты расчетного моделирования (на основе состава включений) температурного режима кристаллизации ультрабазитов близки к данным предыдущих исследователей.

В целом, проведенные исследования говорят о том, что обработка данных по расплавным включениям в хромшпинелидах с использованием четких критериев достоверности позволяет получать прямую информацию о параметрах формирования ультраосновных массивов независимо от степени их вторичного преобразования.

- 1. В.А. Симонов, В.Н. Пучков, В.С. Приходько, С.И. Ступаков, А.В. Котляров, Доклады Академии Наук, 2013, 449 (6), 692-695.
- 2. В.А. Симонов, В.С. Приходько, С.В. Ковязин, Петрология, 2011, 19 (6), 579-598.

СОСТАВ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПЕРВИЧНЫХ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ (ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ)

Томиленко А.А.^{*}, Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А. ИГМ СО РАН им.В.С. Соболева, tomilen@igm.nsc.ru

С помощью КР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии были получены новые данные о составе летучих компонентов флюидных и расплавных включений в синтетических алмазах, выращенных в металл-углеродных системах. Согласно результатам КР-спектроскопических и хромато-масс-спектрометрических исследований в составе флюидных и расплавных включений в алмазах было обнаружено, помимо H₂O (1.5%), CO₂ (3.7%), N₂ (0.04%), CO (3.7%) и SO₂ (0.3%), более 100 органических соединений: алифатические углеводороды (65%) [парафины (46.7%) от метана (СН4) до н-нонадекана (С19Н40), 1-хлорбутан (C₄H₉Cl), 1-хлоргексан (C₆H₁₃Cl), 1-хлоргептан (C₇H₁₅Cl), 4-хлороктан (C₈H₁₇Cl), 3-(хлорметил)-гептан (C₈H₁₇Cl), 1-хлороктан (C₈H₁₇Cl) и 1-хлорнонан (C₉H₁₉Cl); олефины (18.3%) от (Z),(Z)-2,4-1-гептена (C₆H₁₀), до 7-тетрадецена (C₁₄H₂₈)]; циклические углеводороды (1.9%) [нафтены – циклопентан (С5Н10), циклогексен (С6Н10); арены от бензола (C₆H₆) до пентилбензола (C₁₁H₁₆); полициклические ароматические углеводороды – нафталин (C₁₀H₈)]; кислородсодержащие углеводороды (18.8%) [спирты и эфиры – фенол (C_6H_6O) , метилметакрилат $(C_5H_8O_2)$, 3,4-дигидро-6-метил-2H-пиран $(C_6H_{10}O)$; альдегиды от ацетальдегида (С2H4O) до н-ундеканаля (С11H22O); кетоны от 2-пропанона (С3H6O) до 2додеканона ($C_{12}H_{24}O$); карбоновые кислоты - уксусная кислота ($C_2H_4O_2$)]; гетероцикли*ческие соединения* (0.9%) [1,4-диоксан (C₄H₈O₂); 2-метилфуран (C₅H₆O), 2,5-диметилфуран (C₆H₈O), 2-пентилфуран (C₉H₁₄O)]; азотсодержащие соединения (3.8%) - ацетонитрил (C₂H₃N), 2-ацетилтетразол (C₃H₄N₄O), 2-метил-1Н-пиррол (C₅H₇N), 1,3,5-триметил-1Н-пиразол ($C_6H_{10}N_2$), октаннитрил ($C_8H_{15}N$), нонаннитрил ($C_9H_{17}N$), деканнитрил ($C_{10}H_{19}N$) и *серосодержащие соединения* (0.1%) диметилсульфон ($C_2H_6O_2S$) (рис. 1). При этом на долю тяжелых предельных углеводородов (н-гептадекан С17Н36 и н-нонадекан С19Н40) приходится более 32%.



Рис. 1. Фрагмент хроматограммы летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений в синтетическом алмазе, полученном в системе Fe-Ni-C при P=6.0 ГПа and T=1350 °C.

 $\begin{array}{l} 1 - 2 - Butanone \; (C_4H_8O); \; 2 - 1 - Butanol \; (C_4H_{10}O); \; 3 - Pentanal \; (C_5H_{10}O); \; 4 - 2 - Hexanone \; (C_6H_{12}O); \; 5 - Pentanal, \; 3 - methyl- \; (C_6H_{12}O); \; 6 - 2 - Heptanone, \; 6 - methyl- \; (C_8H_{16}O); \; 7 - Nonane \; (C_9H_{20}); \; 8 - Undecane \; (C_{11}H_{24}); \; 9 - 2 - Decanone \; (C_{10}H_{20}O); \; 10 - Decanal \; (C_{10}H_{20}O); \; 11 - Penta-decane \; (C_{15}H_{32}); \; 12 - Dodecane \; (C_{12}H_{26}); \; 13 - Tridecane \; (C_{13}H_{28}); \; 14 - Tetradecane \; (C_{14}H_{30}). \end{array}$

ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ГРАНУЛИТАХ/ЭКЛОГИТАХ (КСЕНОЛИТЫ ПАМИРА): НОВЫЙ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ТИП

Чупин В.П.^{1,2,*}, Кузьмин Д.В.¹, Турэ Ж.Л.Р.³ ¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева, chupin@igm.nsc.ru ²Новосибирский государственный университет, ³Музей минералогии, Mines-Paris Tech, Париж, Франция

Расплавные включения встречаются не только в минералах типичных магматических пород, но и в "метаморфических" минералах, образовавшихся при инконгруэнтном плавлении при высоких РТ параметрах. В первом случае минералы кристаллизуются <u>из</u> расплава, а во втором – <u>при участии</u> анатектического расплава на прогрессивной стадии метаморфизма. Эти данные впервые получены при изучении высокобарических расплавных включений в минералах ксенолитов гранулитов и эклогитов из диатрем Памира [1, 2]. Позднее подобные включения обнаружены в гранате гранулитов из других районов [3].

Расплавные включения в перитектических минералах нижнекоровых ксенолитов гранулитов и эклогитов из неогеновых диатрем Ю.-В. Памира дают прямые сведения о НРТ процессах плавления и составах анатектических расплавов при формировании экстремально утолщенной континентальной коры под этим регионом. Первичные расплавные включения найдены в перитектических гранате, клино- и ортопироксенах, кианите, скаполите, цирконе и других минералах из многих типов этих гранулитов и эклогитов. Включения были изучены термометрически И микрозондовыми методами (EPMA, SIMS. Ramanспектроскопией). Составы расплавных включений в гранате и других минералах гранат-кианитовых, гранат-гиперстеновых и гранат-клинопироксеновых гранулитов соответствуют кали-натровым и богатым калием кислым расплавам (от риодацитов до риолитов) с содержанием H₂O 1-4 wt.%, CO₂ ~ 1 wt.% и низкими содержаниями HREE. Первичные расплавные включения и сингенетичные с ними флюидные включения жидкой СО2 в гранате указывают на то, что ранняя стадия кристаллизации гранулитов и эклогитов происходила в присутствии СО2-насыщенных кислых расплавов и свободного богатого СО2 флюида. По данным изучения включений и минералогической термобарометрии изученные гранулиты кристаллизовались при температурах около 1000 °С и давлениях около 15 кбар.

Полученные данные позволяют заключить, что на глубинах более 40 км (давление >12 кбар) под Ю.-В. Памиром происходило широкомасштабное инконгруэнтное плавление Ксодержащих базитовых и метапелитовых пород, продуцирующее кислые (гранитные) расплавы. Это плавление сопровождалось кристаллизацией перитектических минералов гранулитовых и/или эклогитовых парагенезисов, которые захватывали капли кислых расплавов в виде включений. Полученные данные о процессах инконгруэнтного плавления и эклогитизации пород в нижнекоровых условиях находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментальных исследований по плавлению амфиболитов, чарнокитов и метапелитов при лимитированном содержании воды (± CO₂) во флюиде [4-6].

- 1. V.P. Chupin, D.V. Kuzmin, J.L.R. Touret, Memorias, 2001, 7, 95–98.
- 2. В.П. Чупин, Д.В. Кузьмин, И.А. Мадюков, Докл. АН, 2006, 407, 6, 823-827.
- 3. B. Cesare et al., Geology, 2009, 37, 7, 627-630.
- 4. A.E. P. Douce, A.D. Johnston, Contributions to Mineral. and Petrol., 1991, 107, 202-218.
- 5. M.B.Wolf, P.J. Wyllie, J. Geol., 1993, 101, 357–373.
- 6. B.A. Litvinovsky et al., J. Petrol., 2000, 41 (5), 717-737.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ МУТНОВСКОГО ВУЛКАНА (КАМЧАТКА) ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ПРИРОДНЫМ ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ МЕЖДУ ОЛИВИНОМ И РАСПЛАВОМ

Шишкина Т.А.^{1,*}, Портнягин М.В.¹ ¹ГЕОХИ РАН, г. Москва * t.shishkina@geokhi.ru

Фугитивность кислорода (fO_2) – один из главных физико-химических параметров, определяющих пути эволюции магм и, в частности, поведение халькофильных рудообразующих элементов. Один из перспективных методов оценки fO_2 для примитивных базальтовых магм, не содержащих магнетита и ильменита, основан на учете влияния fO_2 на коэффициент распределения V между оливином и расплавом (D_v^{ol-m}) [1, 2]. В данной работе для тестирования предложенных ранее моделей [1, 2] был проведен анализ значений D_v^{ol-m} в продуктах кристаллизационных экспериментов для базальта вулкана Мутновского, полученных при различных fO_2 , T, P и aH_2O [Shishkina et al., in prep.]. Содержания V в оливине и стекле были проанализированы методом LA-ICP-MS (Институт наук о Земле при университете г. Киль, Φ РГ).



В результате исследования выявлена сильная корреляция $D_v^{ol-m} c fO_2$ (ΔQFM) в продуктах экспериментов. Эта зависимость описывается уравнением $\log(D_v^{ol-m})$ =-0.295(ΔQFM)-1.144, что в пределах погрешности измерений соответствует уравнению из работы [1], но отклоняется от калибровки [2] в область несколько повышенных D_v^{ol-m} в диапазоне fO_2 , соответствующих условиям экспериментов (Рис.1). Полученная зависимость была применена для оценки fO_2 при кристаллизации магм Мутновского вулкана с использованием значений D_v^{ol-m} для природных стекловатых расплавных включений в оливине из тефры побочных конусов на северном склоне вулкана. Измеренные D_v^{ol-m} составили 0.015-0.022, что соответствует ΔQFM =1.7-2.3 согласно полученной нами экспериментальной зависимости. Эти данные характеризуют условия кристаллизации магм Мутновского вулкана как сильно окислительные, препятствующие стабилизации сульфидной фазы, способствующие дегазации серы и концентрации рудных элементов в расплаве.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №14-17-00582.

- 1. D.Canil&Y.Fedortchouk, Canadian Mineralogist, 2001, 39, 319.
- 2. G.Mallmann&H.S.C.O`Neill, Journal of Petrology, 2013, 54 (5), 933.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция І. Экспериментальная минералогия и петрология высоких давлений
Абрамова В., Тагиров Б. Применение метода лазерной абляции для изучения микропримесей в сульфидах
Банушкина С.В., Сурков Н.В. Поле устойчивости α-диопсида
Баталева Ю.В., Здроков Е.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. Экспериментальное исследование фазообразования в системе оливин - магнезит - сера при 6,3 ГПа и в интервале температур 1050 - 1550 °С
Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А. Влияние температуры на взаимодействие карбоната, железа и серы при Р-Т параметрах литосферной мантии
Бехтенова А.Е., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д., Попов З.И., Ращенко С.В., Мартиросян Н. Фазовые переходы карбоната калия при давлении выше 100GPa8
Витовтова В.М. Испытание термогравитационной конвективной ячейки для моделирования взаимодействия раствор-порода в режиме фильтрации. Залечивание трещин при температуре до 200°С и давлении 50 МПа
Гаврюшкин П.Н., Попов З.И., Литасов К.Д. Устойчивые фазы в системе Ni-Si при давлениях ядра Земли
Гартвич Ю., Галкин В.М. Термическое расширение либенбергита11
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное изучение системы эклогит-NA ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ ±H ₂ O при Р=4ГПа, Т=1100-1300°С:формирование карбонатитовых и высоко-калиевых силикатных магм
<i>Горяйнов С.В.</i> Изучение методом КР сверхгидратации ломонтита и таумасита при высоких давлениях
Дорогокупец П.И. Уравнение состояния веществ с лямбда переходом
Дорогокупец П.И., Литасов К.Д., Соколова Т.С., Дымшиц А.М. Уравнения состояния эсколаита, корунда и их твердого раствора15
<i>Егонин И.А., Сурков Н.В.</i> Роль процесса кристаллизационной дифференциации плагиоклаза в образовании гранитного расплава. Экспериментальное исследование16
<i>Жимулев Е.И.</i> Некоторые аспекты моделирования алмазообразования в системе Fe-C-S при высоких РТ параметрах
Журко З.Ф., Банушкина С.В., Сурков Н.В. Фации метаморфизма высоких давления и геотермобарометрия глубинных парагенезисов на основе экспериментального исследования фазовой диаграммы системы CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А., Сурков Н.В., Дистанов В.Э., Гладков И.Н. Мантийные термохимические плюмы - реакторы, определяющие процессы кристаллизационной дифференциации мантии19
Королева О.Н., Коробатова Н.М. Роль лития в магматических расплавах
Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н. Экспериментальное изучение системы перидотит-базальт-(K, Na) ₂ CO ₃ -флюид при P=0.5 ГПа, T=1250°C: влияние состава флюида на фазовые соотношения и растворимость акцессорных минералов
р упликатирих раушларах

Криставчук А.В., Чареев Д.А., Воронин М., Осадчий Е.Г., Вымазалова А. Определение активности вполне подвижного компонента на линии равновесий высоцкит (PdS) – PdS ₂ , кристанлеит (Ag ₂ Pd ₃ Se ₄) – вербикит (PdSe ₂) – науманнит (Ag ₂ Se) методом полностью твердотельной ячейки
Крук А.Н., Сокол А.Г., Чеботарев Д.А. Условия образования флогопита в системе перидотит-карбонатит при 5,5-7,5 ГПа и 1200-1450°С23
<i>Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э.</i> Взаимодействие Fe и Fe ₃ C с водородом и азотом при 6-20 ГПа, исследованное методом in situ ренгеновской дифрактометрии
Литвин Ю.А., Бовкун А.В., Кузюра А.В., Спивак А.В., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. О генезисе алмазоносных пород
Лихачева А.Ю., Ращенко С.В., Горяйнов С.В., Крылов А.С., Литасов К., Анчаров А.И. Образование и структура высокобарических водосодержащих силикатов магния: дифракционные и спектроскопические исследования in situ
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Некрасов А.Н. Экспериментальное исследование вязкости модельных кимберлитовых и ультраосновных расплавов при высоких температурах и давлениях
Попов З.И., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д. Устойчивые стехиометрии в системе Fe-S при давлении 350 ГПа
Ращенко С.В., Курносов А.В., Дубровинский Л.С. Использование люминесценции тетрабората стронция для оценки давления в аппаратах с алмазными наковальнями29
<i>Салова Т.П., Симакин А.</i> О природе связи щелочного магматизма и углерода по экспериментальным данным
<i>Сафонов О.Г., Бинди Л.</i> Мервинит – концентратор Na и K в мантии: синтез и рентгеовские характеристики
Сереткин Ю.В., Бакакин В.В., Лихачева А.Ю., Дементьев С.Н. Эволюция цеолитов группы натролита под давлением
Симакин А., Шапошникова О.Ю. О чем говорят глубинные амфиболы из андезитов северной Камчатки
Сироткина Е.А., Каргальцев А.А., Бобров А.В., Бенделиани А.А. Межфазовое распределение хрома в условиях частичного плавления пиролита (по результатам экспериментов при 7 ГПа и 1600-1900°С)
Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н. Мантийный метасоматоз под воздействием карбонатитовых расплавов: анализ экспериментальных данных
<i>Сурков Н.В.</i> Эвтектические тренды кристаллизации магматических расплавов на основе экспериментального исследования фазовой диаграммы системы CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
<i>Туркин А.И.</i> Кубическая ячейка высокого давления с низким градиентом температуры для многопуансонных аппаратов: простая теория и экспериментальная проверка
Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Шарыгин И.С., Отани Э., Хиго Ю. Исследование плавления и разложения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в интервале давлений 1,5 – 8 ГПа методом рентгеновской дифрактометрии in situ
Чеботарев Д.А., Сокол А.Г., Крук А.Н. Состав граната как индикатор условий взаимодействия карбонатит-перидотит при 5.5-6.3 ГПа и 1200-1350°С

<i>Чепуров А.А.</i> Изменение хромистости субкальциевых пиропов, образующихся при взаимодействии серпентина и хромита (экспериментальные данные)
<i>Чунихин К.В., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д.</i> Ab-initio предсказания и исследование известных структур CaCO ₃ при давлениях до 60 ГПа41
Шацкий А.Ф., Миронов А.М., Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Отани Э. Экспериментальная реконструкция состава "сухого" протокимберлитового расплава при параметрах сублитосферной мантии
Секция II. Рост и свойства кристаллов43
<i>Бабич Ю.В., Гартвич Ю.Г.</i> Исследование проявлений интерстиционного азота в синтетических алмазах, полученных методом температурного градиента (система Fe-Ni-C)
Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Субанаков А.К., Атучин В.В., Чимитова О., Базарова Ц.Т., Базарова Ж.Г. Новые функциональные материалы на основе сложных оксидных соединений
Базарова Ц.Т., Дамдинов Б.Б., Базаров Б.Г. Фазовые равновесия в системах Na ₂ MoO ₄ -AMoO ₄ -Zr(MoO ₄) ₂ (А-двухвалентные металлы)
<i>Бакакин В.В., Сереткин Ю.В., Ращенко С.В.</i> Кристаллогенетические аспекты ортоборатов и аналогов на основе катионных подрешеток
Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н. Выращивание и характеристика высокогерманиевого кварца - нового перспективного пьезоэлектрика
<i>Брюквина Л.И., Леонова Н.В.</i> Влияние условий роста ионного кристалла на распределение примесей и свойства радиационно-созданных дефектов
Втюрин А.Н., Герасимова Ю.В., Крылов А.С., Елисеев А.П., Афанасьев В.П. Исследования углеродных импактитов попигайского метеоритного кратера методом комбинационного рассеяния света
Галиева П.А., Крагжда А.А., Уралбеков Б., Кох К. Кристаллы Са ₅ (ВО ₃) ₃ F, проблемы синтеза и подбора растворителя
Герасимова Ю.В., Орешонков А.С., Ершов А.А., Крылов А.С., Шайхутдинов К.А., Втюрин А.Н., Молокеев М.С., Терентьев К.Ю., Михашенок Н.В. Синтез и исследование методом комбинационного рассеяния света кристаллов MnGeO ₃ 52
Голошумова А.А., Исаенко Л.И., Елисеев А.П., Лобанов С.И., Наумов Д.Ю., Томиленко А.А., Бульбак Т.А. Выращивание кристаллов SrMgF ₄ , исследование их структуры и свойств
Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Генетическая интерпретация строения индивидов, полученных в части системы «BeO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ » обогащенной магнием
Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г., Буш А.А. Новые ионопроводящие фазы молибдатов с титаном
Зарубина К.Е., Исаенко Л.И. Выращивание нецентросимметричных монокристаллов K ₂ Ba(NO ₃) ₄
Иванова Л.А., Шумилова Т.Г., Медведев В.Я., Шевчук С.С., Исаенко С.И., Уляшев В.В. Типоморфные особенности углеродного вещества, синтезированного из С-О-Н
флюида при повышенных температурах и давлениях

Исаенко Л.И., Лобанов С.И., Елисеев А.П., Криницын П.Г. Выращивание кристаллов четверных Ge - содержащих халькогенидов как новых материалов ИК - диапазона
Казанцева Л.К., Ращенко С.В., Михно А.О. Кристаллизация карбонатов натрия в процессе сорбции атмосферной углекислоты щелочными алюмосиликатными составами
<i>Карасева О.Н., Лакштанов Л.З.</i> Влияние полисахаридов и аминокислот на рост кальцита
Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Димитрова О.В. Кристаллохимическая роль атомов щелочного металла в формировании нового фосфатного представителя группы элленбергерита
Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Калинин Г.М., Котельников А.Р. Ситез конечных членов твердого раствора "Эпридот - эпидот - Ga"
Кох А., Кононова Н., Болатов А., ?аиржан Е., Шевченко В., Буркитбаев М., Уралбеков Б. Синтез новых редкоземельных ортоборатов семейства KBaR(BO ₃) ₂ , R=Yb, Tm, Ho, Dy, Eu and Sm
Кох Д.А., Влезко В.А., Вакуленко А.С., Кох А.Е. Выращивание кристаллов α-ВВО низкоградиентным методом Чохральского
Кох К., Голяшов В.А., Терещенко О.Е., Атучин В.В. Получение монокристаллов двойных и тройных халькогенидов со структурой тетрадимита
Кузнецов А., Кох К. Подбор растворителя для получения кристаллов K ₂ Al ₂ B ₂ O ₇ 66
Напрасников Д.А., Леонюк Н.И., Мальцев В.В., Горбаченя К.Н. Стеклокристаллические композиты на основе YAl ₃ (BO ₃) ₄ и GdAl ₃ (BO ₃) ₄
Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Демина Т.В., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Елисеев И.А., Жабоедов А.П., Махлянова А.М., Федоров А.М. Суперкварциты Восточного Саяна – новый нетрадиционный материал для получения прозрачного кварцевого стекла
<i>Осадчий В.О., Осадчий Е.Г., Чареев Д.А.</i> Мессбауэровские спектры и микротвердость железосодержащих сфалеритов
Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н., Разворотнева Л.И., Мирошниченко Л.В., Солотчин П.А., Жданова А.Н. Условия образования, состав и свойства синтетических и природных смектитов
Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Хохряков А.Ф., Баталева Ю.В. Рост кристаллов алмаза в системе Mg-C71
Редькин А.Ф., Ионов А.М., Некрасов А.Н., Можчиль Р.Н. Влияние химического состава на параметр элементарной ячейки пирохлоров
Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Верещагин О.С., Шаповалов Ю.Б. Синтез и исследование минералов группы турмалина и их структурных аналогов
Сизова Т.Ю., Егранов А.В., Раджабов Е.А., Шендрик Р.Ю., Шалаев А.А. Радиационные дефекты в фотохромных кристаллах щелочноземельных фторидов74
<i>Симакин А., Девятова В.Н.</i> Как правильно оценить скорость нуклеации по CSD: кристаллизация в системе Ab-Di
Симонова Е.А. Исследование фазовых равновесий в системе BaB ₂ O ₄ -LiBaF ₃ и выращивание объемных кристаллов β-BaB ₂ O ₄

Субанаков А.К., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия тройных оксидных систем Rb ₂ O–Re ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ (Re=Nd, Eu, Yb, Bi)
<i>Таусон В.Л., Арсентьев К.Ю., Липко С.В., Смагунов Н.В.</i> Агрегация поверхностных нанофаз и фазовая сегрегация микрокомпонентов в процессе гидротермального роста кристаллов рудных минералов
<i>Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н.</i> Влияние примеси азота на травление кристаллов синтетического алмаза
<i>Чареев Д.А.</i> Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интеметаллидов в солевых расплавах
Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Сапожников А.Н., Демина Т.В., Паклин А.С., Непомнящих А.И. Получение стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг и исследование механизмов его раскристаллизации при термических испытаниях
Секция III. Фазовые равновесия в силикатных и рудных системах
Азимов П.Я., Доливо-Добровольский Д.В. Поиск равновесий в метаморфических реакционных структурах: мультиравновесная термобарометрия
Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Факторы изменения Ta/Nb в богатых фтором гранитных расплавах по экспериментальным данным
Аранович Л. Роль рассолов в метаморфизме и гранитообразовании
Воронин М., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г. Рамановская и мессбауэровская спектроскопия версилиаита Fe ₆ Sb ₆ O ₁₆ S и апуанита Fe ₅ Sb ₄ O ₁₂ S87
Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Пыриков А.Н. Преобразование минерального и химического состава при взаимодействии хромитпериклазовых огнеупоров с металлургическими расплавами никелевого производства
<i>Дугарова Н.А., Гертнер И.Ф., Тишин П.А., Краснова Т.С.</i> Особенности минерального состава метабазитов офиолитовой ассоциации гор Северная, Зеленая и Бархатная (Кузнецкий Алатау)
Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Дистлер В.В. Направленная кристаллизация расплава состава CuFe ₂ S ₃ + ЭПГ: сопоставление теории и эксперимента90
Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ананьев В.В. Жидкостная несмесимость типа силикат-силикат при плавлении трахириолитов
<i>Котова Н.П., Коржинская В.С.</i> Экспериментальное изучение поведения оксида ниобия и природного пирохлора во фторидных и хлоридных растворах
<i>Крашенинников С.П., Соболев А.В., Борисов А.А., Каргальцев А.А., Кадик А.А.</i> Равновесие оливин-шпинель в интервале температур 1300-1500°С при атмосферном давлении и контролируемой летучести кислорода
Медведев В.Я., Иванова Л.А., Марчук М.В., Ущаповская З.Ф. Экспериментальное исследование преобразования чароита
Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Кристаллизация – индикатор структурного состояния компо-нентов расплава (на примере части системы MgO-Al ₂ O ₃ -BeO-SiO ₂)
<i>Осадчий Е.Г., Воронин М., Поляков В.Б.</i> Термодинамические свойства высокобарного Ni ₃ S96
<i>Осадчий Е.Г., Корепанов Я.И.</i> Термодинамика минералов золота в системе серебро – золото – халькоген

Пальянова Г.А., Сереткин Ю.В., Кох К. Изоморфизм Ag ↔ Au в системе Ag ₂ Se ↔ Au ₂ Se	98
Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Растворимость микролита в водном растворе NaF при 800°C	99
Сафонов О.Г., Косова С.А., Татаринова Д.С. Взаимодействие метапелитов с флюидами H ₂ O-CO ₂ -(K, Na)Cl в условиях высокотемпературного метаморфизма	.100
Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное исследование образования пентландита при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-S расплава как коллектора благородных металлов	.101
Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование межфазового распределения REE (La, Ce), Sr, Cs в боросиликатных и алюмофосфатных системах	.102
Фяйзуллина Р., Алехин Ю. Экспериментальные результаты по растворимости главных валентных состояний ртути в газопаровой и жидкой фазах системы Hg–H ₂ O	.103
<i>Чевычелов В.Ю.</i> Влияние давления на распределение летучих компонентов (Cl, F и H ₂ O) между магматическими расплавами и водными флюидами по экспериментальным данным	.104
Шорников С.И. Термодинамические свойства минералов САІ при высоких температурах	.105
Секция IV.Расплавные и флюидные включения в природ-ных и синтетических минералах	.107
Аранович Л., Шапошников В. Плавление модельного гранита в присутствии щелочно- карбонатных растворов при давлении 400 МПа	.108
Балицкий В.С., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Пиронон Ж., Баррес О. Особенности кинетики крекинга и метаморфических превращений нефти в присутствии воды при повышенных и высоких температурах и давлениях	.109
<i>Бульбак Т.А., Томиленко А.А.</i> кордиеритах из пегматитов Dolní Bory и Среднего Урала по данным газовой хромато-масс-спектрометрии	.110
<i>Бульбак Т.А., Томиленко А.А.</i> диоптазе Алтын-Тюбе по данным газовой хромато-масс- спектрометрии	.111
Волкова М.Г., Спиридонов А.М. Флюидные включения в грорудитах Карийского рудного узла (Восточное Забайкалье)	.112
Волкова М.Г., Спиридонов А.М. Результаты исследований газово-жидких включений в метасоматитах Березняковского месторождения	.113
Гришина С.Н., Бульбак Т.А., Горяйнов С.В., Грязнов И.А. Состав флюидов, образованных при взаимодействии сульфатно-карбонатных соленосных отложений с долеритами	.114
Куликова В.В., Куликов В.С. Особенности составов включений в цирконах палеопротерозойских магматических мафит-ультрамафитовых пород на ЮВ Фенноскандинавского щита	.115
<i>Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В.</i> Расплавные включения в главных минералах палеопротерозойских коматиитов и их комагматов в палеорифте Ветреный Пояс (ЮВ Фенноскандии)	.116
<i>Миронов Н.Л., Портнягин М.В.</i> Содержание и поведение халькофильных элементов в надсубдукционных магмах по данным изучения расплавных включений в оливине Толбачинского дола, Камчатка	.118

Миронов Н.Л., Портнягин М.В., Бочарников Р., Гуренко А., Hoernle K., Holtz F. Разработка новой экспериментальной методики гомогенизации расплавных включений в оливине при высоком водном давлении для оценки исходного содержания CO ₂ в островодужных магмах
Николенко Е., Логвинова А., Изох А., Олейников О. Включения в хромшпинелидах из верхне-триасовых гравелитов, северо-востока Сибирской платформы
Пахомова В.А., Буравлева С.Ю., Авченко О.В., Тишкина В.Б. Происхождение метасоматитов золоторудного месторождения Березитовое (Амурская область, Дальний Восток России): верификация результатов изучения флюидных включений и данных моделирования на ПК "Селектор"
<i>Перетяжко И.С., Савина Е.А.</i> Необычные свойства расплавных включений в анортоклазе из комендитов и пантеллеритов вулкана немрут
Симонов В.А., Котляров А.В., Ступаков С.И., Васильев Ю.Р. Расплавные включения в хромшпинелидах – источник прямой информации о физико-химических параметрах формирования ультраосновных массивов
Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А. Состав летучих компонентов первичных флюидных и расплавных включений в синтетических алмазах (по данным КР-спектроскопии и хромато-масс- спектрометрии)
<i>Чупин В.П., Кузьмин Д.В.</i> Высокобарические расплавные включения в гранулитах/эклогитах (ксенолиты Памира): новый петрологический тип
Шишкина Т.А., Портнягин М.В. Окислительно-восстановительные условия кристаллизации магм Мутновского вулкана (Камчатка) по экспериментальным и природным данным распределения ванадия между оливином и расплавом