

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО



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

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

**20-21 октября 2025 г.
Черноголовка**

УДК 550.4.02

XIV ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»: Сборник материалов, ИЭМ РАН, Черноголовка, 2025 г., 99 с.

В сборнике представлены материалы XVI Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Школа организована на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (г. Черноголовка, 20-21 октября 2025 г.). В сборнике обсуждаются общие и частные проблемы экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Уделяется внимание условиям зарождения и эволюции магм, минеральным равновесиям в силикатных и рудных системах, исследованиям гидротермальных и флюидных систем, синтезу макро- и нанокристаллов, технической петрологии и материаловедению.

Все материалы представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-6051043-4-6

ISBN 978-5-6051043-4-6



©ИЭМ РАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Афанасьев А.Е., Мальцев В.В., Копорулина Е.В., Волкова Е.А.</i> Выращивание монокристаллов лантан-алюминиевого диметабората, активированного ионами неодима – синтетического аналога пепроссиита	6
<i>Басанина А. Е., Искрина А. В., Спивак А. В., Кузюра А. В., Бовкун А. В., Голунова М. А., Вирюс А. А.</i> Особенности минералогии ксенолитов из кимберлитов трубки Мир, Якутия	9
<i>Берзин С.В., Конопелько Д.Л., Петров С.В., Проскурнин В.Ф., Берзон Е.И., Курапов М.Ю., Головина Т.А., Черненко Н.Я., Червяковский В.С., Паламарчук Р.С.</i> Включения апатита в цирконе в гранитоидах северо-восточной части п-ва Таймыр: свидетельство эволюции состава летучих компонентов в гранитоидной магме	13
<i>Вайтиева Ю.А., Сеткова Т.В., Спивак А.В., Киреев В.Е., Аксенов С.М.</i> Кристаллохимия и топология нового "промежуточного" Ga, Ge –представителя серии дюмортьерит – элленбергерит	15
<i>Верченко П.А., Сеткова Т.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С.</i> Гидротермальный синтез, КР-спектроскопия и барическая устойчивость структурного аналога пироксена NaGaGe₂O₆	17
<i>Волкова И.А., Франк-Каменецкая О.В., Верещагин О.С., Малышкина О.В., Горелова Л.А., Кржижановская М.Г.</i> Минералы надгруппы турмалина – перспективное сырье для получения стабильных в широком интервале температур пирозлектрических материалов	20
<i>Горнова Е.С., Спивак А.В., Кузюра А.В., Сеткова Т.В., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Вирюс А.А., Захарченко Е.С., Кузьмин А.В.</i> Синтез, структурные и спектроскопические характеристики безалюминиевой слюды K₂Mg₅(Si₄O₁₀)₂(OH)₄ - монтдорита	22
<i>Гроза В.С., Кузюра А.В., Спивак А.В., Криулина Г. Ю., Захарченко Е. С., Кузьмин А.В., Скрабина А. В.</i> Особенности составов гранатов из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная (Якутия)	26
<i>Гроза В.С., Кузюра А.В., Спивак А.В., Криулина Г. Ю., Захарченко Е. С., Кузьмин А.В., Скрабина А. В.</i> Особенности составов магнезиохромитов из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная (Якутия)	31
<i>Зуева О.А.</i> Разномасштабные методы исследования пород-коллекторов нефти и газа	36
<i>Игнатов М.А., Половых А.С., Сокол Э.В., Ращенко С.В.</i> Минералы группы мелилита с высокой долей трехвалентного железа: структурно-кристаллохимические особенности	39

<i>Искрина А.В., Спивак А.В., Борисов Е.В., Сеткова Т.В., Захарченко Е.С., Верещагин О.С.</i> КР-спектроскопия Ga, Ge-фазы ЭГГ GaGeO ₃ OH при барическом (до 30 ГПа) и термальном (до 900°C) воздействиях	42
<i>Казакова А.А., Алферьева Я.О., Шекина Т.И.</i> Количественное определение воды в кислых стеклах методом КР-спектроскопии	44
<i>Кардашевская В.Н., Томиленко А.А., Кондратьева Л.А., Анисимова Г.С.</i> Р-Т параметры формирования рудной минерализации Мурунского Узла (Алданский щит)	45
<i>Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Компанченко А.А., Банару А.М., Еремина Т.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.</i> Особенности кристаллической структуры Pb ₁₂ [Ge ₁₂ O ₃₆]-II – нового синтетического метагерманата свинца	48
<i>Ковалев В.Н., Ращенко С.В., Спивак А.В., Сеткова Т.В., Богданов Н.Е., Захарченко Е.С.</i> Комплексная оценка барической устойчивости α-Si ₁ -XGeXO ₂ при высоком давлении	51
<i>Ковальский Г.А., Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Чайчук К.Д.</i> Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности	54
<i>Котелевская Е.Ю., Шкурский Б.Б., Волкова Е.А., Оганов А.Р., Кривчук В.О., Полетаев Д.О.</i> Моделирование границ зерен в хромите магния на основе машинного обучения	57
<i>Кузюра И.С., Ковальская Т.Н., Сеткова Т.В., Кузюра А.В.</i> Причины окраски розового кварца	58
<i>Куликова А.Е., Константинов А.С., А.П. Чижиков, А.Д. Бажина</i> Влияние отжига на фазовый состав и механические характеристики композита системы Ti-Si-C-ZrC	61
<i>Микляева Е.П., Бычков А.Ю., Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е.</i> Поведение циркония в постмагматических процессах на основе природных и экспериментальных данных в массиве Кивакка	63
<i>Михайленко Д.С., Губанов Н.В., Подугольникова Е.Е., Серебрянников А.О. Скузоватов С.Ю.</i> Минералого-геохимическая характеристика алланита из ксенолита эклогита, кимберлитовая трубка «Загадочная»	66
<i>Михайлова Ю.А., Ильин Г.С., Аксенов С.М.</i> Гидротермальные изменения минералов группы лампрофиллита (экспериментальные данные)	69
<i>Огиенко А.В., Андрианова А.Ф., Ханин Д.А., Карасева О.Н.</i> Взаимодействие неорганических кислот с минералами кимберлита из трубки Нюрбенская (Якутия)	72
<i>Н.В. Потехина, Р.Ю. Шендрик</i>	75

Синтез и свойства Eu-содержащих содалитоподобных соединений	
<i>Рубцов А.Р., Ковальская Т.Н.</i> Термометрия гранатосодержащих ассоциаций месторождений Хитоостров и Еловый наволок	76
<i>Рыбин И.В.</i> Типизация газугольных месторождений для оценки степени метанодобываемости	79
<i>Рыбин И.В.</i> Геологические и технологические факторы, учитываемые при количественной оценке ресурсов угольного метана на разных стадиях освоения угольных месторождений	82
<i>Рыбин И.В.</i> Научно-методическая концепция исследований и количественного анализа метановых скоплений в угольных толщах	84
<i>А.А. Тарасов, С.П. Демин</i> Рост кристаллов медного турмалина	87
<i>Терёшкина Е.П., Верченко П.А., Захарченко Е.С., Голунова М.А., Спивак А.В., Сеткова Т.В.</i> Синтез и КР спектроскопия Si-содержащего турмалина	89
<i>Шарапова Н.Ю., Хоробрых Ф.С., Спивак А.В., Булатов К.М., Кузюра А.В., Бобров А.В., Захарченко Е.С., Голунова М.А., Вирус А.А., Воронин М.В., Дрожина Н.А., Зинин П.В.</i> Экспериментальное изучение фазового состояния хансвилькеита $KFeS_2$ при верхнемантийных условиях (до 10 ГПа)	92
<i>Якушик М.А., Бутвина В.Г., Голунова М.А.</i> Экспериментальное изучение образования калиевых сульфидов: приложение к мантийному модальному метасоматозу	96

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН-АЛЮМИНЕВОГО ДИМЕТАБОРАТА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ НЕОДИМА – СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ПЕПРОССИИТА

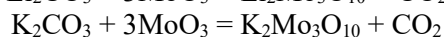
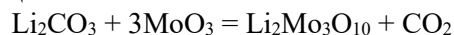
Афанасьев А.Е.¹, Мальцев В.В.¹, Копорулина Е.В.^{1,2}, Волкова Е.А.¹

¹ МГУ им.М.В. Ломоносова (г. Москва), ² ИПКОН РАН (г. Москва), aafanasik@yandex.ru

В последние десятилетия наблюдается значительный интерес исследователей к кристаллам диметаборатов $REEAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.60}$ ($REE - La-Nd$) – синтетических аналогов минерала пепроссиита. Их кристаллы были получены в результате твердофазного синтеза [1], золь-гель методом [2] и при спонтанной раствор-расплавной кристаллизации [3]. Полученные образцы имели незначительные размеры (максимум до 5-7 мм), которые, тем не менее позволили изучить их морфологию, состав, структурные особенности (в том числе и их твердых растворов) и некоторые свойства. Особенности кристаллической структуры этих соединений (отсутствие центра инверсии) и их состав предполагают наличие у этих соединений лазерных и нелинейно-оптических свойств и позволяют достигать значительных концентраций редкоземельных элементов без заметных проявлений концентрационного тушения люминесценции [4]. Для реализации этих возможностей необходимы крупные высококачественные монокристаллы. Учитывая инконгруэнтный характер плавления этих соединений, контролируемое получение таких кристаллов возможно из растворов в расплаве с использованием затравок.

В представленном сообщении обсуждаются результаты экспериментов по выращиванию на затравках монокристаллов $LaAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$, легированных Nd^{3+} для их использования в качестве нового материала для применения в лазерных устройствах ИК диапазона. Оптимальными с точки зрения лазерных применений теоретически определены следующие соотношения в позиции редкоземельного элемента: La^{3+} от 94 до 97 ат.%, Nd^{3+} от 6 до 3 ат. %.

Исходными веществами для кристаллизации р.з.-алюминиевых диметаборатов служили оксиды редких земель квалификации 99.996 - La_2O_3 , Nd_2O_3 и а также Al_2O_3 , B_2O_3 (ACS grade) Во всех экспериментах растворителем служили тримолибдаты лития и калия ($Li_2Mo_3O_{10}$ и $K_2Mo_3O_{10}$), которые предварительно синтезировались при 650°C согласно реакции:



Карбонаты калия (K_2CO_3), лития (Li_2CO_3) и оксид молибдена MoO_3 (компоненты растворителя) также имели квалификации не ниже «хч». Реактивы предварительно тщательно высушивались, перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель. Все эксперименты проводились в вертикальных печах сопротивления с ферхалевыми нагревателями и контролируемым распределением температурного поля в ростовых камерах. Управление процессом роста осуществлялся с помощью многоканальных прецизионных регуляторов Протерм-100 с комплектом Pt–Rh/Pt термопар, точность контроля температуры составила ± 0.1 °C.

Для оценки температурно-концентрационных условий экспериментов первоначально проводилась спонтанная кристаллизация. При получении спонтанных кристаллов применялись Pt тигли объемом 15 мл. при этом соотношение борат/растворитель в исходной шихте изменялось от 30/70 до 50/50 мас.% для получения оптимальных результатов. Концентрации легирующей примеси подбирались экспериментально исходя из оптимальных для генерационных свойств. Учитывались также соотношения размеров замещающих друг друга катионов и литературные данные по коэффициентам распределения при изоморфных замещениях в диметаборатах. Верхний температурный интервал при спонтанной кристаллизации не превышал 1000°C.

Выращивание монокристаллов диметаборатов $La_{1-x}Nd_x Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ ($x = 0.03 - 0.06$) методом TSSG (top seed solution growth) проводилось в Pt-crucible объемом 250 мл. Сверху тигель закрывался кварцевой воронкой, исключающей попадание загрязнений в расплав и позволяющей вводить кристаллодержатель с затравкой. Температурные интервалы для растворителей $Li_2Mo_3O_{10}$ и $K_2Mo_3O_{10}$ определялись экспериментально и составляли 970 – 950 и 1015 – 985°C соответственно. В процессе подготовки эксперимента температуры насыщения раствора - расплава в зависимости от концентрации растворителя и его типа уточнялись с помощью пробных затравок, оценивая их состояние по изменению микрорельефа граней пинакоида {0001}. В течении эксперимента во время процесса кристаллизации необходимое перенасыщение раствора – расплава создавалось путем медленного охлаждения в интервале от 0.1 до 0.5°C в сутки. В конце эксперимента кристалл извлекали и охлаждали до комнатной температуры в течение суток.

Для $La_{1-x}Nd_x Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ ($x = 0.03 - 0.06$) диметаборатов методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы с заданными концентрациями легирующего Nd^{3+} катиона. При частичном (до 6 ат.% от позиции La) замещении лантана близким по размеру катионом неодима Nd^{3+} ($r_{La^{3+}} = 1.01$ Å, $r_{Nd^{3+}} = 0.99$ Å) получено также значительное количество кристаллов, характеризующихся пластинчатым габитусом. По данным АСЭМ на гранях пинакоида {0001} большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные слои и

полигональные спирали роста, гексагональная форма которых соответствует собственной симметрии этой простой формы.

Выращивание монокристаллов проводилось с использованием шихты с максимальным содержанием неодима ($x = 0.06$) на основе данных кинетики люминесценции, подтверждающих оптимальные эмиссионные свойства при высоких концентрациях Nd^{3+} . Затравочные кристаллы отбирались из небольших (>5 мм) и наиболее структурно совершенных образцов $(\text{Nd},\text{La})\text{Al}$ -диметабората, полученных путем предварительной спонтанной кристаллизации. Процесс выращивания кристаллов проводился в указанных выше диапазонах температур в течение 20 суток. При использовании технологии TSSG и соответствующей ориентации затравочного кристалла относительно зеркала расплава при контролируемом радиальном и вертикальном градиентах температуры, удается выращивать монокристаллы диметаборатов достаточно высокого качества. Полная огранка таких кристаллов обладают следующим набором простых форм – помимо преобладающих по площади граней пинакоида $\{0001\}$, в огранке кристалла присутствуют грани двух гексагональных призм $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ и гексагональной бипирамиды $\{10\bar{1}1\}$.

Полногранные кристаллы формируются только на начальных стадиях процесса выращивания кристалла методом TSSG при использовании в качестве растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. При максимальной длительности эксперимента удавалось получить монокристаллы $\text{La}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$ с практически равным соотношением размеров по $X(Y)$ и Z . При этом наблюдается полное выклинивание граней гексагональной бипирамиды и формирование пирамидальных монокристаллов диметаборатов (рис. 1 а).

Затравки для выращивания таких монокристаллов обычно располагались перпендикулярно поверхности расплава на глубине 1.5 - 2 см под зеркалом расплава. При этом следует учитывать вертикальный температурный градиент, который не должен был превышать $1^\circ/\text{см}$ в области растущего монокристалла, и необходимость более высокой температуры у дна тигля для исключения образования паразитных кристаллов во время роста. Радиальный температурный градиент при такой ориентации растущего монокристалла не имеет решающего значения. Распределение температурного поля показано на рис. 1 б.

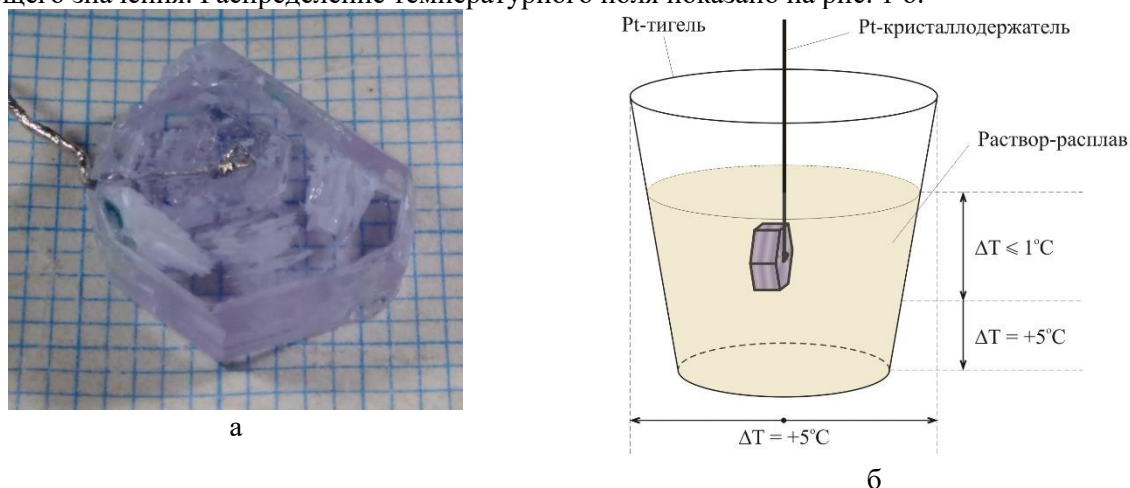
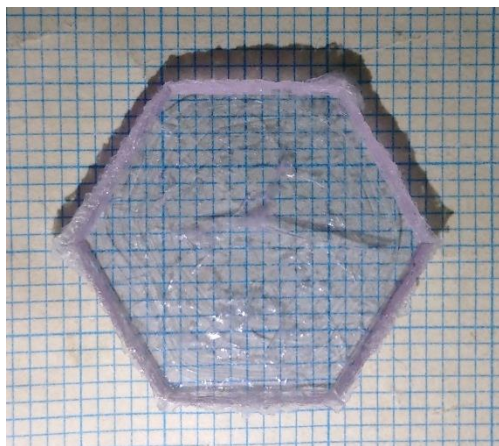
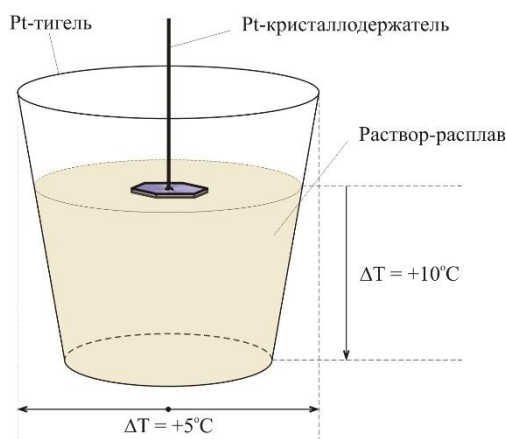


Рис.1. Выращенный кристалл состава $\text{La}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$ (а); схема выращивания объемных кристаллов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (б).

При выращивании кристаллов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ отмечена склонность к формированию максимально уплотненных монокристаллов с большим соотношением размеров $Z/X(Y)$. В результате подбора необходимых температурно-концентрационных условий получен гексагональный монокристалл $(\text{Nd})\text{La}$ -алюминиевого диметабората с размерами и качеством, показанным на рисунке 2 а. Для получения таких уплотненных кристаллов затравка должна быть ориентирована строго параллельно поверхности зеркала расплава и располагаться на поверхности расплава, как показано на рисунке 2 б. При соблюдении всех этих параметров возможно воспроизводимо выращивать монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$ максимальной площади, но достаточно тонких (1-1.5мм толщиной).



а



б

Рис.2. Выращенный кристалл состава $\text{La}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$ (а); схема выращивания уплощенных кристаллов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (б).

Характерная морфология кристаллов свидетельствует о выраженной анизотропии скорости роста по различным кристаллографическим направлениям даже при минимальных скоростях кристаллизации. В этом случае для успешного эксперимента более актуально распределение радиального температурного градиента на поверхности расплава, что позволяет выращивать однородные монокристаллы достаточно большой площади. Вертикальный температурный градиент в этом случае имеет меньшее значение, достаточно лишь поддерживать более высокую температуру в нижней части тигля для исключения образования паразитных кристаллов.

Способ крепления затравки к кристаллодержателю и значительная площадь его соприкосновения с расплавом зачастую не позволяет «оторвать» выросший кристалл от поверхности вязкого расплава без его разрушения. Поэтому при таком способе выращивания кристалл остается в расплаве и по окончании роста и быстро (в течении суток), остужается вместе с тиглем. Далее он извлекается при помощи растворения окружающей шихты в концентрированной HCl . В процессе этого быстрого охлаждения по периметру кристалла образуется поликристаллическая кайма, хорошо видимая на рисунке 2 а.

Представленные результаты по выращиванию монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ методом TSSG демонстрируют перспективность редкоземельно-алюминиевых диметаборатов для лазерных и нелинейных приложений. Основной проблемой при выращивании таких кристаллов раствор-расплавным методом из молибдатных растворителей является относительно небольшая ширина метастабильной зоны, где возможен контролируемый рост кристалла. Это создает несколько технических ограничений, таких как точность определения температуры насыщения, сверхмедленные скорости охлаждения, сравнительно узкое рабочее температурное окно и значительная тенденция к паразитному зародышеобразованию. Вместе с тем возможно управление морфологией растущего кристалла путем применения растворителей на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, а также распределением температурного поля в ростовой камере.

Работа выполнена при поддержке госбюджетных тем АААА-А16-116033010121-7 и FMMS-2024-0006.

Литература:

1. Ren, Q.; Zhao, Y.; Wu, X.; Zheng, J.; Ren, Y.; Hai, O. Luminescence properties and energy transfer of $\text{LaAl}_{2.03}\text{B}_4\text{O}_{10.54}$: Dy^{3+} , Eu^{3+} phosphors // *Mat. Chem. Phys.*, 243, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122623.
2. Ren, Q.; Zhao, Y.; Wu, X.; Du, L.; Pei, M.; Hai, O. Luminescence properties and energy transfer of color-tunable $\text{LaAl}_{2.03}\text{B}_4\text{O}_{10.54}$: Tm^{3+} , Dy^{3+} phosphors // *Polyhedron*. 204, 2021. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115266.
3. Qiao, X.; Cheng, Y.; Qin, Ch.; Tao, Zh.; Huang, Y.; Cai, P.; Chen, C.; Seo, H.J. Preparation and spectral characteristics of Ce^{3+} -activated boroaluminate $\text{LaAl}_2\text{B}_3\text{O}_9$ // *Appl. Phys. A*. 118, 2015, 749-756. DOI: 10.1007/s00339-014-8795-3.
4. Guo, S.; Liu, L.; Xia, M.; Wang, X.; Bai, L.; Xu, B.; Huang, Q.; Chen, Ch. Crystal growth, structure and optical properties of a new acentric crystal $\text{La}_2\text{Al}_{4.68}\text{B}_8\text{O}_{22}$ with short UV absorption edge // *New J. Chem.* 40, 2016, 4870-4873. DOI: 10.1039/C5NJ03646A

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ КСЕНОЛИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ МИР, ЯКУТИЯ

Басанина А. Е.¹, Искрина А. В.², Спивак А. В.², Кузюра А. В.², Бовкун А. В.¹, Голунова М. А.², Вирюс А. А.²

¹МГУ им. М. В. Ломоносова (г. Москва), ²ИЭМ РАН (г. Черноголовка), a.basanina@yandex.ru, iskrina@iem.ac.ru

Изучение мантийных ксенолитов в кимберлитах имеет большое значение, поскольку они являются прямым источником информации о составе и строении литосферной мантии, недоступной для прямого наблюдения. Эта информация позволяет понять процессы формирования и эволюции мантии, имеет ключевое значение для разработки моделей образования кимберлитов и алмазных месторождений. Особый интерес представляет исследование ксенолитов с ильменитом, поскольку генезис ильменита в ксенолитах мантийных пород и кимберлитах остается дискуссионным [4].

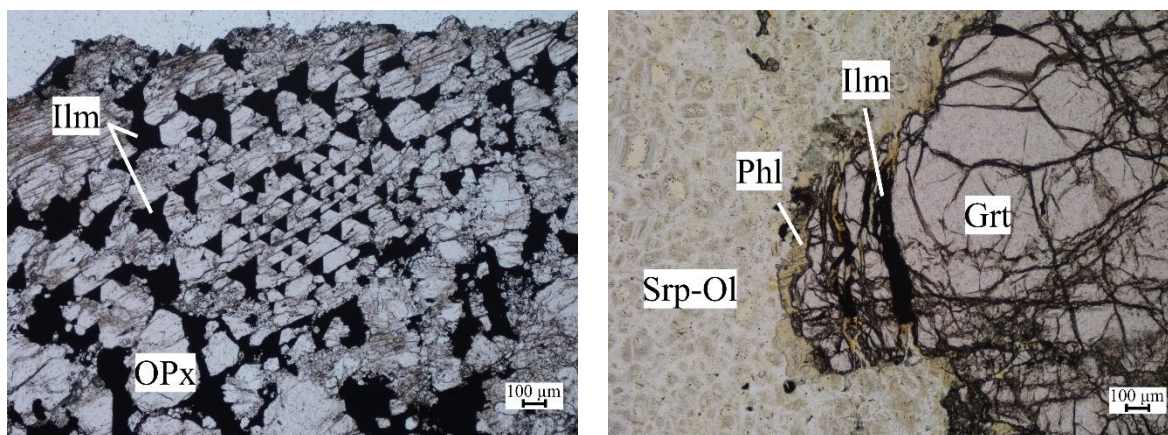
Высокоалмазоносная кимберлитовая трубка Мир располагается в южной части Якутской кимберлитовой провинции в пределах Малоботуобинского алмазоносного района (Мирнинское кимберлитовое поле). В кимберлитах трубки относительно часто встречаются ксенолиты пород верхней мантии. Они представлены породами, образованными в широком интервале глубин и РТ-условий: от алмазоносных ультрабазитов и эклогитов (150–200 км, область стабильной кристаллизации алмаза) до шпинелевых и бесшпинелевых ультрабазитов, пироксенитов и др., сформированных на глубинах 50–60 км [3]. Около 4% мантийных ксенолитов, обнаруженных в трубке Мир, представлены ильменитсодержащими породами [2].

В данной работе представлены предварительные результаты исследования семи образцов (ТМ-63, ТМ-71, ТМ-76, ТМ-77, ТМ-78, ТМ-87, ТМ-178) мантийных ксенолитов с ильменитом из кимберлитов трубки Мир (коллекция лаборатории месторождений алмаза Геологического факультета МГУ), выполненное в ИЭМ РАН, г. Черноголовка. Коллекция шлифов была изучена с помощью оптического поляризационного микроскопа Nikon Eclipse LV100N POL. Образец ТМ-63 был исследован с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Vega TS5130MM с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионного рентгеновского детектора INCA-PentaFET для количественного анализа. РСМА исследуемых образцов выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ, сила тока – 10 нА, размере зонда 0.1 мкм. Время анализа в точке (или сканирования области анализа) составляло 90 с. Составы определены на основе, в среднем, пяти анализов для каждой фазы (табл. 1-3). КР-спектры фаз образца ТМ-63 были получены с помощью Раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт при объективе 50х, время накопления 10 с, диапазон 150–4000 см⁻¹.

Изученные ксенолиты представлены ильменитовыми пироксенитами (4 образца) и ильменитсодержащими гарцбургитами (3 образца), все образцы в различной степени серпентинизированы. Среди изученных пироксенитов и гарцбургитов присутствуют как безгранатовые, так и гранатовые разновидности (Grt до 15 об.%). Ильменитовые пироксениты характеризуются высоким содержанием ильменита (30–40 об. %), ильменит в них обычно присутствует в виде ксеноморфных выделений разнообразного размера (чаще от долей мм до 4–5 мм, иногда до 10 мм), нередко имеющих поликристаллическое строение, в ряде образцов наблюдаются графические срастания ильменита с ортопироксеном (рис. 1а). Два из изученных образцов гарцбургитов имеют неравномернозернистую структуру (рис. 1б), свидетельствующую о деформационных процессах [1]. Ильменит в таких породах присутствует в малом количестве (1–5 об. %), образует преимущественно тонкие прожилковидные выделения. В породах всех семи образцов отмечено присутствие флогопита.

Образец ТМ-63, более детально изученный с помощью методов СЭМ и РСМА, представлен гранат-ильменитовым клинопироксенитом (модальный состав: СРх – 45%, Plm – 30%, Grt – 10%, сульфиды – 5%) (табл. 1-3). Основными пороодообразующими минералами являются диопсид (Mg# 80, Wo₄₀₋₅₀), магнезиальный ильменит (7.5 мас. % MgO; 0.17 мас. % Cr₂O₃) и гранат пироп-альмандин-гроссулярового ряда с примесью титана (0.92 мас. % TiO₂). В породе широко представлены эпигенетические минералы: серпентин с варьирующим содержанием железа (от 3.75 до 11 мас. % FeO), флогопит и тетраферрифлогопит (TPhl), сульфаты (ангидрид, сульфаты бария и стронция) и кальцит. По периферии зерен магнезиального ильменита встречены выделения вторичного магнезиального ильменита, обогащенного марганцем и хромом (3.69 мас. % MnO, 1.24 мас. % Cr₂O₃), а также Mn-содержащего ильменита с низким содержанием MgO (1.1 мас. % MnO,

1.92 мас. % MgO). Кроме того, в породе многочисленны выделения сульфидов, они представлены пиритом и джерфишеритом (Dj). В виде аксессуарных минералов встречаются перовскит, фтор-апатит и шпинель.



а

б

Рисунок 1. Структурные особенности некоторых образцов: а – графические сращения ортопироксена и ильменита, образец ТМ-87; б – неравнозернистая структура (крупный кристалл граната с флогопитом и прожилковидным ильменитом в мелкокристаллическом агрегате серпентинизированного оливина), образец ТМ-178; фото в оптическом микроскопе при параллельных николях

Таблица 1. Составы породообразующих минералов в образце ТМ-63, мас. %

Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO _Σ	MnO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	Сумма
CPx	54.11	0.28	1.75	0.00	6.02	0.00	15.09	0.00	20.91	1.55	99.71
Grt	41.53	0.92	20.76	0.00	13.88	0.32	17.58	0.12	4.59	0.00	99.70
Mg-Ilm	0.00	50.07	0.37	0.17	40.97	0.07	7.50	нпо	0.00	0.00	99.14

CPx - клинопироксен, Grt – гранат, Ilm – ильменит

Таблица 2. Составы вторичных водосодержащих минералов в образце ТМ-63, мас. %

Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _Σ	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
Srp ↓Fe	37.92	0.13	0.63	3.74	34.78	0.00	0.00	0.95	78.17
Srp ↑Fe	39.93	0.00	0.00	10.90	31.54	0.00	0.00	0.18	82.55
TPhl	43.26	0.00	0.76	13.72	24.48	0.00	10.54	0.00	92.75
Phl	39.63	1.90	11.92	7.46	22.81	0.51	9.06	0.00	93.29

Srp – серпентин, Phl – флогопит, TPhl – тетраферрифлогопит

Таблица 3. Составы сульфидов в образце ТМ-63, мас. %

Минерал	Fe	Ni	Cu	K	S	Cl	Сумма
Dj	46.05	15.47	8.28	7.42	41.42	1.37	99.78
Dj	48.51	10.99	10.59	7.84	38.47	1.08	99.98
Dj	47.98	13.90	8.10	7.54	41.55	1.14	99.86
Pу	84.05	0.00	0.00	0.00	44.53	0.00	99.69
Pу	75.17	3.52	0.00	0.00	44.33	0.00	99.85

Dj – джерфишерит, Pу – пирит

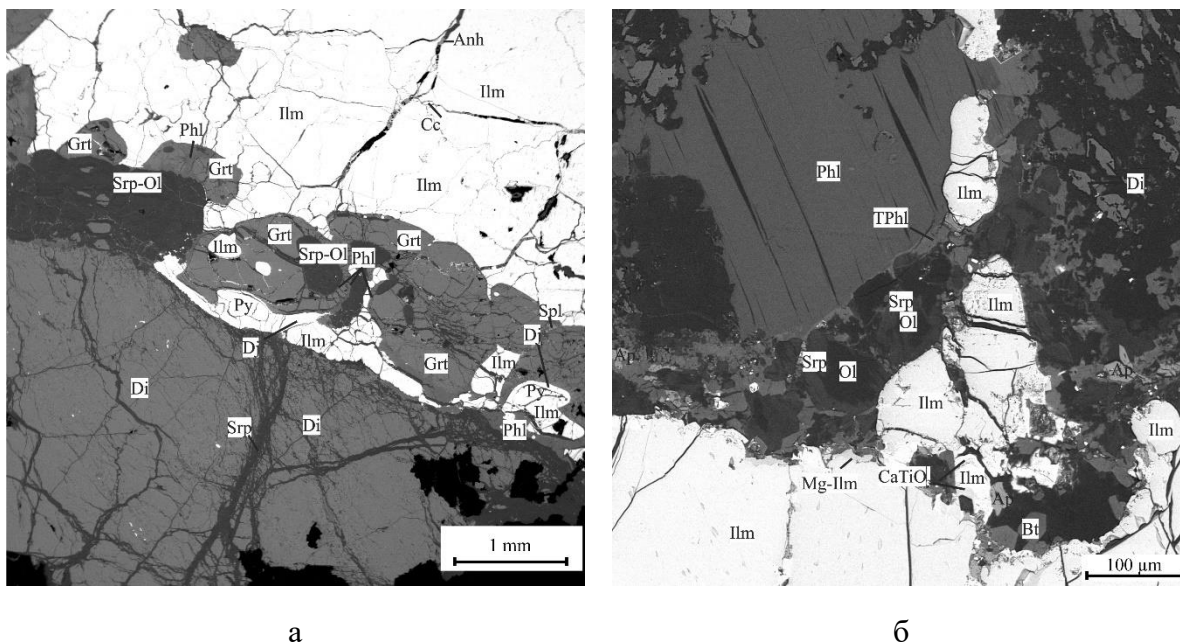


Рисунок 2 (а, б). Фотографии минеральных ассоциаций в образце ТМ-63 в отраженных электронах

Для диопсида, ильменита, тетраферрифлогопита и карбонатов из образца ТМ-63 были получены КР-спектры. Совмещение данных РСМА и КР-спектроскопии позволило уточнить состав и структурные особенности отдельных минералов: так, например, в прожилке было обнаружено два близко расположенных зерна карбоната, при этом в спектре одного из них наблюдаются колебания в области ОН, что свидетельствует о присутствии в нем гидроксильных групп (рис. 3).

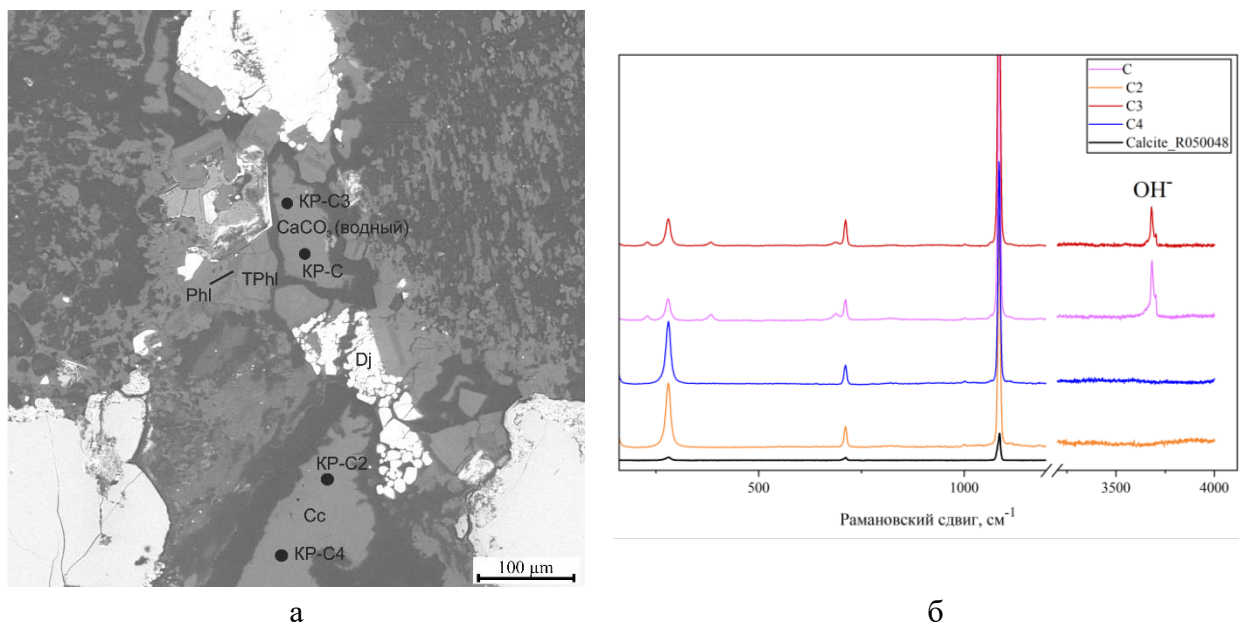


Рисунок 3. А - Вторичный кальцит и водный карбонат кальция в образце ТМ-63, изображение в отраженных электронах, б – КР-спектры кальцита (C2 и C4) и водного карбоната кальция (C и C3).

Таким образом, изученные мантийные ксенолиты представлены серпентинизированными ильменитовыми орто- и клинопироксенитами и гарцбургитами, часть из них – гранатсодержащие. Отмечены графические срастание ильменита и пироксенов в пироксенитах, неравномернозернистые деформационные структуры в перидотитах. Основными породообразующими минералами в образце ТМ-63 являются диопсид (Mg# 80), магнезиальный ильменит (7.5 мас. % MgO) и гранат пироп-альмандин-гроссулярового ряда. Ассоциация широко представленных в породе вторичных минералов свидетельствует об интенсивном воздействии кимберлитового расплава на породы ксенолита в процессе транспортировки к поверхности. Комплексом методов уточнены состав и структурные особенности минералов, например, определено наличие гидроксильных групп в структуре карбоната кальция.

Литература:

1. Соболев Н. В., Похиленко Н. П. Ксенолиты катаклазированных перидотитов в кимберлитах Далдыно-Алакитского района Якутии // Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука. Новосиб. отд-ние. 1975. С. 48-55.
2. Уханов А.В., Рябчиков И.Д., Харьков А.Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. М.: Наука. 1988. 286 с.
3. Харьков А. Д., Зинчук Н. Н., Крючков А. И. Коренные месторождения алмазов мира. 1998.
4. Kostrovitsky S.I., Yakovlev D.A., Soltys A., Ivanov A.S., Matsyuk S.S., Robles-Cruz S.E. A genetic relationship between magnesian ilmenite and kimberlites of the Yakutian diamond fields // Ore Geology Reviews. 2020. V. 120. P. 103419 (1-16).

ВКЛЮЧЕНИЯ АПАТИТА В ЦИРКОНЕ В ГРАНИТОИДАХ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ П-ВА ТАЙМЫР: СВИДЕТЕЛЬСТВО ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ГРАНИТОИДНОЙ МАГМЕ

Берзин С.В.¹, Конопелько Д.Л.², Петров С.В.², Проскурнин В.Ф.³, Берзон Е.И.³, Курапов М.Ю.², Головина Т.А.⁴, Черненко Н.Я.⁵, Червяковский В.С.¹, Паламарчук Р.С.⁶

¹ ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург), ² СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ³ Институт Карпинского (г. Санкт-Петербург), ⁴ АО «Полиметалл УК» (г. Санкт-Петербург), ⁵ ООО «ПЭК» (г. Красноярск), ⁶ ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс), berzin@igg.uran.ru

Изучение состава летучих компонентов в гранитоидных магмах имеет важное значение при изучении механизмов формирования оруденения, связанного с гранитоидами. Апатит в магматических горных породах является минералом-концентратором сразу нескольких летучих компонентов (F, Cl, SO₃), что позволяет использовать его как индикатор насыщения магмы летучими компонентами [4, 8], играющими важную роль в формировании порфирово-эпитермальных рудообразующих систем, с которыми связаны основные запасы меди в мире [7].

Широко развитые на Таймыре позднепалеозойские-раннемезозойские гранитоиды [3] считаются одними из наиболее перспективных объектов для обнаружения новых рудных месторождений [1], что подтверждается изучением минералов-индикаторов порфирового оруденения (циркон, апатит, титанит) из ряда массивов полуострова Таймыр [2].

Задачей работы является изучение геохимических особенностей апатита, захваченного при кристаллизации циркона и сопоставление с составами апатита из основной массы горной породы с целью проследить эволюцию состава летучих компонентов в гранитных магмах.

Были изучены включения апатита в 31 цирконе из 8 проб гранитоидов Пекинского, Дорожнинского, Тессемского и Симсовского массивов, находящиеся в северо-восточной части полуострова Таймыр. Кроме того, в каждой из изученных проб были изучены составы 10 зерен апатита, выделенных из породы (80 анализов). Состав апатита был изучен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на Cameca SX100 в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

Апатит из основной массы гранитоидов Пекинского, Дорожнинского, Тессемского и Симсовского массивов характеризуется небольшими вариациями содержаниями SO₃ 0,09-0,24 мас.% и Cl от <0,03 (ниже пределов обнаружения) до 0,14 мас.% в пределах погрешности (σ) при измерениях методом EPMA. Такие содержания Cl и SO₃ в апатите соответствует апатиту из гранитных интрузивов, связанных с медно-порфировой минерализацией по [5-6]. Содержания F в апатите варьируют в разных образцах в диапазоне 2,7-3,8 мас.%, но в пределах одной пробы вариация составов не превышает погрешность измерения (σ) методом EPMA.

Апатит, захваченный цирконами при кристаллизации гранитоидов Дорожнинского и Тессемского массива, характеризуется аномально широкими вариациями SO₃ 0,15-0,67 мас.%, Cl 0,03-0,74 мас.%, F 2,8-4,6 мас.% (Дорожнинский массив) и SO₃ 0,17-0,86 мас.%, Cl от <0,03 до 0,84 мас.%, F 1,7-4,3 мас.% (Тессемский массив). Вариации содержания F, Cl, SO₃ в апатите из включений в цирконе в пределах одной пробы значительно превышают погрешность измерения методом EPMA.

В одном цирконе из пробы ТЗ (Тессемский массив) и в одном цирконе из пробы С1 (Симсовский массив) были прослежены изменения содержаний F, Cl и SO₃ во включениях апатита в центре кристалла-хозяина циркона и в его краевой части.

Таким образом, по данным изучения состава апатита из включений в цирконах, было показано, что содержания летучих компонентов F, Cl и SO₃ в таких включениях характеризуются значительными вариациями по сравнению с апатитом из основной массы породы. Вероятно, это связано с изменением содержания данных летучих компонентов в магме за время кристаллизации кристалла-хозяина циркона. Судя по полученным данным циркон является хорошим минералом контейнером для включений апатита, препятствующим их переуравновешиванию со вмещающим расплавом в то время как зерна апатита в основной массе породы переуравновешены по F, Cl и SO₃ на позднем этапе кристаллизации гранитного расплава. Изменение содержания F, Cl и SO₃ во включениях апатита в центре кристалла-хозяина циркона и в его краевой части могут помочь проследить изменение содержания данных летучих компонентов в магматическом расплаве.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № 123011800014-3.

Литература:

1. Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Романов А.П., Курбатов И.И., Гавриш А.В., Проскурнина М.А. Центрально-Арктический золотосодержащий медно-молибден-порфировый пояс // Региональная геология и металлогения, № 85, 2021, стр. 31 – 49.
2. Berzin S.V., Konopelko D.L., Petrov S.V., Proskurnin V.F., Berzon E.I., Kurapov M.Y., Golovina T.A., Chernenko N.Y., Chervyakovskiy V.S., Palamarchuk R.S., Andreeva E.M. Evaluation of Granite Fertility Utilizing Porphyry Indicator Minerals and Geochemical Data: a Case Study from an Emerging Metallogenic Province in the Taimyr Peninsula, Siberian High Arctic // Minerals, Vol. 14, 2024, 1065.
3. Kurapov M.Yu., Konopelko D.L., Biske Yu.S., Proskurnin V.F., Petrov S.V., Proskurnina M.A., Berzon Ye.Yi., Ershova V.B., Berzin S.V., Stepanov S.Yu. Geodynamic settings of Late Paleozoic–Early Mesozoic granitoid magmatism at the Arctic continental margins: insights from new geochronological and geochemical data from the Taimyr peninsula // Minerals, 2024, Vol. 14, 423.
4. Mao M., Rukhlov A.S., Rowins S.M., Spence J., Coogan L.A. Apatite trace element compositions: a robust new tool for mineral exploration // Economic Geology, Vol. 111, 2016, p. 1187 – 1222.
5. Pan L.C., Hu R.Z., Bi X.W., Wang Y., Yan J. Evaluating magmatic fertility of Paleo-Tethyan granitoids in eastern Tibet using apatite chemical composition and Nd isotope // Ore Geology Reviews, Vol. 127, 2020, 103757.
6. Pan L.C., Hu R.Z., Wang X.S., Bi X.W., Zhu J.J., Li C. Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic–metallogenic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China // Lithos, Vol. 254, 2016, p. 118 – 130.
7. Sillitoe R.H. Porphyry Copper Systems // Economic Geology, Vol. 105, 2010, p. 3 – 41.
8. Sun S.J., Yang X.Y., Wang G.J., Sun W.D., Zhang H., Li C.Y., Ding X. In situ elemental and Sr-O isotopic studies on apatite from the Xu-Huai intrusion at the southern margin of the North China Craton: implications for petrogenesis and metallogeny // Chemical Geology, Vol. 510, 2019, p. 200 – 214.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТОПОЛОГИЯ НОВОГО "ПРОМЕЖУТОЧНОГО" Ga, Ge-ПРЕДСТАВИТЕЛЯ СЕРИИ ДЮМОРТЬЕРИТ – ЭЛЛЕНБЕРГЕРИТ

Вайтиева Ю.А.¹, Сеткова Т.В.², Спивак А.В.², Киреев В.Е.¹, Аксенов С.М.¹

¹ ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты), ² ИЭМ РАН (г. Черноголовка), yulia.vaitieva@yandex.ru

Обширное семейство природных и синтетических дюмортьеритоподобных соединений, представленное минералами надгруппы дюмортьерита и семейством элленбергерита, может быть описано общей формулой $X(M_2\Phi)_3(T^h\Theta^h_3\theta^h)_3(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ [1, 2], где $M_2\Phi$ – двойные цепочки из связанных по граням октаэдров, характеризующиеся двумя топологическими типами (которые можно обозначить как $(M^H_2\Phi^H)$ и $(M^C_2\Phi^C)$, соответственно); $(T^h\Theta^h_3\theta^h)$ и $(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ – группировки в каналах гексагонального (h) и треугольного (t) сечения; X – октаэдрические катионы, располагающиеся в широких гексагональных h -каналах. Эта сложная общая формула описывает как топологические, так и стехиометрические свойства дюмортьеритоподобных материалов. Заметное структурное разнообразие дюмортьеритоподобных материалов формируется благодаря гибкости их структурного типа и его высокой способности к изоморфизму. В настоящей работе приводятся результаты первого успешного синтеза нового Ga,Ge-представителя семейства дюмортьерита, который характеризуется структурным типом, промежуточным между элленбергеритом и дюмортьеритом.

Синтез проводился в гидротермальных условиях при температуре 600–650°C и давлении 100 МПа в растворе борной кислоты (30 мас.% H_3BO_3). Смесь шихты состояла из кристаллических кварца и корунда, а также порошкообразных оксидов галлия и германия (99,9%) в соотношении 3:3:1:1, соответственно. Продолжительность опытов составила 14 дней. В результате получены игольчатые кристаллы до 0.35 мм в длину. Кристаллическая структура нового соединения изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix детектор; $MoK\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = 23.9082(1)$ Å, $c = 4.7847(1)$ Å, $V = 2368.5(1)$ Å³; пр. гр. $R\bar{6}_3mc$. Структурная модель уточнена до итогового $R = 5.56\%$ с использованием $1277 I > 3\sigma(I)$ с помощью программы Jana2006.

По аналогии с другими представителями структурного семейства дюмортьерита кристаллохимическая формула нового Ga,Ge-представителя может быть записана в виде ($Z = 8$): $Al[(Al,Ga)_2O]_3[(Si^{4+}, Ge^{4+})O_4]_3(BO_3)$. Сравнение полученных результатов с ранее опубликованными данными показывает, что кристаллическая структура нового Ga,Ge-представителя содержит цепочки $M^H_2\Phi^H$ и $M^C_2\Phi^C$ типов в соотношении 1 : 1, что приводит к увеличению параметров элементарной ячейки $a = b = 23.9082(1)$ Å (Рис.1). В октаэдрах двойных цепей типа $M^C_2\Phi^C$ расположены позиции $M(1)$ и $M(2)$, тогда как позиции $M(3)$ и $M(4)$ находятся в октаэдрах двойных цепей типа $M^H_2\Phi^H$, а позиции $M(5)$ и $M(6)$ расположены в одиночной цепи из октаэдров $MO_6(X)$, которые присоединены к каркасу SiO_4 -тетраэдрами ($Th\Theta h_3\theta h$) через общие кислородные вершины. Каналы треугольного (t) сечения заняты BO_3 -группами ($T^t\Theta^t_3\theta^t$). Катионы Ge^{4+} замещают Si^{4+} во всех тетраэдрических позициях, что выражается в увеличении средних расстояний $T-O$ от 1.753 до 1.787 Å. Катионы Ga^{3+} располагаются вместе с катионами Al^{3+} в двойных цепочках типа $M^C_2\Phi^C$, а двойные цепочки $M^H_2\Phi^H$ типа заселены исключительно катионами Al^{3+} . Соотношение $Si : Ge$ в позиции $T(1)$ близко к 1 : 2, тогда как в позициях $T(2)$ и $T(3)$ содержание кремния существенно выше, а германий присутствует в виде примесного компонента. Октаэдрическая $M(1)$ занята смесью катионов Al^{3+} и Ga^{3+} , в то время как позиция $M(2)$ содержит катионы Al^{3+} and Fe^{2+} . В обеих позициях Ga^{3+} и Fe^{2+} являются примесными компонентами. Позиции $M(3) - M(6)$ заняты исключительно катионами Al^{3+} ; однако позиции $M(5)$ and $M(6)$ являются наполовину заселенными.

Уточненная кристаллохимическая формула может быть записана как $X\{^{M5}(Al_{0.5}, \square_{0.5})^{M6}(Al_{0.5}, \square_{0.5})_3\}^{MC-цепь}\{^{M1}(Al_{0.8233}Ga_{0.1767})^{M2}(Al_{0.9629}Fe_{0.0371})(O, OH)\}_6^{MH-цепь}\{^{M3}(Al)^{M4}(Al)(O, OH)_2\}_6^{Th1}[(Ge_{0.623}Si_{0.377})O_4]_3^{Th2}[(Ge_{0.345}Si_{0.6549})O_4]_3^{Th3}[(Ge_{0.3334}Si_{0.6665})O_4]_6^{Tt}[(BO_3)_4]$, где фигурные скобки обозначают состав основных структурных фрагментов гетерополиэдрического MT -каркаса, а круглые скобки – химический состав соответствующих структурных позиций.

Натуральный тайлинг гетерополиэдрического каркаса дюмортьерита имеет вид $[3^2 4^2]_6 [3^4 4^4]_3 [3^3 8^4 2]$, а каркас элленбергерита характеризуется следующим натуральным тайлингом: $[3^2 4^2]_6 [3^4 4^4]_3 [3^3 0^4 6]$. Топологические особенности гетерополиэдрического каркаса нового Ga,Ge-представителя представлены следующим натуральным тайлингом $[3^2 4^2]_{24} [3^4 4^4]_{12} [3^3 0^4 6] [3^3 8^4 2]_3$, содержащем тайлы обозначенных выше минералов (Рис.1б).

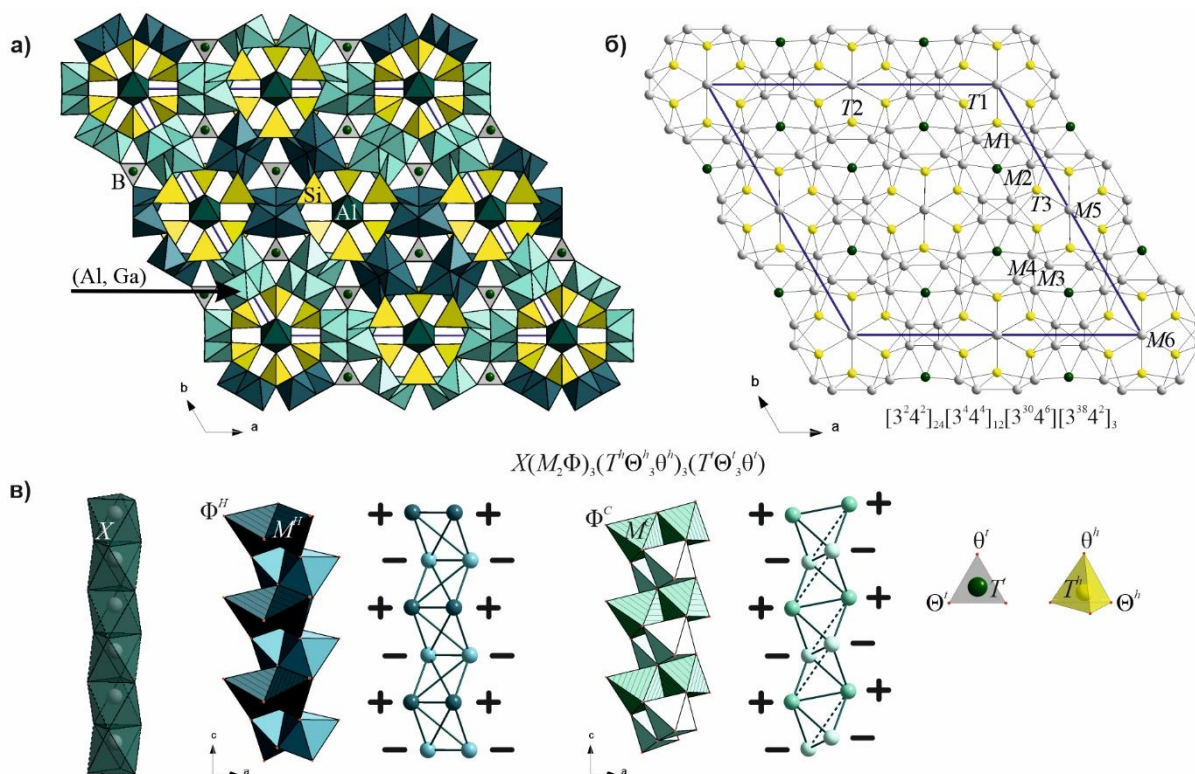


Рисунок 1. Общий вид кристаллической структуры исследуемого соединения с общей формулой $\text{Al}[(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}]_3[(\text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+})\text{O}_4]_3(\text{BO}_3)$ в проекции на плоскость *ab* (а); особенности строения электронейтрального гетерополиэдрического слоя (б); основные структурные фрагменты и обобщённая формула соединений типа элленбергерит-дюмортьерит (в).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Российской Федерации, государственный регистрационный номер 122011300125-2 и в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

Литература:

1. Evans R.J., Groat L.A. Structure and topology of dumortierite and dumortierite-like materials // The Canadian Mineralogist, № 50, 2012, 1197 – 1231.
2. Шванская Л.В., Якубович О.В. “Гибкие” каркасные структуры и физические свойства соединений с переходными металлами, производных от элленбергита и β-тридимита // Кристаллография, № 66(1), 2021, стр. 13–31.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И БАРИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА ПИРОКСЕНА $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$

Верченко П.А.¹, Сеткова Т.В.¹, Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.¹

¹ ИЭМ РАН (г. Черногловка), urapoletta@mail.ru

Пироксены – наиболее распространённые цепочечные силикаты, встречающиеся в магматических и метаморфических породах, с общей формулой $M_2M_1T_2\text{O}_6$. Две неэквивалентные катионные октаэдрические позиции M_2 и M_1 заселяются атомами: Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ , (M_2) и Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Sc^{3+} и др. (M_1), соответственно; тетраэдрическая позиция $T = \text{Si}^{4+}$, Ge^{4+} . Пироксены и их структурные аналоги кристаллизуются в ромбической ($Pbca$, $P2_1/n$) или моноклинной ($C2/c$, $P2_1/c$) сингониях, образуя две группы – орто- и клинопироксены. Благодаря зигзагообразным цепочкам $[M_1\text{O}_6]$ пироксены проявляют разнообразные магнитные свойства, обусловленные фрустрированными взаимодействиями: соединения на основе Fe, Co, Ni, Cr демонстрируют антиферромагнитное или ферромагнитное упорядочение при низких температурах (например, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ при ~ 37 K, $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ при 9,75 K) [5] [3], а замещения в позициях M_2 и T приводят к изменению типа магнитного порядка, как, например, в случае антиферромагнитного $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ и ферромагнитного $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ [8], что подчёркивает их структурное и функциональное разнообразие. Таким образом, получение и изучение новых соединений со структурой пироксенов, в том числе не имеющих природных аналогов – является актуальной задачей не только для экспериментальной минералогии, но и делает данные материалы перспективными для исследований в области физики твёрдого тела.

В цели данной работы входило определение условий гидротермального синтеза щелочного пироксена, содержащего галлий и германий, а также его комплексное исследование, включая поведение при высоких давлениях, что способствует расширению понимания структурного разнообразия и функциональных возможностей соединений с пироксеновой структурой.

Щелочной галлий-германиевый аналог пироксена был получен методом гидротермального синтеза при температуре 600 °C и давлении 100 МПа. Смесь оксидов галлия и германия в молярном соотношении 1:2 помещали в золотые ампулы объёмом 2 см³, которые затем заполняли 8 мас.% раствором NaOH в соответствии с коэффициентом заполнения [1]. Герметично заваренные ампулы помещали в установку высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 8 суток. Полученные кристаллы исследовали с помощью оптического микроскопа МБС-10 и поляризационного микроскопа Nikon Eclipse LV100pol. Фазовый состав синтезированных образцов был проанализирован по порошковым рентгенограммам, снятым на дифрактометре Bruker D8 Advance. Параметры элементарной ячейки уточняли методом одноосного рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Xcalibur AtlasS2 с детектором Gemini R-CCD. Элементный состав определяли на полированных образцах с углеродным покрытием с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU, оснащённого энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Комбинационное рассеяние света (КР) регистрировали на приборе Renishaw RM1000, снабжённом микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера с длиной волны 532 нм, при 50-кратном увеличении и экспозиции 100 с. Также в работе исследовалась барическая устойчивость соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ методом *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в ячейке с алмазными наковальнями при давлениях до ~ 26 ГПа.

В результате экспериментов были получены бесцветные удлинённые кристаллы размером от 50 до 300 мкм (рис. 1а, б). Исследуемое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе $C2/c$. Параметры элементарной ячейки были определены на монокристалльном дифрактометре Xcalibur, AtlasS2, Gemini R-CCD: $a = 9.795(3)$ Å, $b = 8.844(2)$ Å, $c = 5.4543(16)$ Å, $\beta = 104.97(3)^\circ$, $V = 456.5(2)$ Å³. Структурные характеристики исследуемого соединения отличаются от природных аналогов [2] в сторону больших значений, что связано с вхождением более крупных катионов в структуру синтетического аналога. Химический состав кристаллов: 62.83%GeO₂, 29.15%Ga₂O₃, 8.81%Na₂O – равномерен по всему образцу, согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа усреднённая формула полученного соединения – $\text{Na}_{0.95}\text{Ga}_{1.02}\text{Ge}_{1.98}\text{O}_6$.

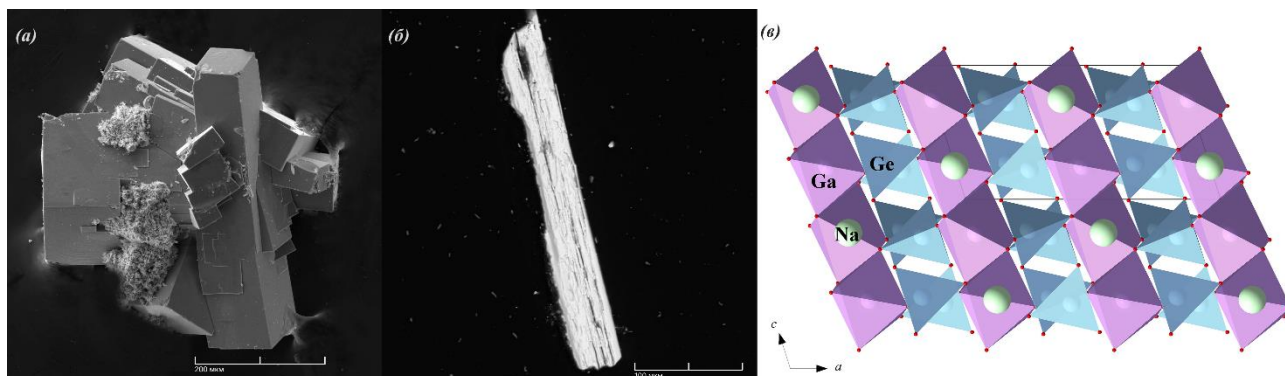


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированных кристаллов $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ в виде сростков (а) и отдельного кристалла (б); (в) – проекция кристаллической структуры $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ на плоскость xz , визуализация в программе *Diamond* по структурным данным [6].

Для синтетического соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ был впервые получен КР спектр в диапазоне $100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Данный диапазон можно условно разделить на пять регионов с соответствующими колебаниями [9]:

(I): $<300\text{ см}^{-1}$, колебания решетки; **(II): $450\text{--}300\text{ см}^{-1}$** с группой интенсивных перекрывающихся пиков, внутренние колебания октаэдров $M1$ и $M2$; **(III): $600\text{--}450\text{ см}^{-1}$** характеризуется группой перекрывающихся пиков умеренной интенсивности, относящихся к колебаниям O-T-O ; **(IV): $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$** с интенсивным дублетом или асимметричным одиночным пиком вблизи 670 см^{-1} , отвечающих модами растяжения связей $\text{T-O}_{\text{br}}\text{-T}$ (где O_{br} – мостиковый кислород, связывающий тетраэдры в пироксеновой цепочке); **(V): $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$** с сильным асимметричным пиком вблизи 1000 см^{-1} и несколькими широкими и слабыми по интенсивности пиками на двух его плечах, которые соответствуют немостиковым внутренним колебаниям тетраэдров.

Был проведен сравнительный анализ полученных спектров соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ с КР спектрами минералов эгирина $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R120144) и жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R050220) (рис. 2). Все основные пики синтезированного соединения сдвинуты в зону более низких значений волнового числа по сравнению с природными пироксенами. Этот сдвиг связан с входением более крупных катионов – Ga в позицию $M1$ и Ge в позицию T в структуре исследуемого соединения.

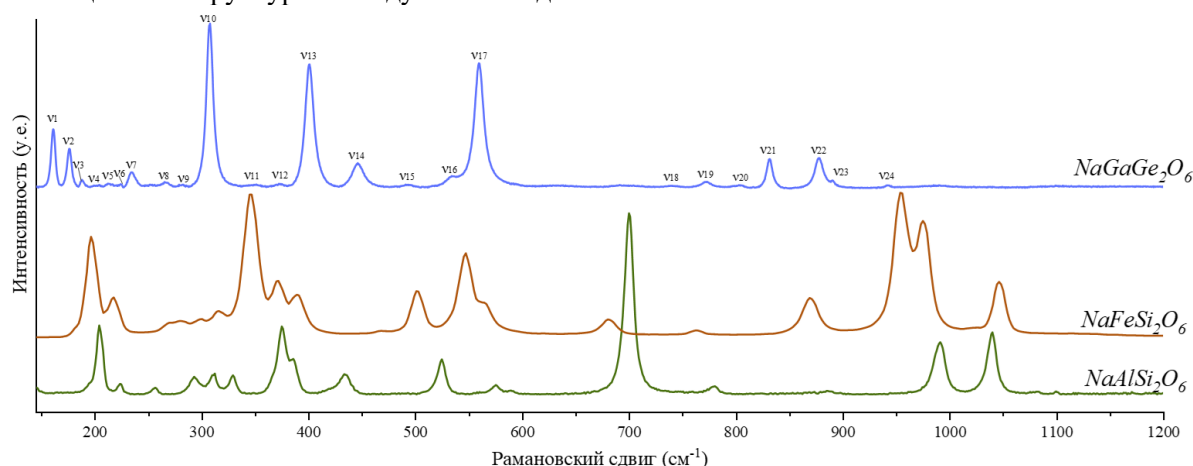


Рис. 2. Неполяризованные КР спектры синтезированных кристаллов ($\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$) в сравнении с природными – жадеитом (R050220) и эгирином (R120144)

В ходе исследования барической устойчивости соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ наблюдалось постепенное смещение полос КР-спектра в сторону более высоких волновых чисел с ростом давления. При давлении около 6 ГПа исчезает полоса при 159 см^{-1} , а полосы при 113, 233, 400, 559 и 878 см^{-1} изменяют угол наклона своего сдвига, что может свидетельствовать о начале структурной перестройки. Дополнительные изменения зафиксированы при $\sim 1,6$ ГПа, ~ 13 ГПа и особенно при ~ 19 ГПа, где появляется новая полоса при 425 см^{-1} и полностью исчезает группа полос в диапазоне $113\text{--}159\text{ см}^{-1}$, свидетельствуя о возможном фазовом переходе. Подобное поведение отмечено ранее для некоторых природных пироксенов – жадеита [7] и сподумена [4]. В отличие от них, в природном диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и синтетических пироксенах $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCoGe}_2\text{O}_6$, $\text{CaMgGe}_2\text{O}_6$ по данным *in situ* КР-спектроскопии фазовых переходов при давлениях до 8 ГПа не обнаружено.

Таким образом, кристаллы $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ – структурного аналога пироксена – были успешно синтезированы гидротермальным методом при относительно умеренных условиях: температуре 600°C и давлении 100 МПа. Полученные бесцветные кристаллы размером до 300 мкм кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 9.795(3)\text{ \AA}$, $b = 8.844(2)\text{ \AA}$, $c = 5.4543(16)\text{ \AA}$, $\beta = 104.97(3)^\circ$, $V = 456.5(2)\text{ \AA}^3$. Впервые для этого соединения зарегистрирован спектр комбинационного рассеяния в диапазоне $100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, проведено сравнение его спектральных характеристик с

природными пироксенами – жадеитом и эгирином. Исследование барической устойчивости $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ в диапазоне давлений 0,11–26,08 ГПа методом *in situ* КР-спектроскопии выявило возможные структурные перестройки при ~6 ГПа и ~19 ГПа, что указывает на сложное поведение структуры под действием внешнего давления.

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

Литература:

1. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин // М.: Атомиздат. 1971. 240 с.
2. Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite pyroxene // American Mineralogist. 1973. 58 594-618
3. Durand G. et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of CaMSi_2O_6 (M= Co, Ni) compounds and their solid solutions //Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – Т. 124. – №. 2. – С. 374-380.
4. Jiang Y. et al. Crystal Chemistry, High-Pressure Behavior, Water Content, and Thermal Stability of Natural Spodumene //Minerals. – 2025. – Т. 15. – №. 3. – С. 307.
5. Redhammer G. J. et al. Magnetic ordering and spin structure in ca-bearing clinopyroxenes $\text{CaM}_2^{+}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$, M= Fe, Ni, Co, Mn //Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – Т. 181. – №. 11. – С. 3163-3176.
6. Redhammer, G. J., Tippelt G. Pyroxene-type compounds $\text{NaM}^{3+}\text{Ge}_2\text{O}_6$, with M = Ga, Mn, Sc and In // Acta Cryst. 2014. C70. 852–857.
7. Sakamaki T. et al. Structure of jadeite melt at high pressures up to 4.9 GPa //Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 111. – №. 11.
8. Vasiliev A. N. et al. Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-based (S= 3 2) pyroxenes (Li, Na) Cr (Si, Ge) 2O_6 //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – Т. 72. – №. 1. – С. 012412.
9. Wang A. et al. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy //American Mineralogist. – 2001. – Т. 86. – №. 7-8. – С. 790-806.

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ ТУРМАЛИНА – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Волкова И.А.^{1,2}, Франк-Каменецкая О.В.¹, Верещагин О.С.¹, Малышкина О.В.³,

Горелова Л.А.¹, Кржижановская М.Г.¹

¹ СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ² ИЭМ РАН (г. Черногловка), ³ ТвГУ (г. Тверь); i.volkova@spbu.ru

Минералы надгруппы турмалина с общей формулой $X_{1-0}Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ – самые распространенные в природе боратосиликаты. Турмалин обладает пирозлектрическими свойствами и благодаря стабильности в широком интервале температур и давлений является перспективным пирозлектрическим материалом для использования в различных областях науки и техники. В настоящий момент пирозлектрические материалы используются, например, в качестве ИК-детекторов для определения движущихся объектов, или температурных радиометров для измерения температуры атмосферы других планет в космических миссиях [1].

Мы изучили влияния элементного состава и валентности октаэдрических катионов на пирозлектрический коэффициент турмалина (γ) и объяснили выявленные закономерности, рассчитав дипольные моменты полиэдров кристаллов турмалина различного состава при разных температурах.

Первичный пирозлектрический коэффициент 23 кристаллов турмалина (33 различных состава с учетом зональности природных кристаллов) был измерен динамическим методом. Массив данных для выявления корреляций между значением пироккоэффициента и заселенностью октаэдрических позиций в структуре турмалина включал 53 состава: 33 (наши данные) + 21 (литературные данные [2,3]). Результаты корреляционного анализа показали, что валентность катионов является одним из ключевых факторов, определяющих пирозлектрические свойства турмалина [4]. Между значением γ и содержанием в октаэдрах двухвалентных (Fe+Mg+Mn+Ni+Cu) катионов была найдена обратная зависимость, а трехвалентных (Al+Fe) – прямая. Это говорит о перспективности использования турмалина с высоким содержанием трехвалентных катионов для создания стабильных пирозлектрических материалов с улучшенными пирозлектрическими свойствами. Из исследованных составов наиболее высоким пироккоэффициентом ($>5 \text{ мКлм}^{-2}\text{К}^{-1}$) обладает обогащенный алюминием (Al > 7.6 ф.к.) фторэльбаит. Таким образом, природные кристаллы эльбаита с небольшим количеством двухвалентных катионов в октаэдрических позициях (<0.2 ф.к.) можно рассматривать как перспективное сырье для получения на основе турмалина пирозлектрических материалов с улучшенными свойствами.

Изучение методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа в широком интервале температур (от -170 до 900 °С) кристаллических структур двух природных (фторувит, фторэльбаит) и одного синтетического (Ni-содержащий аналог дравита) кристаллов позволило выявить структурную природу пирозлектрических свойств турмалина и верифицировать формулу, предложенную Зао и др. [3], для расчета пирозлектрического коэффициента по структурным данным [5]. Было установлено, что дипольный момент турмалина может быть рассчитан как сумма дипольных моментов XO_9 -, YO_6 - и ZO_6 -полиэдров. Включение в расчет дипольных моментов TO_4 -тетраэдров и BO_3 -треугольников приводит к недостоверным значениям пирозлектрического коэффициента. Кроме того, было показано, что заселенность полиэдров существенно влияет на их дипольный момент, изменяя длину и/или направление вектора смещения зарядов. В исследованном нами фторэльбаите с большим содержанием катионов Al^{3+} направление дипольных моментов полиэдров XO_9 -, YO_6 и ZO_6 совпадает, что приводит к более высокому значению γ по сравнению с кристаллами с большим содержанием двухвалентных катионов в октаэдрических позициях (фторувит, синтетический Ni,Al-содержащий турмалин), в которых направления дипольных моментов XO_9 -и ZO_6 -полиэдров совпадают, а дипольный момент YO_6 -октаэдра направлен в противоположную сторону.

Работа проведена при поддержке гранта РФФ 25-27-00194 на базе ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература:

1. Lang S.B. Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool // Physics Today, № 58, 2005, p. 31-36.
2. Hawkins K.D., MacKinnon I.D.R., Schneeberger H. Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline // American Mineralogist, № 80, 1995, p. 491-501.
3. Zhao C., Liao L., Xing J. Correlation between intrinsic dipole moment and pyroelectric coefficient of Fe-Mg tourmaline // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, № 21, 2014, 105-112.
4. Chernyshova I.A., Vereshchagin O.S., Malysheva O.V., Goncharov A.G., Kasatkin I.A., Murashko M.N., Zolotarev A.A., Frank-Kamenetskaya O.V. Tourmalines pyroelectric effect depending on the chemical composition and cation oxidation state // Journal of Solid State Chemistry, № 303, 2021, p. 122512.

5. Volkova (nee Chernyshova) I.A., Frank-Kamenetskaya O.V., Vereshchagin O.S., Malyshkina O.V., Gorelova L.A., Krzhizhanovskaya M.G. Structural nature of pyroelectric effect revisited: experimental and theoretical studies of synthetic Ni,Al - rich tourmaline // Journal of Alloys and Compounds, № 1010, 2025, p. 177441.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗАЛЮМИНИЕВОЙ СЛЮДЫ $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ - МОНТДОРИТА

Горнова Е.С.^{1,2}, Спивак А.В.¹, Кузюра А.В.¹, Сетков А.Т.В.¹, Бенделиани А.А.², Бобров А.В.^{1,2},
Вирюс А.А.¹, Захарченко Е.С.¹, Кузьмин А.В.¹

¹ ИЭМ РАН (г. Черноголовка), ² МГУ, геологический ф-т (г. Москва)

Слюды - обширная группа силикатов (филлосиликаты), обладающих слоистой структурой и имеющих общую формулу $X^+Y_2^{3+}[Si_4O_{10}](OH,F)_2$, реже $X^+Y_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, где X — преимущественно К, реже Na, NH_4 , Y — обычно Mg, Fe, Al, реже Ba, Mn, Ca, Ti, Zn, В, V, U. Слюда - один из наиболее распространённых породообразующих минералов, его доля составляет около 4% веса земной коры. Классификация слюд зависит от химического состава и структуры. Структура слюд может быть основана на бруситоподобном триоктаэдрическом слое $[Mg(OH)_2]$, который в слюдах представляет собой - $Mg_3O_4(OH)_2$, либо на гибситоподобном диоктаэдрическом слое $[Al(OH)_3]$, который в слюдах соответствует $Al_2O_4(OH)_2$ [1] (рис.1).

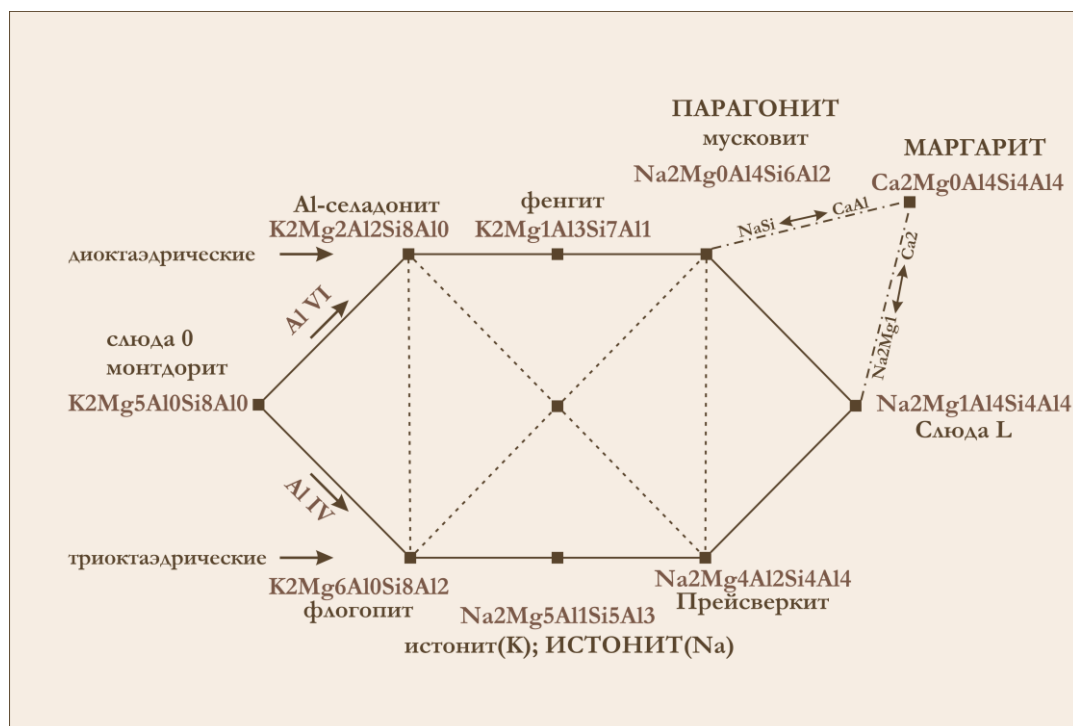


Рис.1. Графическое изображение классификации слюд [2].

Впервые безалюминиевая слюда с составом $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ была синтезирована в 1965 [3]. Позднее она была найдена в матрице щелочного риолита в ассоциации с магнетитом, апатитом, сфеном, цирконом и флюоритом [4]. Данная слюда получила название «монтдорит» в честь географического названия стратовулкана Mont Dore (Франция), в породах которого и была обнаружена [5].

Тем не менее, к настоящему моменту детального изучения структурных и спектроскопических характеристик монтдорита не проводилось. В связи с этим, основная цель данной работы — установить условия синтеза кристаллов слюды состава $K_2Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ достаточного размера для комплексного изучения структурными и спектроскопическими аналитическими методами.

Синтез кристаллов слюды был проведен в золотых ампулах объемом 2 мл в гидротермальных условиях при температуре 600 °С и давлении 150 МПа с применением специального методического подхода, который заключался в использовании стержней кварца в качестве кристаллизационной поверхности. Другой шихтовой компонент вводили в измельченном состоянии в виде оксида (Al_2O_3 и

MgO). Ампулу заливали раствором 5 масс. % KOH в количестве соответствующему коэффициенту заполнения. Продолжительность опытов 14 суток.

Состав синтезированных кристаллов изучали на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350. Для изучения спектроскопических особенностей при стандартных условиях использовали методы ИК и КР-спектроскопии. КР-спектры были получены с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica и лазером $\lambda=532$ нм. ИК-спектры поглощения были получены с помощью ИК-Фурье-микроскопа «Микран-3» (Simex).

В результате были получены бесцветные пластинчатые кристаллы слюды размером до 800 мкм (Рис. 2). Кристаллы образовывались в виде сростков преимущественно на поверхности кварцевого стержня.

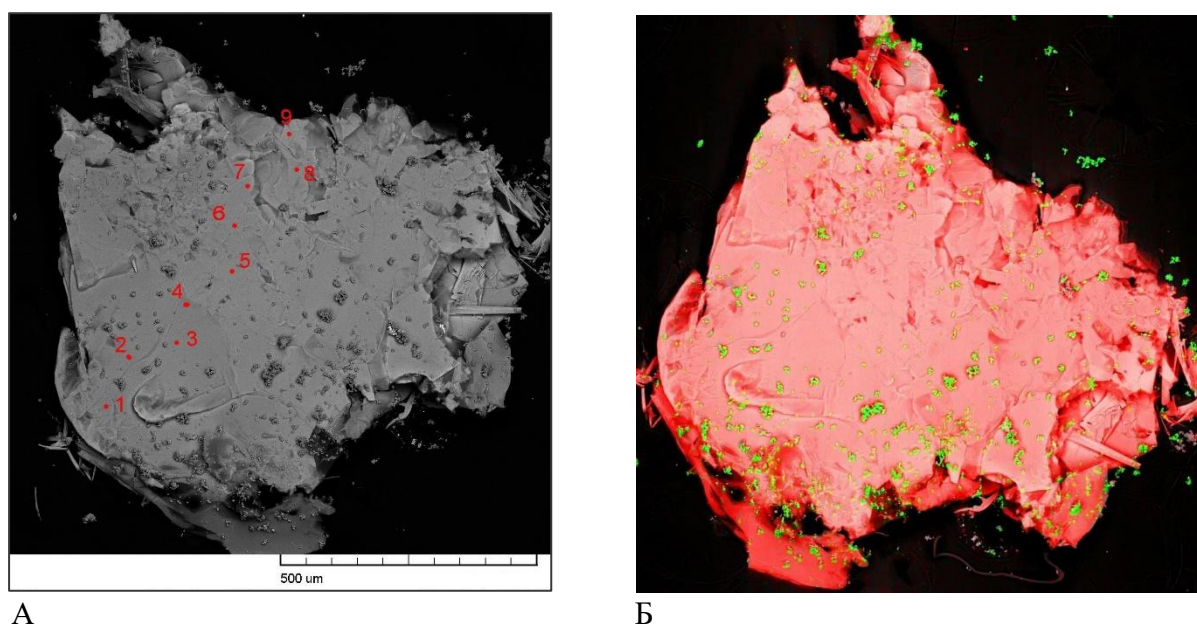


Рис.2. (А) СЭМ изображения слюды с точками анализов по профилю, (Б) поэлементное картирование зеленый цвет – Al, красный – K.

Кристаллы слюды имеют однородный состав: 59.68 – SiO₂, 0.28 – Al₂O₃, 25.15 – MgO, 9.76 – K₂O масс%, что соответствует K – 2, Mg – 5.38, Si – 8.57, Al – 0.05 атомов на формулу при пересчете на 14 катионов триоктаэдрической слюды. Полученные параметры решетки с монокристалла: $a=5.273$ Å, $b=9.1186$ Å, $c=10.205$ Å, $\beta=99.89$, $V=483.4$ Å³; соответствуют структурным значениям для монтдорита по данным порошковой дифракции: $a=5.31$ Å, $b=9.2$ Å, $c=10.175$ Å, $\beta=99.9$, $V=489.67$ Å³ (<https://www.mindat.org/min-2762.html>).

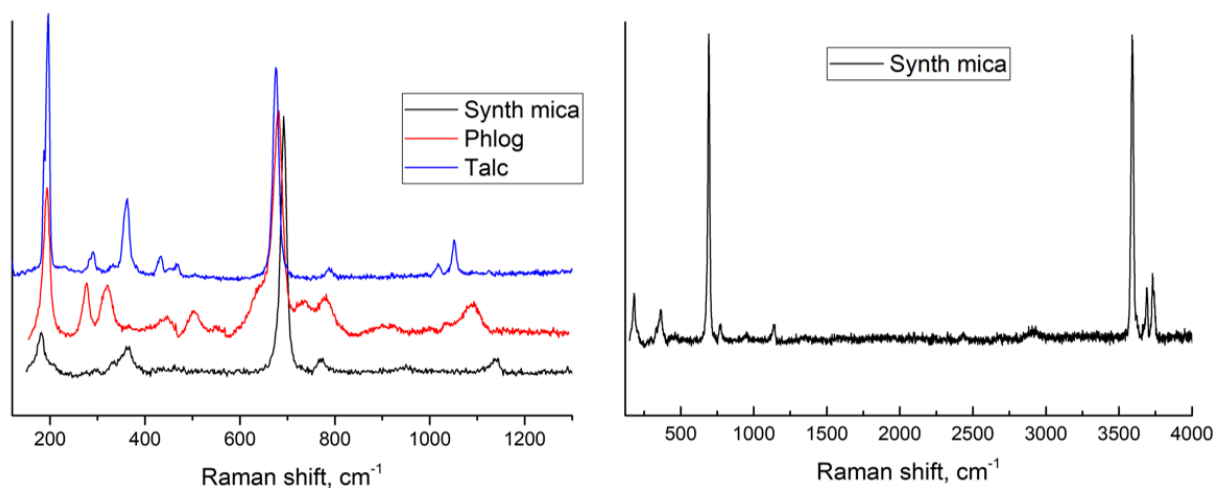


Рис.3. Спектры слюды, синтезированной в результате опыта (черный) в сравнении со спектрами флогопита(красный) и талька (синий), взятых из RRUFF™ Project [6].

КР-спектр синтетического монтдорита был получен в диапазоне 100– 4000 cm^{-1} , в котором присутствуют полосы различной интенсивности как в области «каркасных» колебаний 150-1200 cm^{-1} , так в области (ОН) колебаний 3000-4000 cm^{-1} (Рис. 3). Дополнительно был получен ИК-спектр (рис. 4), на котором также присутствуют характерные полосы для слюд: 651, 769, 942, 1089, 1128 cm^{-1} в области Si-O колебаний и 3590 cm^{-1} в области ОН колебаний [7].

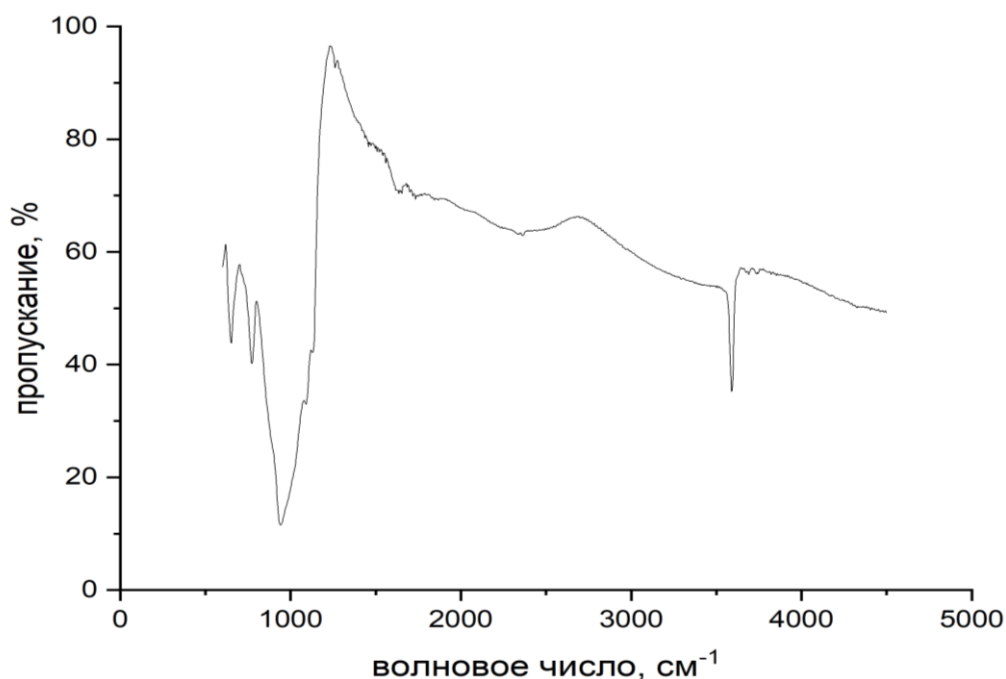


Рис. 4 ИК-спектр синтетического монтдорита

Таким образом, в результате работы в гидротермальных условиях при температуре 600 °C и давлении 150 МПа получены кристаллы монтдорита $\text{K}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$ достаточного размера для начала комплексного изучения синтетического аналога минерала структурными и спектроскопическими аналитическими методами. Получены КР- и ИК- спектры для пополнения базы данных RRUFF™.

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

Список литературы

- [1] G. Ferraris, G. Ivaldi, Structural Features of Micas, *Rev. Mineral. Geochemistry*. 46 (2002) 117–153.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.03>.
- [2] A. Tlili, D.C. Smith, J.M. Beny, H. Boyer, A Raman microprobe study of natural micas, *Mineral. Mag.* 53 (1989) 165–179.
- [3] F. Seifert, W. Schreyer, SYNTHESIS OF A NEW MICA, $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{D}(\text{OH})_2$, *Am. Mineral.* 50 (1965) 1114–1118.
- [4] J.L. Robert, R.C. Maury, Natural Occurrence of a (Fe, Mn, Mg) Tetrasilicic Potassium Mica, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 68 (1979) 117–123.
- [5] M. Fleischer, R.G. Burns, L.J. Cennl, G. Cuno, D.D. Hogarth, A. Pabst, NEW MINERAL NAMES, *Ameican Mineral.* 64 (1979) 1329–1334.
- [6] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, 1. The power of databases: The RRUFF project, in: *Highlights Mineral. Crystallogr.*, DE GRUYTER, 2015: pp. 1–30.
<https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>.
- [7] A. Beran, Infrared Spectroscopy of Micas, *Rev. Mineral. Geochemistry*. 46 (2002) 351–369.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.07>.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ ГРАНАТОВ ИЗ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ ЗАПОЛЯРНАЯ (ЯКУТИЯ)

*Гроза В.С.¹, Кузюра А.В.², Спивак А.В.², Кriuлина Г. Ю.¹, Захарченко Е. С.², Кузьмин А.В.³,
Скрябина А. В.²*

¹МГУ, Геологический факультет (г. Москва), ²ИЭМ РАН (г. Черногловка),

³ИФТТ (г. Черногловка), grozavs@my.msu.ru

Гранаты, встречающиеся во включениях в алмазах, являются важным источником информации об условиях формирования кимберлитовых месторождений. Первичные включения, захваченные алмазами в процессе роста, позволяют рассматривать их как прямые фрагменты алмазообразующей среды. Химический и фазовый состав гранатов из таких включений отражает особенности минерального состава глубоких мантийных пород и физико-химические условия кристаллизации алмазов.

Минералогические исследования показывают, что гранаты обладают широкой вариативностью по составам, отражая многостадийность эволюции материнской алмазообразующей среды. В частности, ряды пироп–альмандин–гроссуляр фиксируют смену условий давления, температуры и состава флюидно-расплавных систем в мантии. Включения гранатов в природных алмазах свидетельствуют о гетерогенности и изменчивости алмазообразующей среды.

В последние годы особое внимание уделяется закрытым включениям, находящимся в алмазе-хозяине под остаточным давлением. Их исследование, в том числе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), даёт возможность получать данные не только о фазовом составе, но и о составе твердых растворов. Такие работы значительно расширяют представления о природе алмазообразующих систем.

Настоящее исследование посвящено изучению особенностей составов гранатов из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная (Якутия).

Образцы и методы исследования

Для исследования были выбраны два кристалла алмаза из кимберлитовой трубки Заполярная (Якутская алмазодобывающая провинция), содержащие минеральные включения. Оба образца представлены кристаллами комбинационной формы с гранями октаэдра и додекаэдра И-й разновидности по классификации Ю. Л. Орлова [3]. Кристаллы бесцветные и прозрачные, с незначительными протоматмическими сколами и слабой степенью травления поверхности, проявленной множественными треугольниками различного размера. Следы коррозии и пластических деформаций отсутствуют. Размеры включений в образцах варьируют от 10 до 250 мкм, они встречаются во всех зонах кристаллов и сопровождаются системой мелких трещин, не влияющих на сохранность.

Основное внимание уделялось гранатам, встречающимся как в виде отдельных зёрен, так и в ассоциациях с другими фазами. Морфология и оптические характеристики включений были изучены с использованием бинокулярного микроскопа ADF STD16 и поляризационного микроскопа Nikon Eclipse LV100Npol.

КР-спектры кристаллов были получены с использованием установки Renishaw (RM1000) оснащённой микроскопом Leica с лазером длиной волны $\lambda = 532\text{nm}$ при увеличении 50х. Накопление спектров проводилось в течении 100 секунд в регионе $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в ИЭМ РАН. Идентификация КР-спектров проводилась путём сравнения спектров минералов из базы данных RRUFF [7].

Обработка спектров выполнялась с использованием программного обеспечения Fytik 1.3.1 и OriginPro 2021.

Результаты и обсуждение

В исследованных алмазах было выявлено семь гранатовых включений: два в образце № 3-3 и пять в образце № 3-4 (рис. 1). Включения отличаются по морфологии и размерам (50–200 мкм), характеризуются хорошей сохранностью и представлены как изометричными зёрнами (рис. 1а, д), так и кристаллами неправильной или

слегка вытянутой формы (рис. 1б, в, г). Цвет варьирует от светло-коричневого до темно-коричневого (почти черного).

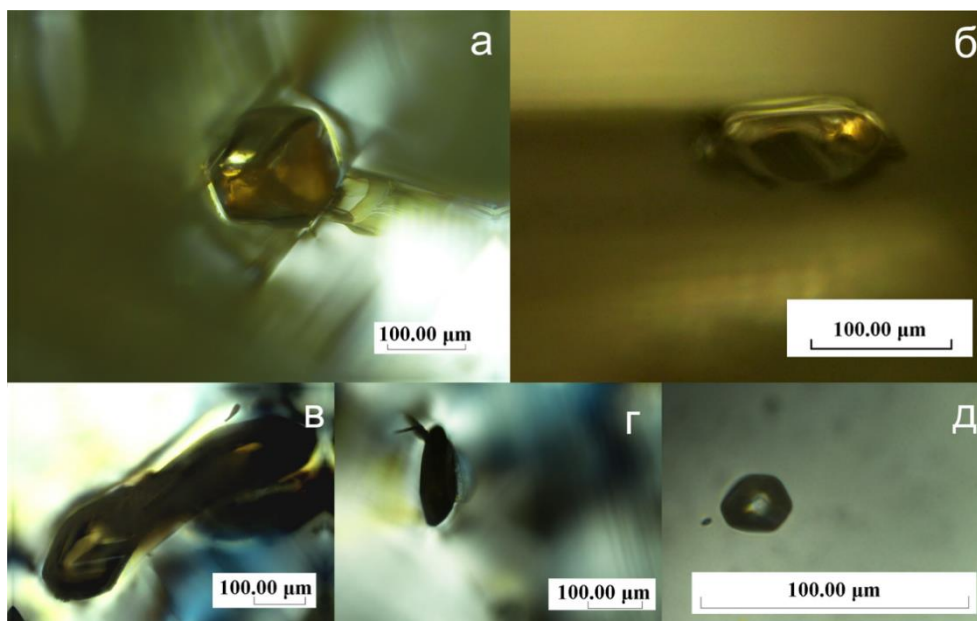


Рис. 1. Включения гранатов в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная (образец 3-3: а – включение №7, б – включение №25; образец 3-4: в – включение №5, г – включение №6, д – включение №7).

По данным КР-спектроскопии все гранаты относятся к пироп–альмандин–гроссуляровому ряду (рис. 2). На спектрах отчётливо проявляются характерные моды колебаний тетраэдра SiO_4 , положение которых соответствует гранатам данной группы. Расчёт минимального состава (табл. 1) показал преобладание пиропового компонента (до 0.47 по методике [2], до 0.49 по методике [6]).

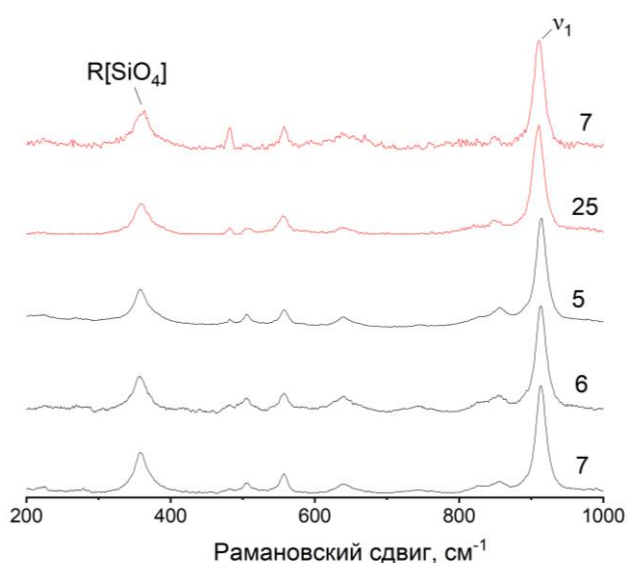


Рис. 2. КР-спектры включений гранатов в алмазах (образец 3-3 - красные; образец 3-4 – чёрные). Номера на спектрах соответствуют номерам включений (см. рис. 1).

Составы гранатов из двух образцов близки (рис. 3). При этом отмечают небольшие вариации: включения из образца 3-4 в целом обогащены пиропом, тогда как в образце 3-3 фиксируется несколько более высокое содержание альмандина. Подобные различия могут отражать изменения химического состава алмазообразующей среды на отдельных стадиях роста кристаллов, но в целом соответствуют перидотитовому типу.

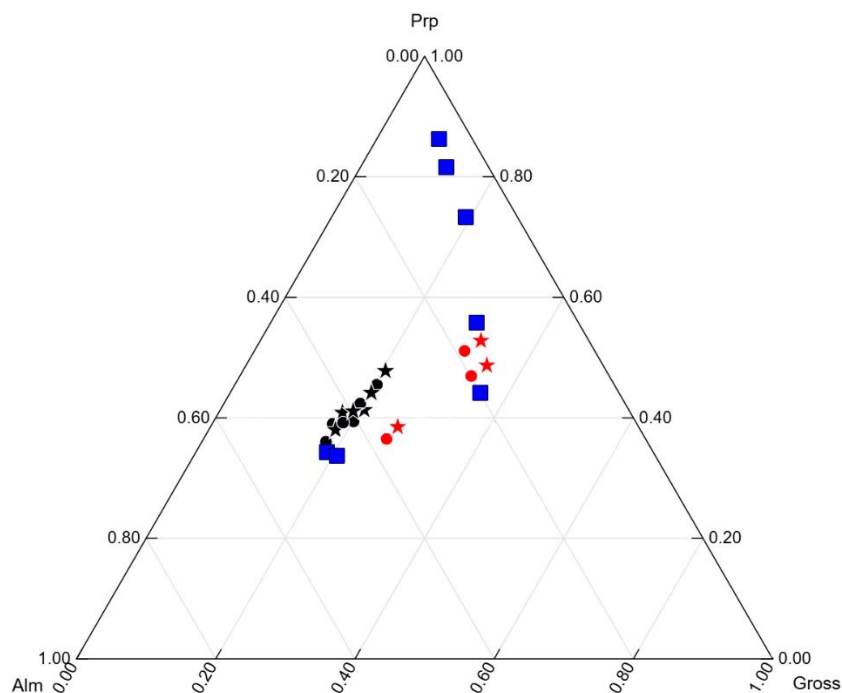


Рис. 3. Составы гранатов из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная: красный – образец 3-3, чёрный – образец 3-4; круги – расчёт по [2], звёзды – расчёт по [6], синие квадраты – по литературным данным [4].

Таблица 1. Положения КР-пиков гранатов из включений кимберлитовой трубки Заполярная и расчётный состав гранатов в миналах

№ обр	№ вкл	R[SiO ₄]	v2	v3	v1	Расчётный состав по [2]			Расчётный состав по [6]		
						Prp	Alm	Gross	Prp	Alm	Gross
3-3	7-1	363.43	557.75		909.39	0.47	0.20	0.33	0.49	0.17	0.35
	7-2	358.8	554.67	849.24	910.93	0.36	0.37	0.26	0.38	0.35	0.27
	25	363.43	557.75		910.93	0.51	0.19	0.30	0.53	0.16	0.32
3-4	5a	358	557	854	914	0.42	0.38	0.20	0.44	0.36	0.20
	5e	359	557	857	914	0.46	0.34	0.20	0.47	0.31	0.21
	6a	357.5	557.5	855.5	913.5	0.39	0.40	0.20	0.41	0.38	0.21
	6b	356.5	598.5	856.5	914.5	0.39	0.44	0.17	0.41	0.41	0.18
	7a	358	557	857	914	0.42	0.38	0.20	0.44	0.36	0.20
	12a	356	557	855	914	0.36	0.46	0.18	0.38	0.44	0.18
	12b	356	559	877	914	0.36	0.46	0.18	0.38	0.44	0.18
	12c	356	557	855	914	0.36	0.46	0.18	0.38	0.44	0.18
	15	357	558	856	914	0.39	0.42	0.19	0.41	0.40	0.19

Расчёт содержаний элементов [6] (табл. 2) показал устойчивые соотношения Mg и Ca при умеренном содержании Fe, а также варьирующие значения Cr, что характерно для гранатов перидотитового происхождения.

Таблица 2. Расчётный состав гранатов из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная по элементам [6]

№ обр	№ вкл	Расчётный состав по [6]				
		Ca	Mg	Fe	Al	Cr
3-3	7-1	0.52	2.28	0.20	1.40	0.53
	7-2	0.43	2.37	0.21	1.12	0.79

	25	0.43	2.37	0.21	1.40	0.53
3-4	5a	0.23	2.54	0.23	1.33	0.59
	5e	0.23	2.54	0.23	1.33	0.59
	6a	0.26	2.51	0.23	1.37	0.55
	6b	0.20	2.57	0.24	рн	рн
	7a	0.23	2.54	0.23	1.33	0.59
	12a	0.23	2.54	0.23	1.33	0.59
	12b	0.23	2.54	0.23	1.51	0.42
	12c	0.23	2.54	0.23	1.33	0.59
	15	0.23	2.54	0.23	1.42	0.51

*рн – расчёт невозможен

Дополнительно было проведен рентгеноструктурный анализ для двух гранатовых включений из кристалла 3-4. Сравнение параметров кристаллической решётки (табл. 3) с данными по пиропу, альмандину и грессуляру подтверждает их промежуточное положение, ближе к пироповой разновидности.

Таблица 3. Параметры кристаллической решётки включений из образца 3-4 по данным рентгеноструктурного анализа (XRD) и гранатов из базы данных MinDat.org

	a	b	c	α	β	γ
Dia	3.50	3.50	3.51	90.06	89.95	90.05
Grt (вкл. 6)	11.45	11.49	11.38	89.63	89.35	90.10
Grt (вкл. 7)	11.51	11.49	11.38	90.23	89.56	90.04
Prp*	11.459	11.459	11.459	90.00	90.00	90.00
Alm**	11.531	11.531	11.531	90.00	90.00	90.00
Gross***	11.690	11.690	11.690	90.00	90.00	90.00

*<https://www.mindat.org/min-3321.html>

**<https://www.mindat.org/min-452.html>

***<https://www.mindat.org/min-1755.html>

Используя уравнение, описывающее зависимость значения давления остаточного напряжения от сдвига частоты основного алмазного пика [5], были рассчитаны значения остаточного напряжения включений и области алмаза около них (табл. 4). Включения в кристалле 3-3 характеризуются остаточным напряжением сжатия и величиной в диапазоне 0.850-2.065 ГПа. При этом значения остаточного напряжения на границе включение/алмаз имеет большее значение и достигает 3.385 ГПа. Область алмаза рядом с включением также испытывает остаточное напряжение в диапазоне 0.544-1.100 ГПа. Особенностью кристалла 3-4 является остаточное напряжение растяжения, что выражается отрицательными значениями. Остаточные напряжения включений находятся в диапазоне от -0.847 до 0.856 ГПа, границы включение/алмаз от -0.915 до 0.553 ГПа, области алмаза рядом с включением от -1.762 до -0.115 ГПа. Подобная разница напряжений может свидетельствовать о наличии следов пластической деформации. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оценки РТ-условий захвата гранатовых включений алмазами.

Таблица №4. Расчёт остаточного напряжения включений в алмазах [5]

№ алмаза	№ включения	Точка анализа	положение КР-пика. см ⁻¹	Остаточное напряжение. ГПа
3-3	7	включение	1332.501	2.062
		граница Grt-Dia	1332.951	3.385
		Dia	1332.174	1.100
	25	включение	1332.089	0.850

3-4	5	граница Grt-Dia	1332.106	0.900
		Dia	1331.985	0.544
		включение	1332.091	0.856
	6	граница Grt-Dia	1331.648	-0.447
		Dia	1331.201	-1.762
		включение	1332.054	0.747
	7	граница Grt-Dia	1331.988	0.553
		Dia	1331.761	-0.115
		включение	1331.512	-0.847
		граница Grt-Dia	1331.489	-0.915
		Dia	1331.438	-1.065

Заключение

В результате проведённых исследований установлено, что гранаты из включений в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная имеют составы пироп–альмандин–гроссулярового ряда с преобладанием пиропового минала. Выявленные вариации в содержании пироба и альмандин указывают на гетерогенность и многостадийный характер алмазообразующей среды.

Полученные данные подтверждают важную роль гранатов как индикаторов условий кристаллизации алмазов и дополняют существующую информацию о минеральных ассоциациях перидотитового типа в пределах кимберлитовой трубки Заполярная.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН: FMUF-2022-0001, НИР МГУ имени М.В.Ломоносова по теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

Литература

1. Калугина А. Д. Зедгенизов Д. А., Логвинова А. М. Использование рамановской спектроскопии для характеристики состава минеральных включений перидотитового парагенезиса в алмазах // ЛИТОСФЕРА. 2023. 4 : Т. 23. с. 531-548.
2. Лялина Л. М. Рамановская спектроскопия минералов группы граната из метаморфических пород Лапландского гранулитового пояса // Вестник МГТУ. 2000. с. 293–298.
3. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 271 с.
4. Bardukhinov L. D. et al. Parageneses of Garnet Inclusions in Diamonds From Yakutia Kimberlites Based on Raman and IR Spectroscopy Data // Geology of Ore Deposits. 2019. 7 : V. 61. pp. 606-612.
5. Di Liscia E. J. et al., Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping // Materials Sciences and Applications. 2013. 3 : V. 4. pp. 191–197.
6. Kalugina A. D. и Zedgenizov D. A. Raman discrimination of garnet inclusions in Siberian diamonds // Journal of Raman Spectroscopy. 2019. 9 : V. 51. pp. 1438-1444.
7. Lafuente B. Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project. // Highlights in Mineralogical Crystallography. W. De Gruyter, Berlin., 2015. pp. 1-30.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ МАГНЕЗИОХРОМИТОВ ИЗ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ ЗАПОЛЯРНАЯ (ЯКУТИЯ)

*Гроза В.С.¹, Кузюра А.В.², Спивак А.В.², Кriuлина Г. Ю.¹, Захарченко Е. С.², Кузьмин А.В.³,
Скрябина А. В.⁴*

¹МГУ, Геологический факультет (г. Москва), ²ИЭМ РАН (г. Черноголовка),

³ИФТТ (г. Черноголовка), ⁴Единая сбытовая организация Алроса

grozavs@my.msu.ru

Введение

Первичные включения хромита, захваченные алмазом в процессе роста, представляют собой ценный источник информации о химическом составе и физико-химических параметрах материнской алмазообразующей среды. Хромиты широко распространены в качестве включений в природных алмазах. Минералогическое изучение включений хромита показывает, что они обладают широкой вариативностью по химическому составу — от магнезиальных разновидностей до обогащённых алюминием и железом. Составы хромитов во включениях чувствительны к изменениям РТ-условий мантии, а также отражают особенности минеральных мантийных парагенезисов и сложность и многостадийность процессов, протекающих в алмазообразующей среде. При этом составы хромитов могут служить важным индикатором давления и температуры кристаллизации, а также участвовать в оценке глубины залегания алмазов.

Методы спектроскопии и микроанализа позволяют получать данные о составе включений в ненарушенном состоянии, что делает изучение хромитов особенно актуальным.

Настоящая работа направлена на изучение особенностей хромитов во включениях в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная (Якутия). Полученные результаты направлены на дополнение сведений о минеральных ассоциациях во включениях в природных алмазах трубки Заполярной и условий их кристаллизации.

Образцы и методы исследования

Для исследования были отобраны четыре кристалла алмаза из кимберлитовой трубки Заполярная (Якутская алмазодобывающая провинция), содержащие включения магнезиохромитов.

Образцы представлены обломками и кристаллами комбинационной формы с гранями додекаэдра и шпинелевого двойника I-й разновидности по классификации Ю. Л. Орлова [4]. Все кристаллы бесцветные и прозрачные, с частично сохранёнными гранями и различной степенью протоматических и техногенных сколов.

Форма кристаллов отличается значительным искажением: фиксируются уплощения по L_2 или L_3 , а также удлинение по L_2 . Включения в образцах представлены преимущественно черными непрозрачными зёрнами различного размера (от мелких до крупных), локализованными во всех зонах кристаллов, а также отдельными крупными включениями, выведенными на поверхность сколами. Трещины также распространены: от единичных бесцветных и радужных до множества мелко-средних черных, дисковых и разноразмерных, наблюдаемых во всех зонах.

Основное внимание уделялось включениям магнезиохромитов в виде отдельных зёрен. Морфология и оптические характеристики включений были изучены с использованием бинокулярного микроскопа ADF STD16 и поляризационного микроскопа Nikon Eclipse LV100Npol. Вскрытые включения хромитов в кристаллах алмазов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и электронного микроанализа с использованием электронного микроскопа CamScan MV230 (VEGA TS5130MM), оснащённого энергодисперсионным анализатором Link INA Energy-350 (ускоряющее напряжение 20 kV). Размер электронного зонда составлял 115–140 нм, в режиме сканирования — до 60 нм, диаметр области возбуждения — до 5 мкм.

КР-спектры как вскрытых, так и внутренних включений были получены с применением установки Renishaw (RM1000), оснащённой микроскопом Leica с лазером длиной волны $\lambda = 532$ нм при увеличении 50х. Накопление спектров проводилось в течении 100 секунд в регионе $150-4000 \text{ см}^{-1}$ в ИЭМ РАН. Идентификация КР-спектров проводилась путём сравнения спектров исследуемых фаз с минералами из базы данных RRUFF [3]. Обработка спектров выполнялась с использованием программного обеспечения Fytik 1.3.1 и OriginPro 2021.

Результаты и обсуждение

Исследуемые включения магнезиохромитов из трубки Заполярная (рис. 1) различаются по размерам (от мелких до крупных, 20–200 мкм) и форме: встречаются как изометричные зёрна с чёткими очертаниями, так и включения неправильной или слегка вытянутой формы (рис. 2).

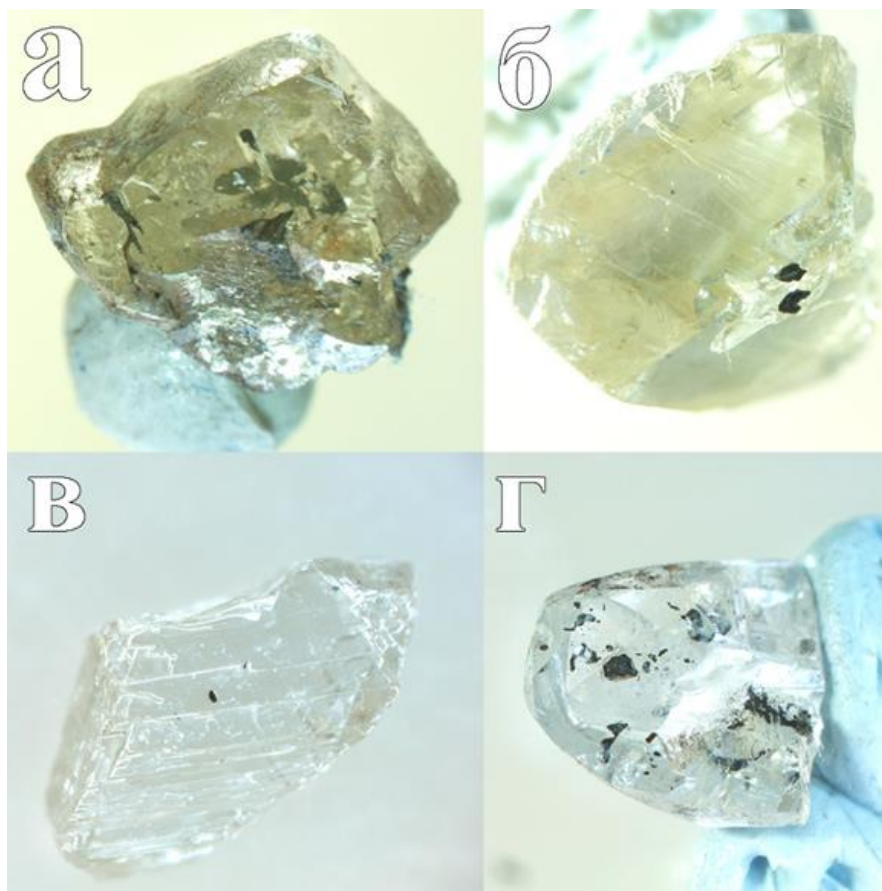


Рис. 1. Фото кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки Заполярная: а – образец 3-13, б – образец 2-3, в – образец 5-7, г – образец 3-2

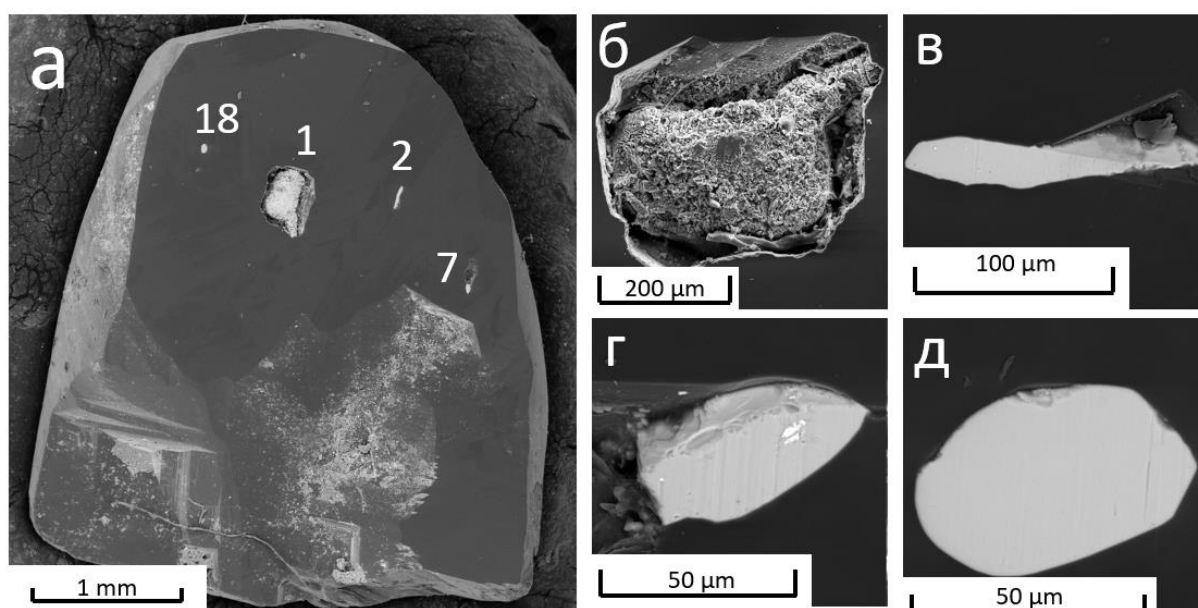


Рис. 2. СЭМ-изображения включений магнезиохромита в алмазе 3-2 кимберлитовой трубки Заполярная: а – общий снимок образца 3-2 (цифры рядом с включением - номера включений); б – включение №1; в – включение №2; г – включение №7; д – включение №18.

По данным поэлементного картирования сканирующей электронной микроскопии установлено, что включения характеризуются равномерным распределением основных элементов (Cr, Mg, Fe, Al) (рис. 3). Карты распределения элементов подтверждают однородность включений магнезиохромитов и отсутствие выраженной зональности.

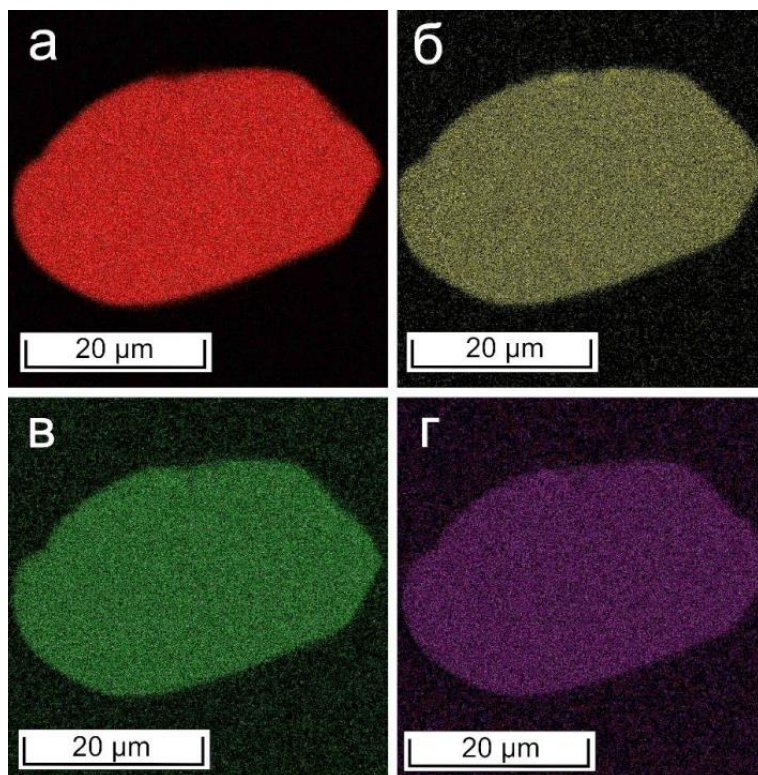


Рис. 3. СЭМ картирование по элементам, включение №18 образца 3-2: а - Cr, б - Fe, в - Mg, г - Al

В образце 3-2 включения магнезиохромита представлены четырьмя зернами (рис. 2). Включение №1 локализовано в центральной части кристалла алмаза, тогда как включения №2, №7 и №18 приурочены к его периферийной зоне. Магнезиохромиты из включений характеризуются магнезиальностью ($\#Mg$) от 0,57 до 0,61 и хромистостью ($\#Cr$) от 0,16 до 0,22. Согласно диаграмме соотношений магнезиальность-хромистость ($\#Cr$), центральное включение отличается более низкими значениями хромистости при повышенной магнезиальности, по сравнению с периферийными. Такое распределение указывает на разностадийный характер образования алмаза: на раннем этапе в центре фиксируются более магнезиальные составы, в то время как на последующих стадиях, отражённых во включениях периферийной части, происходит смещение состава в сторону увеличения хромистости.

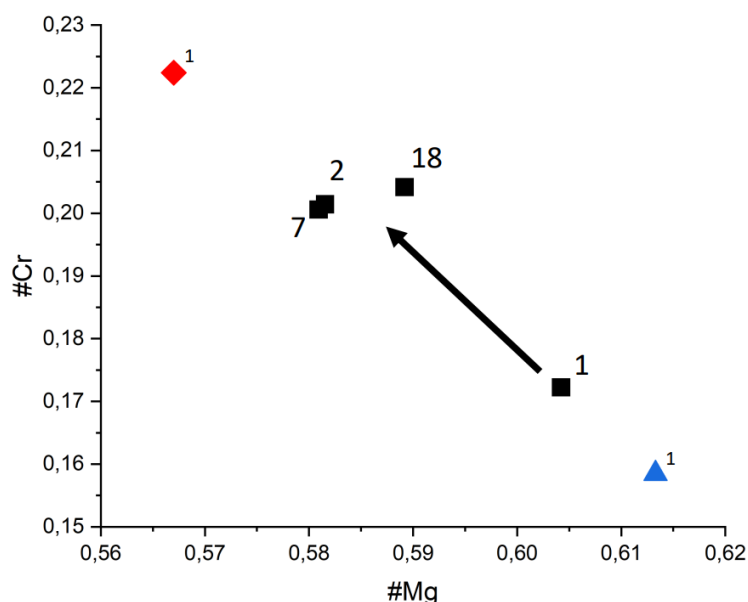


Рис. 4. Сравнение магниальности и хромистости во включениях магнезиохромитов: ромб – образец 3-13, квадрат – образец 3-2, треугольник – образец 3-13 (цифры на графике - номер включения в алмазе).

Полученные КР-спектры магнезиохромитов демонстрируют характерные пики в диапазоне $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Их положение хорошо согласуется с литературными данными для магнезиохромитов из включений в алмазах [3].

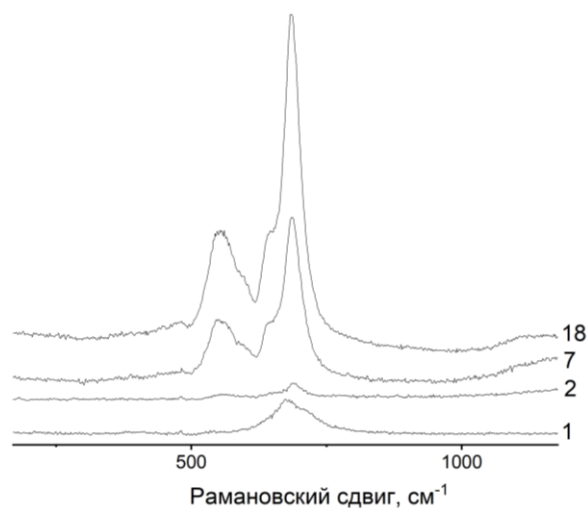


Рис. 5. Сравнение КР-спектров включений магнезиохромита в образце 3-2. Цифры на линиях соответствуют номерам включений в алмазе.

Положение основных пиков на КР-спектрах изученных магнезиохромитов также коррелирует с изменением их магниальности и хромистости (рис. 6). При этом нужно отметить, что среди «периферийных» включений №18 отличается от включений №2 и №7 как по составу, так и по данным КР-спектроскопии, что позволяет нам отнести их к разным стадиям роста кристалла алмаза.

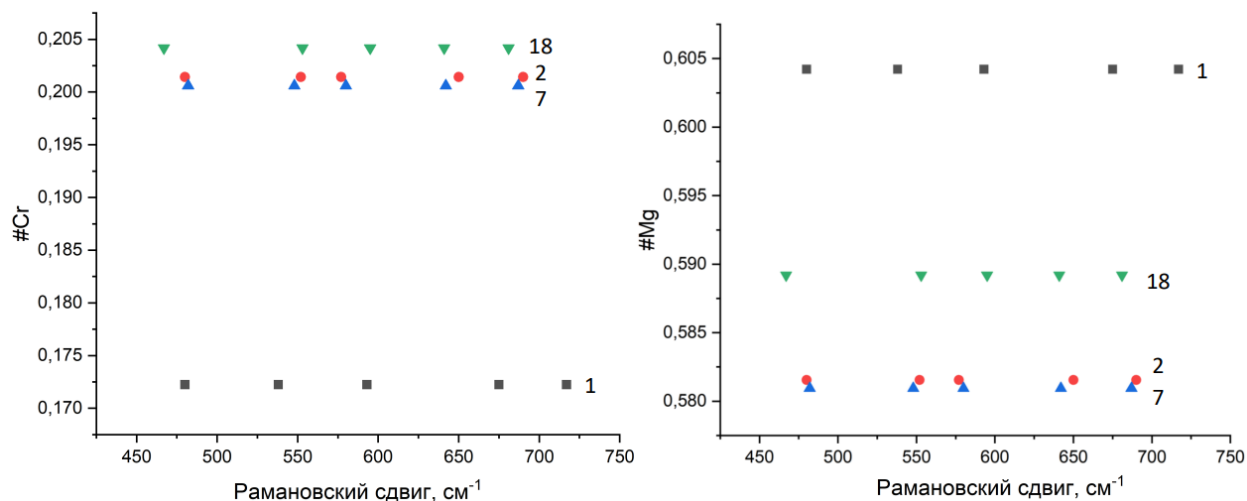


Рис. 6. Зависимость положения рамановских полос от #Mg и #Cr магнезиохромитов (цифры на графике - номера включения в алмазе)

Закключение

Включения магнезиохромитов, выявленные в алмазах кимберлитовой трубки Заполярная, характеризуются устойчивыми значениями хромистости и варьирующей магнезиальностью. Их морфология и химический состав указывают на формирование в условиях перидотитового парагенезиса. Сопоставление центральных и периферийных включений в кристалле 3-2 демонстрирует разностадийный характер генерации алмаза, что подтверждается корреляцией параметров #Mg и #Cr с положением полос в КР-спектрах.

Полученные результаты расширяют данные о минеральных включениях в природных алмазах и дополняют представления о физических и химических условиях кристаллизации в алмазообразующей среде кимберлитовой трубки Заполярная.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН: FMUF-2022-0001, НИР МГУ имени М.В.Ломоносова по теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

Литература

1. Калугина А. Д., Зедгенизов Д. А., Логвинова А. М. Использование рамановской спектроскопии для характеристики состава минеральных включений перидотитового парагенезиса в алмазах // ЛИТОСФЕРА. 2023. 4 : Т. 23. стр. 531-548.
2. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 271 с.
3. Kharbish S. Raman spectroscopic features of Al-, Fe³⁺-poor magnesiochromite and Fe²⁺-, Fe³⁺-rich ferrian chromite solid solutions // Mineralogy and Petrology. Springer-Verlag GmbH Austria, 2018. Vol. 112. P. 245–256.
4. Lafuente B. Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project // Highlights in Mineralogical Crystallography. W. De Gruyter, Berlin., 2015. pp. 1-30.

РАЗНОМАСШТАБНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА

Зueva O.A.¹

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (г. Москва) oa_zueva@mail.ru

Природные пластовые флюиды, в том числе нефть и газ, содержатся в породах-коллекторах, имеющих разнообразный вещественный состав и обладающих сложной структурой пустотного пространства различного генезиса.

Изучение структуры и вещественного состава пород-коллекторов позволяет решать ряд важных задач, стоящих в настоящее время у специалистов нефтегазовой отрасли.

Результаты изучения пород-коллекторов используются при прогнозировании и поисках залежей нефти и газа. В частности, изучая породы-коллекторы, можно в комплексе с другими исследованиями решить вопросы происхождения углеводородов, их миграции и образования залежей, оценить перспективы нефтегазоносности отдельных регионов, районов, площадей.

Данные о структуре и вещественном составе пород-коллекторов используются при промышленном освоении залежей нефти и газа. Они необходимы для подсчета запасов, геометризации и создания адекватных геологических моделей, создания оптимальной системы разработки месторождения. Изучение пород-коллекторов позволяет выявлять их строение и состав, характер их распределения в разрезе и в пространстве.

Решение ряда технологических вопросов, связанных с условиями и методами проведения буровых работ, также опирается на результаты изучения пород-коллекторов.

Исходными данными при литологических исследованиях являются результаты точечных анализов в месте расположения скважины. Изучение кернового материала, даже при непрерывном отборе в относительно протяженном интервале дает мало информации о пространственных параметрах горной породы, как геологического тела. Ограничиваясь только изучением образцов горных пород с любой степенью детальности, многие морфометрические характеристики геологических тел приходится лишь домысливать. Вместе с тем, используя комплекс геофизических данных, можно не только определить геометрию весьма крупных нефтегазоносных объектов, но и оценить широкий спектр физических свойств пород их слагающих (рисунок 1).

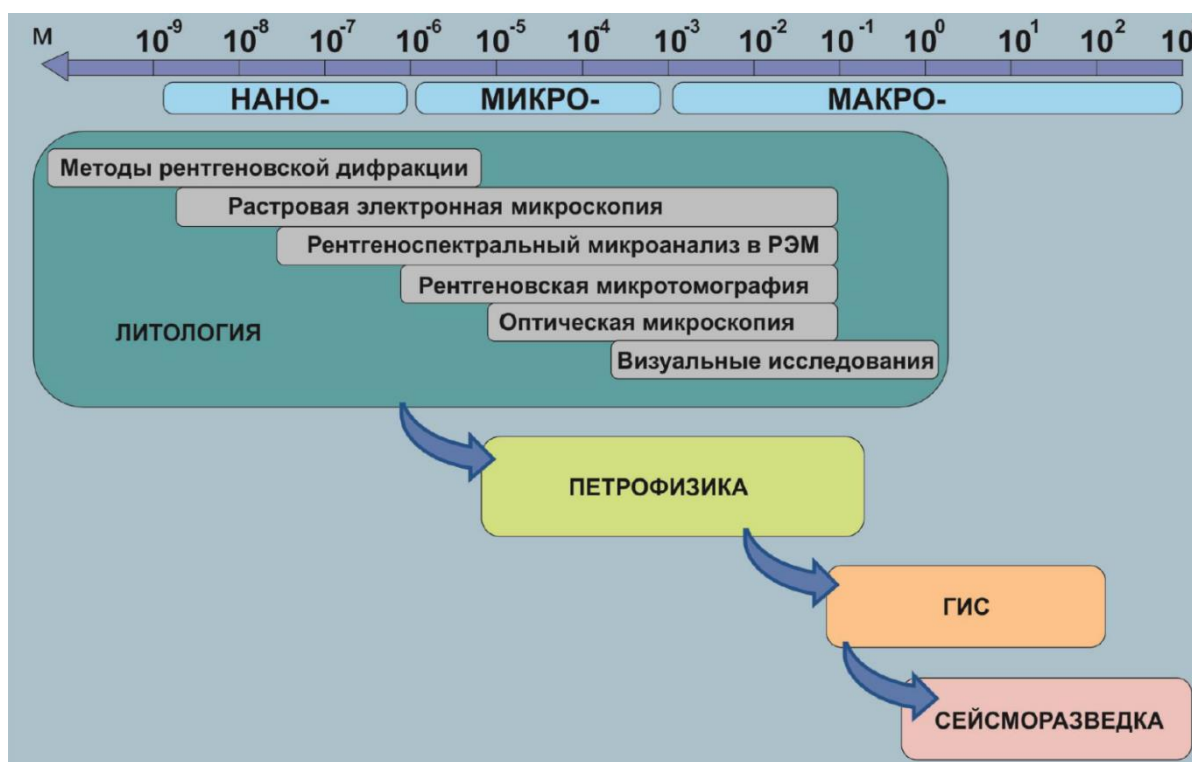


Рисунок 1 – Разномасштабные уровни исследования пород-коллекторов

Вертикальную непрерывность исследований на основе вариаций физических свойств по всему изучаемому разрезу на протяжении нескольких тысяч метров обеспечивают методы геофизических исследований скважин (ГИС), а результаты 3Д и 2Д сейсморазведки раскрывают пространственные параметры пород на протяжении многих километров, как по вертикали, так и по латерали.

Комплексирование данных исследований кернa и ГИС позволяет выделить седиментационные единицы разреза различного ранга и проследить их в результате детальной корреляции. При этом нужно учитывать разрешающую способность методов ГИС, которая составляет около 30-40 сантиметров. То есть необходимо выделение в разрезе таких седиментационных единиц, которые можно проследить по данным ГИС. Современные технологии позволяют обеспечить практически стопроцентный отбор кернa на значительных участках разреза, что дает возможность получить непрерывные литологические характеристики, в особенности с помощью современных сканирующих методов.

Седиментационные единицы, соответствующие разрешающей способности ГИС, редко могут быть монопорodными, то есть, представлены единственным литотипом. Чаще эти единицы представляют собой породные ассоциации, то есть парагенетический комплекс.

При сопоставлении литологических данных с данными сейсморазведки уровень осреднения составляет порядка 6-8 метров. В этом случае в качестве седиментационной единицы можно рассматривать относительно однородные крупные пачки, циклиты, сиквенсы.

Пространственное прослеживание седиментационных единиц на основе комплексирования литологических исследований, ГИС и 3Д сейсморазведки дает широкие возможности для проведения секвентного анализа. Вместе с тем, следует учитывать, что параметры сетки разбуривания и плотность размещения сейсмических профилей не позволяют проследить мелкие сиквенсы, толщины которых измеряются первыми метрами.

Циклостратиграфический и секвентный анализы позволяют проследить распространение фациальных зон, выявленных по результатам литологических исследований кернa.

Современная нефтегазовая литология использует широкий спектр лабораторных методов исследований и высокотехнологичного оборудования, применяемого для изучения текстуры, структуры и минерального состава горных пород.

Многие литологические методы исследования пород-коллекторов являются "прямыми", они непосредственно связаны с определением структуры и вещественного состава пород-коллекторов. Результаты литологического изучения пород-коллекторов лежат в основе интерпретации геофизических методов, а также используются в процессе геолого-промысловых, геомеханических и геохимических исследований.

Существующие в настоящее время методы изучения горных пород в целом, и пород-коллекторов, в частности, очень разнообразны. С определенной долей условности их можно классифицировать на методы изучения структуры и методы определения вещественного состава.

Например, с помощью методов рентгеновской дифрактометрии можно получить информацию о минеральном составе горной породы. В то же время следует отметить, что физические принципы метода основаны на изучении с помощью рентгеновских лучей межплоскостных расстояний атомов в кристаллической решетке минерала. Поэтому, по сути, метод дает информацию о наноструктуре отдельных компонентов породы - минералов.

Методы рентгеновской микротомографии позволяют судить о структуре пустотного пространства породы-коллектора. Одновременно, однако, возможно получение информации о составе слагающих породу минералов, правда по косвенным данным.

Методы оптической микроскопии широко применяются при исследовании структуры породы-коллектора. При этом, в оптической микроскопии, изучение минерального состава пород-коллекторов основано на определении оптических констант минералов, и требует уточнения с помощью других более детальных методов.

Методы изучения пород-коллекторов имеют определенную разрешающую способность и свой масштабный диапазон исследований. Например, изучение глинистых минералов методами оптической микроскопии является неэффективным, так как их зерна имеют микронную размерность. Изучение крупных каверн и трещин методами оптической микроскопии также неэффективно в связи с их большим размером.

Важнейшей задачей нефтегазовой литологии является изучение их пустотного пространства. При этом исследуются такие его характеристики как: текстура, структура, характер поверхности и минеральное выполнение.

Исследования пустотного пространства горных пород являются единственным прямым методом для изучения и характеристики пород-коллекторов, что особенно актуально при освоении сложно построенных, часто нетрадиционных природных резервуаров нефти и газа. Решение таких практических задач может быть эффективным только при обеспечении должной степени детальности исследований, позволяющей полноценно охарактеризовать неоднородность природного резервуара на разных иерархических уровнях.

Полноценная характеристика пород в нефтегазовой литологии не может обойтись без широкого спектра петрофизических исследований, отражающих строение, как минеральной составляющей, так и пустотного пространства (рисунок 2). Не менее значимым является выполнение исследований по выявлению и моделированию литолого-геофизических и литолого-петрофизических связей, характеризующих

нефтегазоносные отложения. Весьма перспективным направлением исследований является создание цифровых моделей горных пород, базирующихся на результатах математической обработки современных высокотехнологичных методов исследований. Развитие этого направления исследований позволит выработать более обоснованные подходы к определению подсчетных параметров при оценке запасов углеводородов.



Рисунок 2 – Основные характеристики, получаемые на разномасштабных уровнях исследований пород-коллекторов

В связи с этим следует отметить, что серьезной проблемой при моделировании нефтегазоносных объектов являются существующие в настоящее время упрощенные представления о минералогии и микротекстуре пород-коллекторов и пород-флюидоупоров. Это обстоятельство значительно снижает качество интерпретации результатов геофизических и петрофизических исследований, а также понижает эффективность методов вторичного воздействия на продуктивные пласты.

Таким образом, углубленное изучение минералогии и микроструктурных характеристик пород-коллекторов и пород-флюидоупоров является одним из наиболее актуальных проблем развития нефтегазовой литологии. Не менее актуально развитие и совершенствование лито-фациального анализа нефтегазоносных отложений на основе современных достижений в области седиментологии и комплексирования их с геофизическими методами исследований, которые позволяют в значительной степени повысить достоверность геологических моделей нефтегазовых объектов.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ МЕЛИЛИТА С ВЫСОКОЙ ДОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА: СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Игнатов М.А.^{1,2}, Половых А.С.¹, Сокол Э.В.¹, Ращенко С.В.^{1,2}

¹ ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), ² НГУ (г. Новосибирск)

ignatovma@igm.nsc.ru, devyatiyarova@igm.nsc.ru, sokol@igm.nsc.ru, rashchenko@igm.nsc.ru

В настоящее время в литературе очень мало данных о реальных структурах (в частности, об упорядочении катионов) в природных мелилитах сложного состава. Сам же структурный тип мелилита интересен тем, что обладает резкой анизотропией и для разных конечных членов имеет различные коэффициенты «химических деформаций», вплоть до разнонаправленных искажений ячейки вдоль направлений *a* и *c* [1]. В природных пирогенных породах мелилиты обладают сложными составами ((Ca,Na,Ba)₂(Al,Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Mn)(Si,Al,Fe³⁺)₂O₇), которые нетипичны для иных генетических обстановок. Их главная особенность – высокие содержания миналов ферроакерманита – Ca₂Fe²⁺Si₂O₇ и ферригеленита – Ca₂Fe³⁺₂SiO₇ (до 50-70 мол. %) (наряду с геленитом и акерманитом) [2-4]. Мелилиты, богатые Fe³⁺, до сих пор не были охарактеризованы в структурно-кристаллохимическом аспекте.

Объектом нашего исследования стал мелилит из высококальциевых Si-недосыщенных плавленных пород (паралав) формации Хатрурим (Израиль). Мелилит является продуктом кристаллизации из высокотемпературных расплавов, кристаллизационные тренды которых ранее были реконструированы в интервале температур от 1480-1500°C до 1050°C [5]. В изученных паралавах мелилит образует крупные кристаллы (1.0-2.0 мм) и не подвержен вторичным изменениям, что позволило осуществить отбор индивидов для рентгеноструктурных исследований.

Состав мелилитов был определен электронно-зондовым методом на сканирующем электронном микроскопе MIRA3-LMU с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax80 (Табл. 1). Рамановские спектры мелилитов регистрировали на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором на основе LN/CCD с разрешением 1024 пикселя с использованием линии излучения 532 нм Nd-лазера. Мощность пучка на поверхности образца составляла 1.5 мВт. Время накопления сигнала в спектральном диапазоне 0-1200 см⁻¹ варьировало от 10 до 15 мин.

Дифракционные данные получены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Tongda TD-5000 с молибденовым анодом и детектором Pilatus 200M-A в режиме ω-сканирования с шагом 1° (ω: -90:90) при экспозиции 5 сек. Индексирование рефлексов и определение параметров элементарной ячейки выполнено в программе CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2019), полученные дифракционные картины были конвертированы в формат ESPERANTO [6]. Проинтегрированные данные в hkl-формате были использованы для решения и уточнения структур в программе Jana2020 [7]. Для решения структур был использован алгоритм SHELXT [8], а для уточнения – встроенный в Jana2020 нелинейный МНК-алгоритм. Обработка кристаллографических данных проводилась с помощью библиотеки Crystchemlib [9].

Определены параметры элементарных ячеек монокристаллов мелилита с высоким содержанием железа (11.7-14.3 в мас. % FeO) (Табл. 1). Исходя из предположения, что в этом минерале присутствует ферроакерманитовый минал Ca₂Fe²⁺[Si₂O₇], состав мелилита с максимальным содержанием железа исходно был пересчитан

на пять катионов:
 $(\text{Ca}_{1.81}\text{Na}_{0.16}\text{K}_{0.03}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma=2.03}^{\text{A}}(\text{Fe}_{0.51}^{\text{2+}}\text{Al}_{0.23}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.08}^{\text{3+}}\square_{0.03})_{\Sigma=0.97}^{\text{B}}[(\text{Si}_{1.89}\text{Al}_{0.11})_{\Sigma=2}^{\text{T}}\text{O}_7]$. Однако, электронная плотность в позициях А и В, уточненная по данным рентгеноструктурного анализа, оказалась заметно (на ~5 %) ниже той, которая соответствует данной формуле. Указанное расхождение снижается до ~1% в варианте пересчета формулы для Fe³⁺/Fe_Σ = 1:
 $(\text{Ca}_{1.75}\text{Na}_{0.15}\text{K}_{0.03}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.01}\square_{0.04})_{\Sigma=1.96}^{\text{A}}(\text{Fe}_{0.56}^{\text{3+}}\text{Al}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\square_{0.14})_{\Sigma=0.86}^{\text{B}}[(\text{Si}_{1.82}\text{Al}_{0.18})_{\Sigma=2}^{\text{T}}\text{O}_7]$.

В пользу преобладания Fe³⁺ в позиции В также свидетельствует и анализ валентных усилий. Параметры элементарных ячеек проанализированных мелилитов анизотропно реагируют на увеличение содержания Fe³⁺/(Al³⁺+Mg²⁺+Zn²⁺): увеличение параметра *a* происходит интенсивнее (~0.26%), чем уменьшение параметра *c* (~0.22%), поэтому объем *V* также увеличивается (Рис. 1). Отсутствие Fe²⁺ в составе этих мелилитов, независимо подтверждают и данные КР-спектроскопии, а именно отсутствие полосы поглощения на 562 см⁻¹, связанной с симметричными валентными колебаниями группы (Fe²⁺O₄)⁶⁻. Рентгеноструктурный анализ также выявил ранее неизвестную для минералов группы мелилита структурную особенность – расщепление позиций кислорода, связанных с ориентационным разупорядочением тетраэдров позиций В и Т, при сохранении ПГС *P4₂m*. Таким образом, исследуемый образец с высокой вероятностью является ранее неизвестным конечным членом группы мелилита с преобладанием Fe³⁺ в составе – Ca₂(Fe³⁺_{2/3}□_{1/3})[Si₂O₇]. Доля этого минала достигает 41 мол. %. С рядом

акерманит-ферроакерманит он связан гетеровалентным изоморфизмом $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{2/3} + \square_{1/3}$ по схеме, выявленной для твердых растворов магнетит-маггемит [10].

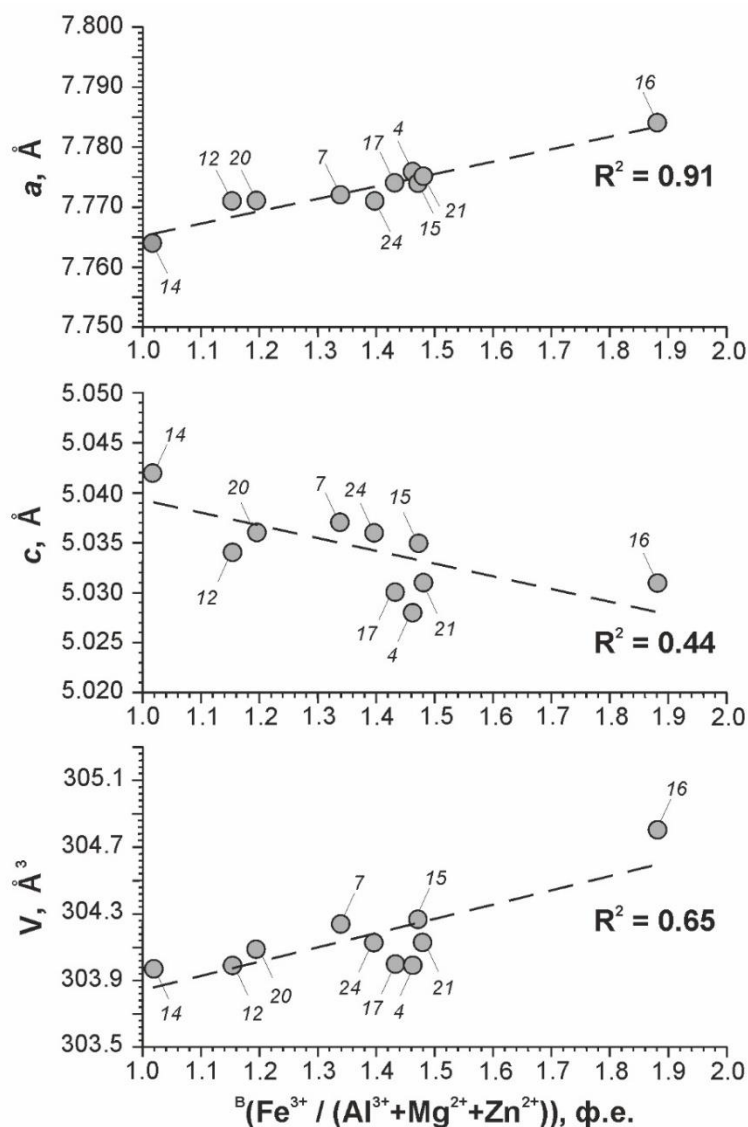


Рисунок 1. Корреляция между параметрами элементарной ячейки и нормированным содержанием Fe^{3+} в позиции В ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$) для мелилитов из пирогенных плавленых пород (формация Хатрурим). Номера точек соответствуют номерам проанализированных зерен мелилита (см. Табл. 1).

Таблица 1. Средние составы и параметры элементарной ячейки мелилитов (по данным электронно-зондового анализа, в мас. %).

№ зерна	14	12	20	7	24	17	15	4	21	16
SiO_2	35.26	36.50	36.73	37.47	36.96	37.51	37.42	37.39	37.30	38.55
Al_2O_3	10.76	9.50	9.16	8.22	8.40	7.93	7.78	7.79	7.89	5.89
* Fe_2O_3	12.96	13.63	13.88	14.49	14.60	14.76	14.84	14.91	14.94	15.90
MgO	2.51	2.44	2.33	2.15	2.20	2.12	2.19	2.16	2.07	2.09
CaO	36.18	35.69	35.58	34.74	35.33	34.91	35.27	35.20	35.07	34.56
Na_2O	1.23	1.42	1.35	1.57	1.47	1.56	1.44	1.46	1.52	1.66
K_2O	0.52	0.56	0.67	0.61	0.59	0.58	0.61	0.62	0.62	0.53
BaO	0.08	<0.08	<0.08	0.30	0.24	0.51	0.26	0.27	0.18	0.55
SrO	0.18	0.48	0.22	0.36	0.27	0.22	0.75	0.26	0.17	0.71
ZnO	0.52	0.27	0.46	0.36	0.26	0.29	0.44	0.52	0.50	0.13
Сумма	100.19	100.48	100.38	100.26	100.32	100.36	101.01	100.58	100.27	100.57
Ca^{2+}	1.825	1.793	1.790	1.752	1.783	1.761	1.775	1.775	1.771	1.748
Na^{+}	0.112	0.129	0.123	0.143	0.134	0.142	0.131	0.133	0.139	0.152
K^{+}	0.031	0.034	0.040	0.037	0.035	0.035	0.037	0.037	0.037	0.032
Ba^{2+}	0.001	0.000	0.000	0.006	0.004	0.009	0.005	0.005	0.003	0.010

№ зерна	14	12	20	7	24	17	15	4	21	16
Sr ²⁺	0.005	0.013	0.006	0.010	0.007	0.006	0.020	0.007	0.005	0.019
□	0.026	0.031	0.041	0.052	0.037	0.047	0.032	0.043	0.045	0.039
ΣA	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Fe ³⁺	0.459	0.481	0.490	0.513	0.517	0.523	0.524	0.528	0.530	0.565
Al ³⁺	0.257	0.237	0.231	0.219	0.207	0.206	0.188	0.191	0.196	0.148
Mg ²⁺	0.176	0.171	0.163	0.151	0.154	0.149	0.153	0.152	0.145	0.147
Zn ²⁺	0.018	0.009	0.016	0.013	0.009	0.010	0.015	0.018	0.017	0.005
□	0.090	0.102	0.100	0.104	0.113	0.112	0.120	0.111	0.112	0.135
ΣB	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Si ³⁺	1.660	1.712	1.724	1.763	1.741	1.766	1.757	1.759	1.758	1.820
Al ³⁺	0.340	0.288	0.276	0.237	0.259	0.234	0.243	0.241	0.242	0.180
ΣT	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
a, Å	7.764	7.771	7.771	7.772	7.771	7.774	7.774	7.776	7.775	7.784
c, Å	5.042	5.034	5.036	5.037	5.036	5.030	5.035	5.028	5.031	5.031
V, Å ³	303.97	303.99	304.09	304.24	304.13	304.00	304.27	303.99	304.13	304.80

Примечание: Сингония – тетрагональная, пространственная группа – $P4_2m$; Для параметров a и c ошибка составляет ± 0.002 Å; для V – ± 0.16 Å³; * – содержание Fe₂O₃ в мелилите рассчитано по стехиометрии; Формульные коэффициенты рассчитаны на 5 катионов; □ – вакансия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-77-00014.

Литература:

1. Merlini M., Gemmi M., Cruciani G., Artioli G. High-temperature behaviour of melilite: in situ X-ray diffraction study of gehlenite-åkermanite-Na melilite solid solution // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2008, v. 35, p. 147 – 155.
2. Foit F.F., Hooper R.L., Rosenberg P.E. An unusual pyroxene, melilite, and iron oxide mineral assemblage in a coal-fire buchite from Buffalo, Wyoming // *American Mineralogist*, 1987, v. 72, p. 137 – 147.
3. Cosca M.A., Essene E.J., Geissman J.W., Simmons W.B., Coates D.A. Pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal beds, Powder River Basin, Wyoming. // *American Mineralogist*, 1989, v. 74, p. 85 – 100.
4. Stracher G.B., Prakash A., Sokol E.V. (Eds.). Coal and peat fires: a global perspective: volume 3: case studies – coal fires. Elsevier, 2015, 816 p.
5. Sharygin V.V., Sokol E.V., Vapnik Y. Minerals of the pseudobinary perovskite-brownmillerite series from combustion metamorphic larnite rocks of the Hatrurim Formation (Israel) // *Russian Geology and Geophysics*, 2008, v. 49, p. 709 – 726.
6. Rothkirch A., Gatta G.D., Meyer M., et al. Single-crystal diffraction at the Extreme Conditions beamline P02.2: procedure for collecting and analyzing high-pressure single-crystal data. // *J Synchrotron Rad.*, 2013, v. 20, p. 711-720
7. Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. Jana2020 – a new version of the crystallographic computing system Jana. // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2023, v. 238, p. 271–282.
8. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. // *Acta Cryst A*, v. 71, p. 3–8.
9. Rashchenko S.V. Crystchemlib: a Python library and GUI for analysis of crystal structure datasets. // *J. Appl. Cryst.*, v. 58, p. 290–295.
10. Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup // *European Journal of Mineralogy*, 2019, v. 31, p. 183 – 192.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ Ga,Ge-ФАЗЫ ЭГГ GaGeO_3OH ПРИ БАРИЧЕСКОМ (ДО 30 ГПа) И ТЕРМАЛЬНОМ (ДО 900°C) ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Искрина А.В.¹, Спивак А.В.¹, Борисов Е.В.², Сеткова Т.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Верецагин О.С.²

¹ИЭМ РАН (г. Черноголовка), ²СПбГУ (г. Санкт-Петербург)

В процессе субдукции плит происходит транспортировка воды на глубины мантии, что, несомненно, оказывает влияние на фазовые отношения и её реологические свойства [1]. Одной из вероятных водных фаз-концентраторов в мантии является фаза Эгг AlSiO_3OH [2], которая была обнаружена в виде включений в алмазах [3,4]. Ранее было экспериментально установлено, что фаза Эгг стабильна в условиях переходной зоны мантии до 21,5 ГПа при 1500°C [5]. Известно, что в качестве высокобарных моделей для исследования соответствующих алюмосиликатных систем могут выступать их Ga,Ge-содержащие структурные аналоги [6–8]. Поэтому целью данной работы являлось изучение стабильности нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH при барическом (до 30 ГПа) и термальном (до 900°C) воздействиях.

При 7 ГПа и 1000 °C на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН впервые были синтезированы кристаллы GaGeO_3OH [9]. В результате эксперимента были получены белые изометричные кристаллы псевдокубического габитуса размером 5-8 мкм. Химический состав определен как Ga_2O_3 40,9 ± 0,8, GeO_2 43,8 ± 0,8 мас.%. Синтетическое соединение GaGeO_3OH , как и фаза Эгг AlSiO_3OH [2], имеет моноклинную сингонию и пространственную группу $P2_1/n$. Спектр комбинационного рассеяния для фазы GaGeO_3OH имеет топологию, схожую с КР-спектрами фазы Эгг AlSiO_3OH .

Изучение стабильности фазы GaGeO_3OH методом *in situ* КР-спектроскопии при давлениях до ~30 ГПа было выполнено с использованием ячейки с алмазными наковальнями. КР-спектры при этом измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны 532 нм. В результате прослежено изменение 15 КР-полос в диапазоне 150-1200 см^{-1} при увеличении давления и выявлены изменения коэффициентов зависимости сдвигов частот мод КР при сжатии. Для изучения изменения характера полос в области ОН колебаний 2000-4000 см^{-1} был проведен дополнительный эксперимент, где КР-спектры регистрировались с помощью спектрометра SENTERRA (Bruker). Для получения спектра от исследуемого кристалла использовался лазер с длиной волны 488 нм.

С помощью *in situ* КР-спектроскопии соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH при высоких давлениях установлена зависимость смещения положения основных полос спектра КР от давления до ~30 ГПа. Изменение спектральных картин КР с изменением значений коэффициента $(\partial\nu/\partial P)$, сопровождающееся исчезновением нескольких полос при давлениях ~4 ГПа и ~14 ГПа, указывает на возможные структурные трансформации. Полоса, соответствующая валентному колебанию GeO_6 , характеризуется наибольшим значением коэффициента $(\partial\nu/\partial P)$, что свидетельствует о наиболее сжимаемой связи $\text{Ge}\cdots\text{O}$ во всем диапазоне давлений до ~30 ГПа.

Изучение характера изменения полос в регионе колебаний (ОН) до ~30 ГПа показало, что при давлении до 8 ГПа смещение полос идет в направлении меньшего значения КР-сдвига, что согласуется с расчетными данными по *ab initio* моделированию стабильности магнезиальной разновидности фазы Эгг MgSiO_4H_2 [10]. При давлении от 8 до 14 ГПа удалось получить неоднозначные данные, поскольку разброс полученных значений не позволяет выстроить тренд смещения положений полос. Тем не менее, при давлении выше ~14 ГПа зафиксировано монотонное смещение полос в сторону больших значений КР-сдвига, что в целом согласуется с данными, полученными для региона каркасных колебаний 100-1200 см^{-1} .

Измерения температуры проводились с помощью высокотемпературного столика TS1400XY (Linkam). Диапазон температур варьировался от температуры окружающей среды до 900°C, скорость нагрева составляла 20°C/мин. Стабильность температуры столика составляла <1°C. Образец помещался на прямоугольное сапфировое стекло и загружался в печь. Сверху столик закрывается крышкой с окном из плавленого кварца. КР-спектры при этом регистрировались с помощью спектрометра SENTERRA (Bruker). Для получения спектра от исследуемого кристалла использовался лазер с длиной волны 488 нм.

При высоких температурах установлена зависимость смещения положения основных полос спектра КР соединения GaGeO_3OH от температуры до 900°C. Изменение спектральных картин КР с изменением значений коэффициента $(\partial\nu/\partial T)$, сопровождающееся исчезновением нескольких полос и увеличением значений HWHM от 20 до 70 см^{-1} при температуре выше 500°C, что указывает на аморфитизацию образца. При этом при температуре выше 550°C зафиксирована дегидратация соединения по исчезновению полос в области ОН колебаний.

В результате проведенных работ установлены пределы устойчивости нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH при высоком давлении и температуре. Экспериментально показаны возможные

структурные трансформации при давлениях ~ 4 ГПа и ~ 14 ГПа, а также дегидратация с аморфитизацией соединения при температуре 500–550°C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №24-27-00078.

Литература

1. Ohira I., Ohtani E., Sakai T., Miyahara M., Hirao N., Ohishi Y., Nishijima M. Stability of a hydrous δ -phase, $\text{AlOOH-MgSiO}_2(\text{OH})_2$, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle// *Earth and Planetary Science Letters*, № 401, 2014, pp. 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.059>.
2. Eggleton R.A., Chappell B.W. The crystal structure of stilpnomelane, Part III: Chemistry and physical properties// *Mineralogical Magazine*, № 42, 1978, pp. 361–368. <https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.323.06>.
3. Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate “Phase Egg” in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil)// *Earth and Planetary Science Letters*, № 259, 2007, pp. 384–399. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.041>.
4. Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond// *Earth-Science Reviews*, № 110, 2012, pp. 127–147. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>.
5. Fukuyama K., Ohtani E., Shibazaki Y., Kagi H., Suzuki A. Stability field of phase Egg, AlSiO_3OH at high pressure and high temperature: Possible water reservoir in mantle transition zone// *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, № 112, 2017, pp. 31–35. <https://doi.org/10.2465/jmps.160719e>.
6. Ringwood A.E., Seabrook M. High-pressure phase transformations in germanate pyroxenes and related compounds// *Journal of Geophysical Research*, № 68, 1963, pp. 4601–4609. <https://doi.org/10.1029/jz068i015p04601>.
7. Reid A.F., Ringwood A.E. The crystal chemistry of dense M_3O_4 polymorphs: High pressure Ca_2GeO_4 of K_2NiF_4 structure type// *Journal of Solid State Chemistry*, № 1, 1970, pp. 557–565. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90142-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90142-8).
8. Thomas S.M., Koch-Müller M., Kahlenberg V., Thomas R., Rhede D., Wirth R., Wunder B. Protonation in germanium equivalents of ringwoodite, anhydrous phase B, and superhydrous phase B// *American Mineralogist*, № 93, 2008, 1282–1294. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2739>.
9. Spivak A. V., Iskrina A. V., Setkova T. V., Khasanov S. S., Kuzmin A. V., Zakharchenko E. S., Kvas P. S., Viryus A. A. Synthesis and high pressure stability of novel GaGeO_3OH compound - analog of phase egg AlSiO_3OH // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, № 203, 2025, pp. 112740. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112740>.
10. Solomatova N. V., Caracas R., Bindi L., Asimow P.D. *Ab initio* study of the structure and relative stability of MgSiO_4H_2 polymorphs at high pressures and temperatures// *American Mineralogist*, № 107, 2022, pp. 781–789. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7937>.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КИСЛЫХ СТЕКЛАХ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

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

1 – Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, alexs7975@yandex.ru, 2 – Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, yanaalf@bk.ru, t-shchekina@mail.ru

Цель работы оценить возможное содержание воды в глубокодифференцированных гранитных расплавах. В связи с этим задачей данной работы является определение растворимости воды в модельных кислых фторсодержащих стеклах методом комбинационного рассеяния света.

Было проведено 9 экспериментов в платиновых ампулах на УВГД-10000 в ИЭМ РАН при 800°C и 1 кбар с различным исходным содержанием в системе воды (3, 5, 7 мас. %) и фтора (0, 4, 8 мас. %) и постоянным соотношением Si/Al/Na/Li, близким к составу топазсодержащих гранитов. Длительность опытов составляла от 3 до 7 дней. Точность поддержания температуры составила $\pm 5^\circ\text{C}$, давления $\pm 0,05$ кбар.

Определение химического состава продуктов эксперимента выполнялось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с энерго-дисперсионным спектрометром Inca Energy-350. Электронные изображения были получены в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Локальный количественный энергодисперсионный анализ фаз выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 0,7 нА. Дисперсия, характеризующая порог обнаружения, для F составляет 0,05 мас. %, для Na, Al, Si – 0,02 мас. %. Спектроскопия комбинационного рассеяния была выполнена на автоматическом рамановском спектрометре XPloRA (Horiba Scientific), совмещенном с конфокальным микроскопом, при длине волны 532 нм на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Количество воды в стеклах определялось с помощью КР спектроскопии. Данные по комбинационному рассеянию получены в диапазоне от 600 до 4000 cm^{-1} . Валентные колебания связи Si (или Al) с кислородом отражаются в спектре в диапазоне 680-1280 cm^{-1} . Колебания связей ОН-групп и молекулярной воды отражаются в диапазоне 2800-3720 cm^{-1} . Для стандартов кварцнормативных фторсодержащих стекол с известным содержанием воды построен график соответствия количества воды и отношения площадей пиков 2800 - 3720 cm^{-1} и 680 - 1280 cm^{-1} . Количественная оценка содержания воды в исследуемых образцах стекла получается в результате сопоставления расчетных отношений площадей этих пиков со значениями в стандартных стеклах [1].

Продукты экспериментов представлены пористым прозрачным алюмосиликатным стеклом. В силикатных стеклах с содержанием фтора больше 4 мас. % обнаружены субидiomорфные кристаллы кварца (до 2 об. %). Часто кварц образует скопления, приуроченные к краю образца. Добавление фтора в гаплогранитную систему приводит к расширению поля кристаллизации кварца и соответствующему смещению состава равновесного остаточного расплава в низкремнистую область.

Измеренное количество воды в стеклах зависит от исходного содержания фтора. При отсутствии фтора в системе количество растворенной в расплаве воды не превышает 2,4 мас. %. При исходном содержании фтора 8 мас. % количество растворенной воды увеличивается до 6-7 мас. %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН и по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

Chabiron A., Pironon J., Massare D. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy //Contributions to Mineralogy and Petrology. 2004. V. 146.

Р-Т ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МУРУНСКОГО УЗЛА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

*Кардашевская В.Н.¹, Томиленко А.А.², Кондратьева Л.А.¹, Анисимова Г.С.¹
¹ ИГАБМ СО РАН (г. Якутск), ² ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск),
kardashevskaya92@mail.ru*

Термобарогеохимическими методами изучены физико-химические условия формирования рудной минерализации в метасоматитах Мурунского рудного узла, расположенного в северной части Западно-Алданского террейна [1]. Он приурочен к одноименному щелочному массиву мезозойского возраста (J_3), в составе которого выделяются Большемурунский, Маломурунский и Догалдынский массивы [2]. В пределах Маломурунского массива перспективные проявления золота (Серединское, Жерловое, Андреевское и Александровское) были впервые выявлены геологами АО «Якутскгеология» и «Урангео» в начале 00-х годов и объединены в Мурунский рудный узел. Здесь, ранее проводились микротермометрические исследования кварца в чароитовых породах, рутил и анатаз-брукитовых кварцевых жилах, и в кварц-брукитовых и кальцит-кварцевых карбонатитах [3, 4, 5, 6]. Однако, в настоящее время, отсутствуют опубликованные данные об условиях формирования и роли метасоматитов в гидротермальном рудообразовании рассматриваемого объекта. Данная работа позволила не только реконструировать условия образования этих пород, но также определить особенности состава и металлоносности рудообразующего флюида.

Микротермометрические исследования в кварц-баритовых прожилках метасоматитов проводились в лаборатории термобарогеохимии ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН с использованием термокамеры THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном температур -196 до $+600^\circ\text{C}$ по методике, изложенной в [7]. Точность измерения составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$ для температурного интервала -60 до $+60^\circ\text{C}$ и $+1.5^\circ\text{C}$ – за его пределами. Состав газовой фазы флюидных включений (ФВ) определен с помощью метода рамановской спектроскопии на спектрометре Horiba Lab Ram HR800 с полупроводниковыми детекторами. Возбуждение проводилось твердотельным лазером с длиной волны 514 нм, мощностью 50 мВт. Изучение валового состава газовой составляющей флюидных включений выполнено методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовой хромато-масс-спектрометре Focus GC/DSQ II MS (Thermo Scientific, USA) по методике, описанной в [8].

Мурунский рудный узел сложен докембрийскими гнейсами, гранитогнейсами и кристаллическими сланцами, перекрывающимися рифейскими терригенно-карбонатными образованиями и мезозойскими щелочными породами [9, 10, 11]. Структурный план узла определяется вулканоплутонической структурой, формирующей кольцевые структуры и разрывные нарушения Атбастах-Торгойской и Кеме-Кебектинской системы. Рудные тела образуют линзо-лентообразные залежи и имеют широтное, меридиональное, северо-западное и северо-восточное простирание, согласное с вышеперечисленными системами нарушений, и представлены линейными зонами дробления в сиенитах (Серединское поле), вулканическими брекчиями (Жерловый участок), зонами трещиноватости линейного штокверка в нефелиновых сиенитах (Андреевское поле) и фенитизированными терригенно-карбонатными отложениями (Андреевское и Александровское поле). Мощность их составляет от первых см до 15 м. Золоторудная минерализация Андреевского рудного поля приурочена к минерализованным зонам дробления щелочных сиенитов, а также контактовой части сиенитов и вмещающих докембрийских терригенно-карбонатных пород, которые сопровождаются интенсивной березитизацией, эгиринизацией и окварцеванием. Оруденение, развитое в березитизированных щелочных сиенитах представлено прожилково-вкрапленным типом с золото-пирит-кварцевой минерализацией. В рудах выявлены арсенопирит, пирротин, халькопирит, борнит, ковеллин, галенит, сфалерит, магнетит, гематит, самородное золото, барит и др. Рудная минерализация, сосредоточенная в скарнированных и фенитизированных терригенно-карбонатных породах (эгирин-полевошпатовых метасоматитах) на контакте с телами сиенит-порфиров с кварц-баритовыми жилами Андреевского и Александровского рудного поля представлена вкрапленным золото-пиритовым типом оруденения. Из рудных минералов наиболее распространены пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, магнетит, гематит, самородное золото и др.

Было установлено, что в кварце березитизированных щелочных пород и эгирин-полевошпатовых метасоматитов присутствует четыре типа ФВ: 1) однофазные – газовые или жидкие, 2) двухфазные – существенно-водные, где газовый пузырек занимает 10–30% объема вакуоли, 3) трехфазные – водно-углекислотные и 4) многофазные – водно-солевой раствор + газовая фаза + кристаллическая фаза.

Барит березитизированных щелочных пород и эгирин-полевошпатовых метасоматитов содержит флюидные включения, которые по фазовому составу при комнатной температуре могут быть разделены на три типа: 1) однофазные – газовые или жидкие, 2) двухфазные – существенно-водные, где газовый пузырек занимает 10–30% объема вакуоли, 3) трехфазные – водно-углекислотные и 4) многофазные – водно-солевой раствор + газовая фаза + кристаллическая фаза.

Проведенные комплексные термобарогеохимические исследования позволили сделать следующие выводы:

Формирование кварца березитизированных сиенитов Андреевского рудного поля происходило при участии флюидов, относящихся к $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ раствору с умеренной соленостью (7.2–15 мас.%-экв. NaCl). Наличие в кварце первичных включений с различным фазовым составом позволяет свидетельствовать о гетерофазной среде минералообразования. Кристаллизация кварца происходила при температурах 215–110° С и давлении 73–94 бар. Температуры плавления CO_2 во включениях изменяются от -56.6 до -59.9 °С, что ниже тройной точки плавления чистой CO_2 (-56.6 °С) и может свидетельствовать о незначительной примеси низкокипящих газов. Плотность флюида варьирует от 0.56 до 0.72 г/см³. По данным изучения ФВ методом рамановской спектроскопии в газовой фазе включений кварца березитизированных сиенитов содержится CO_2 (100 мол.%), а дочерние фазы в многофазных включениях представлены тенардитом (Na_2SO_4), сингениитом ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$) и стронцианитом (SrCO_3).

Микротермометрия включений в барите березитизированных сиенитов показала, что температура гомогенизации ФВ в нем колеблется от 315 до 190° С в жидкую фазу. Состав растворов преимущественно NaCl -хлоридный с примесью хлоридов К. Соленость флюидов низкая, в диапазоне от 5.9 до 8.8 мас.%-экв. NaCl . По данным изучения ФВ методом рамановской спектроскопии в газовой фазе барита содержится CO_2 (100 мол.%), а дочерние фазы в многофазных включениях представлены сингениитом и мирабилитом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$).

По данным термометрии температурный интервал отложения кварца эгирин-полевошпатовых метасоматитов Андреевского рудного поля варьирует от 355 до 260° С, при умеренной солености растворов от 10.9 до 16.9 мас.%-экв. NaCl , солевая система отвечает присутствию хлоридов Na и Mg. В составе газовых фаз включений кварца определена CO_2 , дочерние фазы в многофазных ФВ представляют собой кальцит (CaCO_3).

Первичные включения в баритовом прожилке эгирин-полевошпатовых метасоматитов Александровского рудного поля гомогенизируются при температурах 322–170° С и содержат водно-солевой раствор с концентрацией солей от 2.4 до 6.7 мас.%-экв. NaCl . В растворе ФВ преобладают хлориды К, Na и Mg. По данным изучения включений методом рамановской спектроскопии газовая составляющая ФВ в барите представлена CO_2 (100 мол.%), в многофазных включениях обнаружен мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$).

В дополнение, методом газовой хромато-масс-спектрометрии был установлен обширный ряд органических соединений в минералообразующих флюидах: 257 соединений (11 отн.%) в барите березитизированных сиенитов Александровского рудного поля, 291 соединение (36.6 отн.%) в кварце и 280 соединений (22.5 отн.%) в барите эгирин-полевошпатовых метасоматитов Андреевского и Александровского рудного поля, представленные бескислородными алифатическими и циклическими углеводородами.

Полученные данные не противоречат выдвинутому ранее заключению об участии в рудообразовании восстановленных и окисленных магматических флюидов, где происходит вынос из расплава во время формирования комплексов сиенит-порфиров и дальнейшая проработка докембрийских вмещающих пород [3, 6]. Можно полагать, что параметры гидротермальных растворов сопоставимы с данными по гидротермальной минерализации золоторудных (Эльконское и Самолазовское) месторождений Алданского щита, связанных с проявлением щелочного магматизма []. Для них также характерны низкие и умеренные концентрации (до 14 мас.%-экв. NaCl) солей, в водно-солевом составе растворов преобладает NaCl с примесью К. Температура растворов 150–325 °С. Подводя итог, проведенные исследования показали, что гидротермальный процесс рудообразования происходил в результате сложного флюидного режима в рудно-магматических системах, в которых принимали участие флюиды различного происхождения.

Работа выполнена за счет государственного задания ИГАБМ СО РАН (проект FUG-2024-0006) и по государственному заданию ИГМ СО РАН (проект № 122041400312-2).

Литература:

1. Парфенов Л.М., Кузьмин М.И. Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). Москва: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 571 с.
2. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1996. 221 с.
3. Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геология, Т. 52, № 1, 2011, стр. 182–206.
4. Borovikov A.A., Vladyskin N.V., Tretiakova I.G., Dokuchits E.Yu. Physicochemical conditions of formation of hydrothermal titanium mineralization on the Murunskiy alkaline massif, western Aldan (Russia) // Ore geology reviews, V. 95, 2018, p. 1066–1075.
5. Владыкин Н.В., Боровиков А.А., Докучиц Э.Ю., Томас В.Г. Генезис чароитовых пород Мурунского массива (Алданский щит, Россия) // Геохимия, № 12, 2018, стр. 1118–1131.
6. Сотникова И.А., Боровиков А.А., Колотилина Т.Б., Алымова Н.В. Флюидный режим кристаллизации графических кальцит-кварцевых карбонатитов Мурунского массива // Геология и геофизика, Т. 65, № 3, 2024, стр. 376–385.

7. Dubessy J., Poty B., Claire R. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions // *European journal of mineralogy*, V. 1, 1989, P. 517–534.
8. Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии // *Геология и геофизика*, Т. 61, № 10, 2020, стр. 1535–1560.
9. Костюк В.П., Панина Л.И., Жидков А.Я., Орлова М.П., Базарова Т.Ю. Калиевый щелочной магматизм Байкало-Становой рифтогенной системы. Новосибирск: Наука, 1990. 239 с.
10. Vladykin N.V. The Maliy Murun volcano-plutonic complex an example of differentiated mantle magmas of lamproitic type // *Geochemistry international*, V. 38, № 1, 2000, p. 73–83.
11. Кондратьева Л.А., Анисимова Г.С., Кардашевская В.Н. О рудной минерализации золотоносного Мурунского узла // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*, Т. 29, № 3, 2024, стр. 345–361.
12. Хитаров Д.Н., Мигута А.К. Характер рудообразующих растворов месторождения Дружное (Эльконский урановорудный район на Алданском щите), по данным изучения флюидных включений в кварцах // *Геология рудных месторождений*, Т. 45, № 5, 2003, стр. 474–480.
13. Борисенко И.Д., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Гаськов И.В. Физико-химические условия формирования руд Самолазовского месторождения золота (Центральный Алдан) // *Геология и геофизика*, Т. 58, № 12, 2017, стр. 1915–1927.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II – НОВОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАГЕРМАНАТА СВИНЦА

**Киреев В.Е.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Компанченко А.А.¹, Банару А.М.¹, Еремина Т.А.²,
Расцветова Р.К.³, Аксенов С.М.¹**

¹ ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты), ² МГУ (г. Москва), ³ НИЦ КИ (г. Москва), aks.crys@gmail.com

Неорганические германаты обладают большим структурным разнообразием, что в первую очередь связано с различной координацией катионов Ge^{4+} в кристаллических структурах, представленной GeO_4 -тетраэдром, GeO_5 -тригональной бипирамидой или GeO_6 -октаэдром [1]. В некоторых кристаллических структурах могут встречаться и несколько вариантов координационного окружения катионов Ge^{4+} , что приводит к формированию так называемого семейства германо-германатов [2]. Благодаря своим кристаллохимическим особенностям, связанным, в первую очередь, с близостью ионного радиуса Ge^{4+} к Si^{4+} , а также строению и характеру полимеризации GeO_4 -тетраэдров, германаты часто рассматриваются в качестве высокобарических аналогов силикатов, а их систематика во многом аналогична структурной классификации силикатов [2].

Среди силикатов особое место занимают соединения с изолированными неразветвленными цепочечными анионами типа $[\text{Si}_p\text{O}_{3p}]^{2p-}$ [3], для которых известны представители вплоть до значений $p = 24$ (синтетический $\text{Na}_{24}\text{Y}_8[\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$ [4]). В настоящее время, такие цепочечные анионы по классификации Ф. Либау они обозначаются в виде $\{\text{uB}, 1^1_\infty\}$ [3], а по классификации М. Дей и Ф. Хоторна – 2T_p [5]. Среди германатов известна уникальная, не имеющая аналогов среди силикатов, метагерманатная цепочка с $p = 1$ в кристаллической структуре $\text{Cu}[\text{GeO}_3]$ [6], цепочки с $p = 2$ и 3 встречаются в аналогах пироксенов и пироксеноидов семейства волластонита-бустамита [7], цепочка с $p = 4$ отмечается, в частности, в $\text{Ca}_3\text{ZnGe}[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$ (структурное семейство батисита $\text{BaNa}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$) [8], а $p = 5$ – в $\text{ACd}_4[\text{Ge}_5\text{O}_{14}(\text{OH})]$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$; структурное семейство родонита) [9]. Наиболее длиннопериодическая цепочка с $p = 12$ наблюдается в кристаллической структуре $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ [10] – Ge-аналоге минерала алаомозита $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ [11] и родственных синтетических фаз [12]. При этом, в качестве одной из причин возникновения тетраэдрической цепочки столько большой периодичности была указана особенность электронной конфигурации катиона Pb^{2+} , обладающего асимметричным координационным окружением из-за наличия стереоактивной неподеленной электронной пары $6s^2$ [12].

Кристаллы новой полиморфной модификации $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II были получены методом раствора в расплаве. Исходные реагенты KI, PbO, PbI_2 и GeO_2 , взятые в эквимольных количествах, перетерли и поместили в алундовый тигель, запаянный в кварцевую ампулу, которую эвакуировали до остаточного давления 0.03 мм рт.ст. и отпаяли. Полученную смесь нагрели со скоростью 50 °/час до 550 °С, выдержали при этой температуре 60 часов и охладили до комнатной температуры за 48 часов. Полученный образец содержал кристаллы двух типов, из которых одни относились к известному соединению KPbI_3 , а другие – к новому соединению.

Кристаллическая структура изучена при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор; MoK α -излучение). Кристаллическая структура новой модификации $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II (Рис. 1а) характеризуется параметрами ячейки $a = 22.9394(3)$ Å, $b = 14.4672(2)$ Å, $c = 13.2344(2)$ Å, $\beta = 119.4335(15)^\circ$, $V = 3825.18(11)$ Å³ (пр. гр. $C2/c$; $Z = 48$) и топологически близка к изученным ранее по данным нейтронографии кристаллической структуре $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I [10] с параметрами $a = 11.469$ Å, $b = 7.236$ Å, $c = 12.555$ Å, $\beta = 113.3^\circ$, $V = 956.96$ Å³ (пр. гр. $P2/c$; $Z = 12$), а также синтетическому алаомозиту $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ [12] с параметрами $a = 11.209(1)$ Å, $b = 7.0410(8)$ Å, $c = 12.957(1)$ Å, $\beta = 119.76(15)^\circ$, $V = 887.7(8)$ Å³ (пр. гр. $P2/c$; $Z = 12$). Основу их кристаллических структур составляют параллельные длиннопериодические тетраэдрические цепочки $[\text{T}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}$, где $T = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$. Соседние цепочки объединяются катионами Pb^{2+} , обладающие стереоактивной неподеленной $6s^2$ электронной парой, что определяет специфический волнообразный изгиб тетраэдрических цепочек.

Отличительной особенностью кристаллической структуры $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II является различная ориентация $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдров в соседних $[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -цепочках (Рис. 1б), что приводит к увеличению объема элементарной ячейки в четыре раза по сравнению с исходной в структуре $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I [10]. Интересно отметить, что замещение в кристаллической структуре алаомозита Si^{4+} на более крупный Ge^{4+} приводит к существенному искажению, но при этом исходная топология структуры сохраняется. Анализ степени близости (δ) структур с использованием сервера Bilbao показывает, что для $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I [10] и синтетического алаомозита $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ [12] он составляет 0.066, а максимальное искажение элементарной ячейки (S) и максимальное отклонение между соответствующими позициями атомов (d_{max}) составляют 0.034 и 0.1898 Å, соответственно.

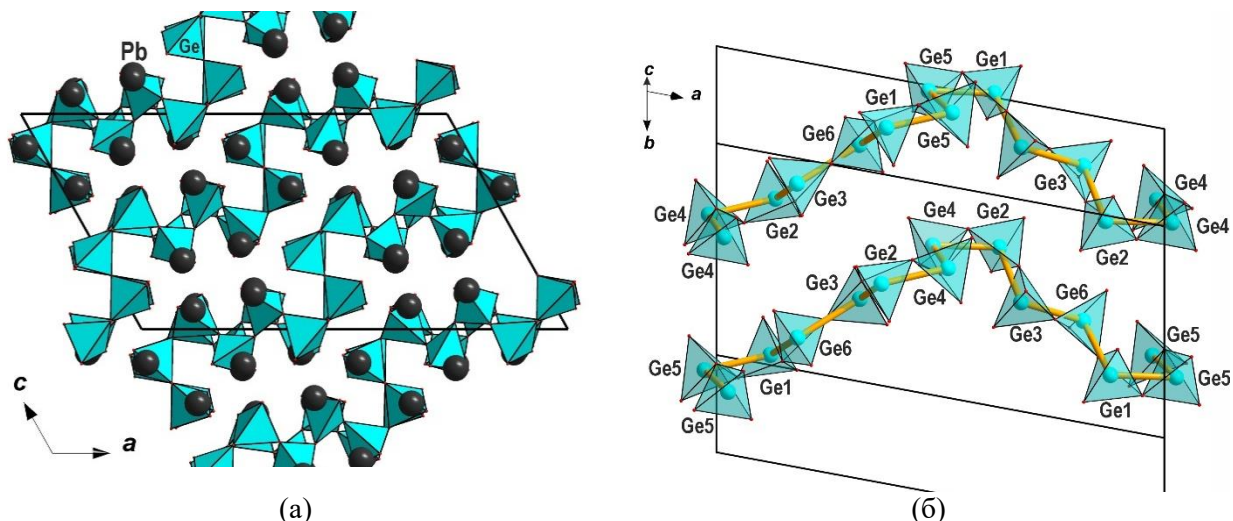


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II (а) и особенности изгиба полигерманатных цепочек (б)

Анализ кристаллической структуры $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II показывает ее высокую степень псевдосимметричности $\Delta_{\text{max}} = 1.1112$, которая является производной от идеализированной структуры с $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II* параметрами моноклинной элементарной ячейки: $a^* = 11.4697 \text{ \AA}$, $b^* = 7.2336 \text{ \AA}$, $c^* = 13.2344 \text{ \AA}$, $\beta^* = 119.43^\circ$; пр. гр. $P2/c$ (связанные с исходными матрицей трансформации: $2\mathbf{a}$, $2\mathbf{b}$, \mathbf{c} ; $0,0,0$). Данная элементарная ячейка характеризуется объемом в четыре раза меньше исходной и близка к таковой для синтетического алаомозита [12], чем $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I, установленным по данным дифракции нейтронов [10]. Интересно отметить, что анализ степени близости кристаллических структур PbGeO_3 -II* и синтетического алаомозита $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ составляет $\delta = 0.016$.

К настоящему времени структурно изучено несколько полиморфных модификаций соединений состава $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$, которые представлены соединениями: упомянутым выше $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I; соединением $\text{Pb}^{[6]}\text{GeO}_3$ со структурным типом CaSiO_3 [13], в котором атомы германия располагаются в крупных GeO_6 -октаэдрах (Рис. 2а); соединением $\text{Pb}_6[\text{Ge}_6\text{O}_{18}]$, в структуре которого присутствуют шестичленные тетраэдрические кольца $[\text{Ge}_6\text{O}_{18}]$ (Рис. 2б) [14]. Кроме того, цепочечные анионы также отмечались в одной из модификаций PbGeO_3 , но ее структура так и не была изучена [15].

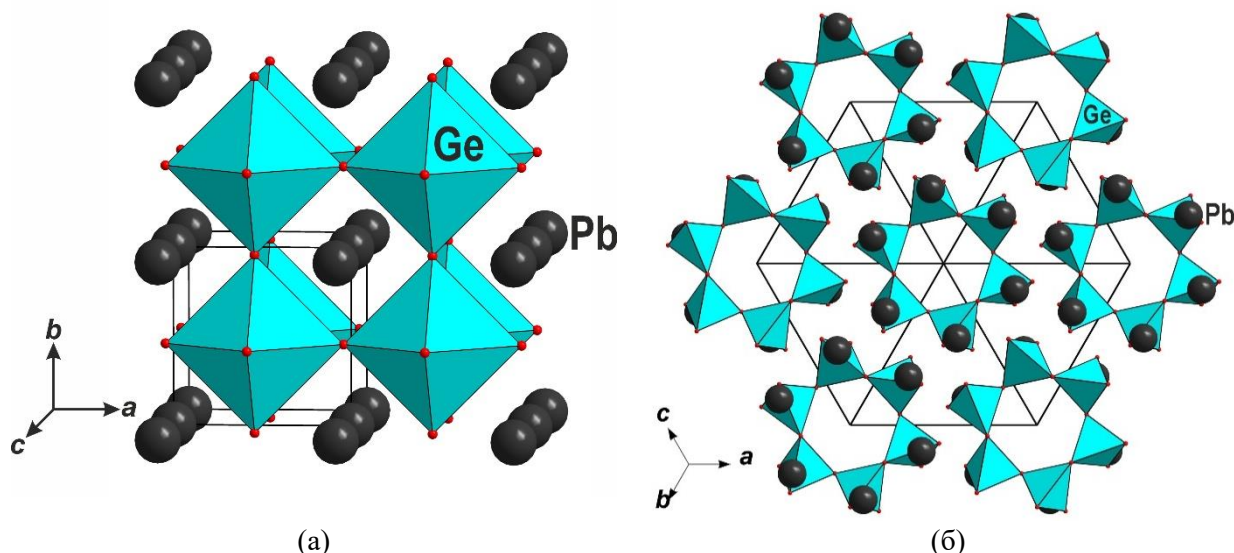


Рис. 2. Общий вид кристаллических структур полиморфных модификаций соединений состава $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$: соединение $\text{Pb}^{[6]}\text{GeO}_3$ со структурным типом перовскита (а) и $\text{Pb}_6[\text{Ge}_6\text{O}_{18}]$ (б).

Спектр комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на неориентированном образце с помощью Раман-спектрометра EnSpectr R532 на базе оптического микроскопа Olympus BX43. КР-спектр для $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II крайне схож со спектрами, приведенными в работе [16] для алаомозита. В более низкочастотной области располагаются колебания связей $\text{Pb}-\text{O}$ и колебания самой решетки, в то время как в более высокочастотной области располагаются колебания связей $\text{Ge}-\text{O}$. Наиболее интенсивный пик при 105 см^{-1} , а

также слабоинтенсивный пик при 215 см^{-1} , который является удвоенной частотой первого пика, соответствуют колебаниям связей Pb–O.

В силикатах, как и германатах в высокочастотном регионе преобладают симметричные валентные колебания Si–O и Ge–O, в частности, крупный пик при 800 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей в $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдрах. Аналогичные пики в аламосите для силикатных $[\text{SiO}_4]$ -групп лежат в интервале от 900 до 1100 см^{-1} .

Таким образом, развивая систематическое исследование природных и синтетических пироксенов и пироксеноидов нами выполнено рентгеноструктурное исследование новой модификации $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -II, которая является производной от кристаллической структуры соединения $\text{Pb}_{12}[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$ -I со структурным типом минерала аламосита, но характеризуется разупорядочением соседних тетраэдрических цепочек $[\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]$, что приводит к учетверению элементарной ячейки. С учетом высокой структурной сложности можно предположить, что новый полиморф представляет собой либо низкотемпературную, либо метастабильную модификацию *мета*-германата свинца.

Работа выполнена в рамках темы Госзадания № 124020100059-2.

Литература:

1. Christensen K.E. Design of open-framework germanates // Crystallography Reviews, № 16, 2010, P. 91 – 104.
2. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра. 1986.
3. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Berlin, Heidelberg: Springer. 1985.
4. Максимов Б.А., Калинин В.Р., Меринов Б.В., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура редкоземельного Na,Y-Метасиликата $\{\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9\} \times 4 = \text{Na}_{12}\text{Y}_4[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]_{\infty}$ // Доклады АН СССР, 252, 1980, стр. 875 – 879.
5. Day M.C., Hawthorne F.C. A structure hierarchy for silicate minerals: chain, ribbon, and tube silicates // Mineralogical Magazine, 84, 2020, p. 165 – 244.
6. Ginetti Y. Structure cristalline du métagermanate de sodium // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 63, 1954, p. 460 – 469.
7. Ringwood A.E., Seabrook M. High-pressure phase transformations in germanate pyroxenes and related compounds // J. Geophysical Research, 68, 1963, p. 4601–4609.
8. Redhammer G.J. $\text{Ca}_3\text{ZnGeO}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$: A Ca–Zn germanate related to the mineral taikanite // Acta Crystallographica C, 71, 2015, p. 80 – 83.
9. Симонов М.А., Белоконова Е.Л., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. О кристаллических структурах природного родонита $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ и синтетических $\text{NaHCd}_4[\text{Ge}_5\text{O}_{15}]$ и $\text{LiHCd}_4[\text{Ge}_5\text{O}_{15}]$ // Доклады АН СССР, 234, 1977, стр. 586 – 589.
10. Нозик Ю.З., Максимов Б.А., Фыкин Л.Е., Дударев В.Я., Гарашина Л.С., Габриелян В.Т. Нейтронографическое исследование германата свинца PbGeO_3 // Журнал структурной химии, 19, 1978, стр. 731 – 733.
11. Boucher M.L.; Peacor D.E. The crystal structure of alamosite, PbSiO_3 // Zeitschrift fur Kristallographie, 126, 1968, p. 98 – 111.
12. Кривовичев С.В., Бернс П.К. Кристаллическая структура синтетического аламосита $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ // Записки Всероссийского минералогического общества, 133, 2004, стр. 70 – 76.
13. Xiao W., Tan D., Zhou W., Chen M., Xiong X., Song M., Liu J., Mao H.-K., Xu J. A New cubic perovskite in PbGeO_3 at high pressures // American Mineralogist, 97, 2012, p. 1193 – 1198.
14. Xu Y., Cheng L.-Y., Zhou G.-P., Wang Y.-L. Lead germanium oxide // Acta Crystallographica E, 62, 2006, p. i135 – i137.
15. Yamaguchi O., Sugiura K., Tanaka M., Shimizu K. New modification of PbGeO_3 // Materials Letters, 2, 1984, p. 242 – 244.
16. Pena R.B., Cunha T.R., Gomes E.O., Sampaio D.V., Rodrigues A.D., Andrés J., Pizani P.S. Vibrational Raman modes of alamosite (PbSiO_3): Combining density functional theory calculations and in situ temperature experiments // Journal of Raman Spectroscopy, 54, 2023, p. 1484 – 1489.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА БАРИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ α - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ковалев В.Н.^{1,*}, Ращенко С.В.², Спивак А.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Богданов Н.Е.², Захарченко Е.С.¹

¹ – ИЭМ РАН, ² – ИГМ СО РАН

Кремнезем (SiO_2) является главным минералообразующим компонентом земной коры и верхней мантии. Его свойства и структурные преобразования при изменении давления и температуры представляют собой одну из ключевых тем физики твёрдого тела и геонаук. Известно несколько десятков полиморфов SiO_2 , возникающих в различных условиях. Наиболее распространённая низкотемпературная модификация — α -кварц (пространственные группы $P3_121/P3_221$), который в природе устойчив при коровых условиях [1]. При увеличении давления и температуры α -кварц претерпевает фазовые переходы в стабильные фазы, такие как стишовит и зейфертит, с октаэдрически-координированными атомами кремния; в термодинамически неравновесных условиях кристаллическая структура кварца трансформируется в более плотные структуры, содержащие атомы кремния в различных координационных полиэдрах: кварц-II, пост-кварц, моноклинный кремнезем и другие [2–6].

Подобный по химическим и структурным характеристикам GeO_2 также проявляет богатый полиморфизм при высоком давлении. В частности, α -модификация GeO_2 при сравнительно низком давлении (~7 ГПа) трансформируется в пост-кварцевую фазу без образования промежуточных фаз [7]. Сходство кристаллохимии SiO_2 и GeO_2 обеспечивает возможность образования непрерывных твёрдых растворов α - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ [8]. Такие соединения представляют интерес не только для фундаментальных исследований, но и для практического применения, в том числе в качестве перспективных пьезоэлектрических и оптоэлектронных материалов [9].

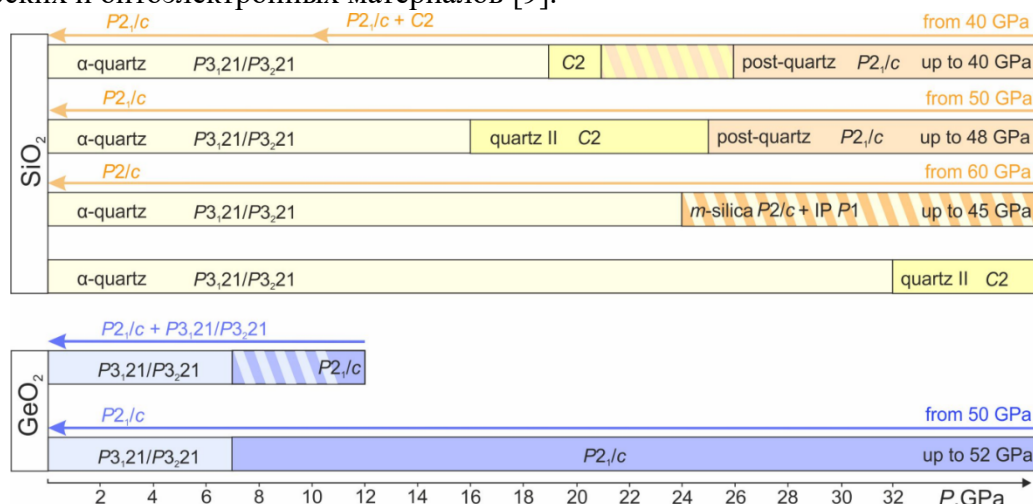


Рис.1 Схема изменения кристаллических структур метастабильных полиморфных модификаций крайних членов твердого раствора SiO_2 и GeO_2 при высоком давлении

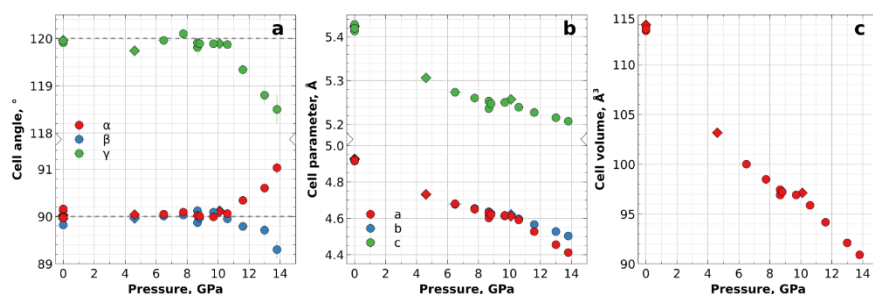
Ранее было показано, что структурные параметры и пьезоэлектрические свойства кристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ зависят от содержания германия [10,11]. Кроме того, рост содержания германия стабилизирует кварцевую структуру при высоких температурах [12]. Однако данные о поведении твёрдых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ под высоким давлением ограничены и фрагментарны. Упомянулся возможный переход « α -кварц → пост-кварц» через образование промежуточной фазы кварц-II [13], однако детальной структурной картины выявлено не было. Цель данной работы в изучении структурных превращений твёрдого раствора при высоком давлении (до ~16 ГПа) с использованием комплекса методов: монокристаллической рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Кристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ со структурой α -кварца выращивались гидротермальным методом в борнокислых растворах при температурах 600–650 °C и давлении 100 МПа. В качестве исходных веществ использовались порошок GeO_2 высокой чистоты и синтетический кварц. Выращенные

кристаллы исследовались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA Wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. В качестве химических стандартов использованы кварц (Si- K_α) и металлический германий (Ge- L_α). Полученные кристаллы имели равномерное распределение кремния и германия по всему объёму. Для дальнейших экспериментов был отобран образец состава $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$.

Для экспериментов при высоких давлениях использовались ячейки с алмазными наковальнями с размером кулет 600 мкм. Образец, представляющий собой фрагмент монокристалла, был загружен вместе с кристаллом рубина для определения давления по смещению максимумов флуоресценции R_1 и R_2 [14]. В качестве среды, передающей давление, применялась смесь метанол – этанол – вода в пропорциях 16:3:1. Рентгеноструктурные исследования были проведены с использованием монокристалльного микрофокусного дифрактометра TD-5000 (Mo- K_α). КР-спектры снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм.

а)



б)

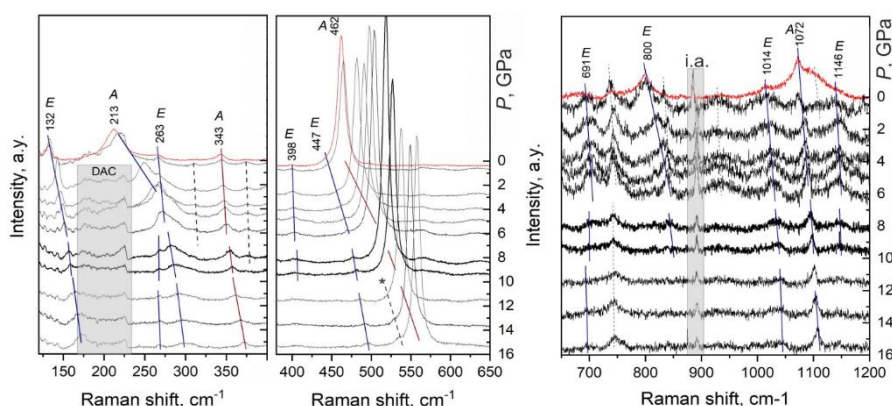


Рис.2 Изменение параметров элементарной ячейки (а) и КР-спектров (б) образца твердого раствора $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$ при высоком давлении.

Полученные результаты подтверждают, что кристаллическая структура $\alpha\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$ ($P3_221$) остаётся стабильной до давления $\sim 7\text{--}8$ ГПа. При более высоком давлении происходит переход в промежуточную тригональную фазу с симметрией $P3_211$. Далее, при давлениях выше 11 ГПа, структура эволюционирует в триклинную модификацию ($P1$), являющуюся трансляционно-эквивалентной подгруппой исходной симметрии. Важно отметить, что переход носит непрерывный характер, без резких скачков в объёме и параметрах ячейки.

Для исходной α -модификации характерно наличие 24 оптических мод ($4A_1 + 4A_2 + 8E$), из которых только A_1 и E активны в КР-спектрах [13]. При давлении выше 7 - 8 ГПа наблюдается расщепление полос типа E и появление новых полос, что свидетельствует о наличии фазового перехода и соответствует данным, полученным из монокристалльной рентгеновской дифракции. Экспериментально зафиксировано 7 новых полос в КР-спектрах при давлениях выше 7 ГПа. При дальнейшем переходе к фазе с симметрией $P1$ число на основе фактор-группового анализа мод

возрастает до 24 (24А). Колебания в области 120 - 600 см⁻¹ показали наиболее выраженные изменения, тогда как в области высокочастотных колебаний 600–1200 см⁻¹ появление новых полос отследить не удалось из-за низкого соотношения «сигнал-шум».

Таким образом, в данной работе впервые детально прослежена непрерывная последовательность фазовых переходов в α -Si_{0.8}Ge_{0.2}O₂, предположительно протекающая по корреляционной схеме «***P3211*** (***α*-кварц**) до 7 ГПа → ***P3211*** (тригональная промежуточная фаза) до 11 ГПа → ***P1*** (триклинная модификация) до 16 ГПа». Наблюдаемые изменения подтверждены независимыми методами — монокристалльной рентгеновской дифракцией и КР-спектроскопией. В КР-спектрах выявлено появление 7 новых мод при давлениях свыше 7–8 ГПа, что указывает на понижение симметрии образуемой фазы.

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

Список литературы

1. Kayama M., Nagaoka H., Niihara T. Lunar and Martian Silica // Minerals. 2018. Т. 8, № 7. С. 267.
2. Dubrovinsky L.S. и др. High-pressure and high-temperature polymorphism in silica // High Pressure Research. 2003. Т. 23, № 1–2. С. 35–39.
3. Haines J. и др. Crystalline Post-Quartz Phase in Silica at High Pressure // Physical Review Letters. 2001. Т. 87, № 15. С. 155503.
4. Hemley R.J., Prewitt C.T., Kingma K.J. High-Pressure Behavior of Silica // Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications (Reviews in Mineralogy) / под ред. Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. 1994. Т. 29. С. 41–82.
5. Teter D.M. и др. High Pressure Polymorphism in Silica // Physical Review Letters. 1998. Т. 80, № 10. С. 2145–2148.
6. Krivovichev S.V. High-pressure Silicates: Crystal Chemistry and Systematics // Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society). 2021. Т. CL, № 5. С. 1–78.
7. Prakapenka V.P. и др. High pressure induced phase transformation of SiO₂ and GeO₂: difference and similarity // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. Т. 65, № 8–9. С. 1537–1545.
8. Balitsky V.S. и др. Growth and characterization of Si_xGe_{1-x}O₂ solid solution single crystals with quartz structure // Journal of Crystal Growth. 2005. Т. 275, № 1–2. С. e807–e811.
9. Balitsky V. и др. Piezoelectric properties of Si_xGe_{1-x}O₂ crystals // 2007 IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 21st European Frequency and Time Forum. IEEE, 2007. С. 704–710.
10. Ranieri V. и др. Hydrothermal Growth and Structural Studies of Si_{1-x}Ge_xO₂ Single Crystals // Inorganic Chemistry. 2011. Т. 50, № 10. С. 4632–4639.
11. Armand P., Granier D., Tillard M. A complete solid solution between GeO₂ and SiO₂ with the α -quartz structure: Additional X-ray diffraction data from Ge1Si O2 flux-grown crystals // Journal of Solid State Chemistry. 2023. Т. 317. С. 123658.
12. Ranieri V. и др. Raman scattering study of α -quartz and α -Si_{1-x}Ge_xO₂ solid solutions // Physical Review B. 2009. Т. 79, № 22. С. 224304.
13. Kovalev V.N. и др. High-pressure Raman spectroscopy study of α -quartz-like Si_{1-x}Ge_xO₂ solid solution // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2024. Т. 185. С. 111749.
14. Mao H.K., Xu J., Bell P.M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // J. Geophys. Res. 1986. Т. 91, № B5. С. 4673–4676.

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

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

¹ ИЭМ РАН (г. Черноголовка), ² ГЕОХИ РАН (г. Москва), ³ ИПХФ РАН (г. Черноголовка),
tatiana76@iem.ac.ru

Стартовые смеси эвдиалитового, ловенитового и цирсиалитового составов были приготовлены по гелевой методике из стехиометрических смесей Na_2CO_3 , CaO , MnCO_3 , Fe_2O_3 (или FeO), ZrOCl_2 и SiO_2 , с соотношениями $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Fe}:\text{Zr}:\text{Si}$ в пределах поля составов минералов группы эвдиалита; реактивы последовательно вводились в раствор азотной кислоты, полученный раствор упаривался, коагулировался аммиачной водой и изопропиловым спиртом и прокаливался при 500 °С и атмосферном давлении. В качестве флюидов использовались 1 М растворы NaCl и NaF , их смеси с 6 %, 11,5 % и 46 % NaOH (для систем NaCl), 5 % и 10 % NaOH и 10 % Na_2CO_3 (для систем NaF), а также 10 %, 20 % и 30 % растворы NaOH . На 100 мг шихты добавляли 32 мкл 1 М NaCl и 68 мкл 46 % NaOH . В ряде экспериментов (55 и 58) к исходной смеси добавляли 0.5–1 % природного раскритита состава $(\text{Na}_{14.03}\text{K}_{0.24})_{14.27}\text{Ca}_{3.34}(\text{Fe}_{2.30}\text{Mn}_{0.60})_{2.90}(\text{Zr}_{3.23}\text{Ti}_{0.24})_{3.47}(\text{Si}_{0.81}\text{Nb}_{0.19})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})$ (Северный карьер рудника Умбозеро, Ловозерский массив) в качестве затравки; в опытах 56 и 57 затравка не использовалась. Синтез проводили в платиновых ампулах, герметично запаянных после загрузки смеси, флюида и (при необходимости) затравки, при температурах 550–600 °С и давлении 2 кбар на газовой установке высокого давления конструкции ИЭМ РАН в течение 10–14 суток. В слабощелочных и среднещелочных средах образовывались эвдиалит, паракелдышит, ловенит (и его Fe-доминантный аналог), бурпалит, циркон и другие цирконосиликаты, тогда как при высокощелочных условиях (1 М NaF + 20% NaOH) формировались луешит и F-аналог лакаргита CaZrF_6 .

Таблица 1. Продукты синтеза в системах разного элементного состава.

Опыт	Содержания компонентов в исходной смеси (масс.%)												Продукты	
	Na	Ca	Fe	Mn	Zr	Nb	Si	Cl	F	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaCl		NaF
23	7.03	4.22	2.96		2.86		13.20	3.42			13.51	2.30		Высоко(Ca,Zr) эвдиалит, эгирин
24	6.26	3.52	2.47		2.39		11.03	3.44			11.29	2.88		Высоко(Ca,Zr) эвдиалит, эльпидит, эгирин-авгит, пектолит
25	7.03	4.22	2.96		2.86		13.20	2.03	0.75		13.51		1.65	Высоко(Na,Zr,F) эвдиалит, эльпидит, эгирин-авгит
55	13.95	3.55	2.57		2.36		11.04	2.37		14.45	11.92	0.98		Цирсиалит, паракелдышит, эгирин, гематит
56	13.85	3.54	2.55		2.29		10.81	2.36		14.38	11.98	0.97		Высоко(Na,Ca) низко(Fe) эвдиалит, цирсиалит, паракелдышит
58	13.18	3.18	2.02		3.68	1.27	9.36	3.44		14.30	10.36	0.97		Высоко(Na,Ca,Fe) эвдиалит, цирсиалит, паракелдышит, гематит
59	6.58	7.47	2.47	2.11	3.22		22.23	2.66		0.27	14.55	0.27		Низко(Na,Ca) эвдиалит, эльпидит, пектолит, эгирин
61	8.11	5.50	1.76	2.69	6.14	2.22	15.65	4.94		0.27	18.09	0.27		Низко(Na,Ca), высоко(Zr) эвдиалит, эльпидит, гематит, эгирин, натрокомаровит, гидроксикальциопирохлор
62	8.11	5.50	2.21	2.70	6.15	2.21	15.65	4.94		0.27	18.09	0.27		Низко(Na,Ca) высоко(Zr) эвдиалит, эльпидит, эгирин, власовит
69	7.44		1.75	4.14	4.18		6.58	3.25	0.48	2.5	12.50		1.05	Паракелдышит, ловенит, бурпалит, тефрит, эгирин, гематит, кварц
70	7.44		5.05	1.32	4.18		5.47	3.25	0.48	2.5	12.50		1.05	Паракелдышит, бурпалит, эгирин, циркон, пирофанит, сидерит
73	10.09		3.18	7.53	7.60		11.95	5.90	0.09	0.23	22.73		0.19	Паракелдышит, ловенит, Na-дефицитный ловенит, гематит
74	10.09		9.18	2.40	7.60		11.95	5.90	0.09	0.23	22.73		0.19	Паракелдышит, Fe-доминантный ловенит, эгирин, гематит
77	10.10		3.19	7.55	7.62		12	5.92	0.09		23.26		0.18	Паракелдышит, Mn аналог пектолита, пирофанит, циркон, кварц, йохансенит
78	10.08		9.22	2.42	7.62		11.99	5.92	0.09		23.25		0.18	Паракелдышит, гематит, пирофанит, эгирин, циркон
87	14.27	3.99			5.03		16.56	3.91		0.91				Власовит, Na-дефицитный минерал группы ловозерита, пектолит, NaZrSi, стекло
88	14.79	3.99			5.03		16.56	3.91		1.82				Власовит, пектолит, NaZrSi, NaZr ₂ Si, стекло
89	15.32	3.99			5.03		16.56	3.91		2.73				Власовит, паракелдышит, пектолит, NaZrSi, NaZr ₂ Si, NaZr ₃ Si, стекло

Результаты синтеза показывают, что состав флюида и щёлочность минералообразующей среды оказывают решающее влияние на фазовый состав цирконосиликатов.

1. Эвдиалит образуется преимущественно в условиях слабой и средней щёлочности (опыты 23–25, 55–58), при этом его состав существенно варьирует в зависимости от содержания Na, Ca, Fe и Zr. При умеренно высоких содержаниях Na и пониженном Fe (опыт 56) формируется Na–Ca-богатый эвдиалит, а при дальнейшем росте щёлочности — Na-доминантные разновидности (опыт 58).
2. Минералы группы ловозерита (МГЛ), включая цирсиалит и таунэндитоподобные фазы, появляются в условиях повышенной щёлочности, где могут сосуществовать с Na-богатыми эвдиалитами (опыты 55–58). При ещё более высоких содержаниях Si и Na эвдиалитовые фазы исчезают, уступая место МГЛ и паракелдышиту.

- Паракелдышит стабилен в широком диапазоне условий, начиная со среднещелочных ($\text{NaF} + \text{NaOH}$ 5–10%) и вплоть до ультраагпаитовых сред, где эвдиалит уже не формируется (опыты 69–78). Он встречается как в ассоциации с ловенитом и его аналогами, так и с цирконоподобными фазами, пирофанитом, тефроитом и Mn-аналогом пектолита.
- При крайней щёлочности (опыты 87–89) формируются власовит, Na-дефицитные ловозеритовые минералы и Zr-силикаты (NaZrSi , NaZr_2Si , NaZr_3Si), тогда как эвдиалит полностью исчезает.
- Наблюдаемая последовательность фазовых ассоциаций при росте щёлочности — от эвдиалита к Na-богатым эвдиалитам, далее к цирсиналиту, паракелдышиту и, наконец, к Zr-силикатам и власовиту — отражает смену стабильных носителей Zr и Nb в зависимости от химического состава среды.
- Полученные данные согласуются с природными парагенезисами ультраагпаитовых комплексов: эвдиалит устойчив в относительно ограниченном диапазоне условий, тогда как паракелдышит и цирсиналит имеют более широкие поля стабильности и могут сосуществовать с разнообразными Zr- и Mn-силикатами в более щелочных средах.

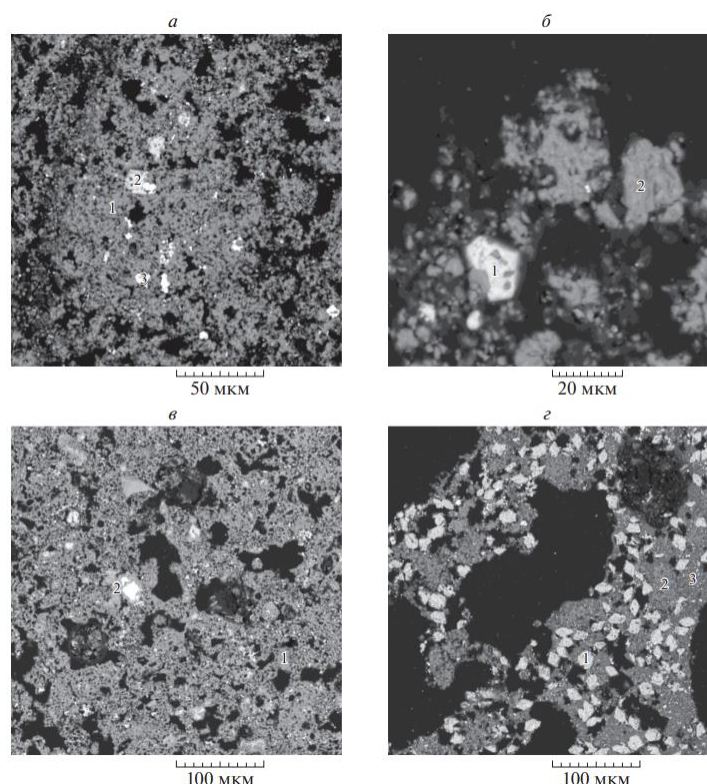


Рис. 1. Продукты синтеза: цирсиналит (1) и паракелдышит (2), опыт 55 (а); паракелдышит (1) и цирсиналит (2), опыт 56 (б); МГЭ (1) и эгирин (2), опыт 57 (в); паракелдышит (1), цирсиналит (2) и МГЭ (3), опыт 58 (г). Изображения под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

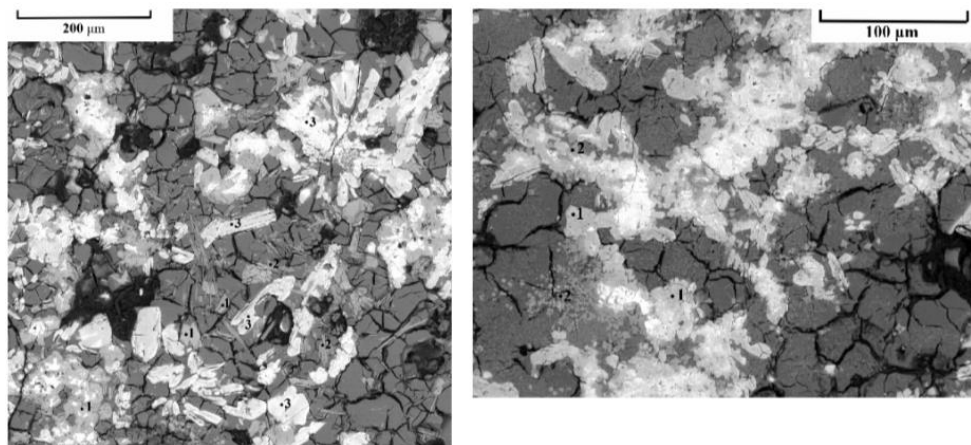


Рис. 2. (Слева) Результаты синтеза опыта 87. 1 – цирсиалит, 2 – пектолит, 3 – власовит. (Справа) 6. Результаты синтеза опыта 88. 1 – власовит, 2 – пектолит.

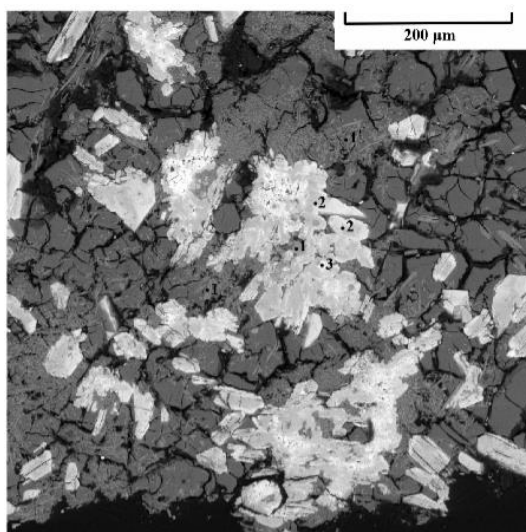


Рис. 3. Результаты синтеза опыта 89. 1 – пектолит, 2 – власовит, 3 – паракелдышит.

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ХРОМИТЕ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Котелевская Е.Ю.¹, Шкурский Б.Б.¹, Волкова Е.А.¹, Оганов А.Р.², Кривчук В.О.², Полетаев Д.О.²

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова (г. Москва), ² Сколковский институт науки и технологий (г. Москва)
katerina.kotelevska@mail.ru

В современных материаловедческих исследованиях, изучение границ зерен (ГЗ) в поликристаллических материалах приобретает всё большее значение. Они играют ключевую роль в определении механических, термических, электрических и других свойств материалов. В частности, шпинелиды, такие как хромит магния (MgCr_2O_4), представляют собой перспективные соединения для широкого спектра применений, включая высокотемпературную электронику и катализ. Однако, несмотря на их значимость, межзёренные границы в шпинелидах остаются недостаточно изученными, и их влияние на свойства материалов далеко не полностью понято.

В рамках данного исследования мы предлагаем новый комплексный подход к моделированию границ зерен в шпинелидах, объединяющий несколько передовых вычислительных методик. Наш подход опирается на комбинацию квантовохимических расчётов (DFT), которые позволяют с высокой точностью описать атомное взаимодействие в системе, методов машинного обучения (МТР) [1], которые ускоряют вычислительные процессы и позволяют создавать масштабируемые модели, и метода разбавления, с помощью которого создаются начальные структуры границ зерен с различными кристаллографическими ориентациями. Для верификации разработанной методологии, мы используем медь как модельную систему с известными свойствами. Метод разбавления позволяет нам построить атомные модели как сингулярных, так и ступенчатых границ, имеющих разную степень нарушения дальнего порядка.

Для последующего обучения МТР потенциала, нами был разработан специальный потенциал для меди, адаптированный именно к изучению границ зерен. Для этого был использован комплексный вычислительный подход: модели границ зерен в меди, полученные методом разбавления и аналитическими методами, были подвергнуты квантовохимическим расчетам с целью определения локальной энергии, сил и напряжений, соответствующих каждой атомной позиции. На основе этих расчётов нами был создан межатомный потенциал методом машинного обучения, который мы использовали для построения более сложных моделей границ зерен. Таким образом полученный МТР потенциал, оптимизированный для описания границ зерен в меди, мы использовали для проверки адекватности нашего подхода. Дальнейший анализ включает сравнение наших результатов для меди с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Это позволяет нам убедиться в надежности и корректности МТР потенциалов и метода разбавления до того, как применить их к изучению более сложных шпинелидных соединений, которые являются главной целью нашего исследования.

Атомистическое описание границ зерен с применением МТР позволяет нам исследовать сложные явления, которые трудно анализировать традиционными методами, и предсказывать свойства границ зерен в зависимости от их ориентации, состава, и типа границ, а также выявить их связь с макроскопическими свойствами материала. Особое внимание в ходе анализа полученных результатов мы уделяем роли плотности расположения атомов вблизи межзёренной границы и её соотношению с энергией границы. Рассмотрение результатов проводилось также с аналитической точки зрения, учитывая различные геометрические и термодинамические модели, включая модели Ашби [2], Вольфа [3], и Булатова [4], для интерпретации полученных результатов и установления связи между структурой границ и их свойствами.

Проведенное исследование нацелено на развитие новых методов компьютерного моделирования границ зерен, что позволит не только наметить путь к созданию новых материалов с контролируемыми свойствами, но и открыть перспективы для дальнейшего, более глубокого изучения физики и химии межзёренных границ, включая их влияние на макроскопические свойства материалов.

Литература:

1. Podryabinkin E. et al. MLIP-3: Active learning on atomic environments with moment tensor potentials //The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Т. 159. – №. 8.
2. Ashby M. F., Spaepen F., Williams S. The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra //Acta Metallurgica. – 1978. – Т. 26. – №. 11. – С. 1647-1663.
3. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in fcc metals—IV. Asymmetrical twist (general) boundaries //Acta metallurgica et materialia. – 1990. – Т. 38. – №. 5. – С. 791-798.
4. Bulatov V. V., Reed B. W., Kumar M. Grain boundary energy function for fcc metals //Acta Materialia. – 2014. – Т. 65. – С. 161-175.

ПРИЧИНЫ ОКРАСКИ РОЗОВОГО КВАРЦА

Кузюра И.С.¹, Ковальская Т.Н.^{1,2}, Сеткова Т.В.,² Кузюра А.В.²
¹ ЦДО МАН «Импульс» (г. Черноголовка), ² ИЭМ РАН (г. Черноголовка)
Ivan.kuzyura@mail.ru

В природе, наряду с бесцветным кварцем, широко распространены его окрашенные разновидности. К ним относятся: морион (практически чёрный) кварц, розовый кварц из пегматитов, дымчатый кварц из пегматитов и гидротермальных жил, цитрин (кварц жёлтого цвета) главным образом из гидротермальных образований и аметист (низкотемпературные гидротермальные образования). Помимо этих окрашенных разновидностей, в природе также встречаются месторождения низкотемпературного кварца, имеющего коричневую, бурую, зелёную и розовую окраску. Массивный “розовый” кварц встречается в гранитных пегматитах вместе с крупными кристаллами калиевого полевого шпата, обычно без других драгоценных минералов [1]. В отличие от массивного розового кварца, прозрачный монокристаллический розовый кварц встречается в природе очень редко [2]. Такой кварц был обнаружен только в Бразилии и на Мадагаскаре [3, 4].

На территории Республики Карелия розовый кварц известен в пегматитовых жилах месторождений Тэдино, Хетоламбина, Черная Салма, Никонова Варака, Блинковые вараки, проявлениях Лисий Бор -1 и Пиртостров, жиле Панфилова варака (Лоухский район). Этот минерал также замечен в кварцевых жилах проявлений Шуерецкий участок и Шуйостров (Беломорский район) [5].

Несмотря на обширные исследования, проведенные за последнее столетие, источник розового цвета кварца остается предметом активных дискуссий.

Первоначально, на основе химических анализов, розовый цвет был приписан пигментации Mn^{3+} [6]. Позже исследователи [7-9] связали цвет с присутствием Ti^{3+} [10]. Спектроскопические исследования показали, что цвет розового кварца обусловлен волокнистыми включениями в кварце дюмортьерита ($Al_{6.5-7}(BO_3)(SiO_4)_3(O,OH)_3$) и хлорапатита ($Ca_5(PO_4)_3Cl$). Эти фазы также могут также объяснить присутствие фосфора, бора, хлора, алюминия и кальция в химических анализах [11, 12]. Термобарометрические исследования газовой - жидких включений в кристаллах розового кварца, и тесная ассоциация его с халцедоном и другими низкотемпературными минералами указывает на то, что рост кристаллов друзовидного розового кварца осуществляется в самую позднюю (низкотемпературную) стадию гидротермального этапа формирования пегматитовых тел.

Недавние (и единственные) экспериментальные исследования по синтезу розового кварца в эксперименте определили оптимальные условия для возможного формирования фосфорсодержащего центра окраски в кварце [13].

Таким образом, минералогические и экспериментальные данные показывают, что для образования розового кварца необходимы специфические условия, которые должны способствовать вхождению в структуру кварца примеси фосфора (его следов, измеряемых в ppm) с образованием центров розовой окраски, проявлению их под воздействием ионизирующего облучения.

Цель работы - выяснить причину окраски розового кварца.

Для достижения цели образцы этого минерала были отобраны в одной из геологических экспедиций в Карелии, в п. Малиновая Варака (Лоухский район Карелии) (рис. 1). Из кусочков образцов были изготовлены полированные препараты-шашки из полистирола для микрорентгеноспектрального исследования.

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа в Институте Экспериментальной минералогии РАН был оценен их химический состав, SiO_2 – 100 мас % (рис. 2). Каких-либо примесей не обнаружено.



Рис. 1. Образцы розового кварца, п. Малиновая варакка, Карелия

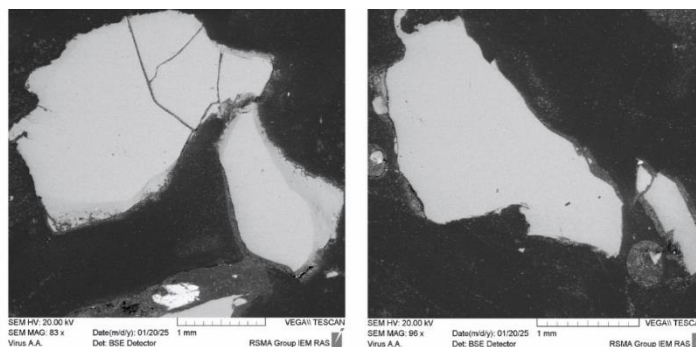


Рис.2. СЭМ-фото кусочков розового кварца из экспедиции

Было решено поставить аналогичный [13] эксперимент. Проводили его в Институте экспериментальной минералогии в лаборатории синтеза и модифицирования минералов методом гидротермального синтеза. В автоклав засыпалась шихта -100 г. дробленого кварца (не розового), заливался раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в концентрации 15 г/л, а также 10%-ный раствор NH_4F . Растворы NH_4F являются хорошей растворяющей средой для кварца, а H_3PO_4 мы вводим в опыт для формирования потенциальных центров розовой окраски и введения в структуру кварца фосфора. Вверху на проволоке подвешивалась кварцевая затравка-пластина. Так как большинство растворов сильно летучи, то они готовятся непосредственно перед загрузкой автоклава. Заряженный автоклав герметично закрывался крышкой. В специальной печи он нагревался до 320 °С в нижней его части, и до 300 °С – в верхней. Опыт выдерживался при этих параметрах 29 суток. Затем происходил постепенный вывод из режима путем отключения напряжения.

По окончании эксперимента нам удалось вырастить кристалл кварца (Рис. 3). Его размеры: 14 см в длину, 1,86 – 2,0 см в ширину. Кристалл не имеет цвета. Для проявления розовой окраски кристаллы фосфорсодержащего кварца выращенный бесцветный кристалл необходимо подвергнуть γ -облучению. Найти источник гамма-излучения для облучения выращенного нами кристалла кварца довольно непросто. Мы предполагаем, что если его подвергнуть гамма-ионизации, то розовая окраска проявится, поскольку при его росте были соблюдены все условия для изоморфного вхождения в структуру кварца примеси фосфора с образованием потенциальных центров розовой окраски.

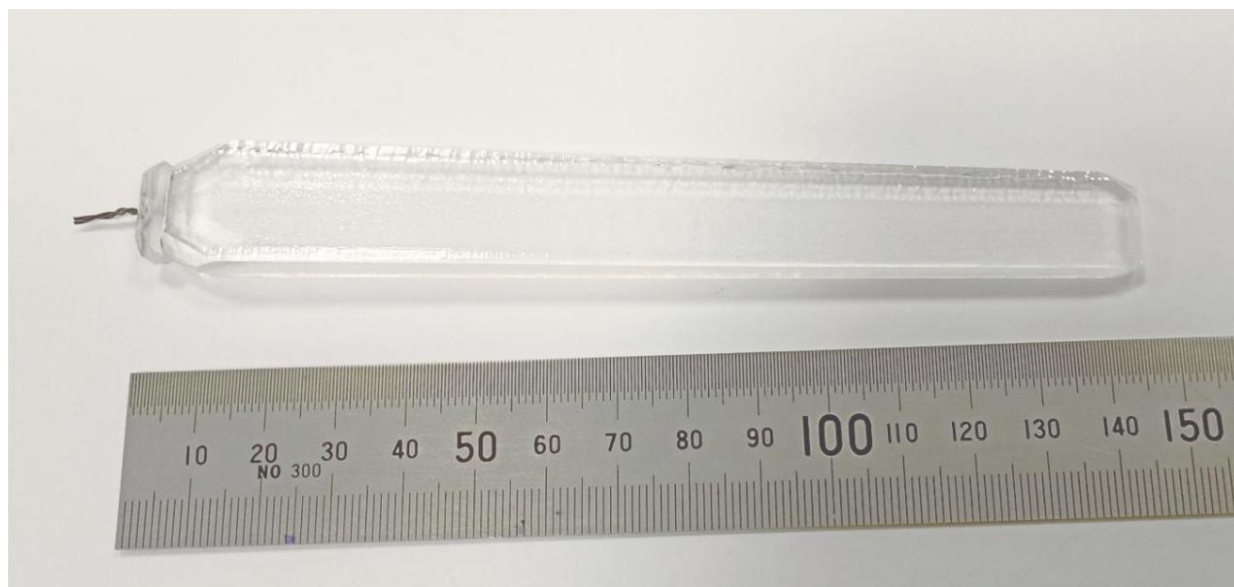


Рис. 3. Выращенный на затравке бесцветный кристалл кварца

Источники гамма-излучения, возникающие на Земле, в основном являются результатом радиоактивного распада, например, каких-то радиоактивных минералов в недрах, а также вторичного излучения, вызванного взаимодействием частиц космических лучей с атмосферой.

Известно, что возраст пород, где автором был найден розовый кварц (Малиновая варакка), оценивается как докембрийский. В то время радиационный фон атмосферы был намного выше, чем сейчас [14], поэтому происхождение его окраски в связи с космической радиацией, вполне вероятно.

Таким образом, исходя из проведенного анализа литературных данных и эксперимента по синтезу кварца, можно заключить, что за окраску розового кварца могут быть ответственны ионы фосфора (P), входящие в структуру кварца и образующие там электронно-дырочные центры, для их формирования необходима низкая температура роста (около 300 °C).

Мы также предположили, что розовый кварц, привезенный из экспедиции, вероятно был облучен космическими лучами, либо подвергся облучению вследствие распада радиоактивных минералов, вероятно, залегающих где-то в окрестностях места сбора образцов.

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

Список публикаций:

1. Balitsky et al. Russian Synthetic Pink Quartz // *Gems & Gemology*, Vol. 34, 1998, No. 1, pp. 34–43.
2. Rossman G.R. The colored varieties of silica // In P.J. Haney, Ed., *Silica, Reviews in Mineralogy*, Vol. 29, 1994, Mineralogical Society of America, Washington. DC. pp. 433–468.
3. Cassedanne J.-P., Alves J. Crystallized rose quartz from Alto da Pitora, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Record*, Vol. 21, 1990, No. 5, pp. 409–412.
4. Maschmeyer and Lehmann. A trapped-hole center causing rose coloration of natural quartz // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, № 163, 1983, pp. 181–196
5. http://nedrark.karelia.ru/mnia/uvelir_karelia.htm
6. Holden, Am. Min., 1925, №10, p.203.
7. Wright, P.M., Weil, J.A., Buch, T., Anderson, J.H. Titanium colour centres in rose quartz // *Nature*, 197, 1963, pp.246–248.
8. Lehmann G., Bambauer H.U. Quartz crystals and their colors // *Angew chem Int'l Edn*, 1973, №12, p.283–291.
9. Cohen A.J., Macar L.N. Dynamic biaxial absorption spectra of Ti^{3+} and Fe^{2+} in a natural rose quartz crystal. *Miner.Magazine*, № 49, 1985, p. 709–715.
10. Smith G., Vance E.R., Hasan Z., Edgar A., Runciman W.A. A charge transfer mechanism for the colour of rose quartz // *Physica Status Solidi*, Vol. 46, 1978, K135–K140.
11. Goreva J.S., Ma C., Rossman G.R. Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz: The origin of rose coloration // *American Mineralogist*, Vol. 86, 2001, pp. 466–471.
12. Ma C., Goreva J.S., Rossman G.R. Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz: HRTEM and AEM investigations // *American Mineralogist*, Vol. 87, 2002, pp. 269–276.
13. Емельченко Александр Геннадьевич. Выращивание и некоторые свойства кристаллов розового фосфорсодержащего кварца: диссертация на соискание степени кандидата технических наук: Москва. 2001, 128 с.
14. Шкодзинский В. С., Турбина М. И. Геологическая эволюция Земли в раннем докембрии // *Наука и техника в Якутии*, № 2, 2010, с. 60–65.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-Si-C-ZrC

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

МАХ-фазы обладают уникальными свойствами, как металлов, так и керамики, что позволило им найти применение в различных областях. Данные материалы исследуются в таких областях как авиастроение, атомная энергетика, топливные элементы, коррозионные и износостойкие покрытия, абразивные материалы, очистка воды и т.д. Фаза Ti_3SiC_2 является одной из первых открытых МАХ-фаз, данный материал отличается устойчивостью к перепадам температур и к коррозии при повышенных температурах. Однако, некоторые исследователи отмечают недостаточно высокие прочностные характеристики, что ограничивает его применение, поэтому, для улучшения его механических свойств, исследуются композиты на основе Ti_3SiC_2 . Чаще всего в качестве наполнителя применяются карбиды системы Ti-Si-C, также для упрочнения используются оксиды, такие как Al_2O_3 , и углеродные волокна. Некоторые методы подразумевают добавление металла, которые при взаимодействии с элементами системы образует соединения [1-3]. В данной работе в качестве наполнителя выступают карбиды TiC и ZrC. Карбид титана часто используется для упрочнения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , использование циркония для повышения свойств данного материала мало изучено, однако высокие прочностные характеристики и высокая температура плавления позволяют предположить, что использование карбида циркония увеличит прочностные характеристики, в том числе при повышенных температурах.

В качестве исходных компонентов были использованы порошки титана, кремния, углерода и карбида циркония. Предварительно порошки перемешивались в шаровой мельнице в течение 12 ч. Следующим этапом образцы были спрессованы, после чего был проведен самораспространяющийся высокотемпературный синтез. В данной работе для получения образцов был использован метод свободного СВС-сжатия [4,5]. Для увеличения доли МАХ-фазы был проведен отжиг в вакууме при температуре 1300 °С в течение 3 ч. Были исследованы фазовый состав, механические характеристики и морфология образцов до и после отжига.

Согласно результатам рентгенофазового анализа основными фазами после СВС являются МАХ-фаза Ti_3SiC_2 и карбиды ZrC и TiC, также присутствуют пики, предположительно относящиеся к фазам Ti_2Zr , $TiSi_2$ и TiN. После отжига доля МАХ-фазы возросла, в то время как доля карбидов уменьшилась предположительно за счет перехода TiC в МАХ-фазу. На рисунке 1 представлен снимок излома образца после отжига, композит имеет слоистую структуру, присущую МАХ-фазам.

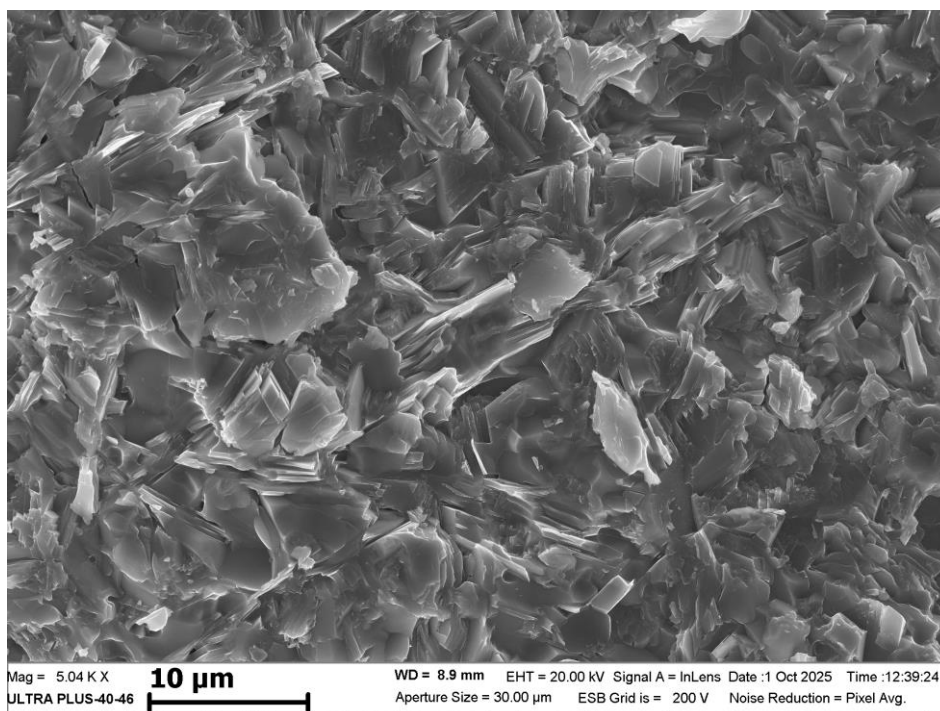


Рисунок 1. Снимок сканирующего электронного микроскопа

Исследование механических характеристик показало, что в результате отжига твердость снизилась с 13 до 10 ГПа, а модуль Юнга с 335 до 270 ГПа. Снижение механических характеристик можно связать с

увеличением доли МАХ-фазы в результате отжига, так как ее механические параметры ниже в сравнении с карбидами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 25-19-00648.

Литература:

1. Dahlqvist M., Barsoum M.W., Rosen J. MAX phases – Past, present, and future // *Materials Today*, Vol. 72, 2024, p. 1–24.
2. Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., van der Zwaag S. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review // *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, Vol. 41, № 7, p. 3851–3878.
3. Kayan G.O., Akin I. MAX phases and their spark plasma sintered composites- review // *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, Vol. 8, № 4.
4. Чижиков А.П., Жидович А.С., Антипов М.С., Константинов А.С. Влияние высокотемпературного сдвигового деформирования на синтез композиционного материала TiB₂-ZrO₂ в условиях свободного СВС-сжатия // *Новые огнеупоры*, 2024, № 4, стр. 22 – 28.
5. Антипов М.С., Бажин П.М., Чижиков А.П., Константинов А.С., Столин А.М., Хоменко Н.Ю. Формуемость, фазовый состав и микроструктура материалов на основе TiC - (5-50 мас. %) NiCr, полученных в условиях свободного СВС-сжатия // *Журнал неорганической химии*, 2022, Т. 67, № 10, стр. 1498 – 1504.

ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В МАССИВЕ КИВАККА

Микляева Е.П.¹, Бычков А.Ю.², Николаева И.Ю.³, Тарнопольская М.Е.⁴

1 Геологический Институт РАН, Москва; uxepon@yandex.ru

2 Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, Москва;

andrewbychkov@rambler.ru

3 Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, Москва; niko-

geo@mail.ru

4 Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва; mashatarnopolskaya@yandex.ru

Циркон — ключевой минерал для геохронологии и геохимии. Важным свойством этого минерала является стабильность в широком диапазоне природных условий. Вхождение в состав редкоземельных и других элементов позволяет широко использовать циркон в геохимических исследованиях. Устойчивость в процессах эволюции горных пород и присутствие в его составе актиноидов позволяет широко использовать циркон для изотопного датирования и как петрогенный индикатор. Также, благодаря этим свойствам циркон является перспективным сырьем для иммобилизации радиоактивных отходов.

Однако появляется все больше свидетельств мобильности циркония и образования циркона в ходе гидротермальных процессов, при температуре около 250°C в метаосадочных породах [1, 2], а также в постмагматических процессах в соновом щелочных гранитах [3]. Большинство случаев гидротермального переноса циркония связано с содержащими фтор флюидами.

Растворимость циркона контролируется образованием комплексов, как правило, с гидроксильными группами, фтором и хлором в качестве лигандов. Фторид-ион является важным лигандом для высокозарядных элементов, в том числе для циркония. Комплексообразование циркония во фторидных растворах изучалось ранее преимущественно в сильноокислых, либо сильнощелочных средах. Были изучены комплексы $Zr(OH)_3F(aq)$ и $Zr(OH)_2F_2(aq)$ в гидротермальных растворах [4, 5], однако с их помощью не удалось объяснить высокую растворимость минералов циркония. В работе [6] было показано, что такая растворимость может быть обеспечена комплексом ZrF_6^{2-} , который преобладает во фторидных растворах при близонейтральном значении pH.

Согласно расчетам, устойчивость комплекса ZrF_6^{2-} может обеспечить высокую растворимость циркона во фторсодержащих растворах. При постоянной концентрации фторида в растворах растворимость циркона будет зависеть от pH. Реакции растворения показывают, что при $pH < pK_{HF}$ растворимость увеличивается, достигает максимума при $pH = pK_{HF}$, и при $pH > pK_{HF}$ снижается.

Выполнен расчет растворимости циркона по данным работы [6] при концентрации фтора 0,1 моль/кг, что является характерным для постмагматических флюидов. Результаты расчетов показали, что при $pH = pK_{HF}$ концентрация циркония в растворе достигает 300-700 мг/л.

Проведено экспериментальное исследование растворимости циркона в буферном растворе HF-NaF при суммарной концентрации фтора, равной 0,1 моль/кг. Для опытов использованы монокристаллы циркона, предварительно обработанные плавиковой кислотой. Опыты проводились в автоклавах из никелевого сплава при 200, 250, 300, 350°C и давлении насыщенного пара воды, а также при 400°C и 1000 бар. Время достижения равновесия было определено серией кинетических экспериментов и составило при 300°C 7 суток. Концентрация циркония в экспериментальных растворах определялась методом РФА.

Результаты экспериментов совпали с термодинамическими расчетами. Максимальная концентрация циркония составила 300-700 мг/л, снижаясь при увеличении и уменьшении pH от точки со значением $pH = pK_{HF}$. Такая высокая растворимость циркона возможна лишь в узком диапазоне pH, который определяется константой диссоциации HF (рис. 1).

В свою очередь, pK_{HF} зависит от температуры, и меняется от 3,17 при 25°C до 7,12 при 350°C и давлении насыщенного пара воды. Следовательно, при низких температурах растворимость циркона во фторидных растворах максимальна в кислой области, при росте температуры до 350°C максимум смещается к нейтральной области. В породах pH флюида контролируется равновесием с минералами породы и слабо зависит от температуры. Для грантов pH флюидов составляет около 5,5. Таким образом, при остывании массива, pK_{HF} неизбежно пересечет значение pH флюида, что приведет к росту растворимости циркона, а при дальнейшем остывании к падению растворимости и переотложению циркона. Переотложение циркония будет происходить на постмагматической стадии формирования любого массива, при достаточном содержании фтора во флюиде.

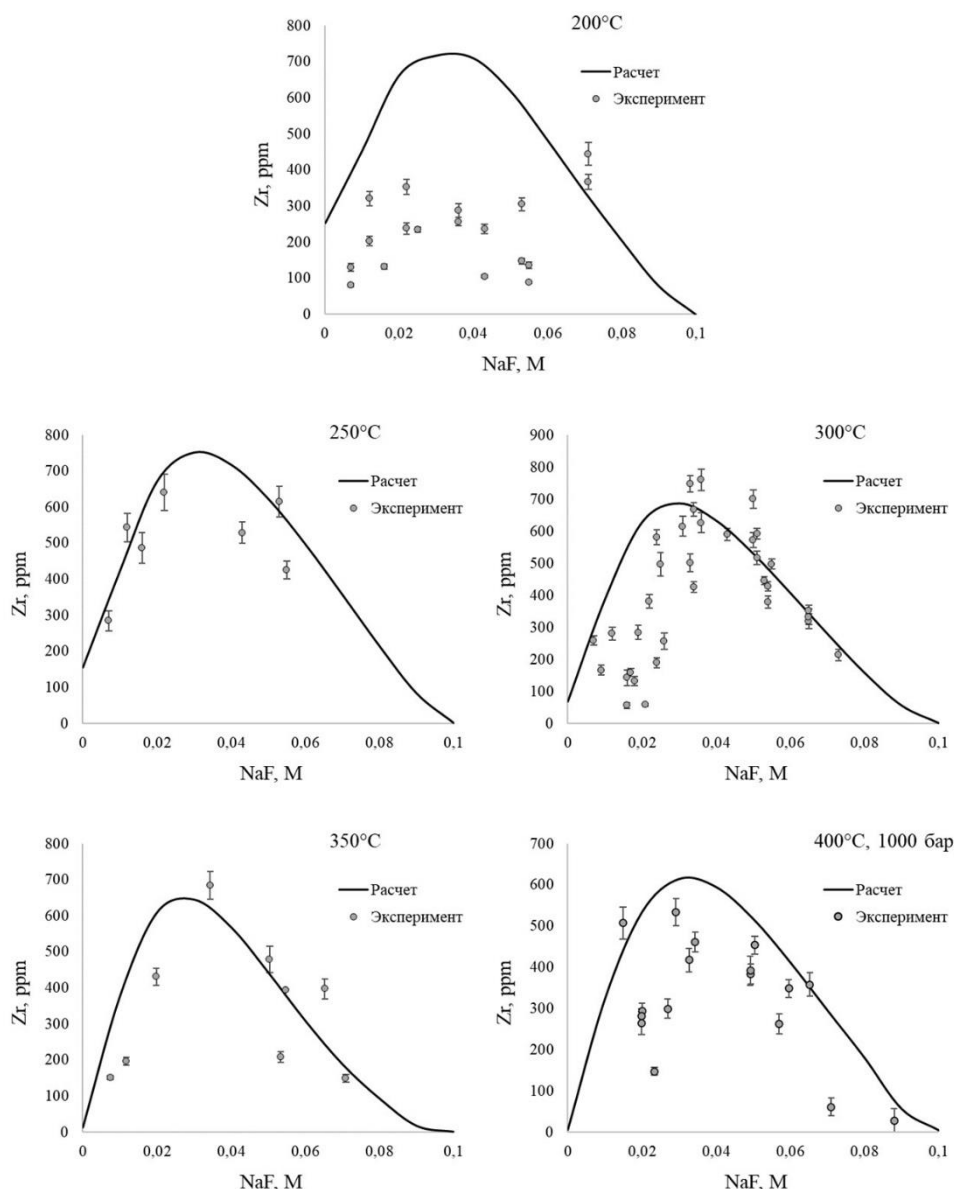


Рисунок №1. Результаты экспериментов по растворимости циркона.

При изучении Верхней приконтактовой зоны (ВПЗ) Кивакского массива были обнаружены линзовидные лейкократовые образования. В ходе их исследования было установлено, что данные линзы представляют собой крайние дифференциаты Кивакского массива, обогащенные некогерентными элементами, в том числе Zr, REE и галогенами. Эти тела характеризуются нестандартным минеральным составом. В них был обнаружен бадделеит и циркон, в том числе тонкие оторочки гидротермального циркона на зернах ильменита. Образование гидротермального циркона в ВПЗ Кивакского массива может быть объяснено путем термодинамических расчетов, используя экспериментальные данные и оценки температуры и давления, полученных при исследовании ВПЗ [7].

Расчеты проводились в программном комплексе HCh. Полученные парагенезисы в целом отвечают наблюдаемым вторичным минералам в ВПЗ. Во всех парагенезисах присутствует циркон и F-апатит. Устойчивость апатита приводит к тому, что активность HF в растворе задается его растворимостью. В результате общая концентрация фтора составила 0,006-0,012 моль/кг. При температуре свыше 200°C преобладает комплекс ZrF_6^{2-} , он обеспечивает высокую растворимость циркона, достигающую 180 ppm. В этих условиях практически весь фтор оказывается связан с цирконием. При снижении температуры в интервале 400-300°C происходит резкое уменьшение концентрации циркония и отложение гидротермального циркона.

Результаты расчетов показали, что в постмагматических процессах в присутствии фтора на уровне насыщения по F-апатиту, растворимость циркона велика в рамках узкого необходимого диапазона pH, и может обеспечить его переотложение.

Список литературы:

1. D.C. Hay, T.J. Dempster, Zircon behaviour during low-temperature metamorphism // *J. Petrol.*, 2009, v.50, № 4, p. 571-589.
2. B. Rasmussen, Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at $\approx 250^{\circ}\text{C}$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, № 150, p. 146-155.
3. A.P. Gysi, A.E. Williams-Jones, Hydrothermal mobilization of pegmatite-hosted REE and Zr at Strange Lake, Canada: A reaction path model // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, № 122, p. 324–352
4. B.N. Ryzhenko, N.I. Kovalenko, N.I. Prisyagina, N.P. Starshinova and V.V. Krupskaya, Experimental determination of zirconium speciation in hydrothermal solutions // *Geochem. Int.*, 2008, v. 46, № 4, p.328–339.
5. Art.A. Migdisov, A.E. Williams-Jones, V. van Hinsberg, S. Salvi, An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO_2) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, № 23, p. 7426-7434.
6. M.E. Tarnopolskaia, A.Yu Bychkov, An experimental study of ZrF_6^{2-} stability in hydrothermal solutions at $90\text{--}255^{\circ}\text{C}$ // *Moscow Univ. Geology Bull.*, 2020, v. 75, № 1, p. 105-109.
7. Y.V. Bychkova, E.P. Mikliaeva, E.V. Koptev-Dvornikov, A.Y. Borisova, A.Y. Bychkov, E.A. Minervina, Proterozoic kivakka layered mafic-ultramafic intrusion, northern Karelia, Russia: Implications for the origin of granophyres of the upper boundary group // *Precambrian Research*, 2019, v. 331, p. 1-21.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЛАНИТА ИЗ КСЕНОЛИТА ЭКЛОГИТА, КИМБЕРЛИТОВЯ ТРУБКА «ЗАГАДОЧНАЯ»

Михайленко Д.С.^{1*}, Губанов Н.В.¹, Подугольникова Е.Е.², Серебрянников А.О.²

Скузоватов С.Ю.³

¹ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург),

²ИГМ СО РАН (г. Новосибирск)

³ИГХ СО РАН (г. Иркутск)

*email: mikhailenkodenis@gmail.com

Субдукция пород океанической литосферы на мантийные глубины является важнейшим геологическим процессом, который связывает различные оболочки Земли и обеспечивает круговорот элементов между корой и мантией [например, 1]. Ксенолиты эклогитов из кимберлитов являются наиболее глубинными разновидностями субдуцированных пород [2]

Изучение эклогитов позволило сделать вывод о том, что ни омфациит, ни гранат не являются основными минералами концентраторами LREEs [3]. В метаморфических породах различной глубинности важнейшую роль в распределении редких и рассеянных элементов играют акцессорные минералы (лавсонит, цоизит, титанит, рутил, алланит и др.).

В тоже время, набор первичных акцессорных минералов в ксенолитах эклогитов из кимберлитов крайне ограничен и представлен рутилом, коэситом, санидином, алмазом, графитом, корундом и алланитом [4]. Вторичная минеральная ассоциация проявлена более широко и разнообразно [например, 5]. Образование вторичных минералов связывают, как правило, с процессами, протекающими во время транспортировки ксенолита на поверхность кимберлитовым расплавом.

В результате детального изучения коллекции ксенолитов из кимберлитовой трубки «Загадочная» (Якутия) был обнаружен алланитсодержащий кианитовый эклогит (согласно классификации [6] – гроспидит, с Са# в гранате 58 мол.%). Порода имеет массивную текстуру и гранобластовую среднезернистую структуру с размером зерен от 0.5 до 2 мм. Породообразующие минералы гроспидита представлены светло-зеленым омфациитом (45 об.%), оранжево-красным гранатом (30 об.%) и светло-голубым кианитом (25 об.%). К первичным акцессорным минералам относятся коэсит/кварц и апатит. Для породообразующих минералов характерна высокая степень вторичных изменений: зерна граната окружены келифитовыми каймами; первичный омфациит частично замещен «губчатой» структурой, состоящей из диопсид-плагиоклаз-калишпатового симплектита; кианит фрагментарно замещен плагиоклаз-корунд-шпинелевым симплектом, а коэсит представлен псевдоморфозами кварца с характерными палисадными структурами. Гранат в изученном образце имеет гомогенный состав и относится к альмандин-пироп-гросуляровому ряду. Для него характерно высокое содержание СаО вплоть до 22.8 мас.%. Первичный клинопироксен является омфациитом с содержанием СаО и Na₂O 15.2 мас.% и 5.6 мас.%, соответственно.

Идиоморфные зерна алланита были обнаружены в межзерновом пространстве (~100-250 мкм), нередко в срастании с кианитом и апатитом (рис. 1). Включений алланита в породообразующих минералах не обнаружено. Общее содержание алланита в породе, согласно нашим подсчетам, составляет ~0.1 об.%. Алланит неоднороден по химическому составу как в отдельных зернах, так и в пределах образца, что наиболее четко прослеживается в распределении редкоземельных элементов: La₂O₃ (0.2-2.8 мас.%), Ce₂O₃ (0.5-5.6 мас.%) и Nd₂O₃ (0.1-2.2 мас.%). Концентрации ThO₂ достигают 0.6 мас.%, в то время как содержание UO₂ находится ниже предела обнаружения.

Расчет давления и температуры для алланитсодержащего гроспидита был осуществлён с помощью геотермобарометра Равны и Терри [7]. Минеральная ассоциация в данном образце (гранат-клинопироксен-кианит-коэсит/кварц) довольно широко распространена в некоторых богатых алюминием эклогитах, и равновесия между этими фазами успешно использовались для независимой оценки давления и температуры для высокобарических и ультравысобарических пород, что для большинства биминеральных эклогитов невозможно. Полученные значения (910 °C и 3.7 ГПа) хорошо коррелируют с термометром Накамуры (970 °C; [8]) с проекцией этого значения на геотерму теплового потока (3.9 ГПа).

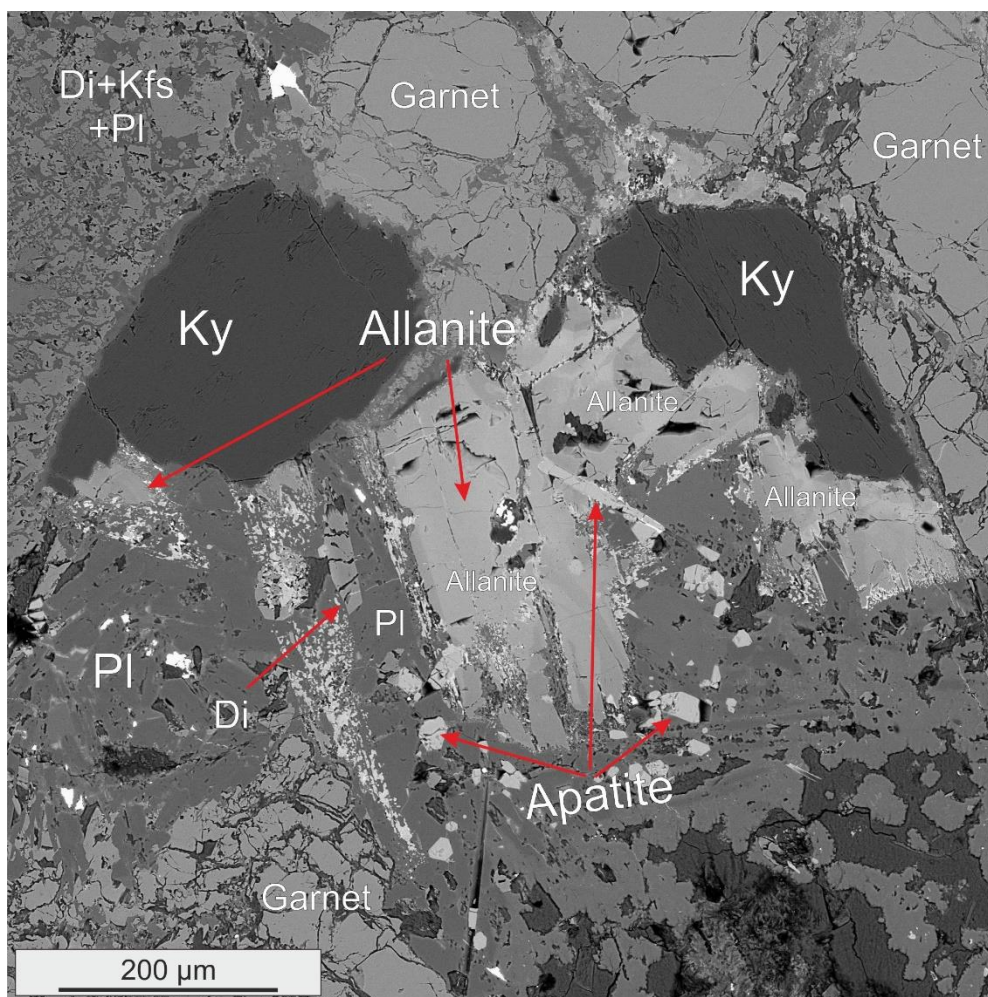


Рисунок 1. Изображение в обратно-рассеянных электронах фрагмента гроспидита Z-226 с алланитом и первичными породообразующими (гранат, кьянит) и акцессорными минералами (апатит). Di – вторичный клинопироксен – диопсид; Ky – кьянит; Pl – плагиоклаз; Kfs – калиевый полевой шпат.

В метаморфических породах алланит контролирует 75-90 % легких редкоземельных элементов, тория и урана [9]. Экспериментально было продемонстрировано, что алланит стабилен свыше 4.5 ГПа и 1050 °C в различных породах [9]. Однако, вплоть до настоящего момента находки первичного алланита в ксенолитах эклогитов не описывались.

Наши предыдущие исследования позволили выдвинуть две модели образования алланита в ксенолитах эклогитов из кимберлитов: (i) в процессе прогрессивного этапа метаморфизма при субдукции пород океанического дна или (ii) при метасоматическом воздействии карбонатитового/кимберлитового расплава на породу незадолго до выноса ксенолита на поверхность. Нами было показано, что образование алланита в ксенолитах эклогитов из кимберлитовой трубки «Удачная» связано с реакцией карбонатитового/кимберлитового расплава с эклогитом на мантийных глубинах [4].

Однако, алланит в гроспидите из кимберлитовой трубки «Загадочная», по всей видимости, имеет другой механизм образования. Размер зерен алланита и его взаимоотношение с первичными минералами, в первую очередь с кьянитом и гранатом, не указывает на связь его формирования с последним этапом метасоматического воздействия на породу, как было установлено ранее для алланитсодержащих эклогитов трубки «Удачная» [4].

Обнаружение «первичного» алланита в ксенолите гроспидита из кимберлитов представляет собой принципиально новое открытие, которое имеет ключевое значение для понимания процессов субдукции океанических пород на мантийные глубины и процессов, происходящих в глубоких частях литосферы древних кратонов.

Работа выполнена при поддержке РФФ грант № 25-77-10027

Литература:

1. Aulbach S., Smart K. A. Petrogenesis and geodynamic significance of xenolithic eclogites // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, № 51 (1), 2023, P. 521 – 549.
2. Jacob D. E. Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites // *Lithos*, № 77(1-4), 2004, P. 295 – 316.

3. Tribuzio R., Messiga B., Vannucci R., Bottazzi P. (1996). Rare earth element redistribution during high-pressure–low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones // *Geology*, № 24 (8), 1996, P. 711 – 714.
4. Mikhailenko D. S., Aulbach S., Stepanov A. S., Korsakov A. V., Zhang L., Xu Y. G. Allanite in mantle eclogite xenoliths // *Journal of Petrology*, № 65 (5), 224, egae041.
5. Misra K. C., Anand M., Taylor L. A., Sobolev N. V. Multi-stage metasomatism of diamondiferous eclogite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Siberia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, № 146 (6), 2004, P. 696 – 714.
6. Sobolev N. V., Kuznetsova I. K., Zyuzin N. I. The petrology of grosspyroxene xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // *Journal of Petrology*, № 9 (2), 1968, P. 253 – 280.
7. Krogh Ravna E. J., Terry M. P. Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and schists-an evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz // *Journal of metamorphic Geology*, № 22 (6), 2004, P. 579 – 592.
8. Nakamura D. A new formulation of garnet–clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set // *Journal of Metamorphic Geology*, №. 7 (27), 2009, P. 495 – 508.
9. Hermann J. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust // *Chemical geology*, № 192 (3-4), 2002, P. 289 – 306.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАМПРОФИЛЛИТА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Михайлова Ю.А.¹, Ильин Г.С.², Аксенов С.М.^{1,2}

¹ ГИ КНЦ РАН (г. Апатиты), ² ЛАММ КНЦ РАН (г. Апатиты), aks.crys@gmail.com

Щелочные магматические породы и связанные с ними пегматито-гидротермальные жилы характеризуются необычайно широким минеральным разнообразием. Рекордсменами в этом плане являются расположенные на Кольском полуострове Хибинский и Ловозерский массивы [3, 7], в которых на сегодняшний день (по данным <https://www.mindat.org> на 23.09.2025) установлено 543 и 419 минеральных вида, соответственно. Своим минералогическим богатством оба массива во многом обязаны вторичным изменениям ранее кристаллизовавшихся минералов в гидротермальных или гипергенных условиях. К таковым относятся твердофазные преобразования с сохранением устойчивых структурных фрагментов (ионный обмен, декатионирование и гидратация), а также полное разложение с одновременной кристаллизацией вторичных фаз.

Состав вторичных минералов, слагающих псевдоморфозы, определяется наименее подвижным в гидротермальных условиях элементом (или элементами) первичного минерала. Например, псевдоморфозы по вуоннемиту, $\text{Na}_6\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{Na}_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2(\text{OF})$, представляют собой полифазные агрегаты ниобиевых силикатов и оксидов. Установлено [1], что таким образом кристаллизуется более 15 собственных минералов ниобия, из которых шесть видов, эпистолит, герасимовскит, илимаусит-(Ce), карупмёллерит-Са, комаровит и натрокомаровит, присутствуют только в составе псевдоморфоз по вуоннемиту. Набор вторичных минералов определяется в данном случае низкой подвижности ниобия в условиях, при которых происходило разрушение вуоннемита.

Минералы ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит широко распространены в магматических породах и пегматито-гидротермальных жилах Ловозерского и Хибинского массивов. Эти минералы не устойчивы в гидротермальных условиях. Широко проявлено замещение лампрофиллита анатазовым лейкоксеном, кроме того, среди продуктов изменения лампрофиллита отмечены тонкоигольчатый лоренценит [3], кукисвумит [4,5] и минералы группы лабунцовита. Ассоциация вторичных минералов в данном случае определяется низкой подвижностью титана в гидротермальных условиях.

Наши исследования образцов щелочных пород Ловозерского массива показали, что в псевдоморфозах по лампрофиллиту могут также присутствовать вторичные фосфаты стронция и бария. В данном случае можно предположить, что разложение лампрофиллита происходило в условиях, при которых подвижности указанных элементов были низкими и они осаждались непосредственно на месте разрушения лампрофиллита. В данной работе представлены результаты экспериментов по гидротермальному изменению минералов ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит. Целью было подобрать условия, при которых в псевдоморфозах по этим минералам будут образовываться разные продукты, т.е. меняться подвижность элементов. Кроме того, дополнительной задачей была экспериментальная проверка возможности декатионирования и гидратации минералов ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит.

Экспериментальная часть

Зерна минералов для проведения экспериментов были отобраны из пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов: образец почти чистого лампрофиллита ЛЛ-0 из пегматита в эвдиалитовых луавритах г. Сенгисчорр (Ловозерский массив) с соотношением $\text{Sr}/\text{Ba} = 17$; образец лампрофиллита Л-0 из пегматита в уртитах г. Юкспорр (Хибинский массив), состав которого близок к границе с баритолампрофиллитом ($\text{Sr}/\text{Ba} = 1.6$); образец баритолампрофиллита Б-0 из пегматита в уртитах г. Апатитовая (Хибинский массив) с соотношением $\text{Sr}/\text{Ba} = 0.2$. Из каждого образца было отобрано около 2 грамм зерен лампрофиллита/баритолампрофиллита (а также их сростаний с нефелином) размером 1–3 мм в поперечнике. Содержание нефелина составляло не более 5 об. % навески.

Было проведено три серии гидротермальных экспериментов, отличающихся составом исследуемых минералов. Для экспериментов использовались деионизированная вода и растворы: 0.5 моль/л NaCl, 0.1 моль/л HCl и 0.5 моль/л NaOH марки «х.ч.» (Нева реактив). Кислотность растворов измерена с помощью pH-метра АМТ28F (Hanna, Германия). Зерна лампрофиллита/баритолампрофиллита (каждая навеска около 0.4000 г) выдерживали в растворах (10 мл) при температуре 200°C в течение 400 часов без периодического встряхивания в герметичных автоклавах для гидротермального синтеза из ПТФЭ (ТОРН, Южная Корея). Отношение объёма автоклава к объёму раствора составляло 2.5. Во время экспериментов давление в автоклавах было автогенным. Для взвешивания использовались аналитические весы Vibra HT224RCE (Shinko Denshi, Япония). После каждого эксперимента зерна минералов дважды промывали деионизированной водой (30 мл) и высушивали на воздухе в течение 24 часов. Концентрацию элементов в растворах определяли до и после проведения экспериментов

методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, Уолтем, Массачусетс, США) в ИППЭС КНЦ РАН.

Определение химического состава минералов, изучение их ассоциаций и взаимоотношений выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1450 (Carl Zeiss Microscopy, Германия), оснащенный рентгеновской энергодисперсионной системой AZtec с детектором ULTIM MAX 100 (OXFORD Instruments, Великобритания). Результаты химического анализа минералов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 1.5–2.0 нА.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α - излучение, графитовый монохроматор, Hybrid Pixel Array детектор). Уточнение параметров элементарной ячейки проводились с использованием программы JANA2006.

Результаты

В экспериментах с деионизированной водой основные компоненты лампрофиллита и баритолампрофиллита перешли в раствор. Концентрации стронция и бария в растворах увеличились пропорционально содержаниям этих элементов в минералах.

В экспериментах с NaCl концентрация титана в растворах ЛЛ-10 и Л-10 уменьшилась: в 20 раз и в 3 раза, соответственно. В эксперименте с баритолампрофиллитом (Б-10) концентрация титана в растворе увеличилась примерно в 3.5 раза. Как и в случае с деионизированной водой, концентрации стронция в растворах увеличились пропорционально его содержанию в минерале. После экспериментов с NaCl на поверхности образцов Л-10 и ЛЛ-10 образовались мельчайшие зерна фазы, точно диагностировать которую не удалось из-за малых размеров её выделений. Соотношение атомных количеств главных компонентов этой фазы Si : Ti : Na составляет в среднем (по результатам 5 определений) 8 : 3,9 : 3,8. Содержание Ba, Fe, Ca незначительно: Si : Ti : Na : Ba : Fe : Ca ~ 8 : 3,9 : 3,8 : 0,1 : 0,1 : 0,05. На основании соотношения атомных количеств кремния и титана, а также литературных данных, новообразованная фаза была отнесена нами к надгруппе лабунцовита.

В экспериментах с HCl все основные компоненты лампрофиллита и баритолампрофиллита перешли в раствор. Исключением явился титан: в эксперименте с баритолампрофиллитом концентрация этого элемента упала в два раза. В остальных экспериментах концентрация титана в растворах увеличилась, но, в сравнении с другими элементами, очень незначительно. Например, в эксперименте ЛЛ-11 концентрация стронция возросла в несколько десятков тысяч раз, бария и кремния – примерно в 300 раз, тогда как содержание титана увеличилось только в 1.6 раза. На резорбированной поверхности всех образцов кристаллизовались мельчайшие зерна оксида титана. На поверхности баритолампрофиллита (Б-11), появилась Ba(Sr)-Al-F фаза с соотношением Ba+Sr : Al : F ~ 1 : 1 : 4, а на поверхности лампрофиллита (ЛЛ-11) образовалась Sr(Ba)-Al-F фаза с соотношением Sr(Ba) : Al : F ~ 1 : 1 : 4.

В экспериментах с NaOH концентрация бария и стронция в растворах после экспериментов уменьшилась. Концентрация титана в растворах во всех экспериментах увеличилась примерно от 10 (эксперименты Л-12 и Б-12) до 66 раз (ЛЛ-12). Пропорционально увеличилась и концентрация кремния в растворе – в Л-12 и Б-12 она возросла в четыре раза, а в ЛЛ-12 – в восемь. Кроме того, во всех экспериментах с NaOH уменьшилась концентрация кальция в растворе. На поверхности всех образцов образовались мельчайшие пластинки фазы, которую точно диагностировать не удалось ввиду её малых размеров. Соотношение атомных количеств главных компонентов этой фазы Si : Ti : Na составляет в среднем 8 : 3,8 : 2,7. Соотношение атомных количеств титана и кремния в данном случае почти аналогично фазе, образовавшейся в экспериментах с хлоридом натрия, но доля натрия значительно ниже. В составе фазы, образовавшейся в экспериментах с 0,5 молярным раствором NaOH, возросла доля бария и стронция. Соотношение компонентов здесь следующее: Si : Ti : Na : Ba : Sr : Ca ~ 8 : 3,8 : 2,7 : 1,2 : 0,4 : 0,1. Можно предположить, что это минерал из надгруппы лабунцовита.

Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований получены экспериментальные свидетельства невозможности декатионирования и гидратации минералов ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит. Состав и кристаллическая структура этих минералов после экспериментов остались без изменений, их зерна лишь частично растворялись с поверхности. Под воздействием гидротермальных растворов произошла потеря крупных катионов (Sr, Ba, K) связывающих трехслойные *НОН*-модули кристаллической структуры [6]. Присутствие этих катионов фиксируется как в составе растворов, так фаз, осажденных на поверхности частично растворенных зерен. Потеря крупных катионов привела к полному разрушению кристаллической структуры.

Наиболее интенсивно минералы ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит растворяются в кислых условиях (эксперименты ЛЛ-11, Л-11 и Б-11). При этом компоненты частично оседают из раствора: титан – в виде оксида титана, стронций и барий – в составе соединений с алюминием и фтором. В природных условиях

характерным продуктом замещения лампрофиллита являются анатаз, гётит, опал и барит [2]. Подобная ассоциация, судя по результатам экспериментов, сформировалась при разложении лампрофиллита в кислых условиях. Оксид титана, кристаллизовавшийся в экспериментах на поверхности частично растворенных лампрофиллита и баритолампрофиллита, в природных образцах представлен анатазом, а новообразованная фаза Ba-Al-F – «аналог» барита. Барит в экспериментах не образовался, очевидно, из-за отсутствия в растворе серы.

В экспериментах с NaOH и NaCl на поверхности частично растворенных зерен лампрофиллита и баритолампрофиллита образовались мельчайшие зерна фаз с соотношением $Si : Ti : Na = 8 : 3,8 : 2,7$ (в случае NaOH) и $8 : 3,9 : 3,8$ (в случае NaCl). Хотя доля натрия в этих фазах меняется, стабильным остается отношение $Si : Ti$ близкое к $2 : 1$. Это дало нам основание предполагать, что новообразованные фазы могут относиться к надгруппе лабунцовита. В экспериментах с NaCl образовалась фаза (минерал надгруппы лабунцовита?) Si-Ti-Na состава, тогда как в экспериментах с NaOH кристаллизовалась фаза Si-Ti-Na-Ba-Sr состава. Характер выпавших фаз отразился и в изменении составов растворов. После экспериментов с NaCl концентрации Ba и Sr в растворе увеличились, а после экспериментов с NaOH концентрация бария упала во всех растворах. После эксперимента ЛЛ-12 (почти чистый лампрофиллит + 0,5 моль/л NaOH) содержание стронция в растворе также уменьшилось.

Вероятно, барий и стронций в экспериментах с NaCl остались в растворе из-за присутствия хлора, поскольку оба элемента образуют с хлором хорошо растворимые комплексные соединения (Borchert et al., 2014). Ввиду отсутствия хлора в экспериментальных условиях стронций и барий осаждаются из раствора в составе Ba(Sr)-Al-F фаз, либо в составе Si-Ti-Na-Ba-Sr фазы (минерала надгруппы лабунцовита?).

Таким образом, изученные нами породы-прототипы, где наблюдаются фосфаты стронция и бария непосредственно в псевдоморфозах по лампрофиллиту-баритолампрофиллиту, подверглись воздействию щелочных гидротермальных растворов с низким содержанием хлора. Источниками фосфора могли быть разнообразные силикофосфаты, такие как ломоносовит или вуоннемит, широко распространенные в породах Ловозерского массива и легко теряющие фосфат натрия без разрушения структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта губернатора Мурманской области для молодых ученых.

Литература:

1. Азарова Ю.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. Продукты и процессы изменения вуоннемита при низкотемпературном преобразовании ультраагпаитовых пегматитов // ЗВМО, № 5, 2002, стр. 112 – 121.
2. Дорфман М.Д., Бурова Т.А. Гипергенный барит в Хибинском щелочном массиве // Труды минералогического музея, вып. 14, 1963, стр. 219 – 225.
3. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001, 432 с.
4. Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: ТО «Земля», 2004, 172 с.
5. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Кукисвумит - новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров) // Минералогический журнал, вып. 13(2), 1991, стр. 63 – 67.
6. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: a review // European Journal of Mineralogy, vol. 28(5), 2016, pp. 915 – 930.
7. Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P. Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, 2005, 468 p.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С МИНЕРАЛАМИ КИМБЕРЛИТА ИЗ ТРУБКИ НЮРБЕНСКАЯ (ЯКУТИЯ)

Огиенко А.В.^{1,2}, Андрианова А.Ф.^{1,2}, Ханин Д.А.^{1,2}, Карасева О.Н.¹

1- Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского. г. Черноголовка

2- Геологический факультет, МГУ. г. Москва

Проблема утилизации углекислого газа в настоящее время стоит весьма остро, так его выбросы в атмосферу являются одной из основных причин, приводящих к возникновению парникового эффекта, а следовательно, и к изменению климата. В связи с решением задач, направленных на поиск эффективных мер по снижению концентрации CO_2 в атмосфере, большое внимание уделяется разработке способов захоронения углекислого газа в недрах Земли. Перспективным направлением в этой области является минеральная карбонизация, в процессе которой CO_2 может быть преобразован в стабильные твердые карбонаты в результате химической реакции с минералами пород основного и ультраосновного состава.

В нашей работе был исследован кимберлит, полученный из трубки Нюрбенская (Западная Якутия). Как известно, основная доля кимберлита сложена из силикатов железа и магния, которые достаточно легко могут взаимодействовать с углекислотой с образованием соответствующих карбонатов двухвалентных катионов и их последующим осаждением. Ранее аналогичные работы с кимберлитами были проделаны [2], [3], [4], [6].

В нашей работе мы изучили влияние растворенного CO_2 и серной кислоты на скорость растворения кимберлитовой породы в условиях проточной системы при температуре 25°C .

В экспериментах был использован порошок кимберлита с размером зерен от 50 до 100 мкм. Исследования проводились в проточных ячейках с постоянной подачей раствора к исследуемому кимберлиту (рисунок 1). Концентрация суспензии кимберлита составляла 20 мг/л, растворы подавались с помощью перистальтического насоса (ISMATEC Easy-Load) со скоростью 2 мл/мин. Для исследований использовались растворы углекислого газа в воде, 0.1 М раствор H_2SO_4 и раствор серной кислоты, через который пропусклся CO_2 . Кислотность всех используемых растворов варьировалась в пределе pH от 3.8 до 3.85.

В течение экспериментов, длительность которых составляла от 3 до 5 часов, отбирались пробы для определения pH раствора на выходе. Постоянство величин pH свидетельствовали о достижении стационарного состояния, что видно по выходу из нейтральной области в кислую (рисунок 2) и сохранение в этой области в длительный период времени.

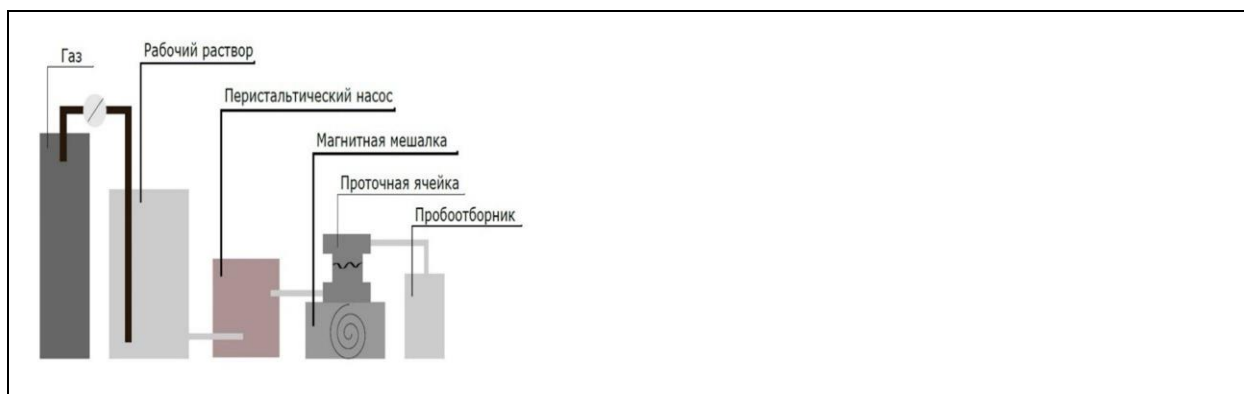
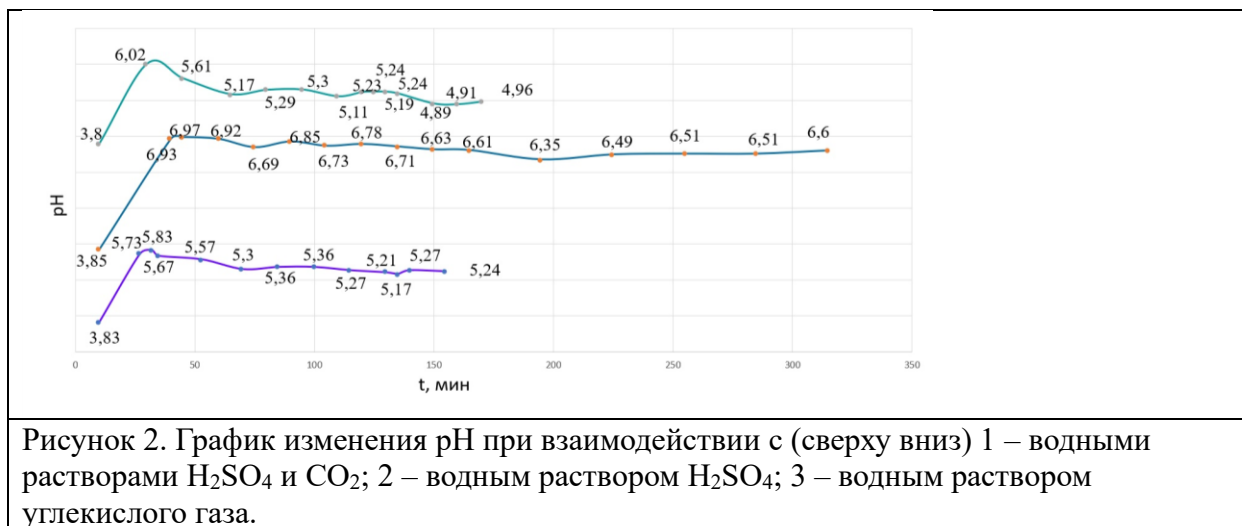
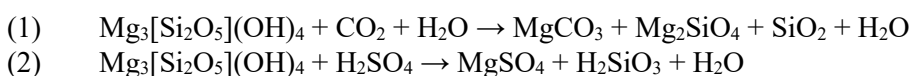


Рисунок 1. Схематическое изображение экспериментальной установки.



Как видно на рисунке 2, начало всех экспериментов характеризуется резким ростом pH раствора от кислого к нейтральному за счет взаимодействия пропускаемых растворов с силикатами. Наименьшее изменение pH отмечено в случае взаимодействия раствора углекислоты с кимберлитом, наибольшее - при пропускании раствора серной кислоты, что говорит о силе воздействия кислот на силикаты. Наибольшая скорость растворения кимберлитов отмечается в экспериментах с использованием растворов серной кислоты, о чем свидетельствуют более высокие значения pH выходных растворов: вынос катионов металлов происходит более интенсивно. С течением времени pH стабилизируется, быстрее всего достижение равновесия наблюдается в экспериментах с серной кислотой. В экспериментах с участием CO_2 после периода стабилизации pH наблюдается снижение pH раствора. Очевидно, что изменение pH раствора связано с химическими реакциями, протекающими между минералами, слагающими кимберлит, и растворами кислот. Схемы этих реакций можно продемонстрировать на примере серпентина, как основного минерала, входящего в состав кимберлита:



Как видно из приведенных реакции и значений pH у нас наиболее вероятно происходит образование слабо растворимых солей, которые пассивируют центральную часть зерен серпентина от дальнейшего взаимодействия с растворами, образуя на поверхности тончайшую корочку карбоната или сульфата магния. В то время как в чистой серной кислоте, такой «защитной корочки» не возникает и реакций нейтрализации проходит значительно дольше, что сходно с исследованиями [1], [5], [7]. Таким образом в присутствии более сильной кислоты взаимодействие углекислого газа будет происходить предположительно с большим объемом серпентина.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН №FMUF-2022-0003

Литература:

1. Almaraz, M., Bingham, N. L., Holzer, I. O., Geoghegan, E. K., Goertzen, H., Sohng, J., et al. (2022). Methods for determining the CO_2 removal capacity of enhanced weathering in agronomic settings. *Front. Clim.* 4:970429. doi: 10.3389/fclim.2022.970429
2. Chakravarthy, C.; Chalouati, S.; Chai, Y.E.; Fantucci, H.; Santos, R.M. Valorization of Kimberlite Tailings by Carbon Capture and Utilization (CCU) Method. *Minerals* 2020, 10, 611. <https://doi.org/10.3390/min10070611>
3. Lockhart, J. A., Power, I. M., Paulo, C., Stubbs, A. R., Zeyen, N., Wilson, S., et al. (2024). Weathering and cementation of historic kimberlite residues from South Africa: implications for residue stabilization and CO_2 sequestration. *Sci. Total Environ.* 955:177094. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.177094
4. McDonald, D. T. E., Power, I. M., Paulo, C., and Wilson, S. (2025). CO_2 mineralization of kimberlite residues from the Gahcho Kué diamond mine, Northwest Territories, Canada. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 144:104376. doi: 10.1016/j.ijggc.2025.104376
5. Power, I. M., Wilson, S. A., and Dipple, G. M. (2013b). Serpentine carbonation for CO_2 sequestration. *Elements* 9, 115–121. doi: 10.2113/gselements.9.2.115

6. Schaffer ZR, Rausis K, Power IM and Paulo C (2025) Enhanced weathering of kimberlite residues in a field experiment: implications for carbon removal quantification and mine waste valorization. *Front. Clim.* 7:1592626. doi: 10.3389/fclim.2025.1592626
7. Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Fallon, S. J., and Southam, G. (2011). Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7727–7736. doi: 10.1021/es202112y

Н.В. Потехина¹, Р.Ю. Шендрик²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
Москва, Ленинские горы 1, 119001

²Институт геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, ул. Фаворского 1А, 664033

В данной работе представлены результаты исследования европийсодержащих содалитоподобных соединений со смешанным составом крупных катионов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и смешанными внекаркасными анионами – I^- , Cl^- , Br^- , синтезированных в гидротермальных условиях при температуре 230 °С. Проведённые эксперименты позволили установить, что на вхождение европия в структуру содалита при одинаковой температуре влияет именно концентрация раствора щёлочи, используемой для реакции геополимеризации. Концентрация щёлочи оказывает влияние и на рост каркасных алюмосиликатов. Установлено, что в среде с 3М NaOH среднее содержание европия в содалитоподобной фазе составляет 0,40 вес.% Eu_2O_3 , а в образцах синтетического содалита, выросшего в среде с 8М NaOH, содержание европия ниже предела обнаружения методом энергодисперсионного электронно-зондового микроанализа, причём основное количество европия здесь входит в собственную фазу – силикат европия. Полученные данные по поведению европия в алюмосиликатных средах в целом согласуются с данными по редкоземельным элементам в природных соединениях – в относительно низкощелочных средах редкоземельные элементы рассеиваются по Ca и Na в то время, как в высокощелочных средах, ультраагпаитовых, появляются собственные фазы редкоземельных элементов. Степень щёлочности среды влияет также и на структурный тип содалитоподобного соединения. Так, например, в эксперименте с 3М NaOH впервые был синтезирован каркасный алюмосиликат со структурным типом быстрита – пр.гр. $P31c$, имеющим структуру, производную от архетипа содалита, что подтвердили данные порошковой рентгенографии. Примечательно, что именно в экспериментах с 3М NaOH образуются также аналоги лейцита и квадриавина.

В спектрах фотолюминесценции при возбуждении с энергией $E=8$ эВ наблюдается широкополосная люминесценция, связанная с ионами Eu^{2+} , в области 700 нм. Это свечение вероятно связано с Eu^{2+} в фазе граната. Также наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420 нм, она связана с 5d-4f переходами в ионах Eu^{2+} , которые находятся в содалитовых полостях. Эта люминесценция эффективно возбуждается как в области внутрицентровых 4f-5d переходов, максимум полосы возбуждения имеет энергию 3.4 эВ, так и в области межзонных переходов в содалитах в области 7 эВ, что свидетельствует об эффективной передаче энергии от экситонов, локализованных на ионах галоидов, на центры Eu^{2+} . Также в некоторых образцах наблюдается свечение, связанное с 4f-4f переходами в ионах Eu^{3+} , находящихся в содалитовой полости.

ТЕРМОМЕТРИЯ ГРАНАТОСОДЕРЖАЩИХ АССОЦИАЦИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХИТООСТРОВ И ЕЛОВЫЙ НАВОЛОК

Рубцов А.Р.¹, Ковальская Т.Н.^{1,2}

¹ МУДО ЦДО «МАН Импульс», г. Черноголовка, ² ИЭМ РАН, г. Черноголовка; tatiana76@iem.ac.ru

Цель исследования: изучить параметры минералогинеза гранатосодержащих ассоциаций на месторождениях Хитоостров и Еловый наволоок (Республика Карелия).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

Изучить литературу по тематике.

Отобрать образцы гранатосодержащих пород с месторождений Хитоостров и Еловый Наволок (Республика Карелия).

Сравнить минеральный состав.

Подготовить образцы к микрозондовому исследованию.

Провести исследование.

Провести качественный и количественный анализ полученных данных.

Шуерецкое месторождение гранатов (к которому относятся участки Тербестров, Еловый Наволок и Солохина Луда), открытое еще в 1930х годах, считается одним из самых крупных разведанных объектов абразивного граната не только в Карелии, но и в России. Месторождение расположено в южной части Беломорского подвижного пояса (БПП) в районе устья р. Шуя и локализовано в метаморфических породах беломорского комплекса. Продуктивные метасоматиты представлены гранатовыми жедрититами и слюдитами среди вмещающих гранатосодержащих гнейсов и амфиболитов. Гранат в метасоматитах присутствует в виде неправильной формы желваковых выделений, реже ограненных кристаллов, достигающих до 25 см в поперечнике. Характерной особенностью гранатов Шуерецкого месторождения является их зональность, морфология и физико-химические параметры формирования гранатовых метасоматитов.

Хитоостров — одно из проявлений апогнейсовых корундсодержащих метасоматитов, сформировавшихся на регрессивной стадии свекофеннского метаморфизма пород Беломорского подвижного пояса Восточной Фенноскандии. На Хитоострове присутствуют кианитовые плагиогнейсы, в которых кианит находится в равновесии со всеми породообразующими минералами (плагиоклаз, биотит, гранат, кварц). Кианит относится ко второму коллекционному минералу на данном объекте.

Чтобы найти молярные количества элементов (магния и железа) в моих образцах, необходимо было воспользоваться научным оборудованием, а именно микрозондом CamScan MV2300, предоставленным мне в лаборатории физических исследований ИЭМ РАН. Также была найдена диаграмма для определения давления — геобарометр — «Кианит-Силиманит-Андалузит» (рис. 7). Было установлено, что для определения давления моих образцов можно использовать этот геобарометр, так как во всех моих образцах присутствует кианит.

Гранат-биотитовый геотермометр вы можете увидеть на рис. 1.

Обсуждение результатов.

Магнезиальность зон в образце с месторождения Шуерецкое можно увидеть в таблице 1; составы минералов из месторождения Хитоостров — в таблице 2. Затем на основе биотит-гранатового геотермометра были рассчитаны температуры образования для моих образцов. Были получены следующие температуры:

Оказалось, что образец граната с месторождения Еловый наволоок зональный. Это значит, что в разных местах образца температура образования разная. Поэтому для каждой зоны были посчитаны магнезиальность, температура и давление образования. В таблице 1 выведены не только магнезиальности каждой зоны, но и температура образования. Выяснилось, что чем раньше образовывалась зона, тем больше была температура образования (зона 1 образовывалась раньше, чем зоны 2 и 3).

Средняя температура образования образцов с месторождения Хитоостров 550°C.

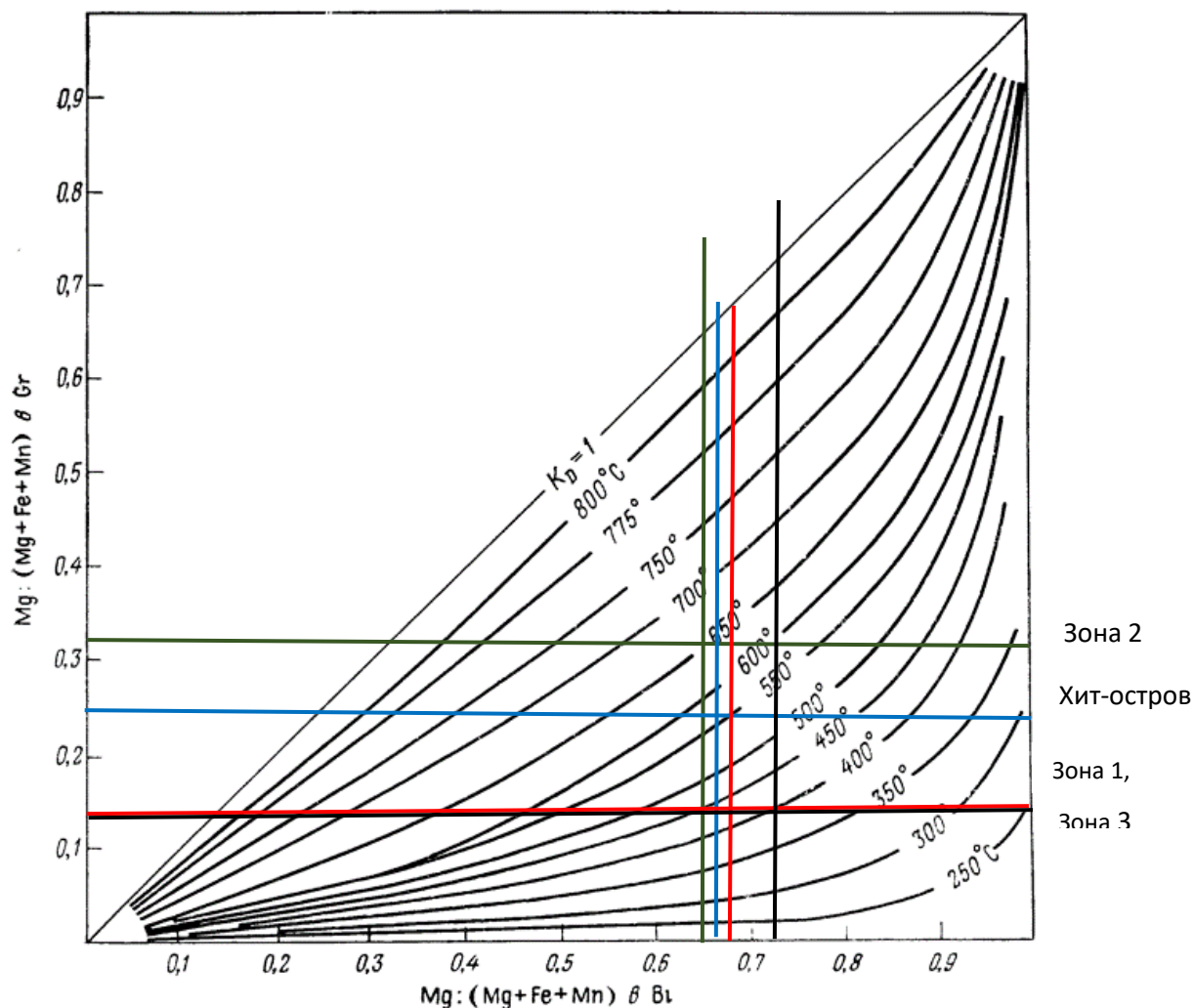


Рис. 1. Гранат-биотитовый геотермометр.

Выводы.

В ходе исследования было выявлено, что образец с месторождения Шуерецкое зональный. Одна его зона образовывалась при наибольших T и P среди исследуемых (зона 2), еще одна – при наименьших (зона 1). Образец же с месторождения Хит-остров образовался при 550°C . Давление при формировании гранат содержащих парагенезисов во всех случаях составляло 6 кбар. Судя по тому, что в исследованных минералах много алюминия - исходный субстрат был осадочной глинистой породой. Таким образом цель исследования достигнута.

Все исследованные образцы попадают в зону амфиболитовой стадии метаморфизма.

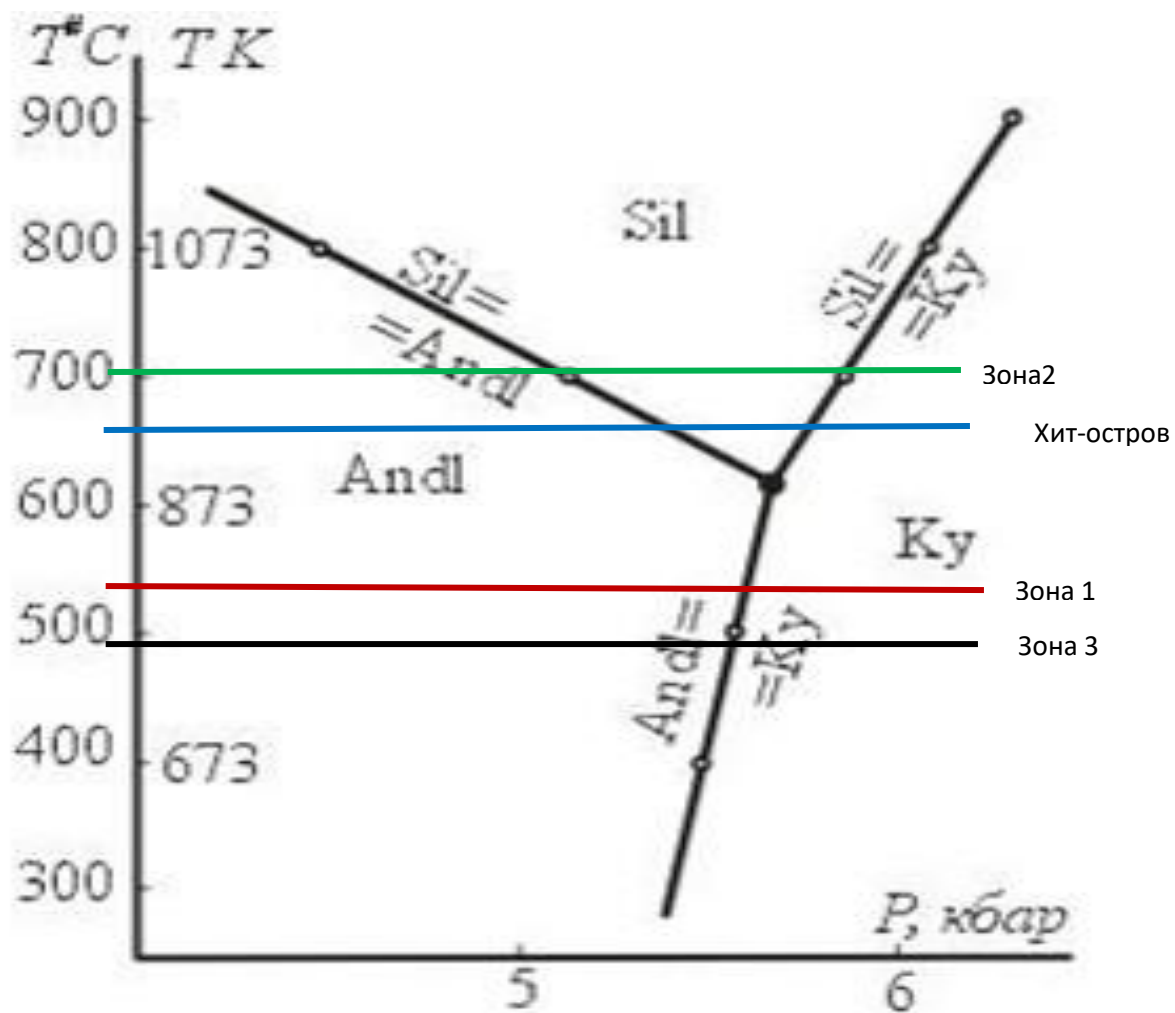


Рис. 2. Кианит – андалузит – силлиманитовый геобарометр.

ТИПИЗАЦИЯ ГАЗОУГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ МЕТАНОДОБЫВАЕМОСТИ

Рыбин И.В.

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

Оценка ресурсов угольного метана должна включать вопросы, не только количественной оценки ресурсов, но также учитывать комплекс качественных горно-геологических параметров, которые дают возможность в дальнейшем продуктивное извлечение метана, как в качестве основного сырья, так и в статусе попутного компонента. Создана классификация газо-угольных месторождений с целью рациональности и результативности извлечения метана, помогающая ранжировать приобретенные знания по метановым концентрациям в многообразных геологических обстановках с последующим выбором площадей с большими перспективами, включающими важность получения метана из угля во взаимосвязи с географической локацией территории и ее дистанционностью от газовых и нефтяных месторождений. Уровень продуктивности газового выхода при антропогенном предварительном дегазировании толщ угля устанавливается набором факторов геологической и технологической природы. К такому роду условий относятся: петрографический состав, естественная газовая насыщенность, предрасположенность угольных пластов к излиянию метана.

Классификация месторождений (таблица 1) создавалась с учетом ряда факторов, таких как степень разупрочненности углей, месторасположение газового излияния в шахтном стволе, объем газоносности, глубина метаморфизма, объекты дегазирования (отрабатываемые или попутные толщи), показатели самопроизвольной газовой отдачи по пробам, углы наклона пластов, наличие потребителей газа на месте, присутствие газовых магистралей и др.

Таблица 1 – Классификация газо-угольных месторождений по уровню добычи метана

Категория месторождений по уровню перспективности промышленного извлечения газа из угля и попутных отложений	Критерии качества, газонасыщенности, метаморфизованности	Доминирующий ресурс к газоизлиянию	Область и обстоятельства газозлияния в шахтный ствол	Объект дегазирования или извлечения метана	Потенциальные способы экстракции и метана	Распространенность
1. Самые перспективные для основной промышленной или попутной добычи газа	Угли марочного состава Ж, К средней степенью газонасыщенности ($10\text{--}25 \text{ м}^3/\text{т}$) с глубиной залегания $300\text{--}1500 \text{ м}$. Витринит ($R_0 - 0,7\text{--}1,2 \%$) $> 60 \%$; зольность $< 30 \%$. Ресурсы от 50 млрд м^3 , плотность $100 \text{ млн}/\text{км}^2$. Угли залегания до 30°	Толщ и угля, вмещающие породы	Из пластовой залежи и щелей в кровельной части и подошве – в лаву	Эксплуатируемые слои рабочей мощностью от $1,0 \text{ м}$ с предпочтительными интервалами залегания на глубине $150\text{--}200 \text{ м}$ с угленосностью $5\text{--}10 \%$, вмещающие породы, отработанное пространство	С дневной поверхности опережающая перед добычей угля. Попутная в шахтах. Промысловая добыча от $5000 \text{ м}^3/\text{сут}$	Печорский бассейн, Кузбасс и Восточный Донбасс с углями марок Ж, К на глубинах с газоносностью более $10 \text{ м}^3/\text{т}$.
2. Перспективные для основной	Угли марок ОС, Т, 1А самой высокой	Слои угля, слои-	Из пластовой	Эксплуатируемые толщи рабочей	Сопутствующая в шахтных	Печорский бассейн, Кузбасс и Восточный

промысловой или попутной добычи газа	газонасыщенности (20–35 м ³ /т) $R_{\text{вг}}=0,6-2,0\%$ (глубина 250–1500 м), слабой способности газоизлияния с зольностью менее 30 %	спутники, вмещающие горные породы	залежи и щелей в кровельной части и подошве – в лаву	мощности, слоистые, спутники, подрабатываемые и надрабатываемые толщи, пустое отработанное пространство	стволах, с дневной земной поверхностью заблаговременная перед угольной добычей; промышленная эксплуатация начиная с 1000 м ³ /су т	Донбасс с углями марок Т, ОС, 1А, с газонасыщенностью свыше 20 м ³ /т.
3. Бесперспективные и условно перспективные месторождения для попутной добычи газа (в РФ и СНГ)	Низкогазонасыщенные (5–10 м ³ /т) угли марок Б, Д, Г и пликвативно-дизъюнктивные структуры	Слоистые угли, слоистые спутники	Небольшое в очистной забой лавы из угля и разрывных нарушений	Эксплуатируемые слои угля марочного состава Г с газонасыщением свыше 10 м ³ /т	Попутная добыча углей марки Г	Южно-Якутский и Кузнецкий бассейны углей марочного состава Б, Д, Г на глубинах, с газонасыщенностью более 10 м ³ /т.
4. Полностью бесперспективные	Антрациты (суперантрациты) высокой степени метаморфизованности с газонасыщением 0–5 м ³ /т; верхние горизонты по всем до изогазы 5 м ³ /т	Негазовые горные выработки	Поступление газа в шахтный ствол отсутствует	Нет	Отсутствует потребность в дегазировании	Восточный Донбасс с антрацитами (суперантрацитами) марок 2А, (частично) 3А
5. Перспективные по добыче газа из свободных скоплений метана в естественных ловушках угольных месторождений	Все виды углей, за исключением суперантрацитов	Вмещающие породы высокой пористости и трещиноватости	При подработке в горные выработки	Ловушки и области в угольном слое	При существовании определенных потребителей	Печорский и Кузнецкий бассейны, а также Восточный Донецкий бассейн с углями марочного состава К, Ж на горизонтах при газонасыщенности свыше 10 м ³ /т.

К первому типу «Самые перспективные для основной промышленной или попутной добычи газа» причисляются месторождения угля марки Ж и К средней степени метаморфического преобразования с содержанием газа в количестве 10–25 м³/т в области стабилизации газовой насыщенности на глубине в интервале 300–1500 м. Стоит отметить, что области толщ угля более перспективного типа с расположением

между дневной поверхностью и верхней границей метановых газов с последующим погружением до горизонтов с газовой насыщенностью до показателей $10 \text{ м}^3/\text{т}$, относятся к бесперспективным.

Ко второму типу «Перспективные для основной промысловой или попутной добычи газа» имеют отношение месторождения угля марок Т, ОС, 1А в зоне стабилизации в интервале глубин 250–1500 м с газоносностью 20–35 $\text{м}^3/\text{т}$. Имеется гипотеза о понижении результативности по газовому излиянию на глубине выемки угля более 350–400 м в Кузнецом бассейне, и ниже 500 м – в Печорском бассейне по причине давления геостатической природы, что приводит к консервации природной трещиноватости.

К третьему типу «Бесперспективные и условно перспективные месторождения для попутной добычи газа» относятся месторождения с углями пониженной газоносности от 0 до $10 \text{ м}^3/\text{т}$ угля в зоне стабилизации, представленные углями марок Б, Д, Г независимо от тектонических, гидрогеологических и криологических условий, наличия потенциальных потребителей газа.

К четвертому типу «Полностью бесперспективные» относятся месторождения и отдельные части месторождений и даже шахтных полей, которые состоят из антрацитов высокой степени метаморфизованности (суперантрацитов) марочного состава 2А и 3А, с газонасыщенностью 0–5 м^3 на тонну угля.

К пятому типу «Перспективные по добыче газа из свободных скоплений метана в естественных ловушках угольных месторождений» приурочены концентрации газов в свободном состоянии, находящиеся в толщах угля, а именно, в местных газовых ловушках, взаимосвязанных с поровыми (марки Д, Г), трещинно-поровыми, порово-трещинными (марки Ж, К) и трещинными видами (марки ОС, Т, А) коллекторов [1].

Конкретизировались сверху вниз зоны рациональной добычи метана по причине того, что компонентный состав газа и газоносность изменяются с глубиной по каждому виду месторождений:

- бесперспективная зона: извлечение метана осуществляться не будет ни при каких условиях по причине малых содержаний метана ($< 70 \%$) и бедной газонасыщенности (до $5 \text{ м}^3/\text{т}$) угольных толщ;

- условно перспективная зона: концентрация CH_4 свыше 70% , газонасыщенность в пределах 5–10 $\text{м}^3/\text{т}$. Из угольных слоев в странах СНГ с такой газоносностью для промышленных целей метан не добывается; в США и некоторых других странах угли с такой газоносностью рассматриваются как перспективные;

- слабо перспективная зона: высокая концентрация CH_4 (достигает 90%), газонасыщенность составляет 5–10, а порой 15 $\text{м}^3/\text{т}$; запасы газа на глубинах, где газоносность достигает $15 \text{ м}^3/\text{т}$, незначительные. В странах СНГ добыча метана в таких зонах, как правило, не производится.

- перспективная зона: высокая концентрация CH_4 ($> 90 \%$), газонасыщение 10–20 $\text{м}^3/\text{т}$; большие запасы газа, толщи выдержанные по мощности, невысокая численность складчатых и разрывных нарушений, что способствует постоянной и стойкой эксплуатации;

- более перспективная зона: высокая концентрация CH_4 ($> 90 \%$), газонасыщение от 15 до 30 $\text{м}^3/\text{т}$; угли марочного состава К, Г, ОС, Ж; углубленность от уровня с содержанием $15 \text{ м}^3/\text{т}$ до горизонтов 400–500 м для обстановки Кузнецкого бассейна; складчатые и разрывные нарушения распространены локально.

Бесперспективными для добычи можно считать также ограниченные по глубине мульды и складки, где газоносность хотя и превышает 10–15 $\text{м}^3/\text{т}$, однако запасы газа не позволяют проектировать широкомасштабную стабильную добычу [2]. Возможные методы дегазации определялись в соответствии с инструктивными материалами по дегазации и добыче газа, а также в зависимости от перечисленных ранее геологических условий газоносности и условий отработки угольных пластов на конкретном участке, с учетом глубины разработки и результатов дегазации угольных пластов.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2025 г., № гос.рег. 125011700416-4.

Литература:

1. Рыбин И.В. Оценка ресурсов скоплений свободных газов в угольных бассейнах России // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности, №1, 2023, стр. 6 – 15.
2. Тихомиров В.В. Парагенезис подсолевых флюидов Волго-Уральского бассейна // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География, №4, 2012, стр. 3 – 24.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, УЧИТЫВАЕМЫЕ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ РЕСУРСОВ УГОЛЬНОГО МЕТАНА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОСВОЕНИЯ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рыбин И.В.

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

Угольный метан, содержащийся в угольных пластах и вмещающих породах осложняющий добычу угля, одновременно он является потенциальным альтернативным источником тепловой энергии и высококачественного химического сырья.

Оценка ресурсного потенциала угольного метана является важной задачей комплексного освоения угольных месторождений при целенаправленной и попутной добыче метана.

По причине предполагаемого увеличения нужд в энергетических носителях РФ, повышении стоимости добывания угля, газа, нефти и других полезных ископаемых, важны на сегодняшний день исследования, которые нацелены на изучение аналогичных ресурсов теплового снабжения и технологического полезного ископаемого благодаря метану угольного горного производства.

Первый фактор – степень метаморфизма угленосных отложений.

Для подсчета ресурсов метана наиболее благоприятными объектами следует считать угольные пласты, которые отличаются высокой метаноносностью и наибольшими начальными величинами свободного газовыделения и газоотдачи (марки Г, Ж, К). По высокометаморфизованным каменным углям марок ОС, Т и антрацитам марок 1А, 2А из-за их замедленной газоотдачи добыча метана затруднительна. По неметаноносным суперантрацитам 3А и, частично, марки 2А с удельным сопротивлением (ℓ_{gr}) < 2,2, а также бурым углям – оценочные мероприятия ресурсов, а также добывание CH_4 не осуществляется, кроме областей флюидизации в толщах суперантрацитов.

Второй фактор – уровень расположения по глубине угольных толщ рабочей мощности.

Для оценочных мероприятий сопутствующего CH_4 с точки зрения глубины расположения считается предпочтительной область от уровня газонасыщения в $10\text{ м}^3/\text{т}$ до величин 500–600 м, отличающаяся пиком газовыделений угольных пород и максимальным коэффициентом экстракции CH_4 из слоев-спутников (достигает 0,6).

Третий фактор – результативность экстракции CH_4 .

Результативность добывания CH_4 характеризуется K_u (коэффициентом извлечения), который является отношением добытых порций CH_4 за минусом остаточного CH_4 из угленосных толщ после их отработки в шахтном стволе или технологических мероприятий при скважинном добывании из нетронутых толщ к исходной (естественной природной) его концентрации.

$$K_u = \frac{Q_n - Q_{oc}}{Q_n},$$

где Q_n – природные объемы CH_4 в толщах рабочей мощности, Q_{oc} – остаточные объемы CH_4 в толщах рабочей мощности, слоях-спутниках.

Четвертый фактор – угол падения угольных пластов.

Для подсчета попутных ресурсов метана принимаются объекты, характеризующиеся пологим залеганием угольных пластов, как наиболее перспективные по извлечению метана и на которых практически установлена возможность и эффективность проведения дегазации угленосных отложений.

Пятый фактор – положение оцениваемого участка в геологической структуре.

Скопления свободных газов оцениваются в структурных образованиях типа антиклинальных изгибов в моноклиналях, сводовых поднятиях, куполах, брахисинклинальных складках.

Шестой фактор – зоны оценки и подсчета попутных ресурсов метана.

Попутные ресурсы метана оцениваются и подсчитываются в рабочих угольных пластах и зонах флюидизации, а также пластах-спутниках во вмещающих отложениях в диапазоне деформации угленосных отложений (зонах дегазирующего влияния горных выработок), по шахтным полям ниже изогазы $10\text{ м}^3/\text{т}$ на всю глубину проведенных разведочных работ.

Седьмой фактор – угленосность и газоносность вмещающих отложений.

При оценке и расчете попутных ресурсов метана учитывается изменение мощности пластов-спутников, угольных пропластков и слоев в межскважинном пространстве. Мощность каждого пласта-спутника, угольного пропластка и слоя, принятая по свободному нормальному стратиграфическому разрезу (колонке), умножается на коэффициент 0,5 из-за изменчивости мощности пластов-спутников.

Газ в порах и трещинах неуглистых и слабоуглистых плотных породах не оценивается из-за невысоких значений газоносности, незначительной газопроницаемости и отсутствия опыта их дегазации.

Восьмой фактор – благоприятными объектами для попутной добычи метана следует считать объекты, на которых в ближайшие несколько лет можно начать добычу CH_4 в качестве сопутствующего компонента в промышленных масштабах с одновременной утилизацией его, а также в пределах горных отводов действующих и проектируемых или закрытых шахт.

К числу таких объектов могут быть отнесены разведанные участки, шахтные поля, удовлетворяющие нижеперечисленным условиям:

- участки находятся в освоенных промышленных регионах, где имеются действующие, строящиеся или намеченные к строительству шахты;

- участки должны быть разведаны, а запасы угля утверждены в Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых (ГКЗ); газонасыщенность толщ угля и вмещающих горных пород исследована с применением основных актуальных нормативных документов;

- участки относятся к горному отводу действующих и строящихся шахт или примыкают по падению или простиранию к полям этих шахт;

- на участках в составе газов угольных пластов содержание метана превышает 70–80 %, а газонасыщенность выше 10 м^3 на тонну сухой беззольной массы ($\text{м}^3/\text{т с.б.м.}$). Зоны угольных пластов на участках с меньшим содержанием метана и величиной газонасыщенности не могут считаться, в настоящее время объектами добычи метана вообще. В России добыча метана в таких зонах считается нерентабельной, а газовая безопасность полностью обеспечивается вентиляцией;

- газонасыщенность антрацитовых пластов должна превышать $17 \text{ м}^3/\text{т с.б.м.}$, так как при более низких значениях из-за высокой остаточной газонасыщенности извлечение газов будет не эффективным;

- газонасыщенность на участке имеет закономерное возрастание до величин близких к предельным значениям;

- участки, содержащие пласты с наиболее высокими в районе коэффициентами свободного газовыделения;

- участки, имеющие положительные пликативные структуры или экранизирующие нарушения, в которых могут собираться свободные газы или газы, поступающие из выработанного пространства и пластов-спутников;

- участки, расположенные вблизи магистральных газопроводов, для подпитывания их добываемым газом;

- разведочные участки расположены в районах, где нет иных источников газа, когда стоимость добычи газа не имеет решающего значения.

Перечисленные выше факторы должны учитываться при оценке экономической целесообразности добычи метана при составлении технико-экономических обоснований (ТЭО) кондиций.

При организации добычи метана из выработанных пространств ранее закрытых или действующих шахт, необходимо учитывать результаты ранее проводимых работ по дегазации и подсчитать примерный объем выработанного пространства шахты, занятый шахтным воздухом.

Необходимо отметить, что заслуживают внимания участки в неосвоенных районах, где потенциальные ресурсы метана можно использовать для утилизации, как самостоятельное полезное ископаемое.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2025 г., № гос.рег. 125011700416-4.

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТАНОВЫХ СКОПЛЕНИЙ В УГОЛЬНЫХ ТОЛЩАХ

Рыбин И.В.

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

Метан угленосных толщ является основным компонентом газов угольных месторождений. Незначительные содержания тяжелых углеводородов, азота и углекислоты не оказывают влияние на технологические свойства газа при утилизации. На основе сходства изотопного и компонентного состава в плане природы происхождения метановые скопления в толщах угля и вмещающих породах идентичны.

Метановые концентрации в угле, конкретно в области, которая не была подвержена газовому выветриванию, расположена, зачастую, в поглощенном состоянии (от 95 до 98 %) и лишь в незначительном количестве (2–5 %) в свободной фазе.

Присутствие поглощенного газа в угле растет по мере погружения вглубь и доходит до определенного рубежа устойчивого состояния. Возможно, что на более значительных глубинных уровнях (начиная от 1500–2000 м) может наблюдаться даже некоторое снижение содержания метана в угольных пластах за счет повышения температуры горных пород. В порах и трещинах газосодержание возрастает с глубиной за счет повышения газового давления, но при высоком геостатическом давлении объем пор и трещин может несколько снижаться. Поэтому суммарный объем газа в угольных пластах на больших глубинах фактически стабилизируется.

Во вмещающих породах, с небольшим содержанием угольного вещества, основная часть метана содержится в порах, пустотах и трещинах в свободной фазе, что обуславливает незначительную газоносность; при высоком содержании рассеянного угольного вещества в породах их газоносность возрастает за счет сорбированного метана.

В стратиграфическом разрезе газоугленосных толщ, в зависимости от степени углефикации и характера распределения концентрированного и рассеянного угольного вещества, наблюдается колебание величин природной метаносности [1]. В угольных пластах, ниже зоны газового выветривания, в зоне стабилизации она достигает 40 м³/т с. б. м. (сухой беззольной массы), а во вмещающих породах – до 3–5 м³/т с. б. м.

Метановые скопления угольных толщ стоит оценивать не исключительно как полезный попутный компонент, который извлекают и удаляют с рациональной точки зрения, а также с экономического целесообразного ракурса при подземной добыче из угольных толщ. Метан необходимо воспринимать также и как отдельный тип углеводородов, извлечение которого способно осуществляться автономно от угольной добычи.

Извлечение и удаление метановых скоплений в качестве целевого полезного компонента на высоком уровне развито в разных государствах. Предварительное дегазирование шахтных площадей положительно влияет на дальнейшее добывание угля путем сокращения расходов на вентилирование и профилактику мгновенных выбросов газовых скоплений и угольного компонента.

Концентрации метана в свободном состоянии зачастую находятся во взаимосвязи с углевмещающими породами. Его объемы определяются размерами пор, трещин и ловушек. Подвижность метановых газов обуславливается наличием путей миграции, проницаемостью геологической среды, разрывной тектоникой, степенью деформации толщ при механическом воздействии на них горными работами.

С точки зрения рационального использования газоугольных месторождений метан рассматривается как минеральное сырье, добыча и использование которого позволит восполнить недостаток энергетических ресурсов в народном хозяйстве. Качественные характеристики угольного метана позволяют использовать его не только как заменитель жидкого и твердого топлива, но и как ресурс для химического производства.

Область применения газа из угля устанавливается концентрацией метана в нем в процентном соотношении. Например, применяется газовая смесь с долей CH₄ в нем для электрических генераторов, газовых турбин, коксовых и металлургических печей в количестве не ниже 40 %, для бойлерных и локальных тепловых электрических станций – от 30 до 40 %, для повседневных потребностей – в количестве 92 %, в роли материала для химического производства нужен газ, который состоит из CH₄ минимум на 92–95 %.

В РФ в данный момент каптируется малая концентрация CH₄, подходящая для применения. Главное использование – это бойлерные и установки с сушильным функционалом.

К проблемам утилизации относятся:

- обеспечение извлечения угольного газа с максимально возможным содержанием в нем CH₄;
- повышение качества угольных газовых смесей благодаря процессам перерабатывания, дифференциации составных частей и так далее;
- создание целесообразных способов применения, критериев сбережения и перемещения транспортировки CH₄.

Ресурсы CH_4 в рабочих угольных пластах обусловлены, зачастую, их угленосностью и метанонасыщенностью, охватом областей флюидонасыщенности, а также содержаниями угольного компонента в рассеянном виде в углевмещающих горных породах.

Концентрации CH_4 в угле и углевмещающих горных породах зависят от глубины метаморфических процессов, наличия разрывной тектоники, уникальности структуры, углов наклона пород, петрографического компонентного набора углей, глубины залегания, литологической особенности углевмещающих пород.

Проницаемость углей и пород уменьшается с глубиной из-за уменьшения их трещиноватости и открытой пористости.

Наибольшая эффективность дегазации отмечена при извлечении метана из угольных толщ средней степени метаморфизации с наибольшим количеством у марок ГЖ–К.

Концентрации свободного CH_4 наблюдаются в следующих типах ловушек:

- структурные (антиклинальные воздымания, куполовидные поднятия при пологом или наклонном залегании пород);

- газовые неструктурные резервуары – зоны флюидизации, техногенные – пустоты и трещины, образующиеся вследствие эксплуатации вмещающих пород и считающиеся коллекторами для аккумуляции попутных ресурсов CH_4 .

Скопления CH_4 угольных толщ более-менее находятся во взаимосвязи с тектоническими условиями. Дизъюнктивные нарушения, в том числе малоамплитудные, влияют на интенсивность газовыделения в горные выработки и дегазационные скважины. Сохранность метана в угленосных отложениях и интенсивность его выделения зависит от типа нарушения. Зоны влияния дизъюнктивных нарушений, затронутых процессами флюидизации углей и пород, достигают нескольких десятков метров по нормали к плоскости сместителя, а также по восстанию и падению пласта. Радиус действия нарушений устанавливается по материалам геологоразведочных работ.

Зоны мелкоамплитудных нарушений являются аккумуляторами свободного метана. Интенсивность газопроявлений при горных работах, в зависимости от типа нарушений, определяется мощностью зон дробления и интенсивностью процессов флюидизации углей и пород.

С точки зрения попутной добычи метана, особое место занимают техногенные газовые ловушки, приуроченные к зонам деформации вмещающих пород, зонам полного обрушения и интенсивной трещиноватости, зонам флюидизации. В пределах старых горных выработок ловушки приурочены, в основном, к изолированным горным выработкам и трещиноватым зонам. Они могут содержать значительные запасы свободного газа.

Возможности попутного извлечения метана тесно связаны с углами падения пород. Предпочтение оказывается отложениям с пологим залеганием, так как для этих условий уже отработана техника и технология дегазации.

Степень газоотдачи угольных пластов является важнейшим критерием оценки возможности промышленной добычи метана. Горные и геологические условия, которые устанавливают газовую отдачу углей, основываются на информации работ геологоразведочного характера, а также на научных и лабораторных изучениях отечественного и мирового опыта.

К такому роду условиям причисляют:

- структурную особенность геологического объекта: (строение, трещиноватость, тектонический фактор, глубинность залегания);

- физические и механические характеристики вмещающих пород и угольных пластов, их газовая проницаемость, метанонасыщенность, показатели газового давления;

- тип газовых концентраций: (в поглощенном и высвобожденном виде в угле и углевмещающих отложениях; только в высвобожденном виде – в ловушках);

- стадия метаморфической преобразованности угольного вещества и катагенетической трансформации углевмещающих горных пород, в совокупности с величиной их флюидного изменения;

- гидрогеологическая обстановка;

- масштабы и сила искривления угольных толщ в области воздействия горного производства.

При анализе скоплений CH_4 берутся во внимание данные качественного и количественного характера по глубине метаморфической трансформации, метановой насыщенности, петрографическому компонентному содержанию, тектонической деформированности пород, термо- и криоусловиям, величине и уровню залегания на глубине.

Стоит отметить, что по угольным толщам кондиционного качества, слоям-спутникам, газовым резервуарам, углевмещающим отложениям, флюидным областям осуществляют оценочные мероприятия метановых концентраций в угле.

Объектами попутной добычи CH_4 представляют собой слои рабочей мощности и углевмещающие горные породы в подошве и кровельной части эксплуатируемых толщ в областях их деформации.

Добыча CH_4 проводится за счет опережающих дегазирующих мероприятий эксплуатируемых толщ, слоев-спутников и отработанных пустот скважинными стволами, проведенными как из самих горных выработок, так и с дневной поверхности в областях шахтных разработок и в зонах закрытия угольных шахтных стволов, функционирующих и законсервированных угольных горных выработок.

Целесообразность добычи метана определяется на основе данных экономической оценки объектов с различными горно-геологическими условиями, наличия потребителей метана, прибыли от его реализации, экологических факторов и безопасности горных работ.

Геологические и промысловые характеристики объектов попутной добычи метана должны отвечать следующим требованиям:

- природная газоносность изучена согласно требованиям действующей нормативной литературы;
- объектами оценки ресурсов являются преимущественно пласты углей марок ГЖ–Т и низкометаморфизованных антрацитов пологого или наклонного залегания;
- общая мощность угольных слоев и прослоев в углевмещающих породах в области их антропогенного искривления не ниже 3 м, причем величина мощности угольных толщ рабочей мощности выше 0,7 м;
- концентрация геологических скоплений CH_4 свыше 150 млн $\text{м}^3/\text{км}^2$;
- насыщенность метаном угольных толщ рабочей мощности в естественном залегании – свыше 80 %;
- метанонасыщенность угольных толщ кондиционного типа – свыше 10 $\text{м}^3/\text{т}$, антрацитов – от 15 до 17 $\text{м}^3/\text{т}$;
- при оценочных мероприятиях скоплений CH_4 в слоях-спутниках и угленосных прослоях метанонасыщенность берется по значениям газоносности близлежащих угольных пластов;
- угли с высоким коэффициентом свободного газовыделения – не менее 0,15;
- угленосные отложения с незначительной обводненностью, минимальной агрессивностью вод, а также угольные пласты, подверженные интенсивной флюидизации;
- объекты для попутной добычи метана находятся на площадях, подготовленных к вскрытию и эксплуатации, или намечены к вскрытию в ближайшие годы;
- подсчетные объекты расположены в пределах горных отводов действующих шахт; на площадях, подготовленных к вскрытию и эксплуатации, или намеченных к вскрытию в ближайшие годы; в пределах ликвидируемых угольных шахт; в районах перспективных по метаноносности блоков угленосных отложений, на которых не ведутся и не проектируются угледобычные работы;
- геоморфологические условия позволяют бурение метанодобывающих скважин с поверхности;
- имеется возможность рационального использования средств и оборудования угледобывающих и разведочных предприятий, людских и материальных ресурсов геологоразведочных организаций и шахт.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2025 г., № гос.рег. 125011700416-4.

Литература:

1. Копбалина К.Б., Маженов Н.А., Кенетаева А.А. Закономерности современного распределения природных газов в угленосных толщах и их использование при изучении газоносности вмещающих пород // Актуальные научные исследования в современном мире, №4-2 (72), 2021, стр. 105 – 113.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ МЕДНОГО ТУРМАЛИНА

А.А. Тарасов, С.П. Демин

Институт Геологии и Минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

aatarasov@igm.nsc.ru

Турмалин – один из драгоценных камней, широко распространенный в месторождениях самого различного генезиса. Одной из редчайших его разновидностей является небесно-голубой «турмалин Параиба», в состав которого входит медь, которая и дает этот уникальный цвет. В свою очередь широкий диапазон Р-Т-Х условий, в которых образуется турмалин, и разнообразие его химического состава определили интерес к этой минеральной группе, как к чуткому индикатору условий минералообразования.

Целью этого исследования стал синтез кристаллов медного турмалина с максимально возможным содержанием меди в структуре кристаллов турмалина.

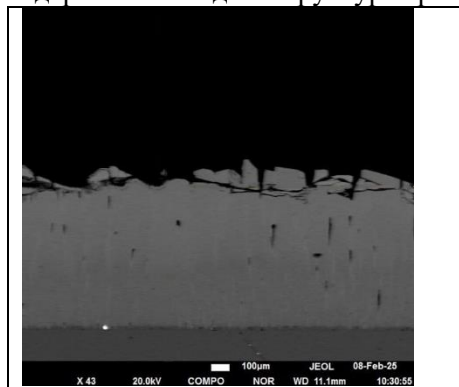


Рис. 1. Наросший на затравку медный турмалин А37. BSE.

В настоящей работе представлены результаты исследований по выращиванию кристаллов медного турмалина гидротермальным методом. Для роста была использована ампульная методика в стальных автоклавах. Базовая схема минерализатора и шихты $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl} + \text{AlF}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$. Температура в опытах были установлены на отметке в $T=600^\circ\text{C}$, а расчетное давление в приблизительно 1,5 кбар достигалось путем 50% заполнения внешнего для ампулы свободного объема автоклава. Кристаллы синтетического медного турмалина показали рост в системах, где в качестве источника меди использовались CuO в виде проволоки, либо раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В системах без фтора рост медного турмалина не наблюдается.

На затравках природного эльбаита были выращены монокристаллы медного турмалина яркого неонов-голубого цвета хорошего качества и достаточного размера, пригодные для проведения исследования их физических и оптических свойств. Рост турмалина на затравку происходит преимущественно в одном направлении – антилогичного полюса (рис. 1). Зоне направленного роста медного турмалина на затравку соответствуют грани тригональной пирамиды $[10\bar{1}1]$. Помимо роста на затравку, зафиксирована спонтанная кристаллизация голубых кристаллов медного турмалина в объеме ампулы и приблизительно такого же состава, что и на затравке. Содержание меди в полученных турмалинах достигает 19,94 масс. %, что превышает описанный максимум для природного ~ 2 масс. % и для синтетического 14 масс. % медного турмалина [1].

Толщина наростшего слоя достигает 2 мм. Средняя скорость роста 0,15-0,25 мм/сут. Зональность в кристаллах носит спорадический характер: в опытах с температурным градиентом зональность не выявлена, но в то же время в некоторых опытах со стабильными температурными условиями в наростшем слое отчетливо фиксируются неоднородности по качеству и цвету, а также составу.

В составе наростшего слоя во всех опытах присутствует кальций, источником которого могла быть только затравка (таб. 1). Это может свидетельствовать о возможном росте турмалина путем перекристаллизации. Это предположение было подтверждено опытом на перекристаллизацию, где с одной стороны затравочного цилиндра образовались тригональные пирамиды, а с другой наблюдалась зона растворения.

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

Образец	n	SiO_2	Al_2O_3	CuO	MnO	Na_2O	CaO	F	Сумма	Источник Cu
A14	21	26,46	34,89	16,58	0,01	2,33	0,51	1,36	82,20	CuO
A16	100	25,88	34,13	17,07	0,02	2,22	0,22	2,16	81,70	CuO
A17	10	28,16	32,69	13,03	3,33	2,06	0,18	1,80	81,25	CuO
A37	83	32,27	37,27	12,43	0,01	1,89	0,10	1,36	85,44	CuO
A39	30	32,82	30,49	18,79	0,01	2,56	0,14	2,25	87,06	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Примечание: данные микрозондового анализа, бор и водород не анализировался

n – количество точек анализа.

Состав некоторых полученных турмалинов можно представить в виде:

A14: $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,10}\square_{0,06})(\text{Al}_{6,67}\text{Cu}_{2,33})[(\text{Si}_{4,93}\text{Al}_{1,07})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

A16: $(\text{Na}_{0,81}\text{Ca}_{0,04}\square_{0,15})(\text{Al}_{6,56}\text{Cu}_{2,44})[(\text{Si}_{4,90}\text{Al}_{1,10})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

A17: $(\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,03}\square_{0,22})(\text{Al}_{6,62}\text{Cu}_{1,85}\text{Mn}_{0,53})[(\text{Si}_{5,30}\text{Al}_{0,70})\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$

A37: $(\text{Na}_{0,64}\text{Ca}_{0,02}\square_{0,34})(\text{Cu}_{1,65}\text{Al}_{1,35})\text{Al}_6[\text{Si}_{5,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{O},\text{OH})_3(\text{F}_{0,76}\text{OH}_{0,24})$

A39: $(\text{Na}_{0,87}\text{Ca}_{0,03}\square_{0,10})(\text{Cu}_{2,55}\text{Al}_{0,45})\text{Al}_6[\text{Si}_{5,81}\text{Al}_{0,19}\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{O},\text{OH})_{2,90}\text{F}_{1,10}$

Для 3 образцов был проведен рентгеноструктурный анализ. По полученным параметрам ячейки была построена зависимость отношения параметров c/a и количества меди в формульных единицах. С увеличением содержания меди отмечается уменьшение отношения c/a (рис. 2).

Для нескольких образцов были получены оптические спектры поглощения и пропускания. На спектре поглощения отчетливо видно два пика 700 нм и 900 нм, которые характерны для турмалинов с Cu^{2+} [4]. На спектре видно «зануление» в области 500 нм, которое соответствует синему цвету «турмалина Параиба» (рис. 3).

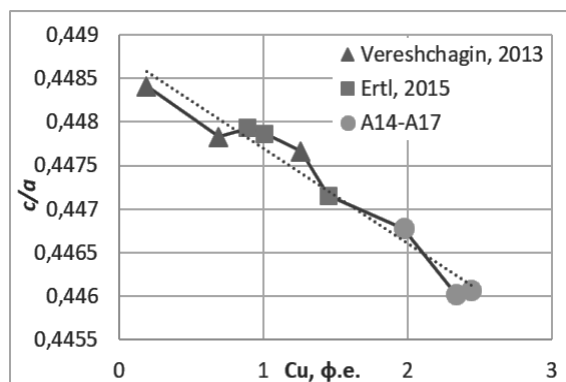


Рис. 2. Зависимость отношения c/a от содержания меди в турмалине.

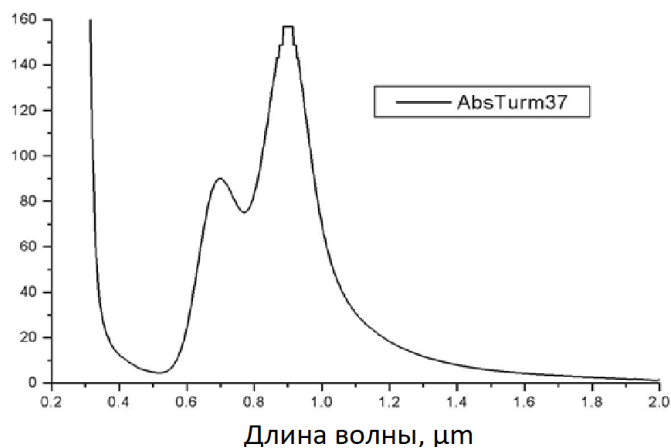


Рис. 3. Оптический спектр поглощения синтетического турмалина A37

1. Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Павлюченко В.С. Синтез и свойства турмалинов ряда Al-Mg-(Na) и Al-Fe-(Na). В сб. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск: Наука, 1988. С. 58-75.
2. Ertl A., Vereshchagin O., Giester G., Tillmanns E., Meyer H-P., Ludwig T., Rozhdestvenskaya, I. V., Frank-Kamenetskaya, O. V. (2015) Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline // The Canadian Mineralogist, 53(2):209-220
3. Vereshchagin O.S., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Mashkovtsev R.I. (2013) Crystal chemistry of Cu-bearing tourmalines // American Mineralogist V. 98, P. 1610-1616
4. www.gem-center.ru/labnotes-paraiba (дата обращения 20.05.2025)

СИНТЕЗ И КР СПЕКТРОСКОПИЯ Cu-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА

*Терёшкина Е.П.¹, Верченко П.А.², Захарченко Е.С.², Голунова М.А.²,
Спивак А.В.², Сеткова Т.В.²*

*¹ Геологический факультет МГУ, Москва, ekaterina.teryoshkina@yandex.ru; ² ИЭМ
РАН, Черногловка.*

Турмалины – широко распространенные боросиликаты, обладающие сложной кристаллической структурой и вариативным химическим составом. Обобщенная структурная формула группы турмалина может быть представлена как $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где X – крупные пустоты, которые заполняют ионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , или остаются выкатными □; Y – октаэдрическая позиция, заселенная атомами Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Fe^{3+} и Cr^{3+} ; Z – искаженные октаэдры, центрируемые катионами Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , и Cr^{3+} ; T – тетраэдрическая позиция, может быть заселена атомами Si^{4+} , Al^{3+} и B^{3+} ; $V = OH^{1-}$ и O^{2-} и $W = OH^{1-}$, F^{1-} , и O^{2-} [1]. Cu-содержащий турмалин (параиба) с неоново-голубой окраской впервые был обнаружен в 1988 году Г. Д. Барбозой, который несколько лет занимался упорной добычей в холмах бразильского региона Параиба. На сегодняшний день широко известны месторождения в Мозамбике и Нигерии [2]. Обнаруженные в природе Cu-содержащие турмалины имеют существенно малую концентрацию катионов меди (до 2 масс.% CuO), поскольку в геологической системе одновременное присутствие в достаточном количестве бора и меди мало распространено. Вместе с тем, содержание меди в синтетических турмалинах (7-14 масс.% CuO) [3], [4] значительно превышает их концентрации, обнаруженные в природных образцах. Это указывает на отсутствие структурных запретов на существование Cu-содержащего турмалина, как отдельного минерального вида [5]. Целью данной работы было получить турмалин с большим содержанием меди и изучить его спектроскопические характеристики.

Эксперименты по синтезу проводили в УВГД (газовая бомба) при $T=600-650^\circ C$, при $P=150$ МПа с использованием золотой ампулы объемом 3 мл. Схема эксперимента состояла в следующем: в нижнюю часть золотой ампулы помещали стержни кварца, корунда и реактив CuO, затравочный кристалл эльбаита подвешивали на золотой проволоке в верхней части. В ампулу заливали раствор $H_3BO_3 + NaF$ в соответствии с коэффициентом заполнения. После ампула была запаяна аргоновым сварочным аппаратом и полученный шов был проверен в кипящей воде. Продолжительность опыта составляла 2 недели. Химический состав полученных фаз определяли на полированных поверхностях с углеродным напылением, с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. КР-спектры были получены на приборе Renishaw (RM1000), оснащенном микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера $\lambda = 532$ нм, спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100с, в диапазоне $150-4000$ cm^{-1} . Графики были построены, с помощью программ Fityk и Origin.

В результате получен нарост на затравку Cu-содержащего турмалина ярко-неонового цвета с толщиной наросшего слоя ~ 500 мкм (рис. 1). В продуктах опыта были обнаружены кристаллы Cu-содержащего турмалина спонтанного зарождения (рис. 2а), а также кварца (рис. 2б) и топаза (рис. 2в). В таблице 1 приведены результаты химического анализа наросшего слоя и спонтанных кристаллов Cu-содержащего турмалина. Максимальное содержание меди в спонтанных кристаллах составляет порядка ~14 масс.% CuO или 2 атомов на формулу, что значительно превышает содержание меди в природных турмалинах.



Рис.1 Фотографии наросшего слоя на затравку Cu-содержащего турмалина.

Таблица.1. Химический состав нарощенного слоя и спонтанных кристаллов Cu-содержащего турмалина.

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	Na ₂ O	F	B ₂ O ₃ *	H ₂ O*	Сумма
Наросший слой	33.04	39.05	13.21	0.89	0.63	10.33	2.82	99.96
Спонтанные кристаллы	30.84	30.93	14.42	1.74	0.66	9.01	2.80	90.39

* рассчитанные значения

КР-спектры были получены для затравки, нарощенного слоя и спонтанных кристаллов Cu-содержащего турмалина в диапазоне 150-4000 см⁻¹ (рис.3). Ориентация снятия спектра выбирались при определенном направлении оптической оси третьего порядка. Фактор групповой анализ турмалинов предсказывает 28 Ag и 49 Eg КР-активных мод. В полученных спектрах наблюдается 28 полос в $\bar{y}(zz)y$ ориентации и 32 полосы в $\bar{y}(xx)y$ ориентации различной интенсивности. Топология полученных спектров для Cu-содержащего турмалина схожа с КР спектрами природной эльбаитовой затравки. Волновые числа наблюдаемых полос (см⁻¹) и их отнесение к соответствующим типам колебаний согласуются с ранее опубликованным работам [6], [7], [8].

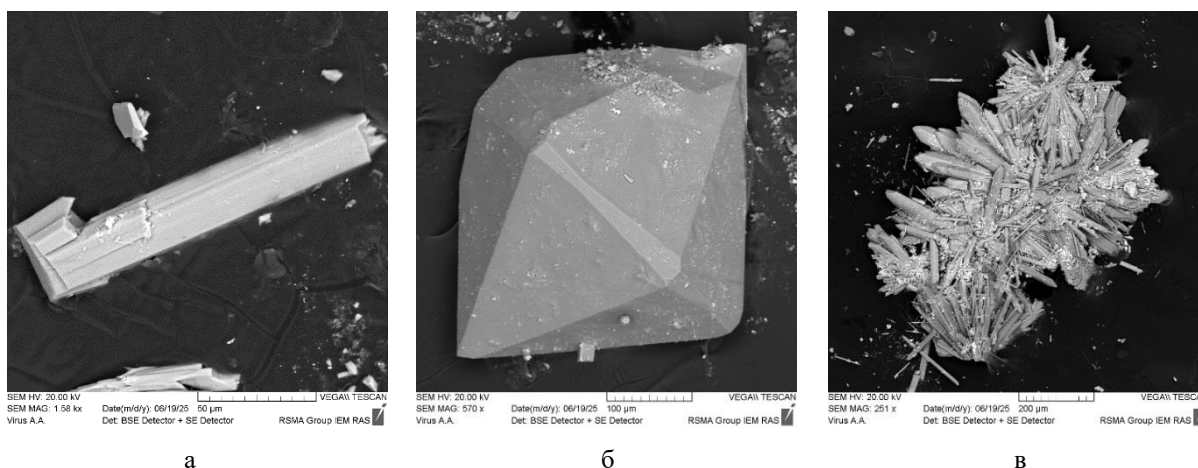


Рис.2 РЭМ изображение спонтанных кристаллов Cu-содержащего турмалина (а) и побочных фаз кварца (б) и топаза (в).

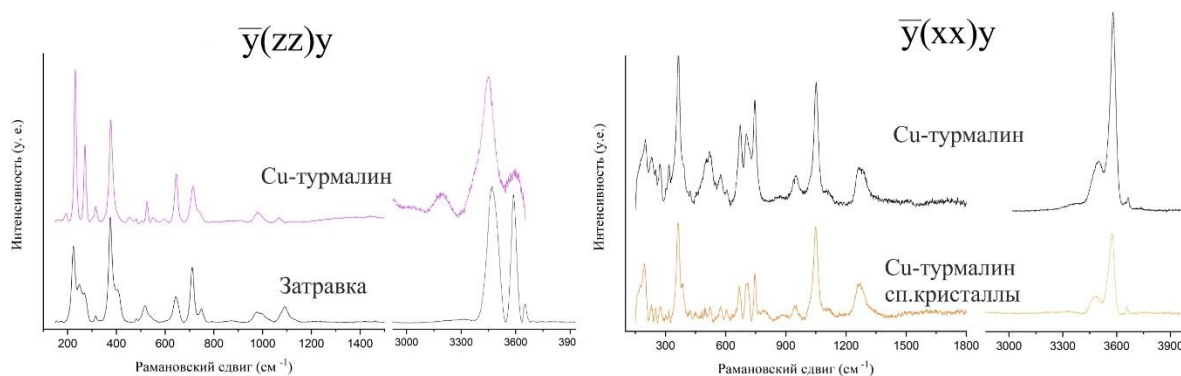


Рис. 3. КР-спектры природной затравки, нарощенного слоя и спонтанных кристаллов Cu-содержащего турмалина в $\bar{y}(zz)y$ и $\bar{y}(xx)y$ ориентации в диапазоне от 150 до 3900 см⁻¹.

Таким образом, в результате работы в гидротермальных условиях при 650°C и 150 МПа получен нарост на затравку Cu-содержащего турмалина ярко-неонового цвета с толщиной нарощенного слоя ~ 500 мкм и высоким содержанием меди ~14 масс.% CuO. Для Cu-содержащей разновидности турмалина получен спектр комбинационного рассеяния в диапазоне 150-4000 см⁻¹.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 25-27-00194 <https://rscf.ru/project/25-27-00194>

Литература:

1. Henry, D. J., Novak, M., Hawthorne, F. C., Ertl, A., Dutrow, B. L., Uher, P., & Pezzotta, F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96. №. 5-6. P. 895-913.
2. Dutrow B. L., McMillan N. J., Henry D. J. A multivariate statistical approach for mineral geographic provenance determination using laser-induced breakdown spectroscopy and electron microprobe

chemical data: A case study of copper-bearing tourmalines //American Mineralogist. – 2024. – Т. 109. – №. 6. – С. 1085-1095.

3. Vereshchagin, O.S., Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V., Zolotarev, A.A. Crystal chemical features of Cr, Cu and Ni-bearing tourmalines. Acta Crystallographica. – 2013. - A69. –P. 444
4. Ertl A. et al. Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline //Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft. – 2013. – Т. 159. – С. 53.
5. Верещагин О. С. Кристаллохимия природных и синтетических турмалинов, содержащих 3d элементы : дис. – С.-Петерб. гос. ун-т, 2015.
6. Gasharova B., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectra of various types of tourmaline // European Journal of Mineralogy. 1997. V. 9. №. 5. P. 935-940.
7. Watenphul A., Schlüter J., Bosi F., Skogby H., Malcherek T., Mihailova B. Influence of the octahedral cationic-site occupancies on the framework vibrations of Li-free tourmalines, with implications for estimating temperature and oxygen fugacity in host rocks // American Mineralogist. 2016. V. 101. №. 11. P. 2554-2563.
8. Spivak A., Borovikova E., Setkova T. Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga, Ge-rich tourmaline // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. V. 248. P. 119171.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ХАНСВИЛЬКЕИТА KFeS_2 ПРИ ВЕРХНЕМАНТИЙНЫХ УСЛОВИЯХ (ДО 10 ГПа)

Шарапова Н.Ю.¹, Хоробрых Ф.С.², Спивак А.В.¹, Булатов К.М.², Кузюра А.В.¹, Бобров А.В.^{1,3},
Захарченко Е.С.¹, Голунова М.А.¹, Вирюс А.А.¹, Воронин М.В.¹, Дрожжина Н.А.¹, Зинин П.В.²

¹ ИЭМ РАН (г. Черноголовка), ² ЦКП НТЦ УП РАН (г. Москва), ³ МГУ (г. Москва) sharapovani@iem.ac.ru

Изучение сульфидных включений в алмазах открывает новые возможности для реконструкции процессов алмазообразования и эволюции глубинных флюидно-магматических систем[1]. Сульфиды относятся к наиболее распространённому типу включений в алмазах[3,4], что указывает на возможное участие сульфидных фаз в реакциях алмазообразования[4]. Особый интерес представляют калиевые сульфиды, формирование и устойчивость которых тесно связана с фазовыми преобразованиями в системе K–Fe–S.

Калийсодержащий сульфид хансвилькеит (KFeS_2) был обнаружен в природе в виде единичных находок[5], в том числе и в полиминеральных включениях в алмазе из кимберлитовой трубки Удачная[6]. Ранние исследования его стабильности показали, что при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 1000 °C кристаллический KFeS_2 разлагается с образованием FeS_2 , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В то же время исследования системы K–Fe–S при 300–600 °C и атмосферном давлении[7] показали, что образование KFeS_2 в природе возможно при высоком давлении, но требует либо экстремально высокой активности калия, либо высокой фугитивности серы. Такие условия могут реализовываться в замкнутом объёме — например, во включении в алмазе. Полиморфные превращения хансвилькеита при высоком давлении исследовались лишь в рамках ударного сжатия, где по данным изменения плотности было зафиксировано предполагаемое фазовое превращение при ~13 ГПа[8]. Таким образом, вопрос о фазовом состоянии калий содержащих сульфидов в условиях алмазообразования, а также о их возможном влиянии на кимберлитовый транспорт алмазов остаётся открытым. В данной работе проведено экспериментальное моделирование поведения хансвилькеита для уточнения парагенетических соотношений и полей устойчивости этого минерала с использованием закалочных и *in situ* экспериментов в диапазоне давлений 2,7–10,0 ГПа и температур 1300–1750 °C.

KFeS_2 , используемый в качестве прекурсора, был синтезирован в Институте Экспериментальной Минералогии им. академика Д.С. Коржинского (ИЭМ РАН) сплавлением карбоната калия с серой и железом по методу Брауэра (подробное описание синтеза представлено в работе[7]). Проверка чистоты химического состава образцов после синтеза (а также химический анализ продуктов реакции) проводилась методом электронного зондирования на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащённым системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA Wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) в ИЭМ РАН.

Эксперименты выполнялись на установках двух типов: «цилиндр–поршень» (2,7 ГПа, 800 °C) в ИЭМ РАН, а также с использованием алмазных наковален (6 и 10 ГПа, 1300–1750 °C) в Центре коллективного пользования Научно-технологического центра уникального приборостроения (ЦКП НТЦ УП РАН). В экспериментах «цилиндр–поршень» образцы KFeS_2 помещались в золотые капсулы ($h=5$ мм и $d=3$ мм), изолированные спрессованным MgO и затем загружались во внутреннюю часть камеры высокого давления. Давление калибровалось на основе геобарометров: альбит = жадеит + кварц и брусит = периклаз + H_2O [9]. Температура измерялась с помощью термопары WRe5/20 с точностью ± 20 °C. Для нагрева KFeS_2 при давлении 6 и 10 ГПа в алмазных наковальнях (диаметр кулеты 300 мкм) образцы размещались в вольфрамовых прокладках с отверстием диаметром 100 мкм и NaCl в качестве среды, передающей давление. Давление оценивалось по рамановскому сдвигу материала гаскеты, нагрев проводился лазером IPG (200 Вт, $\lambda = 1070$ нм), температура рассчитывалась по спектральному излучению[10].

Исследование образцов методом рентгеновской дифракции проводилось на дифрактометре Bruker D2 Phaser (Bruker AXS GmbH) с использованием $\text{Co-K}\alpha$ излучения в ИЭМ РАН. Рамановские спектры измеряли на установке со спектрографом Acton SpectraPro-2500i, детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus в ИЭМ РАН при: $\lambda = 532$ нм, разрешение $3,8 \text{ см}^{-1}$, диаметр лазерного луча 3–5 мкм, объектив 50×($\text{NA} = 0,75$), время накопления — 3×180 с. Рамановские спектры в экспериментах с нагревом регистрировали с помощью микроскопа Renishaw inVia.

По результатам эксперимента при 2,7 ГПа и 1100 °C, KFeS_2 перекристаллизовался в мелкокристаллическую массу темных, почти черного цвета скелетных кристаллов. Они имеют удлинённую форму с размерами до 10–15 мкм (рис. 1 а). Рентгенофазовый анализ показал наличие двух фаз: хансвилькеита KFeS_2 и золота, источником которых в данном случае был материал капсулы. Реакций между Au и KFeS_2 обнаружено не было.

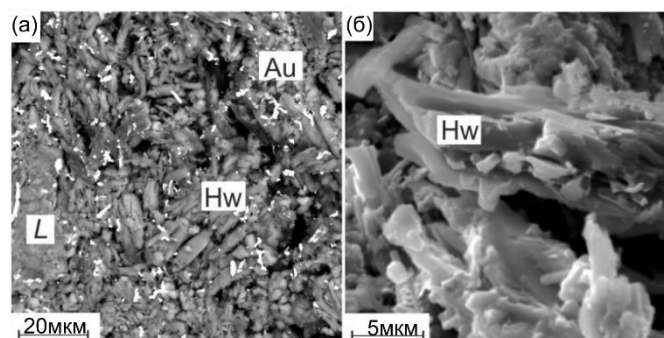


Рис. 1. Изображения, снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа экспериментального образца полученного при давлении 2,7 ГПа и температуре 1100 °С. (серые кристаллы - хансвилекит KFeS_2 , белые закалочные кристаллы – золото).

Эксперимент *in situ* при 6 ГПа и 1300–1700 °С показал плавление исходного материала, что выражается в появлении широких полос в области рамановских сдвигов, характерных для сульфидов (рис. 2а, спектр 4). В центральной части зоны нагрева зафиксированы колебательные моды ν_1 и ν_3 $(\text{SO}_4)^{2-}$, а также полосы, соответствующие пирротину (рис. 2а, спектр 5). Дополнительно зарегистрированы спектры пирита (рис. 2а, спектр 6), положение полос которого согласуется с литературными данными [11]. На периферии зоны нагрева идентифицированы расвумит и пирит (рис. 2а, спектр 7 и рис. 3).

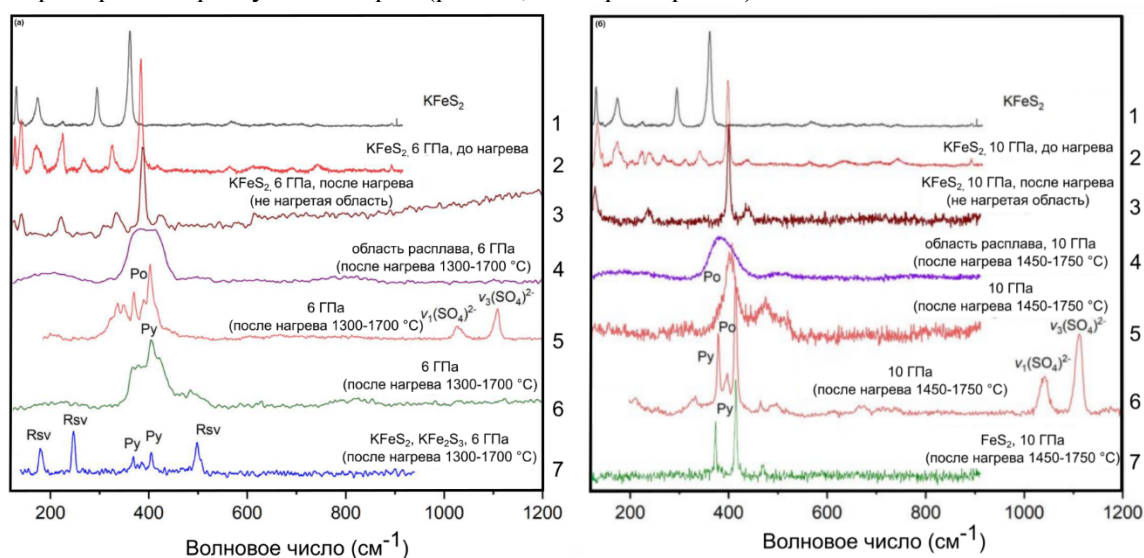


Рис. 2. (а) Рамановские спектры, полученные *in situ* при 6 ГПа и комнатной температуре до и после нагрева: 1. KFeS_2 0 ГПа до нагрева, 2. 6 ГПа до нагрева и 3. 6 ГПа после нагрева из ненагретой области. 4. расплав из части области нагрева, 5. спектры пирротина и сульфата калия в области, близкой к центральной части нагрева, 6. образование пирита в переходной зоне от центральной к периферийной части нагрева, 7. совместная кристаллизация пирита и расвумита на периферии нагрева. (б) Рамановские спектры, полученные *in situ* при 10 ГПа и комнатной температуре до и после нагрева: 1. KFeS_2 0 ГПа до нагрева, 2. 10 ГПа до нагрева и 3. 10 ГПа после нагрева из ненагретой области, 4. расплав из области нагрева, 5,6 совместное образование пирротина, пирита и сульфата калия в области, близкой к центральной части нагрева, 7. образование пирита на периферии нагрева.

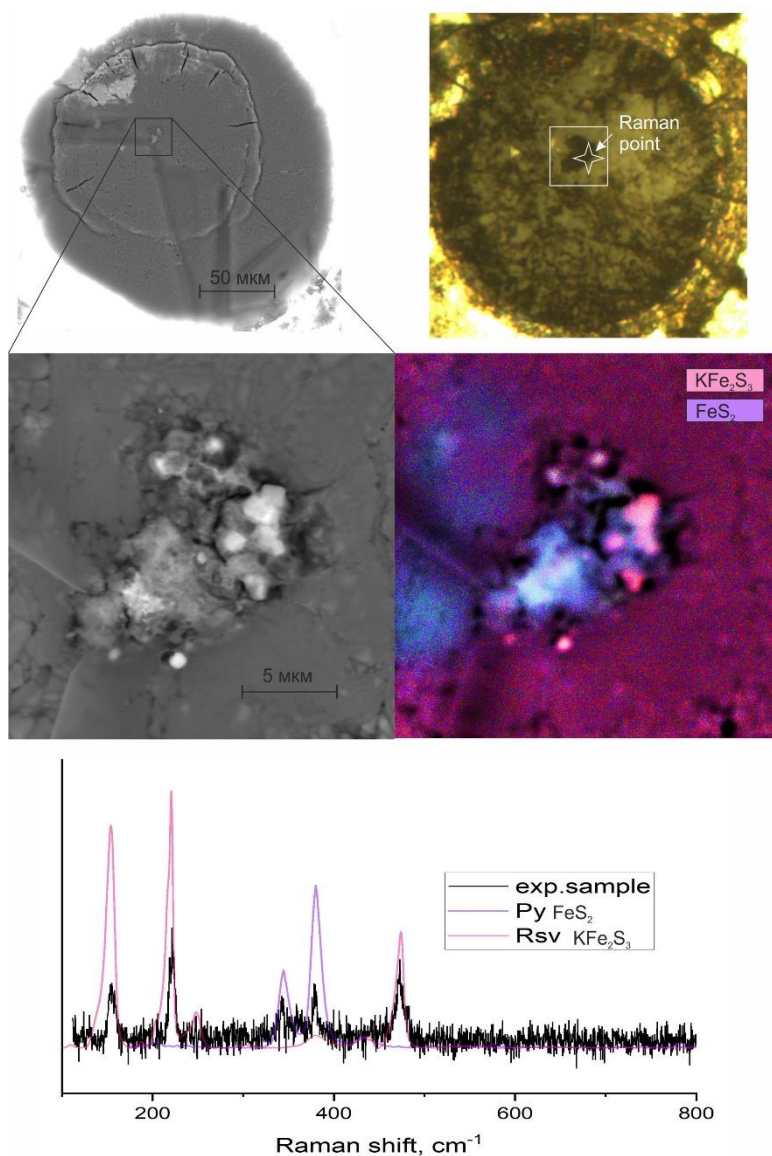


Рис. 3. Изображения, снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа совместной кристаллизации пирита и расвумита при 6 ГПа и 1300-1700 °С, Раман спектр экспериментального образца.

Повышение давления и температуры до 10 ГПа и 1450–1750 °С также привело к плавлению материала. Рамановские спектры после нагрева характеризуются широкими полосами сульфидов (рис. 2б, спектр 4). Вблизи зоны плавления наблюдаются колебательные моды ν_1 и ν_3 $(\text{SO}_4)^{2-}$ совместно с полосами пирротина и пирита (рис. 2б, спектр 5), а также спектры синтезированного пирита (рис. 2б, спектры 5–6). На периферии зоны нагрева зафиксирован только пирит (рис. 2б, спектр 7).

НРНТ-эксперименты показали, что хансвилкеит неустойчив в *РТ* условиях области алмазообразования в верхней мантии. При 6–10 ГПа и 1300–1750 °С он разлагается с образованием минеральной ассоциации: пирит + пирротин + сульфат калия + остаточный расплав. Пирит является первичным продуктом разложения, тогда как пирротин формируется при дальнейшем нагреве, что согласуется с ранее опубликованными данными [12]. Доказательства плавления сульфидов получены как по закалочным текстурам (в дополнительных опытах), так и по данным *in situ* рамановской спектроскопии, что сопоставимо с наблюдениями сульфидных включений в природных алмазах. Стоит отметить, что образование KFe_2S_3 в опытах сопоставимо с находками расвумита в ассоциации с пирротинном и джерфишеритом в кимберлитах [13]. В то же время *in situ* наблюдения указывают на устойчивость хансвилкеита при 2,7 ГПа и 1300 °С, что свидетельствует о возможности его кристаллизации из захваченного включения расплава (или флюида) в условиях завершающих стадий кимберлитового транспорта алмазов.

Таким образом, установленные фазовые соотношения позволяют рассматривать хансвилкеит как потенциальный индикатор позднекимберлитовых процессов и дают новые представления о роли калийсодержащих сульфидных фаз в глубинных парагенезисах.

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

Литература:

- [1] L. A. Taylor and M. Anand, "Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle," *Geochemistry*, vol. 64, no. 1, pp. 1–74, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.chemer.2003.11.006.
- [2] L. A. Taylor and Y. Liu, "Sulfide inclusions in diamonds: not monosulfide solid solution," *Russian Geology and Geophysics*, vol. 50, no. 12, pp. 1201–1211, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.rgg.2009.11.018.
- [3] M. G. Pamato *et al.*, "Protogenetic sulfide inclusions in diamonds date the diamond formation event using Re-Os isotopes," *Geology*, vol. 49, no. 8, pp. 941–945, Aug. 2021, doi: 10.1130/G48651.1.
- [4] A. V. Shushkanova and Y. A. Litvin, "Diamond nucleation and growth in sulfide-carbon melts: an experimental study at 6.0–7.1 GPa," *European Journal of Mineralogy*, vol. 20, no. 3, pp. 349–355, June 2008, doi: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1819.
- [5] S. N. Britvin *et al.*, "Hanswilkeite, KFeS₂, a new peralkaline sulfide mineral," *American Mineralogist*, Oct. 2024, doi: 10.2138/am-2024-9494.
- [6] Logvinova, A.M., Sharygin, I.S., 2023. Second Natural Occurrence of KFeS₂ (Hanswilkeite): An Inclusion in Diamond from the Udachnaya Kimberlite Pipe (Siberian Craton, Yakutia). *Minerals* 13, 874. <https://doi.org/10.3390/min13070874>.
- [7] V. O. Osadchii, M. V. Voronin, and A. V. Baranov, "Phase equilibria in the KFeS₂–Fe–S system at 300–600 °C and bartonite stability," *Contrib Mineral Petrol*, vol. 173, no. 5, p. 44, Apr. 2018, doi: 10.1007/s00410-018-1464-3.
- [8] M. Somerville and T. J. Ahrens, "Shock compression of KFeS₂ and the question of potassium in the core," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 85, no. B12, pp. 7016–7024, 1980, doi: 10.1029/JB085iB12p07016.
- [9] A. Perchuk, M. Shur, V. Yapaskurt, and S. Podgornova, "Experimental modeling of mantle metasomatism coupled with eclogitization of crustal material in a subduction zone," *Petrology*, vol. 21, pp. 579–598, Nov. 2013, doi: 10.1134/S0869591113060064.
- [10] Bulatov, K.M., Zinin, P.V., Khramov, N.A., 2025. Modified spectral ratio method for distant measurement of temperature distribution by multispectral video cameras. *Comput. Opt.* 49, 151–159. <https://doi.org/10.18287/2412-6179-CO-1432>.
- [11] A. Kleppe and A. Jephcoat, "High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite," *Mineralogical Magazine - MINER MAG*, vol. 68, pp. 433–441, June 2004, doi: 10.1180/0026461046830196.
- [12] R. Boehler, "Melting of the FeFeO and the FeFeS systems at high pressure: Constraints on core temperatures," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 111, no. 2, pp. 217–227, July 1992, doi: 10.1016/0012-821X(92)90180-4.
- [13] Sharygin, V. V., Kamenetsky, V.S., Kamenetskaya, M.B., Seretkin, Y. V., Pokhilenko, N.P., 2007. Rasvumite from the Udachnaya-East Pipe: The first finding in kimberlites. *Dokl. Earth Sci.* 415, 929–934. <https://doi.org/10.1134/S1028334X07060232>.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЕВЫХ СУЛЬФИДОВ: ПРИЛОЖЕНИЕ К МАНТИЙНОМУ МОДАЛЬНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ

Якушик М.А.¹, Бутвина В.Г.^{1,2}, Голунова М.А.¹

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

²ГЕОХИ РАН, г.Москва

e-mail: yakush.mihail@yandex.ru

Джерфшерит является самым распространённым минералом среди щелочных сульфидов. Первые находки сульфидов калия были обнаружены в метеоритном веществе: энстатитовых хондритах [1]. За последние 50 лет география его находок значительно расширилась, джерфшерит был найден в земных условиях, в различных обстановках: в щелочных массивах [2,3], медно-никелевых месторождениях [4], вулканических породах [5], высокотемпературных контактовых породах (например, [6]), карбонатитах [7], кимберлитах [8] и щелочных основных и ультраосновных породах [9-11].

Минералы калиевых сульфидов, включающие джерфшерит ($(K(Na,Cu)_6(Fe,Cu,Ni)_{24}S_{26}(Cl,S))$), расвумит (KFe_2S_3), бартонит (KFe_3S_4) и мурунскит ($K_2Cu_3FeS_4$), представляют особый интерес для понимания процессов в восстановительных щелочных средах. Хотя эти минералы не являются строго изоструктурными, они демонстрируют тесные парагенетические связи и общие геохимические особенности. Джерфшерит, являясь наиболее распространённым представителем этой группы, демонстрирует исключительно широкие изоморфные замещения: в катионных позициях (K, Ba, Na, Cu) и (Fe, Cu, Ni), а в анионных - сера и хлор. Эти особенности состава, наряду с вариабельностью содержания хлора в обеих минеральных группах, отражают общие тенденции изоморфизма в калиевых сульфидах. Широкие твёрдые растворы между концевыми членами подчеркивают их генетическое родство и сходство условий кристаллизации в восстановительных щелочных средах.

Значительная часть находок джерфшерита связана с высокотемпературными магматическими и мантийными процессами. Первоначально он был идентифицирован в энстатитовых хондритах [1], что указывает на его образование в ранней Солнечной системе. В земных условиях его магматический генезис наиболее убедительно демонстрируется в кимберлитах [8] и щелочных ультраосновных породах [9,10]. Ключевым доказательством этого является присутствие джерфшерита в виде мельчайших включений в магматических минералах и даже в алмазах [12,13], что свидетельствует о его кристаллизации непосредственно из расплава. Исследователями предлагается два основных механизма: взаимодействие первичных Fe-Ni-Cu сульфидов с K-Cl-обогащенными мантийными флюидами или прямая кристаллизация из специфического кимберлитового расплава, крайне обогащенного щелочами и хлором [7,14]. Аналогично, в медно-никелевых месторождениях Норильского типа ряд ученых связывает образование джерфшерита с дифференциацией габбро-долеритовых интрузий, рассматривая его как продукт магматической стадии [4,15].

Широко распространена точка зрения, что джерфшерит часто формируется на постмагматических стадиях. В агпаитовых нефелиновых сиенитах щелочных массивов его образование относят к поздним метасоматическим процессам при температурах 250–350 °C [16]. В этих условиях источником калия служили породообразующие минералы, а металлы заимствовались из ранних сульфидов или оксидов [17]. Для медно-никелевых месторождений существует гипотеза, согласно которой щелочные сульфиды кристаллизуются из гидротермальных флюидов в условиях низкой летучести кислорода [18-20]. Отношение к породообразующим минералам и первичным сульфидам повсеместно указывает на более позднюю кристаллизацию щелочных сульфидов [21,22]. Джерфшерит также демонстрирует устойчивость в условиях высокотемпературного контактового метаморфизма. Он был обнаружен в скарнах, образовавшихся при воздействии щелочных интрузий, как, например, в Тажеранской интрузии [23], Йоко-Довыренском массиве [24] и скарнах Апусени [25]. Температуры формирования в таких обстановках могут достигать 700–900 °C. Его нахождение в карбонатитах Oslo Rift [26] и пирометаморфических породах комплекса Хатрурим [27] расширяет представления об условиях его стабильности.

Особого внимания заслуживает близкое структурное родство между джерфшеритом и бартонитом. Исследования показывают, что бартонит может рассматриваться как производное структуры джерфшерита [28]. Это родство проявляется в существовании непрерывных изоморфных рядов между ними, что подтверждается находками промежуточных фаз в диатреме Койот Пик. Аналогичные изоморфные отношения наблюдаются и в серии бартонит-хлорбартонит, где отмечается полный изоморфный ряд между серным (KFe_3S_4) и хлорсодержащим конечными членами.

Важной особенностью джерфишерита является его исключительно широкая изоморфная смесимость. Состав минерала служит индикатором условий формирования: для метеоритов характерна железистая разновидность [29], а в кимберлитах — никелистая [7]. Наблюдаются изоморфные ряды по катионам (K–Rb–Cs–Tl) и анионам (S–Cl), причем изоморфизм K–Tl–Cs характерен для щелочных комплексов [30, 31]. Широкие твёрдые растворы, вплоть до непрерывных рядов между джерфишеритом и бартонитом, были обнаружены в диатреме Койот Пик [28], а в Хибинском массиве — медьсодержащие разновидности [21, 32]. Эта вариабельность состава напрямую отражает химическую специализацию рудообразующих систем.

Настоящая работа направлена на экспериментальное моделирование условий формирования джерфишерита ($K_6(Fe^{2+}, Cu, Ni)_{25}S_{26}Cl$) — ключевого минерала-индикатора мантийного метасоматоза. Исследовались условия совместной стабильности джерфишерита и бартонита ($K_6Fe_{20}S_{26}(S, Cl)$) в моделируемой системе Fe–S–Cl–K(+Ni, Cu). Эксперименты проводились на газовой бомбе высокого давления при строго контролируемых термобарических параметрах: давление 5 кбар, температура 600°C, продолжительность опытов 7 суток. В качестве исходных материалов использовалась сульфидная смесь пирит:халькопирит:пентландит в соотношении 5:1:2, моделирующая первичные мантийные сульфиды. К сульфидной смеси добавлялся флюид в количестве 10% от общей массы системы. Состав флюида варьировал: исследовались соотношения $KCl:K_2CO_3 = 1:1$ и $1:2$. Такой экспериментальный подход обеспечил возможность исследования механизмов взаимодействия первичных сульфидов с K–Cl обогащенными флюидами, моделирующими мантийные метасоматические процессы.

В первой серии экспериментов с соотношением $KCl:K_2CO_3 = 1:1$ в продуктах реакции наблюдалось доминирование карбонатов калия и сульфатного стекла. Присутствовали единичные зерна сульфидов с нестехиометрическим составом, вероятно, из-за захвата сульфатной части матрицы. Парагенетическая ассоциация включала карбонаты, оксид железа, KCl и сульфиды. Анализ соотношения калия и железа в сульфидных фазах указывает на образование структур, близких к бартонит (KFe_3S_4), что подтверждается повышенным отношением Fe/K. Наличие темного карбоната с пиритоподобными очертаниями свидетельствовало о его новообразовании в ходе эксперимента. Кроме калиевых сульфидов, в образце был обнаружен пирит, представленный двумя генерациями. В крупных исходных зернах пирита содержание никеля составляло около 1%, а меди — незначительное. Матричные новообразованные зерна имели повышенное содержание меди и калия по сравнению с первичной генерацией.

Во второй серии экспериментов с измененным соотношением $KCl:K_2CO_3 = 1:2$ было установлено значительное изменение состава синтезированных калиевых сульфидов. Составы продуктов реакции демонстрировали промежуточные характеристики между бартонитом и джерфишеритом, образуя непрерывный изоморфный ряд. Важной особенностью было варьирование содержания никеля от 1 до 3%, что подтверждало возможность широкого изоморфного замещения в структуре этих минералов. В исследуемом образце установлена парагенетическая ассоциация, включающая карбонаты, оксид железа, хлорид калия и сульфидные фазы. Химические анализы сульфидов показывали значительные отклонения от стехиометрических составов, что свидетельствовало о широком развитии изоморфных замещений в их структуре. На основании характерного соотношения калия и железа можно было предположить присутствие в системе бартонита.

Детальное изучение состава калиевых сульфидов выявило их промежуточный характер между бартонитом и джерфишеритом, образуя непрерывный ряд твёрдых растворов. Важной особенностью было варьирование содержания никеля от 1 до 3%, что указывало на его изоморфное вхождение в структуру сульфидных фаз в качестве примесного компонента. Полученные данные подтверждали возможность широкого изоморфизма в системе K–Fe–Ni–S и подчеркивали важность точного контроля химического состава флюида для направленного синтеза целевых сульфидных фаз. Проведенные эксперименты выявили ключевую роль соотношения $KCl:K_2CO_3$ во флюиде как критического фактора, определяющего состав образующихся калиевых сульфидов. Установлено, что избыток K_2CO_3 во флюиде смещал равновесие в сторону образования джерфишерита, в то время как более высокое содержание KCl способствовало стабилизации бартонитоподобных фаз.

Полученные данные подтвердили возможность образования джерфишерита на поздней стадии процесса калиевого модалного мантийного метасоматоза (на данной стадии главную роль играет сродство калия к железу), в результате индикаторной реакции взаимодействия Fe–Ni–Cu сульфидов с K–Cl обогащенными флюидами. Результаты работы согласуются с одной из предложенных в литературе моделей формирования джерфишерита в кимберлитах и представляют новые экспериментальные доказательства влияния состава флюида на стабильность калиевых сульфидов в мантийных условиях.

Работа выполнена в рамках темы FMUF-2022-0001 государственного задания ИЭМ РАН на 2022–2026 гг.

Литература

1. Fuchs L. H. Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide, a new mineral from enstatite chondrites. – Science, 1966, v.153, No 3732. P. 166-167.
2. Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Васильева Г.Л. О находке и распространении джерфишерита в пегматитах Хибинского массива. ГРМ, 1971, Т. 13, № 2, с. 62-71.
3. Добровольская М.Г., Соколова М.Н. Сульфидная минерализация в щелочных породах и пегматитах Хибинского массива. Геология рудных месторождений. 1978. Т. 20. № 5. С. 25-33.
4. Генкин А.Д., Тронева Н.В., Журавлёв Н.Н. Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди – джерфишерита. //Геол. рудн. местор., 1969. № 5., с. 57-66.
5. Sharygin, V. V. (2012). Mineralogy of metacarbonate xenolith from alkali basalt, E. Eifel, Germany. In Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism. Book of Abstracts, XXIX International Conference. Training Program: Alkaline Magmatism of the Earth, Sudak-Moscow, ONTI GEOCHI RAS (pp. 156-158).
6. Конев А.А., Афонин В.И., Перфильева Л.А., Ущиповская З.Ф. Джерфишерит из скарнов Тажерана. В кн. Вопросы минералогии горных пород и руд Восточной Сибири. Иркутск, 1972. с. 15-22.
7. Когарко Л.Н., Турков В.А. «Особенности кристаллизации ультраосновных щелочных расплавов по данным изучения включений (Массив Кугда, Полярная Сибирь)». Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Международное (стран СНГ) совещание 10-16 сентября 2007 года, г. Донецк, с. 116-118.
8. Шарыгин В.В., Каменецкий В.С., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Минералогия и генезис хлоридсодержащих нодулей из кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия. Донецк, 2007. С. 269-271.
9. Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A. Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, Polar Siberia // Contr. Miner. Petrol., 1991, v. 109, p. 124—129
10. Kogarko, L. N., & Zartman, R. E. (2007). A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha-Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia. Mineralogy and Petrology, 89 (1-2), 113-132.
11. Sorokhtina N.V., Asavin A.M., Senin V.G. K-bearing sulfides in carbonatites of the Guli massif of the Polar Siberia. Abstracts of XXVII International conference School «Geochemistry of Alkaline rocks». 2010. Moscow-Koktebel'. p. 183-186.
12. Буланова Г.П., Шестакова О.Е., Лескова Н.В. Джерфишерит в сульфидных включениях из алмаза // ДАН, 1980. Т. 255. № 2. С. 430-433.
13. Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии // Новосибирск. Наука. 1990. 120 с.
14. Kitayama Yumi, Thomassot Emilie, Galy Albert, Golovin Alexander, Korsakov Andrey, d'Eyrames Elisabeth, Assayag Nelly, Bouden Nordine, Ionov Dmitri. Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources. Chemical Geology 455 (2017) 315–330.
15. Дистлер В.В., Илупин И.П., Лапутина И.П. Глубинные сульфиды кимберлитов и некоторые особенности медно-никелевого рудообразования // Изв. АН СССР, 1987, № 4, с. 78—87.
16. Zaccarini F., Thalhammer O.A.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. Djerfisherite in the Guli dunite complex Polar Siberia: a primary or metasomatic phase? The Canadian Mineralogist. 2007. Т. 45. № 5. С. 1201-1211.
17. Еремеев Н.В., Добровольская М.Г., Муравицкая Г.Н. Новая находка джерфишерита в породах калиевой щелочной серии Инаглинского комплекса (Алданский щит). ДАН СССР, 1982, Т. 263, № 5, с. 1210-1212.
18. Barkov A.Y., Laajoki K.V.O., Gehor S.A. et al. Chlorine-poor analogues of djerfisherite – thalfenisite from Noril'sk, Siberia and Salmagorsky, Kola peninsula, Russia // Canad. Min. 1997. V. 35. P.1421-1430.
19. Szymanski, J.T. (1995): The crystal structure of owensite, (Ba,Pb)6(Cu,Fe,Ni)25S27, a new member of the djerfisherite group. Canadian Mineralogist, 1995. 33, 671-678.
20. Laflamme J.H.G., Roberts A.C., Criddle A.J., Cabri L.J. Owensite, (Ba,Pb)6(Cu,Fe,Ni)25S27, a new mineral species from the Wellgreen Cu-Ni-Pt deposit, Yukon // Canadian Mineralogist. 1995. V. 33. P. 665-670.
21. Азарова Ю.В., Кринов Д.И., Соколова М.Н. Структурное и генетическое родство джерфишерита и бартонита и проблема изооморфизма в системе джерфишерит - «Cu-джерфишерит – бартонит. Новые данные о минералах. 2006. № 41. С. 98-107.
22. Лисицин Д.В., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Щербачев Д.К., Трубкин Н.В., Кононкова Н.Н. Сульфидная минерализация в высокощелочных пегматитах горы Коашва (Хибинский массив, Кольский полуостров) // ГРМ, 2002, Т. 44. № 5, с.437- 449.
23. Sharygin V.V., Starikova A. Ye. Sulfide associations in garnet-melilite-wollastonite skarns of the Tazheran alkaline massif, Baikal region, in Geochemistry of magmatic rocks-2010. // Abstracts of XXVII International conference school "Geochemistry of alkaline rocks". - Moscow-Koktebel'. pp. 164-166.

24. Кислов Е.В., Орсов Д.А., Пушкарёв Е.В. Галогены в джерфшерите из магнезиального скарна Йокон-Довыренского платиноносного массива (Северное Прибайкалье)// Геология и геофизика. 1994. Т.35. № 11. С. 54 - 57.
25. Pascal M-L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R., and Marincea A.S. The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni mountains, Carpathians, Romania //The Canadian Mineralogist. 2001. Vol. 39, pp. 1405-1434. http://rruff.info/doclib/cm/vol39/CM39_1405.pdf
26. Jamtveit B., Dahlgren S., Austrheim H. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from the Oslo Rift, Southern Norway. // Amer. Miner. 1997. V. 82. P. 1241–1254.
27. Galuskina, I.O., Krüger, B., Galuskin, E.V., Krüger, H., Vapnik, Y., Murashko, M., Agakhanov, A.A., Pauluhn, A. and Olieric, V. 2017 Zoharite, IMA 2017-049. CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1281; Mineralogical Magazine: 81: 1279–1286.
28. Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R. Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral // Amer.min. 1981. V. 66. N 3-4. P. 369-375.
29. El Goresy A., Grogler N., Otteman J. Djerfsherite Composition in Bishopvill, Pena Blanca Springs, St. Marks and Toluca Meteorites. Chemie der Erde, 1971. Bd. 30. H. 1-4.
30. Шарыгин В.В. К-Pb- и К-Ва-фазы группы джерфшерита в высококальциевых породах. 2016. С. 153-156.
31. Barkov A.Y., Martin R.F., Cabri L.J. Rare sulfides enriched in K, Tl and Pb from the Noril'sk and Salmagorsky complexes, Russia: new data and implications // Mineralogical Magazine. 2015. V. 79 (3). P. 799–808.
32. Добровольская М.Г., Цепин А.И., Вьяльсов Л.Н., Илупин И.П., Муравьёва И.В., Басова Г.В., Бежьевская Г.П. Об изоморфизме железа, никеля, меди в джерфшерите. Сб. Изоморфизм в минералах. М. Наука. 1975. С. 162-168.