

Том 69, Номер 4

ISSN 0016-7525

Апрель 2024



ГЕОХИМИЯ



Журнал публикует оригинальные работы по всем разделам геохимии, космохимии, термодинамики природных процессов, геохимии органического вещества, геохимии океана и экологии.



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 4, 2024

Геохимия элементов группы платины в океане

Е. Д. Бережная, А. В. Дубинин 323

Деформационная микроструктура, металлическое железо и включения полых отрицательных кристаллов в оливине из палласита сеймчан: свидетельство твердофазного восстановления Fe^{2+}

*Н. Р. Хисина, Д. Д. Бадюков, К. А. Лоренц, Ю. Н. Пальянов,
И. Н. Куприянов, Б. Б. Шкурский* 341

Образование рихтерита в системе энстатит-диопсид в присутствии флюида $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ в приложении к процессам мантийного метасоматоза

*Е. В. Лиманов, В. Г. Бутвина, О. Г. Сафонов, А. В. Спивак,
К. В. Ван, С. С. Воробей* 354

Особенности кристаллизации андезитового расплава при умеренных давлениях водорода (экспериментальное исследование)

*Э. С. Персигов, П. Г. Бухтияров, О. Ю. Шапошникова,
Л. Я. Аранович, А. Н. Некрасов* 363

Особенности растворения лопарита в алюмосиликатных расплавах (экспериментальные исследования)

Н. И. Сук, А. Р. Котельников, А. А. Вирюс 370

Исследование растворимости ромеита в области флюидной несмесимости системы $\text{NaF--H}_2\text{O}$ при 800°C , 200 МПа

А. Ф. Редькин, Н. П. Котова, Ю. Б. Шаповалов, А. Н. Некрасов 384

Влияние pH, CO_2 и органических лигандов на кинетику растворения талька и лизардита

О. Н. Карасева, Л. З. Лакистанов, Д. А. Ханин, А. С. Проскурякова 393

Влияние атмосферной циркуляции на сезонную динамику химического состава снежного покрова в Печоро-Илычском заповеднике

М. И. Василевич, Н. С. Смирнов 404

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОКЕАНЕ

© 2024 г. Е. Д. Бережная^а *, А. В. Дубинин^а

^аИнститут океанологии им. П.П. Шишова РАН,
Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: berezhnaya.ed@ocean.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

В обзоре рассмотрено современное состояние исследований по геохимии элементов платиновой группы (ЭПГ) в океане. Поведение ЭПГ в водной среде определяется их степенью окисления, возможностью ее менять и комплексообразованием. Различие химических свойств ЭПГ приводит к тому, что в океане они не сохраняют групповое поведение и значительно фракционируют. Это является их характерной чертой, наряду с ультранизкими содержаниями. В работе описаны источники поступления ЭПГ в океан, их поведение в зоне смешения река–море, распределение в морской воде. Рассмотрены процессы накопления ЭПГ в осадках, сульфидных и железомарганцевых отложениях океана. Обсуждаются возможные механизмы аккумуляции ЭПГ на железомарганцевых оксигидроксидах.

Ключевые слова: элементы группы платины, морская вода, донные отложения, железомарганцевые корки, железомарганцевые конкреции, гидротермальные сульфиды

DOI: 10.31857/S0016752524040019, **EDN:** KLSGRJ

ВВЕДЕНИЕ

Группа платины включает в себя 6 химических элементов: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), иридий (Ir), платина (Pt) и осмий (Os). Элементы платиновой группы (ЭПГ) являются наименее распространенными стабильными элементами на поверхности Земли. Все они относятся к стратегическим металлам, активно используются в автомобильной, электронной и ювелирной отраслях промышленности и в сфере наукоемких технологий. Широкое применение родия, платины и палладия в каталитических конверторах и промышленности привело к возрастанию их антропогенного поступления в окружающую среду — 86–98% от общего потока (Sen, Peucker-Ehrenbrink, 2012). В связи с этим важно понимать процессы трансформации ЭПГ в зоне река–море, и знать потоки платиноидов в океан и в донные отложения, чтобы оценить возможное влияние антропогенного поступления. Вторая причина актуальности изучения геохимии платиноидов в океане — формирование заметного ресурсного потенциала океанских полезных ископаемых. Известно, что железомарганцевые отложения и металлоносные осадки накапливают значительные количества редких элементов, в том числе и платины, которая может извлекаться попутно (Hein et al., 2013). Исходя из этих фактов, целью работы является обобщение современных представлений о геохимическом цикле платиноидов

в океане. Существуют обзорные работы, в которых рассмотрен геохимический цикл платины на Земле (Reith et al., 2016), поведение платиноидов в окружающей среде (Zereini et al., 2015), поведение платиноидов и их изотопов в океане (Sharma et al., 2019). В настоящей работе мы бы хотели расширить эти представления новейшими литературными данными, а также сосредоточить внимание на основных процессах поступления платиноидов в океан и их перехода в осадочные отложения.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭПГ

Изучение геохимии элементов группы платины в океане всегда было связано с аналитическими сложностями. Достижения в области анализа редких и рассеянных элементов за последнее десятилетие были обусловлены улучшениями при отборе проб и концентрировании, а также развитием аналитических методов и подходов (Conway et al., 2021).

Несмотря на успехи в области аналитических методов, актуальными остаются проблемы их недостаточной чувствительности при определении низких содержаний в образцах сложного состава, длительность и трудоемкость анализа. Прямое определение ЭПГ в природных объектах затруднено ввиду низких содержаний и мешающего влияния элементов матрицы. По этой причине при определении платиноидов в морской воде и донных

отложениях используют комбинированные методы с предварительным концентрированием. В качестве методов концентрирования зачастую используется сорбция на ионообменных полимерах. Среди инструментальных методов при изучении ЭПГ в воде и в донных отложениях океана используется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная (оптико-эмиссионная) спектрометрия. Способы концентрирования и аналитического определения, их достоинства и недостатки обсуждаются в многочисленных обзорах (например, Моходоева и др., 2007; Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020; Komendova, 2020). В геохимических исследованиях довольно часто применяется вариант масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Перед разложением и отделением от элементов матрицы в пробу вводятся определяемые элементы, обогащенные стабильными изотопами, например ^{99}Ru , ^{106}Pd , ^{191}Ir , ^{194}Pt (Палесский и др., 2009). При использовании изотопного разбавления интерференции способны вносить значительные ошибки в результаты, поэтому зачастую этот метод реализуется на масс-спектрометрах высокого разрешения.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Элементы группы платины относятся к сидерофильным элементам. Земная кора обеднена платиноидами в сравнении с ядром и мантией Земли, и содержит менее 0.001% общего количества ЭПГ (Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001). Это связано с тем, что в ходе аккреции Земли из хондритного материала произошел переход платиноидов преимущественно в металлическую и сульфидную фазы нижней мантии и ядра. В зависимости от массы атомов платиноиды делятся на легкие (Ru, Rh, Pd) и тяжелые (Ir, Pt, Os) элементы. В геологических процессах ЭПГ делятся на 2 группы в зависимости от

температуры плавления металлов – группа Ir (Os, Ir, Ru – наиболее тугоплавкие) и группа платины (Rh, Pd, Pt).

Средние содержания платиноидов в верхней земной коре, полученные разными исследователями, разнятся в зависимости от используемого подхода (табл. 1).

Авторы работы (Gao et al., 1998) определяли концентрации платиноидов в различных типах пород и усредняли их в зависимости от распространенности. В работе (Schmidt et al., 1997) для определения среднего состава ЭПГ использован импактный расплав Балтийского щита. В работах (Park et al., 2012; Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001) исследовались мелкозернистые осадки и осадочные породы (лессы, сланцы). Авторы работы (Park et al., 2012) склонны были полагать, что содержания Ru в работе (Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001) завышены вследствие аналитической ошибки. С целью уточнения данных по распространенности были исследованы содержания платиноидов в диамектитах (Chen et al., 2016), которые в данной работе будут приняты в качестве средних концентраций ЭПГ в земной коре.

В табл. 1 приведены содержания ЭПГ в базальтах срединно-океанических хребтов (MORB, mid-oceanic ridge basalts) (Crocket, 2002) и в хондрите CI (McDonough, Sun, 1995). MORB отражают состав платиноидов в океанической коре. Содержания ЭПГ нормализуют на хондрит, как на протопланетное вещество, близкое по составу к первичной Земле. Как правило, на графиках платиноиды располагаются в порядке уменьшения температуры конденсации в магматических расплавах – $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$.

В окружающую среду ЭПГ поступают в основном в виде тонкодисперсных частиц, реже – в растворенной форме (Кубракова и др., 2017). Изменение окислительно-восстановительных условий

Таблица 1. Содержания ЭПГ (нг/г) в верхней земной коре (1–6), базальтах срединно-океанических хребтов (7) и хондрите CI (8)

№	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Источник
1	–	0.05	0.1	0.06	0.4	0.4	Wedepohl, 1995
2	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	1.06 ± 0.4	0.38 ± 0.21	1.5 ± 0.5	2 ± 0.5	Schmidt et al., 1997
3	–	–	–	–	1.5	1.46	Gao et al., 1998
4	0.03	0.02	0.21	–	0.51	0.52	Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001
5	–	0.02	0.03	0.018	0.6	0.53	Park et al., 2012
6	0.059 ± 0.016	0.036 ± 0.08	0.079 ± 0.026	–	0.80 ± 0.22	0.80 ± 0.26	Chen et al., 2016
7	0.02	0.03	0.07	0.008	0.41	0.46	Crocket, 2002
8	490	455	710	130	1010	550	McDonough, Sun, 1995

среды приводит к взаимным превращениям этих форм. Элементы платиновой группы являются типичными комплексообразователями, этому способствует высокий заряд ионов, небольшие ионные радиусы, наличие незаполненных d-орбиталей. Как и все элементы переходных периодов, платиновые металлы могут находиться в различных степенях окисления. Осмий и рутений способны к проявлению степеней окисления VII и VIII. Стабилизация этих степеней окисления возможна лигандами, которые образуют с металлами ионные связи, а именно с кислородом и оксигалогенидами. Степень окисления VI более характерна для кислородных соединений осмия и рутения. Средние степени окисления – IV и III у рутения, осмия и иридия, IV у платины и II у платины и палладия – наблюдаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами (аминами, аммиаком, галогенами). Для родия характерна степень окисления III. Низшие степени окисления у платиновых металлов (II и I) встречаются реже, в основном в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами (Золотов и др., 2003). В большинстве геологических обстановок в соответствии с концентрациями кислорода наиболее вероятной предсказанной степенью окисления платины и палладия является +2 (Wood, Cabri, 2002). В гипергенезе с высокими содержаниями кислорода для Pt может быть характерна степень окисления +4.

Поведение ЭПГ в природных процессах контролируется процессами комплексообразования. Наиболее значимыми лигандами для платины и палладия являются хлорид, гидроксил, сульфид, аммоний и тиосульфат (Colombo et al., 2008). При окислении сульфидных руд, в том числе бактериальном, наблюдается переход в раствор платиноидов в присутствии мышьяковой кислоты, тиосульфат-иона. Для поверхностных вод характерны гидроксо- и гидроксохлоридные комплексы ЭПГ, растворимые соединения ЭПГ с гуминовыми веществами (Кубракова и др., 2017). Гуминовые вещества и фульвокислоты активно связывают соединения ЭПГ и на порядки увеличивают их миграционную способность (Кубракова и др., 1988; Кубракова и др., 2017). В высокотемпературных растворах основными формами переноса платины и палладия являются $PtCl_4^{2-}$ и $PdCl_4^{2-}$ (Tagirov et al., 2013; Тагиров и др., 2015).

КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМЫ ЭПГ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Поведение платиноидов в морской воде определяется их степенью окисления, способностью окисляться/восстанавливаться, комплексообразованием. Концентрации ЭПГ в морской воде составляют от сотых до десятых пмоль/кг (табл. 2, рис. 1). Наиболее распространенными платиноидами

в морской воде являются платина и палладий, наименее – иридий. Для удобства публикуемые концентрации элементов были переведены в пмоль/кг.

Предполагается, что в океане платина находится в форме соединений Pt(II) и Pt(IV), в виде комплексов – $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_3OH^{2-}$ (Cosden, Byrne, 2003). Было показано, что в обычных для морской воды условиях pH = 7.5–8.4 Pt(IV) доминирует над Pt(II) (Cobelo-García et al., 2013). Концентрации платины, растворенной в морской воде, в последние десятилетия были определены методами вольтамперометрии (Cobelo-García et al., 2013; López-Sánchez et al., 2019) и ИР-ИСП-МС (Colodner et al., 1991; Fischer et al., 2018; Suzuki et al., 2014) и составили 0.1–0.4 пмоль/кг (табл. 2). Предполагается, что полученные результаты различаются из-за присутствия коллоидных форм и/или наночастиц платины, недоступных для определения электрохимическими методами (Monteiro et al., 2021). В свою очередь, метод изотопного разбавления чувствителен к процедуре пробоподготовки и уравниванию с изотопной меткой. По данным (Suzuki et al., 2014) для профиля платины в океане характерно консервативное распределение. Концентрации платины в западной части Атлантического океана (López-Sánchez et al., 2019) совпали с опубликованными ранее (Colodner, 1991), но профиль Pt отличался от консервативного, сорбционного и биогенного типа. Были выявлены повышенные содержания платины в поверхностных водах высоких широт, консервативное смешивание для глубоких вод (>1000 м), сходство с профилем кислорода (снижение в зонах кислородного минимума) (López-Sánchez et al., 2019). Время пребывания платины в океане оценено как $2.4 (\pm 1.0) \times 10^4$ лет (Soyol-Erdene, Huh, 2012). Это ниже, чем время пребывания элементов консервативного типа распределения (> 10^5 лет), и выше, чем сорбционного (< 10^3 лет), но внутри диапазона, характерного для биогенных элементов (10^3 – 10^5 лет) (Donat, Bruland, 1995).

Палладий в морской воде присутствует в степени окисления (II) в виде хлоридных комплексов состава $PdCl_4^{2-}$, которые могут гидролизироваться до $PdCl_3OH^{2-}$ (Cobelo-García et al., 2021). Концентрации Pd составили 0.1–0.66 пмоль/кг (Mashio et al., 2022; Lee, 1983). В Тихом океане наблюдался сорбционный тип распределения палладия. В Атлантическом океане было проанализировано 2 пробы (на глубинах 100 и 1000 м), в полученных концентрациях не обнаружено значительных различий (рис. 1).

Иридий в морской воде находится в трехвалентном состоянии в виде смешанных гидроксо- и хлорокомплексов. Концентрации иридия, полученные методом термоионизационной масс-спектрометрии

Таблица 2. Концентрации платиноидов в морской воде

Элемент	Концентрации, пмоль/кг	Тип профиля распределения с глубиной	Метод определения	Источник
Rh	0.39–1	биогенный	ИР-ИСП-МС	Bertine et al., 1993
Pd	0.1–0.3	сорбционный	ИР-ИСП-МС	Mashio et al., 2022
	0.18–0.66	биогенный	ЭТААС	Lee, 1983
Ir	0.0004–0.0029	—	ТИМС	Anbar et al., 1997
	0.005–0.019	смешанный	ИНАА	Li et al., 2007
Pt	0.47–1.19	биогенный	ЭТААС	Goldberg et al., 1986; Hodge et al., 1985
	0.17–1.6	сорбционный	инверсионная вольтаметрия	Jacinto, van den Berg, 1989
	0.11–0.41	консервативный	ИР-ИСП-МС	Colodner et al., 1991
	0.19–0.24	консервативный	ИР-ИСП-МС	Suzuki et al., 2014
	0.2–0.4	консервативный	ИР-ИСП-МС	Fischer et al., 2018
	0.11–0.32	смешанный	инверсионная вольтамперометрия	López-Sánchez et al., 2019
Os	0.055–0.058	консервативный	ТИМС	Levasseur et al., 1998
	0.031–0.074	биогенный	ТИМС	Chen, Sharma 2009
	0.047–0.054	консервативный	ТИМС	Gannoun, Burton, 2014

Примечания. ИР-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и изотопным разбавлением, ТИМС – термоионизационная масс-спектрометрия, ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ, ЭТААС – атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией.

с изотопным разбавлением (ID-TIMS), в водах Атлантического и Тихого океанов варьируют от 0.0004 до 0.0029 пмоль/кг (Anbar et al., 1997). В Беринговом море и Северном Ледовитом океане концентрации иридия составили 0.005–0.019 пмоль/кг и 0.007–0.010 пмоль/кг соответственно (Li et al., 2006), определения были выполнены методом нейтронно-активационного анализа. Данные, полученные в этих двух исследованиях, различаются на порядок, вероятно, из-за особенностей используемых аналитических методов и требуют уточнения. Время пребывания иридия в океане оценивается от 2×10^3 до 2×10^4 лет (Anbar et al., 1996).

Предполагается, что рутений существует в океанской воде в степени окисления Ru(IV) в виде гидроксокомплексов $\text{Ru}(\text{OH})_n^{4-n}$. Достоверные данные по распределению рутения в водной толще отсутствуют. Выполненные определения в прошлом столетии значительно разнятся и составляют 12.5 пмоль/кг (Beikov et al., 1983) и 0.047 пмоль/кг (Koide et al., 1986).

Концентрации родия были определены в северо-восточной части Тихого океана (Bertine et al., 1993) и варьировали от 0.38 до 0.1 пмоль/кг. Низкие концентрации наблюдаются у поверхности, с глубиной концентрации родия в воде растут, что

характерно для элементов с биогенным типом распределения. В океанской воде родий находится в степени окисления Rh(III) в виде смешанных гидроксохлоридных комплексов $\text{RhCl}_a(\text{OH})_b^{3-(a+b)}$.

Согласно термодинамическим данным, осмий в морской воде находится в степени окисления Os(VIII) в виде оксианиона OsO_4^0 либо в виде комплексов с органическими лигандами. Вероятно, не весь растворенный осмий находится в высшей степени окисления (Chen, Sharma, 2009). Поздние данные свидетельствуют в пользу того, что осмий имеет консервативный профиль распределения в морской воде (Gannoun, Burton, 2014; Sharma, 2019). Его концентрации составили от 0.031 до 0.074 пмоль/кг.

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЭПГ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ИХ ФОРМ НА ГРАНИЦЕ РЕКА–МОРЕ

Все источники вещества в океане по генезису можно разделить на эндогенные (связаны с вулканической и гидротермальной деятельностью), экзогенные (речной и ледниковый сток, абразия берегов, эоловый перенос, атмосферные осадки) и космогенные (метеориты).

Вероятно, основным экзогенным источником элементов группы платины в океане является взвешенный и растворенный речной сток (Soyol-Erdene, Huh, 2012). В отсутствие антропогенного влияния в реках наблюдаются субпикомольные содержания растворенной платины (табл. 3).

Концентрации растворенной платины в незагрязненных реках ниже, чем в конечном члене зоны смешения река–море – морской воде (Cobelo-García et al., 2013; Padan et al., 2019). В эстуариях Лерез и Жиронды наблюдается неконсервативное поведение платины. При увеличении солености происходит ремобилизация платины, сорбированной на взвешенных частицах. Минимум концентрации платины наблюдается при пониженной солености в зоне максимальной мутности. Близкое к консервативному распределение платины в зоне смешения наблюдалось в зимнее время в присутствии ледового покрова (Dang et al., 2022) за счет снижения поступления органических и органо-минеральных коллоидов в реку. На вертикальном профиле с увеличением солености наблюдается повышение содержания платины, что может быть связано с минерализацией органики, на которой была сорбирована платина, а также со снижением количеств взвешенного вещества. С увеличением солености наблюдается увеличение растворенной платины, что может быть результатом роста доли хлоридных форм платины, которые менее склонны сорбироваться на частицах (рис. 2) (Cobelo-García et al., 2008). Концентрации растворенной платины в загрязненных реках могут быть на порядок выше, в эстуариях рек Тама и Ара (Япония) концентрации платины составляли 4.8–35.2 пмоль/кг (Obata et al., 2006).

Распределение взвешенной и растворенной форм платины было изучено в эстуариях рек Лерез и Жиронды (Cobelo-García et al., 2013, 2014). Содержания платины во взвешенном веществе составили 1.02–8.97 пмоль/г (0.2–1.7 нг/г), что близко к содержаниям платины в земной коре (0.8 нг/г, Chen et al., 2016). Было

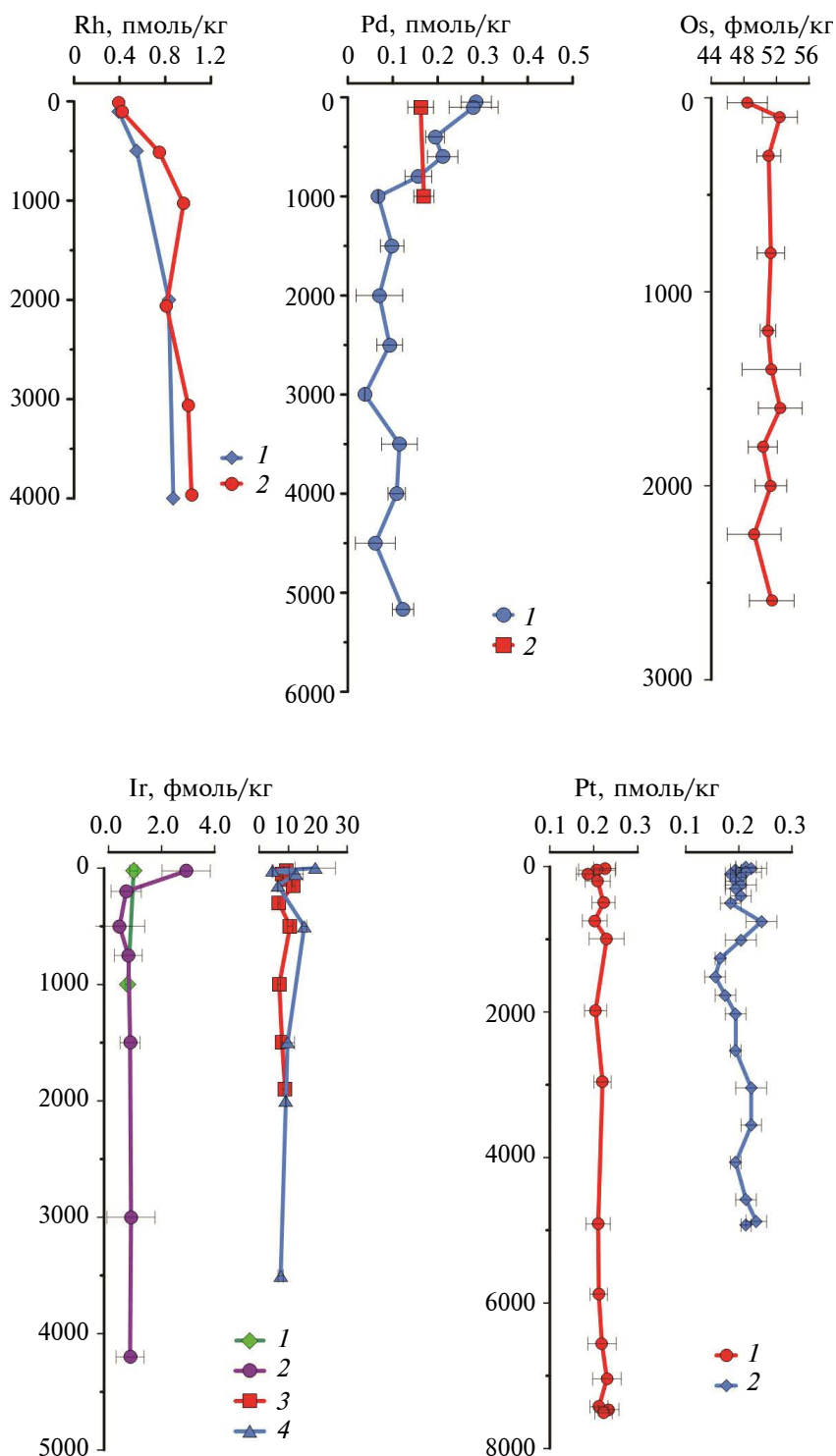


Рис. 1. Распределение ЭПГ в морской воде с глубиной (м). Показаны концентрации родия в северо-восточной части Тихого океана (Bertine et al., 1993) в августе (1) и ноябре (2) 1990 г., палладия в северо-восточной части Тихого океана (1) и в Атлантическом океане (2) (Mashio et al., 2022), осмия в северной части Атлантического океана (Gannoun, Burton, 2014), Ir в Тихом (1) и Атлантическом океанах (2) (Anbar et al., 1997), Северном Ледовитом океане (3) и Беринговом море (4) (Li et al., 2007), распределение платины с глубиной в северо-западной части Тихого океана (1) (Suzuki et al., 2014) и в юго-западной части Атлантического океана (2) (López-Sánchez et al., 2019).

Таблица 3. Концентрации ЭПГ в незагрязненных реках и зонах смешения река—море

Объект	Концентрации, пмоль/кг	Источник
Речная вода	Pt 0.03–0.6 Ir 0.003–0.015 Os 0.015–0.42	Cobelo-García et al., 2013; Dang et al., 2022; Padan et al., 2019; Soyol-Erdene, Huh, 2012; Anbar et al., 1996 Sharma 2012 (compiled)
Зона смешения река—море	Pt 0.27–0.62 Ir 0.0017–0.006 Pd 0.3–0.9 Rh 0.3–1.1	Cobelo-García et al., 2013; Dang et al., 2022; López-Sánchez et al., 2019; Padan et al., 2019; Anbar et al., 1996; Cobelo-García et al., 2021; Monteiro et al., 2021

показано, что в зоне смешения платина находится преимущественно в растворенной форме, а Rh — в составе взвешенных частиц (Cobelo-García et al., 2008; Monteiro et al., 2021).

В прибрежной зоне концентрации платины увеличиваются с глубиной, что свидетельствует о том, что осадки могут быть источником растворенной платины в воде (Mashio et al., 2017).

Поступление платины в океан из космогенного источника рассчитывалось авторами статьи (Soyol-Erdene, Huh, 2012) на основании метеоритного потока (Peucker-Ehrenbrink, Ravizza, 2000) и содержания платины в хондрите (990 нг/г, Anders, Grevesse, 1989) и составило 29 кг/год. Поступление платины

с эоловым материалом оценено в 7 кг/год (Soyol-Erdene, Huh, 2012).

Вдоль градиента солёности Жиронды концентрации палладия колебались от 0.031 ± 0.002 до 0.090 нг/кг, причем самые высокие концентрации были получены в пресноводной части (Cobelo-García et al., 2021). При низкой солёности в зоне смешения растворенный Pd в некоторой степени удаляется из раствора, что указывает на то, что в эстуарном поведении Pd играют роль процессы флокуляции коллоидного материала. Среди неорганических форм в реках преобладают нейтрально заряженные гидроксохлоридные комплексы $(\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)^0$ (Cobelo-García et al., 2008).

В речной воде Ir находится в трехвалентном состоянии. Было показано, что 75% Ir удаляется из воды при повышении солёности в зоне смешения река—море за счет коагуляции железомарганцевых оксигидроксидов и органического вещества (Anbar et al., 1996). Поступление иридия с речным стоком оценивается в 23.5 кг/год. Если учитывать, что 75% удаляется в эстуариях, то в океан поступает около 6 кг/год. Поступление Ir из космогенного источника составляет 7–61 кг/год, с эоловым материалом — 9.9 кг/год (Sharma, 2012). Иридий имеет самое короткое время пребывания в океане среди ЭПГ, которое составляет от 9 до 14 тыс. лет.

Количественные оценки бюджета осмия в океане сделаны на основании его изотопной систематики. Изотопное отношение радиогенного ^{187}Os и нерадиогенного ^{188}Os в мантии и космогенном материале практически одинаково и составляет 0.13, что примерно в 10 раз ниже, чем в речном стоке ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.45$). В океане $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ составляет 1.031, что указывает на то, что 70% общего количества осмия в океане составляет взвешенный и растворенный речной сток. Остальная часть поступает за счет гидротермального выщелачивания пород, из вулканических аэрозолей, при растворении космогенного материала (Sharma et al., 2007).

Эндогенный источник включает в себя продукты вулканической и гидротермальной деятельности.

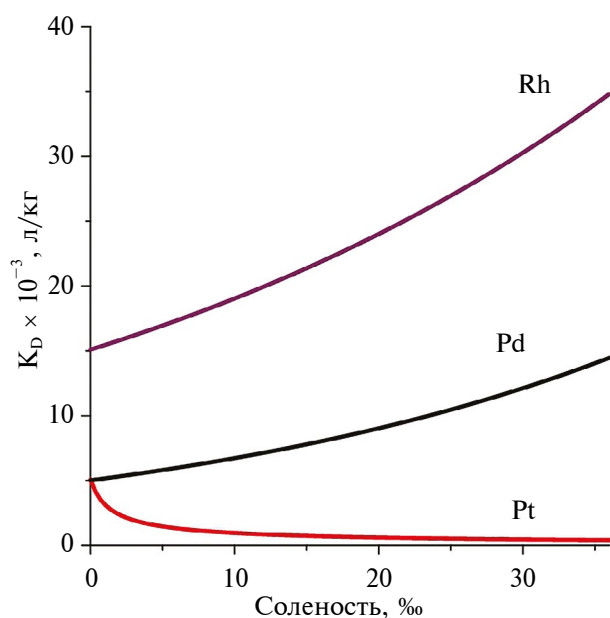


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ЭПГ (K_d , л/кг) от солёности морской воды. K_d — отношение концентрации ЭПГ во взвеси (г/кг) к растворенной (<0.45 мкм) форме (г/л). График построен по уравнениям, полученным в работе (Cobelo-García et al., 2008).

В океане вулканогенный материал представлен в основном базальтами и андезитами. Взаимодействие океанских вод с магматическими породами океана при повышенных температурах приводит к гидротермальному выщелачиванию пород, а при нормальной температуре – к подводному выветриванию (гальмиролизу). Базальты срединно-океанических хребтов обеднены платиноидами, которые при образовании магмы выделяются в сульфидный расплав, но относительно морской воды они обогащены ЭПГ. Подводное выветривание приводит к выщелачиванию платиноидов из базальтов и их поступлению в морскую воду (Peucker-Ehrenbrink et al., 2003). Имеются данные, что состав платиноидов в железомарганцевых корках формируется при участии подстилающих базальтов (Батулин и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Guan et al., 2017). Вулканические газы и пеплы содержат сравнительно высокие содержания элементов группы платины. В газовых конденсатах вулкана Кудрявый были обнаружены следующие содержания: 0.49 мг/л Pt, 0.4 мг/л Pd, 0.04 мг/л Ir, 0.009 мг/л Ru (Yudovskaya et al., 2008). Высокотемпературные конденсаты Гавайских вулканов обогащены иридием, осмием, золотом и палладием в 50, 20, 10 и 3 раза по сравнению со свежеизверженными породами (Crocket, 2000). Было показано, что пиковые концентрации платины, иридия и родия в кернах снега в Антарктиде

совпадают с периодами извержений (Soyol-Erdene et al., 2011). На сегодняшний день количественные оценки поступления платиноидов в океан из вулканического источника отсутствуют.

Поведение платиноидов в природном гидротермальном процессе изучено мало. Опубликованы данные по содержанию платиноидов в гидротермальном растворе современных континентальных гидротермальных систем (McKibben et al., 1990) и во флюиде САХ (Colodner, 1991). Содержание платины во флюиде САХ составляло 500 ± 200 фмоль/кг Pt, по концентрации Mg исследуемый флюид был близок к конечному члену и содержал не более 9% морской воды.

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОСАДКАХ ОКЕАНА

Накопление платиноидов в осадках океана подчиняется циркумконтинентальной зональности, что выражается в росте содержаний ЭПГ от берега в пелагические области. Средние содержания Pt и Pd растут в ряду терригенные осадки > гемипелагические глины > пелагические глины (табл. 4, Terashima et al., 2002).

Содержания платиноидов в терригенных осадках варьируют в зависимости от состава обломочного материала, которым они сложены (Terashima,

Таблица 4. Содержания ЭПГ (нг/г) в различных типах океанических отложений

Тип осадков	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Os	Источник
Осадки эстуариев (в том числе загрязненные)	—	0.02–1.67	1.05–22	—	0.15–40.2	—	Berbel et al., 2021, Monteiro et al., 2019, Abdou et al., 2019, Tuit et al., 2000
Прибрежные осадки	—	—	1.6	—	1.2	—	Terashima et al., 1993
Терригенные осадки	—	—	2.3 (0.6–8.2)	—	3.1 (1.6–7.1)	—	Terashima et al., 2002
Гемипелагические глины	—	—	3.9 (2.3–8.7)	—	5.6 (2.0–17.1)	—	
Пелагические глины	—	—	8 (1.1–20.1)	—	9.5 (2.0–30.8)	—	
	—	—	—	0.03–0.17	1.2–5.2	—	Colodner, 1992
Пелагические карбонаты	—	—	—	0.020–0.037	0.266–0.784	0.048–0.086	Dalay, Ravizza, 2006
Карбонатные осадки (турбидиты)	—	—	—	0.02–0.06	0.8–2.8	—	Colodner, 1992
Металлоносные осадки ВТП	1.5	—	3.6	0.7	24	—	Наши неопубликованные данные
Металлоносные осадки поля Рэйнбоу	—	—	0.96–2.3	0.03–0.28	0.6–6	0.03–0.2	Cave et al., 2003

* Указаны средние содержания и/или диапазон опубликованных данных.

1993). Как правило, содержания платины в осадках выше, чем палладия. Исключение составляют кремнистые илы, в которых содержания палладия превышали содержания платины.

Распределение платиноидов в осадках подчиняется общим тенденциям накопления микроэлементов: чем тоньше фракции осадков, тем выше содержание платиноидов. Платиноиды заметно накапливаются в глинистой составляющей осадков (Terashima et al., 1993; Terashima et al., 2002). Это указывает на то, что поступление ЭПГ в осадки происходит за счет сорбционных процессов на взвешенном веществе. В направлении от берега к пелагическим областям в осадках растет отношение платины к палладию, содержания иридия и рутения. Это связано с ростом содержания оксигидроксидов железа и марганца в осадке, которые, по-видимому, накапливают платиноиды с переменной степенью окисления (Pt, Ir, Ru) и снижением доли органического и терригенного вещества. В окисленных осадках платиноиды накапливаются в большей степени, чем в восстановленных (рис. 3). Платина и иридий могут мигрировать в пелагических осадках в диаге-

незе при восстановлении марганцевой оксигидроксидной компоненты глин вместе с Mn и Co (Colodner et al., 1992). В восстановленных осадках накапливаются в основном палладий и осмий (Sharma, 2019). Экспериментально было показано, что осмий удаляется из морской воды как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В окисленном осадке Os находится в четырехвалентном состоянии и связан как с органическим веществом, так и с оксигидроксидами железа и марганца. В богатых органическим веществом осадках осмий восстанавливается до Os (III) (Yamashita et al., 2007).

На примере пелагических карбонатов плато Онтонг-Ява было показано, что платиноиды в пелагических осадках имеют в основном гидрогенное происхождение, терригенный вклад не превышает 5%, космогенный оценивается как 1% Pt, 5% Os, 10% Ir (Dalai, Ravizza, 2006). Было показано, что в отложениях вблизи влияния гидротермального плюма поля Рэйнбоу присутствует Os из морской воды и нерадиоогенный Os базальтоидов (Cave et al., 2003). В некоторых образцах также был обнаружен состав ЭПГ, близкий к мантийному, что указывает на гидротермальное поступление ЭПГ в морскую воду, а затем и в осадки, но величина этого поступления ниже, чем из гидрогенного источника (Cave et al., 2003). В металлоносных осадках западного фланга Восточно-Тихоокеанского поднятия нами обнаружены повышенные содержания Ir, Pt, Pd относительно пелагических глин (табл. 4, рис. 3). Увеличение содержаний платиноидов в металлоносных осадках в основном связано с осаждением ЭПГ из морской воды с гидротермальными оксигидроксидами железа и марганца. Таким образом, накопление платиноидов в пелагических осадках происходит из морской воды в условиях низких скоростей осадконакопления. В основном оно идет за счет сорбции на оксигидроксидах железа и марганца и органическом веществе. В условиях низких интегральных потоков вещества в осадках повышается содержание ЭПГ за счет гидрогенного поступления. Гидрогенное поступление ЭПГ характеризуется более высоким накоплением платины относительно палладия, иридия — относительно осмия. Гидротермальный источник поступления ЭПГ в донные отложения играет второстепенную роль. Аномальное содержание платиноидов в разрезах осадков на границе мела и палеогена связано с импактным событием (Савельева, Савельев, 2016; Lee et al., 2003).

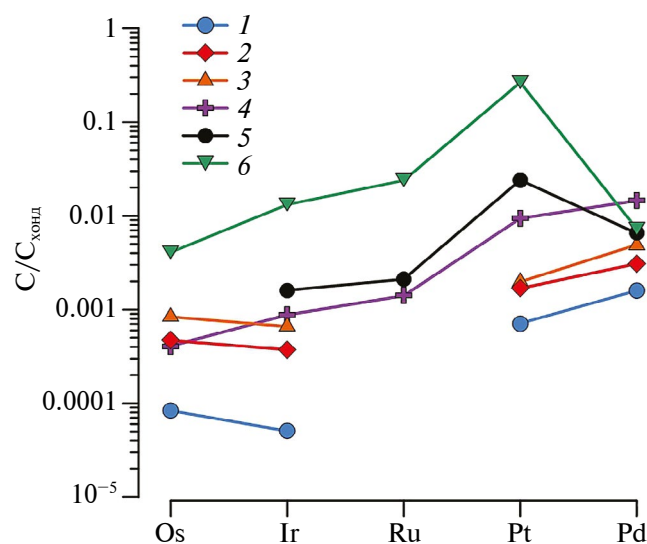


Рис. 3. Составы ЭПГ в осадках океана, нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995). Приведены данные для пелагических карбонатных осадков (1) и осадков вблизи гидротермального поля Рэйнбоу (2) (средние содержания в колонках 23#12 и 316, Cave et al., 2003), восстановленных осадков (3) и пелагических красных глин (4) (Bertine et al., 1993; Koide et al., 1991; Terashima et al., 2002), металлоносных осадков ВТП (5) (наши неопубликованные данные), для сравнения показаны составы ЭПГ в железомарганцевых корках Мирового океана (6) (среднее по данным Banakar et al., 2007; Hein et al., 2005; Koschinsky et al., 2020). Здесь и далее на рисунках платиноиды расположены в порядке уменьшения температуры конденсации в магматических расплавах.

ЭПГ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОКЕАНА

Сульфидные отложения образуются в рифтовых долинах срединно-океанических хребтов в результате разгрузки на морское дно гидротермальных растворов. Гидротермальные сульфиды обогащены пла-

тиноидами относительно их содержания в земной коре и базальтах срединно-океанических хребтов. Как правило, самые высокие содержания наблюдаются для палладия, платины и родия, которые могут сильно варьировать (рис. 4). Высокие содержания палладия (до 2500 нг/г) были обнаружены в массивных сульфидах гидротермальных полей Хуан-де-Фука и Срединно-Атлантического хребтов (Crocket, 1990). Были определены содержания ЭПГ и золота в образцах сульфидных построек гидротермальных полей Сатаник Милс и Роман Руин (Pašava et al., 2004). Среди образцов были выделены богатые медью ($\text{Cu} > \text{Zn}$) и обогащенные цинком ($\text{Zn} > \text{Cu}$) (табл. 5). Богатые медью образцы содержат больше ЭПГ, особенно Pd и Rh. Авторы предполагают, что палладий и родий соосаждаются с медью, железом и серой во время смешения с морской водой, образуя халькопирит, в то время как платина и иридий могут поступать в водную толщу. Было обнаружено, что в сульфидах гидротермального поля Рэйнбоу платина встречается в основном в составе Fe, Cu-сульфидов, но не в сфалерите (Леин и др., 2003). Факторный анализ показал, что в сульфидах гидротермального поля Рэйнбоу платина и иридий могут быть связаны с минералами меди (Богданов и др., 2002). Частота встречаемости платины в халькопирите значительно выше, чем в пирите (Мозгова и др., 2000). В богатых медью образцах рудного поля Тартл Питс наблюдаются более высокие содержания родия, но не палладия, содержания рутения и платины мало различаются между двумя видами образцов (богатых и бедных Cu). Было показано, что нормализованный на хондрит состав платиноидов наследует состав MORB и отражает взаимодействие магматических пород с морской водой (Pašava et al., 2007). Содержания палладия и иридия в сульфидах поля Тартл Питс ниже, чем в сульфидах поля Логачев, предположительно из-за разницы в подстилающих породах (базальты и ультраосновные породы соответственно).

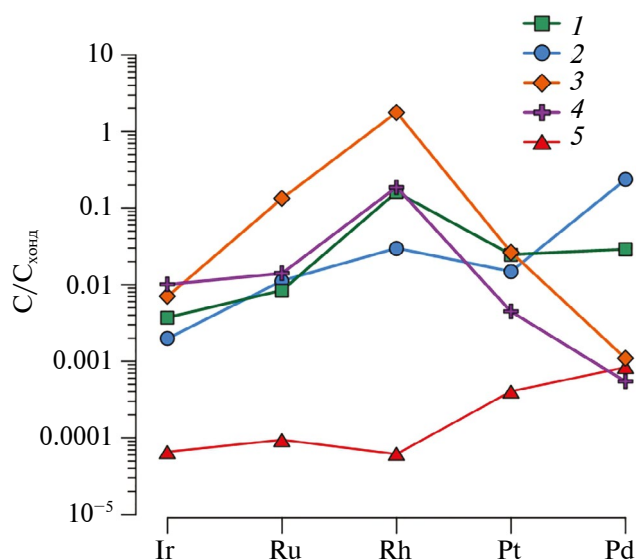


Рис. 4. Состав ЭПГ в гидротермальных отложениях океана, нормализованных на хондрит (McDonough, Sun, 1995). Цифрами показаны составы ЭПГ в обогащенных (1) и обедненных (2) Cu породах гидротермального поля Логачев (Pašava et al., 2007) и обогащенных (3) и обедненных (4) Cu породах гидротермального поля Роман Руин (Pašava et al., 2004). Для сравнения показан состав ЭПГ в базальтах срединно-океанических хребтов (5) (Crocket, 2002).

ЭПГ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ОКЕАНА

Железомарганцевые образования в океане представлены корками, конкрециями и микроконкрециями. Накапливая значительные количества редких элементов, они являются важным компонентом цикла платиноидов в океане. Состав железомарганцевых отложений отражает окислительно-восстановительную обстановку, источники вещества,

Таблица 5. Содержания ЭПГ (нг/г) в сульфидах современных гидротермальных систем дна океана

Гидротермальное поле	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Источник
ТАГ	—	—	3.2–1000	0.22–7.6	—	Crocket, 1990
Хуан-де-Фука	—	—	1.9–2500	0.03–4.4	—	
Тартл Питс, обогащенные Cu	12	54.0	—	<0.25	18.0	Pašava et al., 2007
Тартл Питс, обедненные Cu	10	5.6	59	0.3	16.0	
Логачев, Cu обедненные	<10	21.0	16	1.7	25.0	
Логачев, Cu обогащенные	<10	3.9	130	0.9	15.0	
Роман Руин, богатые Zn	1.8	2.5	6.8	0.5	4.5	Pašava et al., 2004
богатые Cu	2.0	6.2	18.4	1.8	8.2	
Сатаник Милс, богатые Zn	10	24.4	0.3	4.6	4.5	
богатые Cu	95	231.2	0.6	3.2	26.8	

величину потоков элементов. Железомарганцевые корки образуются в окислительных условиях в результате осаждения оксигидроксидов железа и марганца гидрогенного или гидротермального генезиса на субстрат из твердых пород, лишенных рыхлых осадков. Железомарганцевые конкреции образуются на границе вода–осадок и всегда содержат в себе диагенетический материал в переменных количествах (Дубинин, Успенская, 2006). В зависимости от преимущественного источника формирования рудного вещества — из океанской воды за счет осаждения или из подстилающих осадков посредством диффузии — выделяют гидрогенные (седиментационные) и диагенетические конкреции. Седиментационные конкреции растут медленно за счет прямого осаждения коллоидных частиц оксигидроксидов железа и марганца из морской воды. В диагенетические конкреции марганец, железо и связанные с ними микроэлементы поступают из поровых вод вследствие деградации органического вещества в осадке в диагенезе и за счет стягивания коллоидов, диспергированных в осадках оксигидроксидов железа и марганца. Согласно классификации (Скорнякова, 1986), Mn/Fe отношение в диагенетических конкрециях обычно больше 2.5. На основании этого признака мы разделили опубликованные данные по содержаниям ЭПГ на группы седиментационных и диагенетических конкреций (табл. 6). Основные факторы, влияющие на содержания ЭПГ в железомарганцевых образованиях, — скорость формирования отложений и источники вещества. Содержания платиноидов последовательно уменьшаются в ряду гидрогенные корки > седиментационные конкреции > диагенетические конкреции > гидротермальные корки.

Содержания платиноидов в гидрогенных железомарганцевых корках растут в ряду $Os < Pd < Ir < Ru < Rh < Pt$. Корки обогащены платиной, иридием, рутением и родием относительно морской воды. По данным кислотных вытяжек, эти платиноиды находятся в составе рудной фазы, что мо-

жет быть связано с тем, что они сорбированы на поверхности марганцевых минералов (Koschinsky et al., 2020; Бережная и др., 2021б). Несмотря на то что концентрации платины и палладия в морской воде близки, в железомарганцевых образованиях Pd накапливается в значительно меньшей степени (на 2 порядка). Предполагается, что основная причина аккумуляции Pt на железомарганцевых оксигидроксидах в том, что она может менять степень окисления в океане (II и IV) и накапливается за счет сорбции и последующего окисления. Аналогично могут вести себя рутений и иридий, которые проявляют в океане степени окисления III и IV. В составе железомарганцевых корок и конкреций эти элементы обычно коррелируют с редокс-чувствительными кобальтом, церием и таллием. При исследовании профиля корок методом масс-спектрометрии вторичных ионов было показано, что она распределена равномерно и находится в фазе вернадита (Morishita, Usui, 2015). В то же время известны находки частиц самородной платины и соединений платиноидов (интерметаллидов, станнатов, селенидов, силицидов) в составе железомарганцевых образований (Рудащевский и др., 2001; Торохов, Мельников, 2005; Батулин и др., 2005; Glasby, 2010; Астахова, 2017). Предполагается, что источником частиц платины могут быть гидротермальные плюмы и поствулканические газо-гидротермальные флюиды (Астахова и др., 2017), а также осадочный материал, который образуется при подводном выветривании базальтов и в процессе своего перемещения вниз по склонам подводных гор попадает в состав корок (Торохов, Мельников, 2005). Соединения родистой платины были обнаружены в космогенных сферулах, выделенных из железомарганцевой корки (Савельев и др., 2020).

Эксперименты по сорбции платины (II и IV) на различных минеральных фазах железомарганцевых корок (железистый вернадит, пиролюзит, гетит) показали, что Pt(II) окисляется до Pt(IV) на марганец-содержащих минеральных фазах (Koschinsky et al.,

Таблица 6. Содержания ЭПГ в железомарганцевых образованиях, нг/г

Тип отложений	N (число образцов)	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Os
Гидрогенные корки	295	16	16	6	6	307	3
Гидротермальные корки	8	1.3	0.6	2	0.4	15	—
Седиментационные конкреции	46	17	16	4	4	178	2
Диагенетические конкреции	24	10	7	5	2	107	—
Mn микроконкреции	3 (26)	8	—	2	8	226 (60)	—

Примечания. Средние содержания ЭПГ в железомарганцевых корках и конкрециях были рассчитаны на основании опубликованных данных (Banakar et al., 2007; Conrad et al., 2017; Dinesh et al., 2020; Hein et al., 2005, 2016; Koschinsky et al., 2020; Marino et al., 2017; Muiños et al., 2013; Stueben et al., 1999; Бережная и др., 2021а, 2021б; Дубинин, Бережная, 2021), содержания ЭПГ в микроконкрециях — наши неопубликованные данные, в скобках — данные работы (Dekov et al., 2021).

2005). Сорбция Pt(II) и Pt(IV) наблюдалась на пиролюзите и Fe-вернадите. Проведенные исследования с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и XAFS-спектроскопии (Maeno et al., 2016) показали, что окисление Pt(II) до Pt(IV) происходит после сорбции на MnO_2 . В работе А. Кошински с соавторами (Koschinsky et al., 2020) для изучения распределения платины и ее форм были использованы общий химический анализ, вытяжки, корреляционный анализ, эксперименты по сорбции, определение тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XANES и EXAFS). Результаты показали, что накопление платины происходит на $\delta\text{-MnO}_2$ за счет сорбции и окисления (Koschinsky et al., 2020).

Существуют предположения, что платина сорбируется на оксигидроксида железа в составе железомарганцевых образований. Об этом свидетельствуют результаты последовательных вытяжек, в которых большая часть платины ассоциирована в железомарганцевых конкрециях и нефосфатизированных корках с оксигидроксидом железа (Koschinsky et al., 2005; Koschinsky et al., 2020). Было обнаружено, что платина сорбируется активнее на оксигидроксида железа, чем на оксиде марганца, а в присутствии органического вещества скорость процесса значительно увеличивается (Кубракова и др., 2010). Экспериментально была исследована возможность сорбции платины на фероксигите (Li et al., 2023). Было показано, что фероксигит сорбирует платину в форме PtCl_4^{2-} из водных растворов. Pt(II) окисляется до Pt(IV) под действием кислорода при каталитическом воздействии железа.

В то же время окисление платины (II) на оксигидроксидах железа и марганца плохо согласуется с предсказанной степенью окисления платины в морской воде (IV) (Cobelo-García et al., 2013). Существует предположение, что Pt(IV) сорбируется на гидроксиде Fe путем комплексообразования с образованием нейтрального соединения (Кубракова и др., 2010). Остается открытым вопрос о возможности биоаккумуляции платины в железомарганцевых образованиях (Жмодик и др., 2009; Reith et al., 2016).

Механизм накопления остальных платиноидов известен в меньшей степени. Поскольку корреляции между рутением, иридием и платиной нередко наблюдаются в корках и конкрециях, их накопление, возможно, протекает по схожему механизму.

Самые высокие содержания платины (и суммы ЭПГ) наблюдаются в корках Тихого океана, в корках Атлантического и Индийского океанов содержания несколько ниже (рис. 5). Вероятной причиной повышенных содержаний платины, рутения и иридия в корках Тихого океана является их более низкая скорость роста (Дубинин и др., 2018).

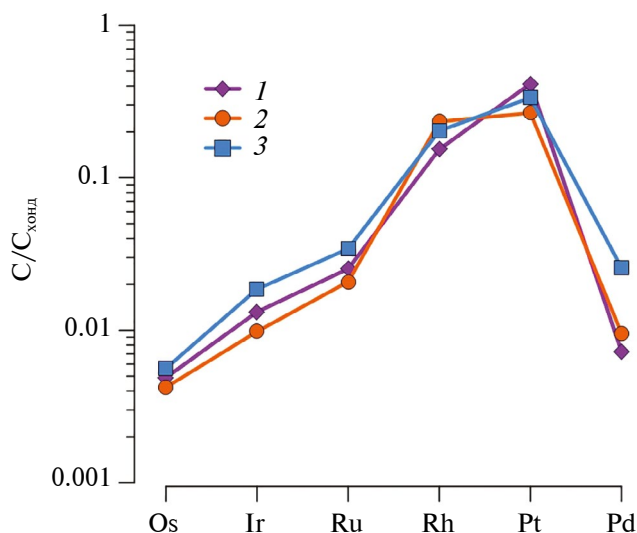


Рис. 5. Составы ЭПГ в железомарганцевых корках Тихого (1) (Hein et al., 2005; Conrad et al., 2017; Koschinsky et al., 2020), Атлантического (2) (Cabral et al., 2009; Koschinsky et al., 2020; Marino et al., 2017; Muiños et al., 2013; Stueben et al., 1999; Бережная и др., 2021b) и Индийского (3) (Banakar et al., 2007; Conrad et al., 2017; Dinesh et al., 2020; Hein et al., 2016; Koschinsky et al., 2020) океанов, нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995).

При послойном исследовании гидрогенных железомарганцевых корок обнаруживается обогащение платиной нижних горизонтов (Halbach et al., 2017; Koschinsky et al., 2020; VonderHaar et al., 2000). Было предложено, что обогащение платиной является следствием диагенеза (VonderHaar et al., 2000). Фосфатизация корок происходит в субокислительных условиях и приводит к частичному растворению $\delta\text{-MnO}_2$. Несмотря на то что платина не накапливается в фазе карбонатфторопатита, возможно ее пассивное накопление в 10 Å-минералах марганца, которые образуются при растворении железистого вернадита (Koschinsky et al., 2020; VonderHaar et al., 2000). Позже было предположено, что в железомарганцевых корках такие изменения концентраций Pt, а также Co, Ni, Te, Zn связаны с изменением потоков этих элементов в океан (Josso et al., 2021). Повышенные содержания платины наблюдаются в образцах нефосфатизированных железомарганцевых корок из Атлантического океана (рис. 6, Бережная и др., 2021b). Мы предполагали, что на начальном этапе формирования корок поступление платины и других платиноидов происходит из дополнительного источника посредством сорбции из морской воды (Бережная и др., 2021a, 2021b). Таким источником могут являться вулканические породы дна океана, которые подвергаются физическому и химическому выветриванию, наиболее интенсивному

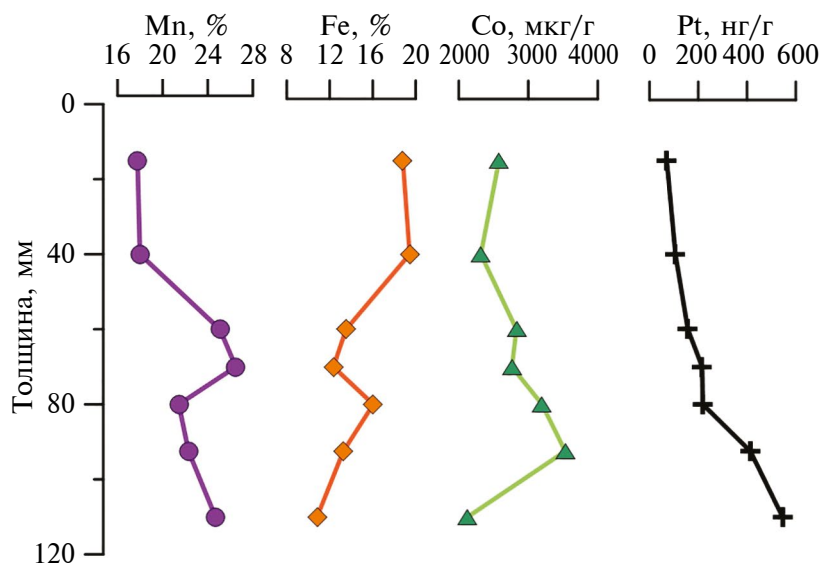


Рис. 6. Распределение платины по вертикальному профилю корки гайота Детройт (Тихий океан) (Бережная и др., 2021a).

в начале роста корки. В результате в океанской воде создаются локальные повышенные содержания платины, которые вносят существенный вклад в ее накопление на раннем этапе формирования железомарганцевых корок.

Гидротермальные железомарганцевые корки формируются при осаждении гидроксидов железа и марганца, поступающих в придонную воду из гидротермального флюида. Как правило, они быстрораствующие, и содержания ЭПГ в них невысокие (рис. 7).

В железомарганцевых конкрециях платиноиды накапливаются в меньшей степени, чем в гидrogenных корках. Причина в том, что любые седиментационные конкреции содержат в себе заметную примесь диагенетического вещества. Соотношение гидрогенного и диагенетического источников поступления Fe-Mn оксигидроксидов оказывает основное влияние на накопление платиноидов в железомарганцевых конкрециях. Послойное изучение накопления ЭПГ в конкрециях показало, что наиболее обогащены Pt и Ir слои, формирующиеся за счет гидрогенного поступления вещества. В процессах окислительной аккреции Fe-Mn оксигидроксидов в осадке платиноиды концентрируются в меньшей степени. В прослоях, сформированных в условиях субокислительного диагенеза, обнаружены самые низкие содержания платиноидов. Избирательное накопление платины на оксигидроксидах можно рассмотреть относительно палладия (Pt/Pd). Так как основной источник платины в корках — океанская вода, то более низкое накопление платины в конкрециях, вероятно, связано с разбавляющим влиянием диагенетического источника вещества

(рис. 8). Величина Mn/Fe отражает величину диагенетического накопления вещества в составе конкреций. Наиболее высокое накопление платины относительно палладия наблюдается в седиментационных конкрециях с $Mn/Fe \approx 1$. При увеличении доли диагенетического материала растет величина Mn/Fe и уменьшается Pt/Pd, что связано с увеличением скорости роста конкреций. Подобная зависимость наблюдается между Co/Ni и Mn/Fe (Дубинин, Бережная, 2021).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЭПГ остаются наименее изученной группой элементов в океане, что связано прежде всего с аналитическими сложностями. В водной среде платиноиды фракционируют в результате проявления разных степеней окисления и особенностей комплексобразования. Концентрации платиноидов в морской воде весьма низкие и составляют от десятков (Ir, Os) до сотен (Pd, Pt, Rh) фмоль/кг. Для них характерен консервативный (Os, Ir, Pt) и сорбционный (Pd) тип распределения в водной толще. В зоне смешения река—море при увеличении солёности рутений, иридий и палладий удаляются за счет коагуляции с органическим веществом и железомарганцевыми оксигидроксидами; концентрации растворенной платины, наоборот, растут вследствие минерализации органики. Кроме того, с увеличением солёности наблюдается рост отрицательно заряженных хлоридных комплексов Pt, которые приводят к тому, что платина в меньшей степени связывается с органическими и неорганическими коллоидами. По современным оценкам, взвешенный и растворенный речной сток является основ-

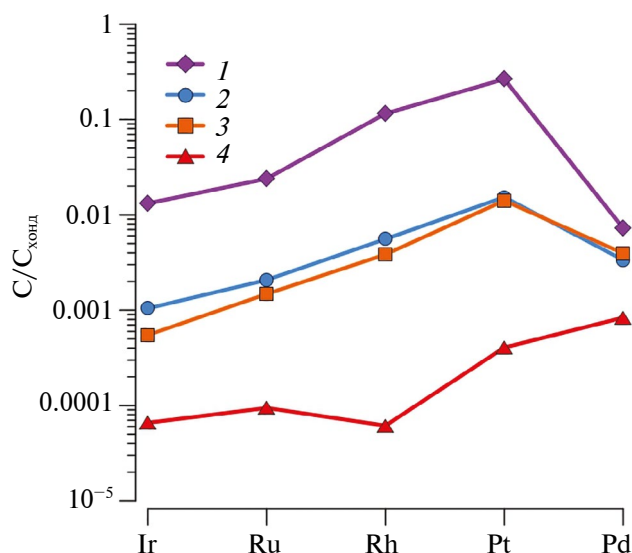


Рис. 7. Составы ЭПГ в железомарганцевых корках (1) (табл. 6), в марганцевых гидротермальных корках (2), в железистых гидротермальных корках (3) (Stueben et al., 1999) и в базальтах срединно-океанических хребтов (4) (Crocket, 2002), нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995).

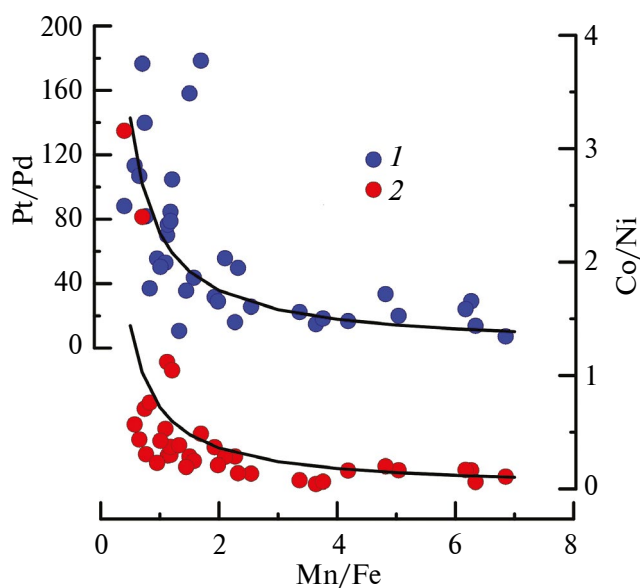


Рис. 8. Зависимость величины Pt/Pd (1) и Co/Ni (2) от Mn/Fe в конкрециях (Дубинин, Бережная, 2021).

ным источником поступления ЭПГ в океан. Для количественных оценок поступления платиноидов из гидротермального источника или за счет взаимодействия морской воды с подстилающими породами требуются дальнейшие исследования. Время пребывания платиноидов в океане оценивается от 10^3 до 10^4 лет, что ниже, чем для элементов консервативного типа поведения в океане. В океане рутений, платина, иридий и осмий способны менять степени окисления, что делает их чувствительными к изменениям условий осадконакопления. Осмий накапливается в восстановленных осадках, Ru, Ir, Pt аккумулируются в окисленных. Содержания платиноидов растут в ряду от терригенных осадков к пелагическим глинам. В железомарганцевых корках и конкрециях в большей степени концентрируются иридий, платина, родий и рутений. Основным источником поступления платиноидов в окисленные осадки и железомарганцевые образования – сорбция и соосаждение из морской воды. Наиболее вероятным механизмом накопления ЭПГ с переменной валентностью считается сорбция и окисление на оксидах марганца, хотя возможен также заметный вклад органического вещества и оксигидроксидов железа в этом процессе.

Авторы благодарят И.В. Кубракову, рецензентов и научного редактора за внимание, уделенное статье, и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания № FMWE-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахова Н. В. (2017) Благородные металлы в железомарганцевых образованиях дальневосточных морей: источники поступления. *Океанология*. **57**, 618–627.
- Батурин Г. Н., Коноплева Е. В., Дубинчук В. Т., Мельников М. Е. (2005) Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана. *Океанология*. **45**(2), 286–294.
- Бережная Е. Д., Дубинин А. В., Зологина Е. Н., Михайлик Е. В. (2021а) Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан. *Океанология*. **61**, 106–115.
- Бережная Е. Д., Дубинин А. В., Михайлик Е. В. (2021б) Элементы группы платины в железомарганцевых корках Атлантического океана: формы и источники вещества. *Океанология*. **61**, 444–458.
- Богданов Ю. А., Бортников Н. С., Викентьев И. В. (2002) Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребт (36 14 с.ш.). *Геология рудных месторождений*. **44** (6), 510–542.
- Гребнева-Балюк О. Н., Кубракова И. В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. **75** (3), 195–208.
- Дубинин А. В., Бережная Е. Д. (2021) Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых

- конкрециях Капской котловины Атлантического океана. *Геохимия*. **66**(1), 45–62.
- Dubinina A. V., Berezhnaya E. D. (2021) Layered distribution of platinum group elements in ferromanganese nodules from the Cape Basin, Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* **59**(1), 39–55.
- Дубинин А. В., Римская-Корсакова М. Н., Бережная Е. Д., Успенская Т. Ю., Дара О. М. (2018) Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция состава и особенности рудообразования. *Геохимия*. (11), 1051–1068.
- Dubinina A. V., Rimskaya-Korsakova M. N., Berezhnaya E. D., Uspenskaya T. Y., Dara O. M. (2018) Ferromanganese crusts in the South Atlantic Ocean: compositional evolution and specific features of ore formation. *Geochem. Int.* **56**(11), 1093–1108.
- Дубинин А. В., Успенская Т. Ю. (2006) Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана. *Литология и полезные ископаемые*. (1), 3–18.
- Жмодик С. М., Белянин Д. К., Миронов А. Г., Пархоменко В. С., Титов А. Т., Теплякова Т. В., Цимбалист В. Г., Татаринов А. В. (2009) Роль биогенного фактора в накоплении платины океаническими железомарганцевыми конкрециями. *ДАН*. **426**, 658–663.
- Золотов Ю. А., Варшал Г. В., Иванов В. М. (2003) Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзоров статей. М.: *Едиториал УРСС*. 592 с.
- Кубракова И. В., Кошечева И. Я., Тютюнник О. А., Асавин А. М. (2010) Роль органического вещества в накоплении платины океаническими железомарганцевыми образованиями. *Геохимия*. (7), 698–707.
- Kubrakova I. V., Koshcheeva I. Y., Tyutyunnik O. A., Asavin A. M. (2010) Role of organic matter in the accumulation of platinum in oceanic ferromanganese deposits. *Geochem. Int.* **48**(7), 655–663.
- Кубракова И. В., Тютюнник О. А., Кошечева И. Я., Садагов А. Ю., Набиуллина С. Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия*. (1), 68–85.
- Kubrakova I. V., Tyutyunnik O. A., Koshcheeva I. Y., Sadagov A. Y., Nabiullina S. N. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogenic systems. *Geochem. Int.* **55**(1), 108–124.
- Кубракова И. В., Варшал Г. М., Погребняк Ю. Ф., Кудинова Т. Ф. (1988) Формы миграции платины и палладия в природных водах. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 104 с.
- Леин А. Ю., Черкашев Г. А., Ульянов А. А., Ульянова Н. В., Степанова Т. В., Сагалевиц А. М., Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г., Торохов М. П. (2003) Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия. *Геохимия*. (3), 304–328.
- Lein A. Y., Ul'yanova N. V., Sagalevich A. M., Bogdanov Y. A., Gurvich E. G., Cherkashev G. A., Stepanova T. V., Torokhov M. P., Ul'yanov A. A. (2003) Mineralogy and geochemistry of sulfide ores from the Logachev-2 and Rainbow fields: Similar and distinctive features. *Geochem. Int.* **41**(3), 271–294.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Степанова Т. В. (2000) Благородные металлы в сульфидных ассоциациях глубоких частей активной постройки ТАГ (Срединно-Атлантический хребет). *Литология и полезные ископаемые*. **1**, 5–24.
- Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. (2007) Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. *Журнал аналитической химии*. **62**(7), 679–695.
- Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. *Журнал аналитической химии*. **64** (3), 287–291.
- Рудашевский Н. С., Крецер Ю. Л., Аникеева Л. И., Андреев С. И., Торохов М. П., Казакова В. Е. (2001) Минералы платины в железомарганцевых океанических корках. *ДАН*. **378**(2), 246–249.
- Савельева О. Л., Савельев Д. П. (2016) Происхождение аномалий иридия и других элементов платиновой группы на разных стратиграфических уровнях. *Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле*. **4**, 73–87.
- Савельев Д. П., Ханчук А. И., Савельева О. Л., Москалева С. В., Михайлик П. Е. (2020) Первая находка платины в космогенных сферах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан). *ДАН. Науки о Земле*. **491**(2), 15–19.
- Скорнякова Н. С. (1986). Локальные вариации полей железомарганцевых конкреций. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 109–185.
- Тагиров Б. Р., Баранова Н. Н., Бычкова Я. В. (2015) Термодинамические свойства хлоридных комплексов Pt в водных растворах: согласование литературных данных и эксперимента по растворимости Pt (при 400–475°C, 1 кбар). *Геохимия*. (4), 344–356.
- Tagirov B. R., Baranova N. N., Bychkova Y. V. (2015) Thermodynamic properties of platinum chloride complexes in aqueous solutions: derivation of consistent parameters from literature data and experiments on Pt (cr) solubility at 400–475°C and 1 kbar. *Geochem. Int.* **53**(4), 327–340.
- Торохов М. П., Мельников М. Е. (2005) Акцессорные минералы в гидротермальных железомарганцевых корках Тихого океана: россыпной механизм накопления. *ДАН*. **405**(4), 511–513.
- Anbar A. D., Wasserburg G. J., Papanastassiou D. A., Anderson P. S. (1996) Iridium in natural waters. *Science*. **273**(5281), 1524–1528.
- Anbar A. D., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. (1997) Determination of iridium in natural waters by clean chemical extraction and negative thermal ionization mass spectrometry. *Anal. chem.* **69**(13), 2444–2450.
- Abdou M., Schäfer J., Hu R., Gil-Díaz T., Garnier C., Brach-Papa C., Blanc G. (2019) Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: Temporal and spatial aspects. *Chemosphere*. **215**, 783–792.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **5** (1), 197–214.
- Lee C., Gerald J. Wasserburg, Frank T. Kyte. (2003) Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous – Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 655–670.
- Banakar V. K., Hein J. R., Rajani R. P., Chodankar A. R. (2007) Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from

- Afanasiy-Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean: Sources and fractionation. *Journal of earth system science*. **116**, 3–13.
- Bekov G. I., Letokhov V. S., Radaev V. N., Baturin G. N., Egorov A. S., Kursky A. N., Narseyev V. A. (1984). Ruthenium in the ocean. *Nature*. **312** (5996), 748–750.
- Berbel G. B. B., Hortellani M. A., de Souza Sarkis J. E., Chiozzini V. G., Fávoro D. I. T., Sutti B. O., de Santis Braga E. (2021) Emerging contaminants (Rh, Pd, and Pt) in surface sediments from a Brazilian subtropical estuary influenced by anthropogenic activities. *Mar. Pollut. Bull.* **163**, 111929.
- Bertine K. K., Koide M., Goldberg, E. D. (1993) Aspects of rhodium marine chemistry. *Mar. Chem.* **42**, 199–210.
- Cabral A. R., Sattler C. D., Lehmann B., Tsikos H. (2009) Geochemistry of some marine Fe-Mn nodules and crusts with respect to Pt contents. *Resour. Geol.* **59**, 400–406.
- Cave R. R., Ravizza G. E., German C. R., Thomson J., Nesbitt R. W. (2003) Deposition of osmium and other platinum-group elements beneath the ultramafic-hosted Rainbow hydrothermal plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 65–79.
- Chen C., Sharma M. (2009) High precision and high sensitivity measurements of osmium in seawater. *Anal. chem.* **81**(13), 5400–5406.
- Chen K., Walker R. J., Rudnick R. L., Gao S., Gaschnig R. M., Puchtel I. S., Tang M., Hu Z.-C. (2016) Platinum-group element abundances and Re–Os isotopic systematics of the upper continental crust through time: Evidence from glacial diamictites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **191**, 1–16.
- Cobelo-García A., López-Sánchez D. E., Almécija C., Santos-Echeandía J. (2013) Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Mar. Chem.* **150**, 11–18.
- Cobelo-García A., López-Sánchez D. E., Schäfer J., Petit J. C., Blanc G., Turner A. (2014) Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Mar. Chem.* **167**, 93–101.
- Cobelo-García A., Mulyani M. E., Schäfer J. (2021) Ultra-trace interference-free analysis of palladium in natural waters by ICP-MS after on-line matrix separation and pre-concentration. *Talanta*. **232**, 122289.
- Cobelo-García A., Turner A., Millward G. E. (2008) Fractionation and Reactivity of Platinum Group Elements During Estuarine Mixing. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1096–1101.
- Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **65**, 1419–1425.
- Colodner D. (1991) The marine geochemistry of rhenium, iridium and platinum (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M., Thomson J. (1992) Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments. *Nature*. **358**, 402–404.
- Colombo C., Oates C. J., Monhemius A. J., Plant J. A. (2008) Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor. Environ., Anal.* **8**(1), 91–101.
- Conrad T., Hein J. R., Paytan A., Clague D. A. (2017) Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment. *Ore Geol. Rev.* **87**, 25–40.
- Conway T. M., Horner T. J., Plancherel Y., González A. G. (2021) A decade of progress in understanding cycles of trace elements and their isotopes in the oceans. *Chem. Geol.* **580**, 120381.
- Cosden J. M., Byrne R. H. (2003) Comparative geochemistries of PdII and PtII: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(7), 1331–1338.
- Crocket J. H. (1990) Noble metals in seafloor hydrothermal mineralization from the Juan de Fuca and Mid-Atlantic ridges; a fractionation of gold from platinum metals in hydrothermal fields. *The Can. Mineral.* **28**, 639–648.
- Crocket J. H. (2000) PGE in fresh basalt, hydrothermal alteration products, and volcanic incrustations of Kilauea volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(10), 1791–1807.
- Crocket J. H. (2002) Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks. The geology, geochemistry, mineralogy, and mineral beneficiation of platinum-group elements. *CIM Special*. **54**, 177–210.
- Dalai T. K., Ravizza G. (2006) Evaluation of osmium isotopes and iridium as paleoflux tracers in pelagic carbonates. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **70**, 3928–3942.
- Dang D. H., Omanović D., Mucci A., Wang W., Sikma A., Chatzis A. (2022) The winter estuarine geochemistry of platinum in the Estuary and Gulf of St. Lawrence. *Marine Chemistry* **242**, 104123.
- Dekov V. M., Rouxel O., Guéguen B., Wegorzewski A. V., Khripounoff A., Menot L. (2021) Mn-micronodules from the sediments of the Clarion-Clipperton zone (Pacific Ocean): Origin, elemental source, and Fe-Cu-Zn-isotope composition. *Chemical Geology*. **580**, 120388.
- Dinesh A. C., Nisha N. V., Varghese S., Pillai R., Prasad D., Baraik S., Ramesh R. P., Joshi R. K., Meitei S. I., Jishnu B. K. (2020) Extensive occurrence of Fe–Mn crusts and nodules on seamounts in the southern Andaman Sea, India. *Current Science*. **119**, 704.
- Donat J. R., Bruland K. W. (1995) Trace metals in the oceans. Trace Elements in Natural Waters. *CRC Press, Boca Raton, FL*, 247–281.
- Fischer L., Smith G., Hann S., Bruland K. W. (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration. *Mar. Chem.* **199**, 44–52.
- Gannoun A., Burton K. W. (2014) High precision osmium elemental and isotope measurements of North Atlantic seawater. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 2330–2342.
- Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R., Zhang H.-F., Han Y., Zhao Z.-D., Hu Y.-K., (1998) Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62** (11), 1959–1975.
- Glasby G. P. (2010) Incorporation of transition and Platinum Group Elements (PGE) in Co-rich Mn crusts at Afanasiy-Nikitin Seamount (AFS) in the Equatorial S Indian Ocean. *Resour. Geol.* **60**, 212–215.
- Goldberg E. D., Hodge V., Kay P., Stallard M., Koide M. (1986) Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. *Appl. Geochem.* **1**(2), 227–232.
- Guan Y., Sun X., Ren Y., Jiang X., 2017. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* **89**, 206–227.

- Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. (2017) Marine Co-Rich Ferromanganese Crust Deposits: Description and Formation, Occurrences and Distribution, Estimated World-wide Resources, in: Deep-Sea Mining. Springer, pp. 65–141.
- Hein J.R., Conrad T., Mizell K., Banakar V.K., Frey F.A., Sager W.W. (2016) Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean. *Deep-Sea Research Part I*. **110**, 1–19.
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1–14.
- Hein J.R., McIntyre B., Koschinsky A. (2005) The Global Enrichment of Platinum Group Elements in Marine Ferromanganese Crusts. Extended Abstracts 10, 98–101.
- Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D. (1985) Platinum and the platinum anomaly in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**(2–3), 158–162.
- Jacinto G.S., Van den Berg C.M.G. (1989) Different behaviour of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Nature*. **338**(6213), 332–334.
- Josso P., Lusty P., Chenery S., Murton B. (2021) Controls on metal enrichment in ferromanganese crusts: Temporal changes in oceanic metal flux or phosphatisation? *Geochim. Cosmochim. Acta*. **308**, 60–74.
- Koide M., Stallard M., Hodge V., Goldberg E.D. (1986) Preliminary studies on the marine chemistry of ruthenium. *Netherl. j. of sea res.* **20**(2–3), 163–166.
- Koide M., Goldberg E.D., Niemeyer S., Gerlach D., Hodge V., Bertine K.K., Padova A. (1991) Osmium in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**(6), 1641–1648.
- Komendova R. (2020) Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* **122**, 115708.
- Koschinsky A. (2005) The enrichment of platinum and the fractionation of Pt from Pd in marine ferromanganese crusts. In Extended Abstracts-10th Int. Platinum Symp, pp. 429–432.
- Koschinsky A., Hein J.R., Kraemer D., Foster A.L., Kuh T., Halbach P. (2020) Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach. *Chem. Geol.* **539**, 119426.
- Lee D.S. (1983) Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*. **305**(5929), 47–48.
- Levasseur S., Birck J.L., Allègre C.J. (1998) Direct measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio in seawater. *Science*. **282**(5387), 272–274.
- Lee C.T.A., Wasserburg G.J., Kyte F.T. (2003) Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous–Tertiary boundary: constraints on Re-PGE transport in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 655–670.
- Li S., Chai Z., Mao X. (2007) Iridium in the Bering Sea and Arctic Ocean studied by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **271**, 125–128.
- Li Z., Sun X., Li D., Liang Y., Li S., Peng J. (2023) Platinum enrichment in marine ferromanganese oxides: Constraints from surface adsorption behavior on synthetic ferrihydrite ($\delta\text{-FeOOH}$). *Chem. Geol.* **615**, 121204.
- López-Sánchez D.E., Cobelo-García A., Rijkenberg M.J.A., Gerringa L.J.A., de Baar, H.J.W. (2019) New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean. *Chem. Geol.* **511**, 204–211.
- Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. (2016) Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide ($\delta\text{-MnO}_2$): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust. *Miner. Deposita*. **51**, 211–218.
- Marino E., González F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vázquez J.T., Reyes J., Bellido E. (2017) Strategic and rare elements in Cretaceous–Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic). *Ore Geol. Rev.* **87**, 41–61.
- Mashio A.S., Ichimura A., Yamagishi H., Wong K.H., Obata H., Hasegawa H., (2022) Determination of the sub-picomolar concentration of dissolved palladium in open ocean seawater. *Mar. Chem.* **243**, 104124.
- Mashio A.S., Obata H., Gamo T. (2017) Dissolved Platinum Concentrations in Coastal Seawater: Boso to Sanriku Areas, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **73**, 240–246.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. geol.* **120**, 223–253.
- McKibben M.A., Williams A.E., Hall G.E. (1990) Solubility and transport of platinum-group elements and Au in saline hydrothermal fluids; constraints from geothermal brine data. *Econom. Geol.* **85**(8), 1926–1934.
- Monteiro C.E., Correia dos Santos M., Cobelo-García A., Brito P., Caetano M. (2019) Platinum and rhodium in Tagus estuary, SW Europe: sources and spatial distribution. *Environ. Monit. Assess.* **191**, 1–16.
- Monteiro C.E., Cobelo-García A., Correia dos Santos M.M., Caetano M. (2021) Drivers of Rh and Pt variability in the water column of a hydrodynamic estuary: Effects of contrasting environments. *Sci. Total Environ.* **760**, 143909.
- Morishita Y., Usui A. (2015) Microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crust using SIMS. *Geochem. J.* **49**, e21–e26.
- Muñoz S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Pereira H.G., Abrantes F. (2013) Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations. *Mar. Georesources Geotechnol.* **31**(1), 40–70.
- Obata H., Yoshida T., Ogawa H. (2006) Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. **580**(1), 32–38.
- Pađan J., Marcinek S., Cindrić A.-M., Layglon N., Garnier C., Salaün P., Cobelo-García A., Omanović D. (2019) Determination of sub-picomolar levels of platinum in the pristine Krka River estuary (Croatia) using improved voltammetric methodology. *Environ. Chem.* **17**, 77–84.
- Park J.-W., Hu Z., Gao S., Campbell I.H., Gong H. (2012) Platinum group element abundances in the upper continental crust revisited—New constraints from analyses of Chinese loess. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **93**, 63–76.

- Pašava J., Vymazalová A., Petersen S. (2007) PGE fractionation in seafloor hydrothermal systems: Examples from mafic- and ultramafic-hosted hydrothermal fields at the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge. *Miner. Depos.* **42**, 423–431.
- Pašava J., Vymazalová A., Petersen S., Herzig P. (2004) PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: Implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits. *Miner. Depos.* **39**, 784–792.
- Pearson D.G., Woodland S.J. (2000) Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chem. Geol.* **165**(1–2), 87–107.
- Peucker-Ehrenbrink B., Jahn B.M. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **2**(10), 2001GC000172.
- Peucker-Ehrenbrink B., Ravizza G. (2000) The effects of sampling artifacts on cosmic dust flux estimates: A reevaluation of nonvolatile tracers (Os, Ir). *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 1965–1970.
- Peucker-Ehrenbrink B., Bach W., Hart S.R., Blusztajn J.S., Abbruzzese T. (2003) Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations in oceanic crust from DSDP/ODP Sites 504 and 417/418. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **4**(7).
- Reith F., Campbell S.G., Ball A.S., Pring A., Southam G. (2014) Platinum in Earth surface environments. *Earth Sci. Rev.* **131**, 1–21.
- Schmidt G., Palme H., & Kratz K.L. (1997) Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three European impact craters (Säcksjärvi, Mien, and Dellen): Clues to the nature of the impacting bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**(14), 2977–2987.
- Sen I.S., Peucker-Ehrenbrink B. (2012) Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 8601–8609.
- Sharma M. (2019) Platinum Group Elements and Their Isotopes in the Ocean, in: Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., Yager P.L. (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences* (Third Edition). Academic Press, Oxford. 174–180.
- Sharma M. (2012) Applications of Osmium and Iridium as Biogeochemical Tracers in the Environment, in: Baskaran, M. (Ed.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: Vol. I, Advances in Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. 205–227.
- Sharma M., Rosenberg E.J., Butterfield D.A. (2007) Search for the proverbial mantle osmium sources to the oceans: Hydrothermal alteration of mid-ocean ridge basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **71**, 4655–4667.
- Soyol-Erdene T.O., Huh Y. (2012) Dissolved platinum in major rivers of East Asia: Implications for the oceanic budget. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **13**, 1–13.
- Soyol-Erdene T.O., Huh Y., Hong S., & Hur S.D. (2011) A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* **45**(14), 5929–5935.
- Stueben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D., Berner Z., Mountain B.W., Usui A., (1999) Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits. *Explor. and Mining Geol.* **8**, 233–250.
- Suzuki A., Obata H., Okubo A., Gamo T. (2014) Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **166**, 114–121.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Y.V., Bistrakov E.N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **117**, 348–373.
- Terashima S., Katayama H., Itoh S. (1993) Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.* **8**, 265–271.
- Terashima S., Mita N., Nakao S., Ishihara S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **53**, 725–747.
- Tuit C.B., Ravizza G.E., Bothner M.H. (2000) Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environ. Sci. Technol.* **34**(6), 927–932.
- VonderHaar D.L., McMurtry G.M., Garbe-Schönberg D., Stüben D., Esser B.K. (2000) Platinum and Other Related Element Enrichments in Pacific Ferromanganese Crust Deposits. Special Publication – Society for Sedimentary Geology **66**, 287–308.
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**(7), 1217–1232.
- Wood S.A., Cabri L.J. (2002) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. **54**, 211–249.
- Yamashita Y., Takahashi Y., Haba H., Enomoto S., Shimizu H. (2007) Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**, 3458–3475.
- Yudovskaya M.A., Tessalina S., Distler V.V., Chaplygin I.V., Chugaev A.V., Dikov Y.P. (2008) Behavior of highly-siderophile elements during magma degassing: A case study at the Kudryavy volcano. *Chem. Geol.* **248**(3–4), 318–341.
- Zereini F., Clare L.S., Wiseman C.L.S. (2015) *Platinum Metals in the Environment*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 492 p.

GEOCHEMISTRY OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN THE OCEAN**E. D. Berezhnaya^{a,*}, A. V. Dubinin^a**^a*Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences,
Nahimovskii av., 36, Moscow, 117997 Russia***e-mail: berezhnaya.ed@ocean.ru*

Received: July 27, 2023

Revised: November 21, 2023

Accepted: November 28, 2023

The review considers the current state of research on the geochemistry of platinum group elements (PGEs) in the ocean. The behavior of PGE in the aquatic environment is determined by their degree of oxidation, the ability to change it, and complexation. The difference in chemical properties of PGEs leads to the fact that in the ocean they do not retain group behavior and fractionate significantly. This is their characteristic feature, along with their ultra-low contents. The paper describes the sources of PGEs entering the ocean, their behavior in the river-sea mixing zone, and their distribution in seawater. The processes of PGE accumulation in sediments, sulfide and ferromanganese sediments of the ocean are considered. Possible mechanisms of PGE accumulation on ferromanganese oxyhydroxides are discussed.

Keywords: platinum group elements, seawater, bottom sediments, ferromanganese crusts, ferromanganese nodules, hydrothermal sulphides

УДК 550.41

ДЕФОРМАЦИОННАЯ МИКРОСТРУКТУРА, МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО И ВКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОЛИВИНЕ ИЗ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН: СВИДЕТЕЛЬСТВО ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Fe^{2+}

© 2024 г. Н. Р. Хисина^{a, *}, Д. Д. Бадюков^{a, **}, К. А. Лоренц^{a, ***}, Ю. Н. Пальянов^{b, ****},
И. Н. Куприянов^{b, *****}, Б. Б. Шкурский^{c, *****}

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. Ак. Коптюга, 3/1, Новосибирск, 630090 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.И. Ломоносова
Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: khisina@gmail.com

**e-mail: badyukov@geokhi.ru

***e-mail: c-lorenz@yandex.ru

****e-mail: palyanov@igm.nsc.ru

*****e-mail: spectra@igm.nsc.ru

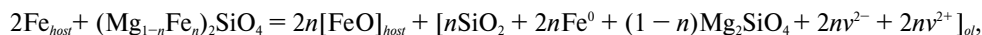
*****e-mail: shkursky@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

Оливины из палласита Сеймчан исследованы методами оптической микроскопии, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оливин характеризуется наличием полых прямолинейных каналов шириной < 1 мкм и включений полых отрицательных кристаллов призматического габитуса толщиной 1–2 мкм. Каналы ориентированы параллельно [001] оливина и развиты по винтовым дислокациям [001]. Оси удлинения отрицательных кристаллов также ориентированы параллельно [001]. В каналах полые сегменты чередуются с сегментами, заполненными металлическим железом. Негативные кристаллы представляют собой кристаллографически ограненные пустоты в оливине; наиболее крупные из них содержат вкрапления металлического железа. Прямолинейная конфигурация и кристаллографическая ориентация каналов соответствуют характеристикам [001] винтовых дислокаций, что позволяет считать [001] дислокации прекурсорами каналов. Полученные данные впервые демонстрируют эволюцию [001] дислокаций в оливине в результате восстановления двухвалентного железа при взаимодействии оливина с вмещающим FeNi металлом. Предложена модель преобразования дислокаций с образованием в оливине Сеймчана каналов и полых отрицательных кристаллов в соответствии с одной из реакций:



Согласно модели, при $T > 1000^\circ\text{C}$ восстановительный процесс сопровождается возрастанием концентрации Fe^0 и ассоциирующих вакансий (v^{2-} и v^{2+}) в зонах дислокаций. Пустоты в каналах и в отрицательных кристаллах являются продуктом аннигиляции анионных и катионных структурных вакансий, имеющих противоположные заряды. Фазовая ассоциация, образующаяся в данном твердофазном превращении оливина, соответствует буферным равновесиям OSI (оливин $\leftrightarrow$ $\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}^0$) или OPI (оливин $\leftrightarrow$ пироксен + Fe^0). Результаты в дальнейшем могут использоваться для сравнительной реконструкции термической и ударной истории разных типов палласитов.

Ключевые слова: реакции восстановления оливина, Fe^0 в оливине, вакансии в кристаллах, дефекты в кристаллах, дислокации в оливинах, аннигиляция вакансий, поры в кристаллах, палласит Сеймчан, метеориты, включения в оливинах, полые отрицательные кристаллы

DOI: 10.31857/S0016752524040028, EDN: KLRWXC

ВВЕДЕНИЕ

Палласиты (железокаменные ахондритовые метеориты) образованы крупными (до нескольких см) зернами оливина (палласиты главной группы и группы Eagle Station) и реже — пироксена (пироксеновые палласиты) в матрице FeNi металла. Наиболее общепринятой гипотезой происхождения палласитов является смешение вещества металлического ядра и перидотитовой мантии родительских тел в результате катастрофических ударных событий. В палласитах выделены три морфологических типа оливинов: округлые (А), частично ограненные (В) и обломочные (С) (Boesenberg et al., 2012). Предполагается, что округлая форма оливинов в палласитах является результатом жидкостной несмешимости оливинового и металлического FeNi расплавов, которые могли быть образованы в ударных событиях, сопровождавшихся плавлением вещества метеорита (Хисина и др., 2020). Обломочная форма (С) является продуктом дробления более крупных зерен (А) и (В). Встречаются палласиты, содержащие только оливин (А) или только оливин (В). В палласите Сеймчан присутствуют все три морфологические формы оливина. Оливины в палласитах редко содержат включения минералов или стекла. В литературе описаны линзовидные ориентированные включения, состоящие из тридимита и Al, К-содержащего силикатного стекла в палласите Fukang (Dellagiustina et al., 2019), флюидные включения и включения хромита, эсколаита, фосфатов и SiO₂ в палласите Omolon (Sharygin et al., 2006). В палласите Fukang наблюдались кристаллографически ориентированные пластинчатые включения, образованные симплектитовыми срастаниями хромита, диопсида и SiO₂ (Stevens et al., 2010). Хромит-диопсидовые симплектитовые срастания, аналогичные ориентированным симплектитовым включениям в оливинах из земных, марсианских и лунных пород, обнаружены в оливине из палласита Павлодар (Steele, 1994). В оливине из палласита Zaisho были визуализированы в оптике кристаллографически ориентированные ограненные игольчатые микровключения неизвестной природы; авторы (Shima et al., 1980) предположили, что эти включения представляют собой пустоты. Включения в оливинах из палласитов обычно кристаллографически ориентированы. В частности, оси удлинения линзовидных включений в палласите Fukang параллельны направлению [001] оливина (Stevens et al., 2010). Бьюсек (Buseck, 1977) предположил, что нуклеация трубчатых включений в оливинах из палласитов могла происходить на кристаллографически ориентированных в оливине деформационных дефектах, которые являлись центрами зарождения новых фаз в процессах ударного метаморфизма.

Оливин в палласитах обычно не содержит признаков ударного метаморфизма, проявляемых в зернах волнистым погасанием, мозаичностью, планарной трещиноватостью. Однако в ряде палласитов оливин содержит полосы дислокационного скольжения, которые рассматриваются авторами как признак деформации оливина в ударном процессе (Klosterman, Buseck, 1973; Matsui et al., 1980). Клостерман и Бьюсек (Klosterman, Buseck, 1973) установили, что пластические деформации проявлены только в частично ограненных оливинах морфологического типа В, тогда как округлые оливины (морфологический тип А) не имеют признаков пластической деформации. Следует упомянуть, что линейные дефекты в оливинах из палласитов представлены не только дислокациями, но и треками тяжелых космических ядер. Интересна история этого вопроса. В 1943 г. В.И. Вернадский на заседании Астрономического совета АН СССР (Вернадский, 1943) впервые сообщил об обнаружении «капилляров» в оливинах из всех палласитов метеоритной коллекции АН СССР. На 1943 г. в коллекции имелось 7 палласитов (Палласово железо, Imilac, Finmarken, Марьялахти, Ямышева, Ahumada, Липовский хутор). Природа «капилляров» оставалась в те годы неизвестной. Дальнейшие публикации появились спустя 30 лет. Были разработаны методики травления для визуализации треков (Krischnaswami et al., 1971; Отгонсурэн, Перельгин, 1974), а также методика визуализации дислокаций (Kohlstedt et al., 1976). Была подробно охарактеризована кристаллография линейных дефектов в оливинах из 13 палласитов, в том числе из хорошо изученных палласитов Павлодар, Springwater, Admire, Брагин, Brenham, Палласово железо и др. (Доливо-Добровольская и др., 1976). Были выявлены кристаллографические различия между ориентацией дислокаций и треков, первые из которых ориентированы в кристалле параллельно главным осям [001], или [100], или [010], тогда как треки имеют беспорядочную ориентацию (Доливо-Добровольская и др., 1976). Эти основополагающие работы и развитие аналитической техники позволили в последующие годы получить большой объем информации при изучении дефектов в оливинах, в том числе в оливинах из палласитов (Matsui et al., 1980; Bondar et al., 2003; Кашкаров и др., 2011; Mussi et al., 2014; Herzog et al., 2015; Demouchy, 2021; и др.).

В данной работе представлены результаты изучения полых включений и полых каналов в оливине из палласита Сеймчан с целью установления механизма возникновения этих дефектов и истории преобразования оливина. Полученные данные показывают, что наблюдаемые дефекты являются результатом эволюции дислокаций и восстановления двухвалентного железа в оливине в условиях ударного нагрева.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были использованы зерна оливина (Fa_{10}), выкрошившиеся при распиловке фрагментов палласита Сеймчан, находящихся в коллекции метеоритов Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Зерна оливина были помещены в формы и залиты в эпоксидную смолу. По завершении полимеризации смолы полученные заливки были разрезаны на серии параллельных пластинок толщиной >0.1 мм, из которых были изготовлены прозрачно-полированные шлифы нестандартной толщины $0.1\text{--}0.3$ мм для изучения кристаллографической ориентировки включений.

Изучение кристаллографической ориентировки включений проводилось с использованием пятиосного универсального федоровского столика (УФС) модели ФС-5 на поляризационном микроскопе МИН-8, в шлифе толщиной не менее 100 мкм. Применялись сегменты с показателем преломления стеклянных полусфер 1.647.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на приборе TESCAN MIRA 3 (ГЕОХИ РАН, Москва) при ускоряющем напряжении 20 kV.

Рамановские спектры получены на конфокальном рамановском микроспектрометре Horiba Jobin Yvon Lab RAMHR 800 (ИГМ СО РАН). В комплект спектрометра входит оптический микроскоп на базе Olympus BX 41 с моторизованным трехосным столиком. Измерения проводились с объективом 100X (NA 0.9) с возбуждением лазером 532 nm. Диаметр сфокусированного лазерного пучка на образце составлял $1\text{--}2$ мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В прозрачных шлифах произвольно ориентированных зерен оливина из палласита Сеймчан наблюдаются необычные микроструктурные особенности, представленные двумя взаимно перпендикулярными системами линейного контраста I и II (рис. 1а, б) и кристаллографически ограниченными включениями (рис. 2а, б). Прямолинейные полосы линейного контраста в каждой из систем параллельны друг другу. Контраст системы I является доминирующим; контраст системы II наблюдается редко.

Кристаллографическая ориентировка линейного контраста системы I определена иммерсионным методом на оптическом микроскопе с использованием универсального федоровского столика (УФС). Исследовано 20 зерен оливина при ориентировке шлифов параллельно плоскости (010). В исследованных зернах были определены угловые отклонения линий контраста системы I относительно

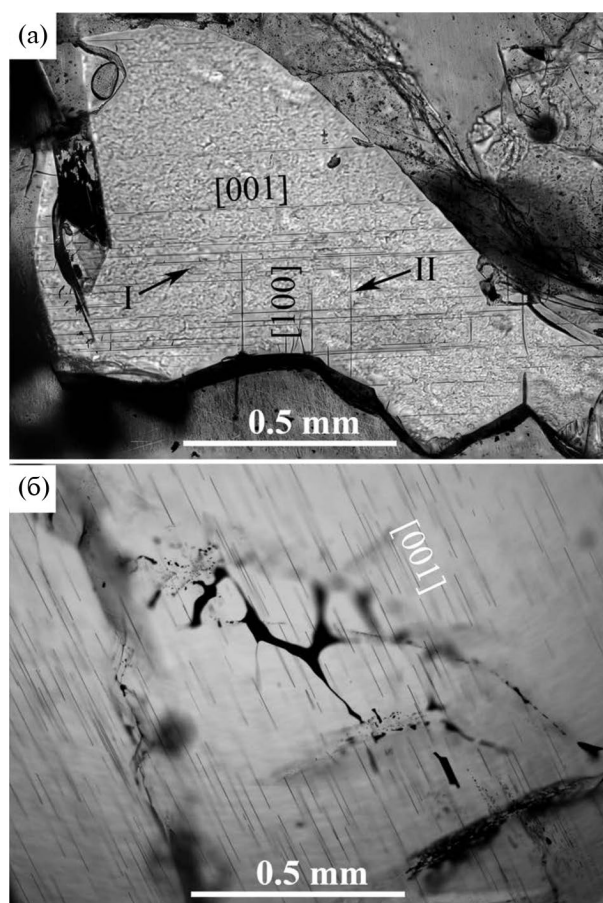


Рис. 1. Линейный контраст в оливине Сеймчана. (а) Две взаимно перпендикулярные системы линейного контраста I и II в оливине, соответствующие полосам дислокационного скольжения в оливинах вдоль [001] (система I) и [100] (система II). (б) Доминирующая система линейного контраста вдоль [001] (система I). Полосы контраста имеют прерывистый характер. Оптическое изображение. Проходящий свет, плоскость шлифа (010).

осей оптической индикатрисы $N_m \parallel [001]$, $N_g \parallel [100]$ и $N_p \parallel [010]$. Наименьшие угловые отклонения ($0^\circ \pm 20^\circ$) наблюдаются относительно оси N_m , что позволяет принять направление [001] в качестве кристаллографической ориентировки линий контраста системы I. Соответственно, линии контраста системы II в плоскости (010) шлифа параллельны направлению [100] (рис. 1а). Полосы контраста не наблюдаются на поверхности кристалла и не имеют видимой в оптике толщины, и должны представлять собой одномерные линейные объекты. В тех случаях, когда направление [001] в зерне оливина составляет острый угол с плоскостью шлифа, при изменении фокусного расстояния наблюдается появление размытых «хвостов» на концах контрастных элементов за счет дефокусировки (рис. 3). Это

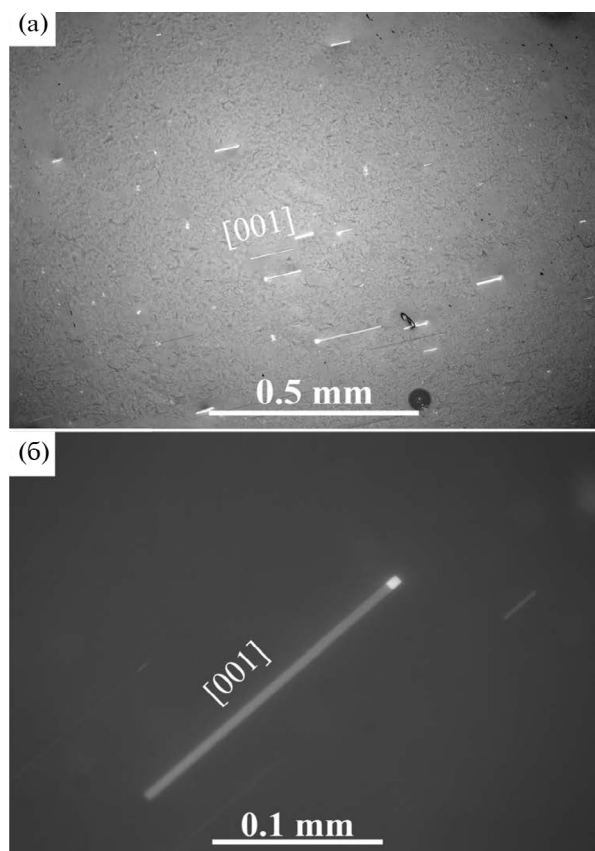


Рис. 2. Призматические включения (полые отрицательные кристаллы) в оливине из палласита Сеймчан. (а) Область скопления включений. Оси удлинения включений параллельны полосам контраста системы I на рис. 1. (б) Крупное включение с «головкой», заполненной оптически непрозрачным веществом. Включение не вскрыто при полировке шлифа. Оптическое изображение. Проходящий свет, шлиф (010).

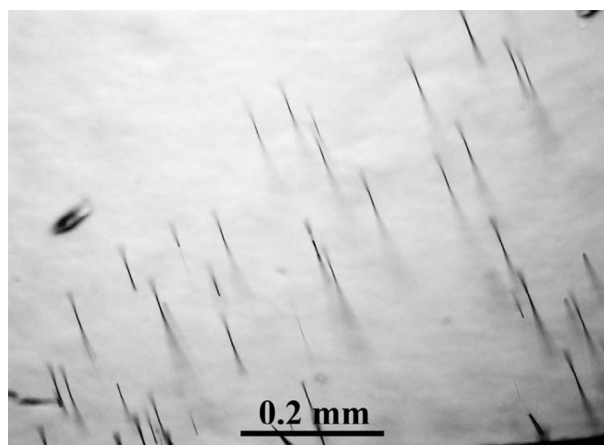


Рис. 3. Появление размытых «хвостов» на концах контрастных полос системы I за счет дефокусировки в шлифе, плоскость которого не принадлежит семейству плоскостей $\{hk0\}$. Размытые «хвосты» свидетельствуют о линейном характере дефекта. Оптическое изображение, проходящий свет.

свидетельствует о линейной (одномерной) конфигурации [001] дефекта, продуцирующего контраст на оптических изображениях.

Линии контраста системы I имеют прерывистый характер (рис. 1, 4). На оптических изображениях с высоким увеличением (рис. 4) видно, что линейные дефекты, продуцирующие контраст системы I, представляют собой каналы¹ шириной 1–1.5 мкм, в которых наблюдается чередование темных и светлых сегментов. Чередующийся контраст темных и светлых сегментов в каналах создает эффект прерывистого темного контраста системы I на изображениях с меньшим увеличением (рис. 1).

В оливине также присутствуют изолированные кристаллографически ограниченные включения призматического габитуса (рис. 2). Включения образуют локальные скопления в зернах, но не группируются в цепочки. Ось удлинения включений параллельна каналам, создающим на оптических изображениях прерывистый контраст (линиям контраста системы I), т.е. параллельна направлению [001] оливина. Размер включений в пределах каждого зерна оливина варьирует от нескольких десятков мкм до 200 мкм в длину и от долей мкм до нескольких мкм в ширину. Ширина наиболее тонких включений (рис. 5) соизмерима с шириной каналов системы I (рис. 4), но, в отличие от каналов включения, имеют торцевые грани.

Включения обладают резким оптическим контрастом из-за крайне малого показателя преломления. Это позволяет предположить, что прозрачное «тело» включений может представлять собой пустоты в кристалле оливина, на границах которых происходит полное отражение. К такому выводу приводят и результаты рамановского исследования. Рамановские спектры, измеренные при фокусировке на каждое из пяти исследованных не вскрытых включений, не отличаются от спектров, измеренных на прилежащих участках оливина, свободного от включений; наблюдается небольшое систематическое понижение интенсивности пиков оливина, но при этом в спектрах не появляется новых линий (рис. 6).

В проекции на плоскость (010) оливина включения имеют форму прямоугольника, удлиненного вдоль [001] оливина (рис. 2). На одном из концов наиболее «толстых» включений обычно наблюдается непрозрачная «головка» (рис. 2б), которая может представлять собой примесь вещества, образующего непрозрачные сегменты в [001] каналах. В зернах, полированных параллельно (010), вещество «головок» не удалось проанализировать в сканирующем электронном микроскопе, поскольку при вскрытии

¹ В англоязычной литературе используются термины tubes, channels, tunnels.

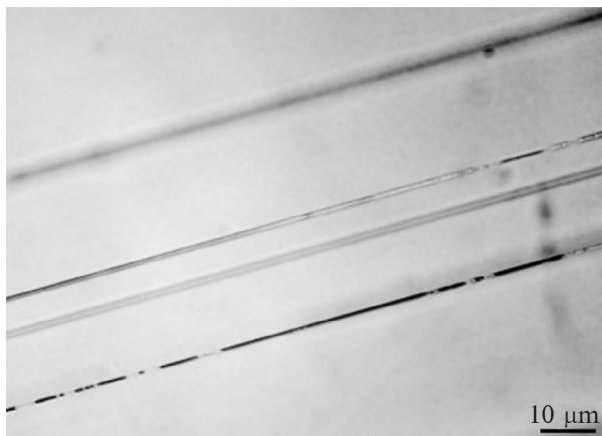


Рис. 4. Линейные дефекты системы I, проявленные контрастными полосами [001] на рис. 1, представляют собой каналы в оливине. Каналы имеют гетерогенное строение с чередованием темных и светлых сегментов. Оптическое изображение, проходящий свет.

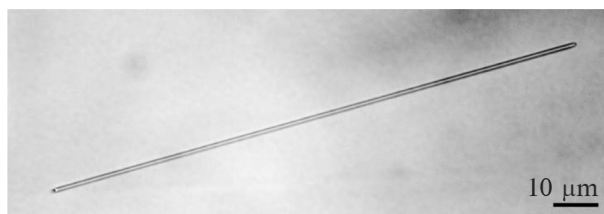


Рис. 5. Разрушение канала с нуклеацией полого отрицательного кристалла. Толщина отрицательного призматического кристалла сопоставима с шириной канала, но, в отличие от протяженного канала, отрицательный кристалл имеет торцевые грани и конечную длину. Оптическое изображение, проходящий свет.

включений в процессе полировки «головки» выкрашиваются. В шлифах, имеющих другую ориентировку, иногда наблюдаются косые сечения включений, в которых непрозрачная фаза выходит на поверхность шлифа (рис. 7). Результаты EDS/SEM элементного картирования свидетельствуют, что химический состав оптически непрозрачной фазы соответствует металлическому железу (рис. 7).

Как показывают оптические исследования (рис. 3), параллельные [001] полосы контраста в

оливинах из Сеймчана имеют конфигурацию не плоских, а линейных (одномерных) дефектов. Линейные (одномерные) кристаллографически ориентированные элементы с высоким контрастом возникают или в результате химической неоднородности кристалла с выделением новой фазы, или как следствие деформационных структурных нарушений. Кристаллографическая ориентация наблюдаемых в оливине полос контраста (каналов) соответствует ориентировке двух взаимно перпендикулярных

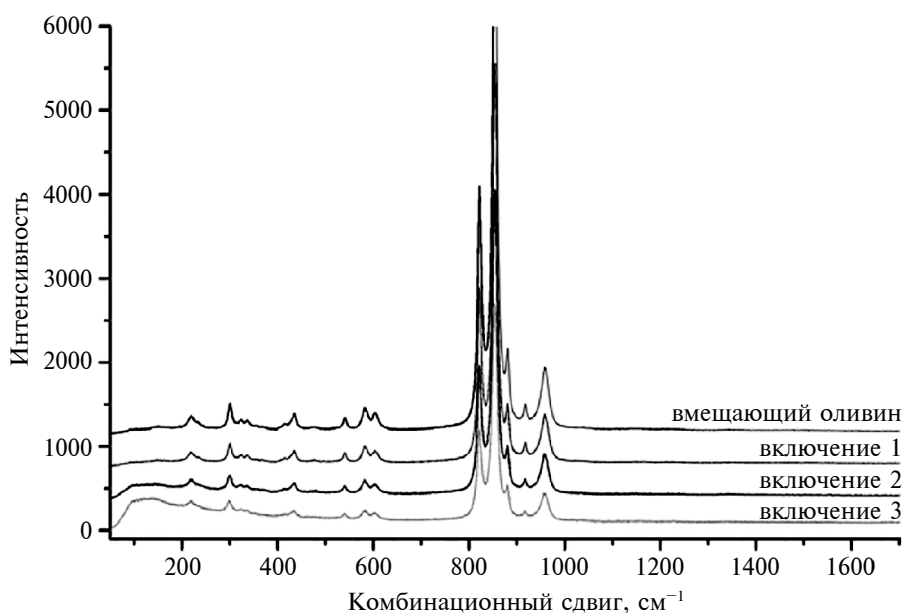


Рис. 6. Рамановские спектры включений указывают на то, что прозрачные «тела» включений являются пустотами. При фокусировке на включения в рамановских спектрах не появляется новых линий, дополнительных к линиям от вмещающего оливина, но при этом интенсивность полос оливина при фокусировке на включениях систематически понижается.

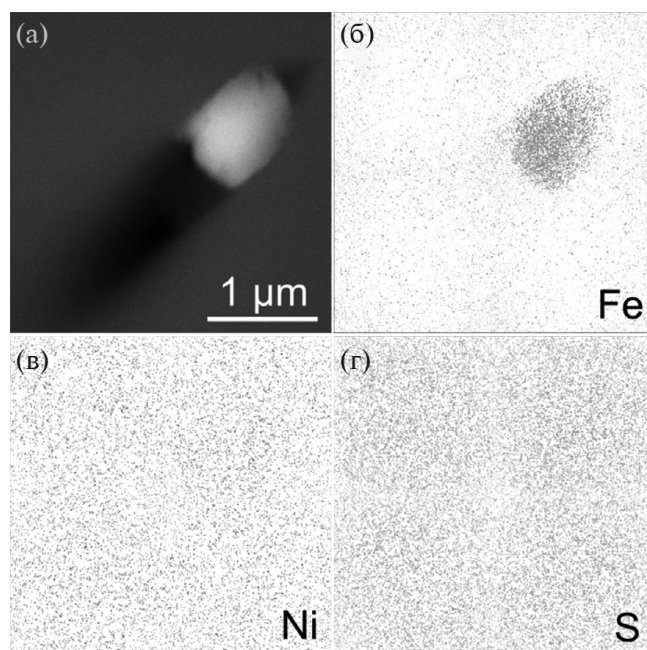


Рис. 7. Металлическое железо в полном включении (а) — BSE/SEM изображение, косой срез включения, плоскость шлифа {hk0}. Ярко-белое — металлическое железо; темное — полость; (б), (в) и (г) — рентгеновские карты ($K\alpha$) распределения Fe, Ni и S во включении.

деформационных структур, образованных дислокациями: вдоль [001] (доминирующая в оливине Сеймчана система I) и вдоль [100] (второстепенная система II). Типы дислокаций и систем дислокационного скольжения в оливинах зависят главным образом от температуры. Винтовые дислокации со скольжением вдоль [001] доминируют в оливинах в условиях низкотемпературных ($<1000^\circ\text{C}$) процессов при относительно высоком давлении (Christie, Ardell, 1976; Karato, Wenk, 2002; Karato, 2008; Mussi et al., 2014, 2015) и являются наиболее распространенными в оливинах из земных перидотитов и кимберлитов (Green, 1976; Khisina et al., 2008; Yang, 2009; Thieme et al., 2018; Demouchy, 2021; Jung et al., 2021; Liu et al., 2021). При $T \geq 1000^\circ\text{C}$ доминируют дислокации с вектором Бюргерса [100] (Christie, Argell, 1976). Таким образом, наблюдаемый в оливине палласита Сеймчан линейный контраст системы I может представлять собой визуализированные единичные (изолированные) винтовые дислокации системы дислокационного скольжения вдоль [001], а более широкие контрастные полосы системы II могут соответствовать системе дислокационного скольжения вдоль [100].

Следует отметить, что собственно дислокации являются невидимыми на оптических изображениях кристалла. Однако известно, что если дефекты (дислокации) содержат атомы тяжелых элементов, то на

оптических изображениях в местах расположения дислокаций появляется темный контраст. На этом основан метод визуализации линейных дефектов в оптическом микроскопе с использованием техники декорирования дислокаций трехвалентным железом Fe^{3+} путем лабораторного окисления оливина на воздухе (Kohlstedt et al., 1976). Метод декорирования дислокаций путем окислительного нагрева широко используется для визуализации дислокаций в природных оливинах и в экспериментах (Karato, 1987; Liu et al., 2021). Аналогичным образом, при нагревании оливина в восстановительных условиях происходит декорирование линейных дефектов металлическим Fe^0 (Boland, Duba, 1986). Поскольку в оливине Сеймчана металлическое железо Fe^0 идентифицировано в полых включениях (рис. 7), наблюдаемый в оливине Сеймчана темный линейный контраст может объясняться декорированием дислокаций [001] (система I) восстановленным железом. Чередование сегментов темного и светлого контраста на оптических изображениях [001] каналов в оливине (рис. 4) можно отнести к неполному заполнению каналов металлическим железом Fe^0 . Светлые сегменты представляют собой полые участки каналов, тогда как сегменты с темным контрастом могут быть соотношены с участками сегрегации Fe^0 .

Изолированные полые включения имеют форму отрицательных кристаллов² призматического габитуса, ось удлинения которых совпадает с направлением [001] оливина. Наличие кристаллических граней и кристаллографической ориентировки включений указывает на твердофазный механизм их образования. Следует отметить, что в земных оливинах из ультраосновных мантийных ксенолитов встречаются приуроченные к дислокациям отрицательные кристаллы, а также наблюдается развитие полых каналов вдоль дислокаций (Green, Radcliffe, 1975; Schwab, Freisleben, 1988; Tingle et al., 1992; Viti, Frezzotti, 2000, 2001). Считается, что эти включения и каналы образовались в результате растворения оливина при просачивании CO_2 по дислокациям (Green, Radcliffe, 1975). Однако в рамановских спектрах исследуемых нами включений CO_2 не обнаружен. Очевидно, что механизм образования полых отрицательных кристаллов и полых каналов в оливинах Сеймчана кардинально отличается от механизма их образования в земных условиях. Металлическое железо в полых кристаллографически ограненных включениях в оливине из палласита Сеймчан указывает на вероятность участия окислительно-восстановительного процесса в их образовании.

Кристаллографическая ориентировка каналов в оливине, а также направление удлинения и ориен-

² В минералогической литературе для кристаллографически ограненных пустот и флюидных включений в минералах используется термин «отрицательный кристалл».

тация полых отрицательных кристаллов совпадают с направлением [001] дислокационного скольжения (линейный контраст системы I). Это позволяет предположить генетическую связь каналов и полых включений в оливине с дислокационными дефектами. Механизм образования полых каналов и полых отрицательных кристаллов в оливине Сеймчана может быть рассмотрен на основе классических представлений о формах и поведении точечных дефектов в оливине (Nakamura, Schmalzried, 1983).

Точечные дефекты и деформационные структуры в оливине

Пустоты, имеющие ограниченную форму (отрицательные кристаллы), могут возникать в результате конденсации точечных дефектов кристалла – структурных вакансий (Ohashi, 2018; Demouchy, 2021; Viti et al., 2020; Viti et al., 2021). Структурные вакансии образуются или в процессе роста кристалла (тепловые дефекты), или под воздействием внешних факторов в ходе посткристаллизационной истории при изменении фугитивности кислорода fO_2 в системе. Реальный кристалл всегда содержит тепловые точечные дефекты (вакансии), концентрация которых возрастает в условиях неравновесной кристаллизации (при высоких скоростях закалки). При охлаждении наступает пересыщение кристалла точечными дефектами, и понижение свободной энергии будет происходить за счет удаления из структуры вакансий путем их конденсации в кластеры с образованием порового пространства (Кукушкин и др., 2020). Конденсация тепловых вакансий с образованием пустот хорошо известна в металлах. В частности, микропустоты тетраэдрического габитуса (отрицательные кристаллы) наблюдались при закалке кристаллов Au (Cotterill, 1961) и в Au, Ag-микроферулах, образованных в ходе взрывных работ при шахтных разработках золоторудных месторождений (Хисина и др., 2012).

Генерирование вакансий и образование пор в оливине в реакциях восстановления

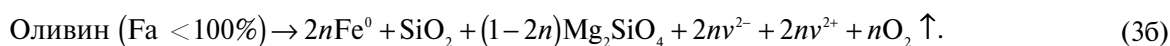
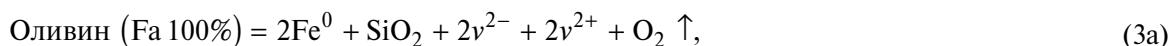
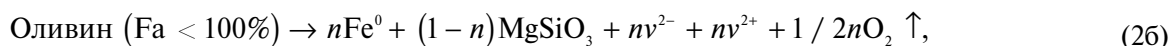
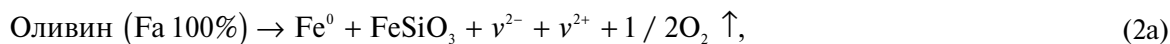
Образование пустот в кристаллах с ионной химической связью, к которым относится оливин, возможно только при наличии достаточных концентраций точечных дефектов типа Шоттки (катионная вакансия v^{2-} + анионная вакансия v^{2+}). При образовании дефектов Шоттки вакансии приобретают заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду иона в данной структурной позиции (Nakamura, Schmalzried, 1983).

Поровое пространство в кристаллах кислородных соединений возникает в результате аннигиляции сегрегированных структурных вакансий противоположного знака, v^{2-} и v^{2+} :

$$v^{2-} + v^{2+} = \{v^0 + v^0\}. \quad (1)$$

Высокая концентрация вакансий в оливине возникает в результате твердофазных окислительно-восстановительных реакций. При этом реакции окисления оливина с образованием лайхунита сопровождаются образованием только катионных вакансий, т.е. вакансий одного знака, которые встроены в структуру лайхунита $(v^{2-})_{0.4}(Fe^{2+})_{0.8}(Fe^{3+})_{0.8}SiO_4$ (Tamada et al., 1983) и неспособны аннигилировать с образованием порового пространства.

Наоборот, в реакциях восстановления оливина генерируются вакансии противоположных знаков, способные к сегрегации и аннигиляции. Выход кислорода из структуры оливина сопровождается восстановлением железа Fe^{2+} до металлического состояния и переходом Fe^0 в структурные интерстиции. В результате в оливине образуются комплексные точечные дефекты, состоящие из катионной вакансии v^{2-} и кислородной вакансии v^{2+} и содержащие Fe^0 в интерстициальных позициях структуры. Реакции гомогенного восстановления оливина могут быть записаны следующим образом:



Реакции восстановления оливина соответствуют буферным равновесиям OPI (оливин + пироксен + Fe^0) или OSI (оливин + SiO_2 + Fe^0). Согласно термодинамическим расчетам (Nitsan, 1974), твердофазные реакции восстановления оливина отвечают

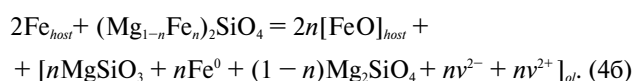
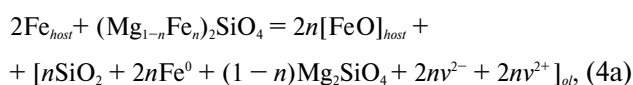
условиям $OPI < \log fO_2 < IW$ (26) и $OSI < \log fO_2 < IW$ (36) при $600^\circ C < T < 1000^\circ C$. Данный процесс требует участия восстановительного агента и в условиях земной обстановки маловероятен, но был осуществлен экспериментально с участием

графита в качестве восстановителя (Connolly et al., 1994; Lemelle et al., 2001) и с использованием смеси H_2/CO_2 (Boland, Duba, 1981) для создания контролируемой фугитивности кислорода.

Окислительно-восстановительная реакция в палласитах

В экспериментах по восстановлению оливина (Boland, Buiskool Toxopeus, 1977; Boland, Duba, 1981, 1985, 1986; Connolly et al., 1994; Lemelle et al., 2000, 2001; Leroux et al., 2003) освобождающийся в реакции (3а) кислород O_2 выделялся в окружающую атмосферу с образованием H_2O , CO или CO_2 в зависимости от состава восстановительной смеси.

В палласитах восстановительным агентом для оливина является вмещающий металл $FeNi$, поскольку собственная фугитивность кислорода в оливине выше, чем фугитивность кислорода в окружающем металле. Окислительно-восстановительная реакция происходит на контакте оливина с вмещающим $FeNi$ металлом (Fe_{host}). Прилегающий к контакту с оливином $FeNi$ металл окисляется кислородом, который выделяется из оливина, а в оливине потенциал кислорода понижается с образованием фазовой ассоциации $2Fe^0 + SiO_2 + Mg_2SiO_4 +$ поры или $MgSiO_3 + Fe^0 +$ поры:



Фронт реакции гомогенного восстановления продвигается от границы оливина с металлом вглубь оливина с постепенным понижением концентрации точечных дефектов и отношения Fe^0/Fe^{2+} в соответствии с градиентом химического потенциала кислорода. Продвижение фронта восстановления осуществляется посредством объемной диффузии кислорода.

Оливин с высокой концентрацией точечных дефектов является термодинамически нестабильным. При остывании оливина точечные дефекты — вакансии и Fe^0 — обособляются и конденсируются с образованием в оливине пустот и металлических глобул. Аннигиляция вакансий приводит к образованию в оливине пор, ассоциирующих с субмикроскопическими выделениями металла. Это прекрасно иллюстрируют эксперименты по восстановлению оливина при $1610^\circ C$ (Leroux et al., 2003), $1350^\circ C$ (Lemelle et al., 2000) и $1100^\circ C$ (Lemelle et al., 2001). Так называемые «запыленные» оливины (dusty olivines) из хондр в хондрите LL3.1 Bishanpur также содержат коалесцирующие наноглобулы со-

става Fe^0-SiO_2 (Leroux et al., 2003). Однако в продуктах экспериментов (Lemelle et al., 2000; Lemelle et al., 2001; Leroux et al., 2003) не были обнаружены ни SiO_2 , ни пироксен — фазы, которые должны были бы образоваться при восстановлении оливина в соответствии с реакциями (3а) и (3б). В то же время на границах зерен восстановленного при $1100^\circ C$ оливина наблюдалось возрастание содержания Si при одновременном уменьшении содержания Mg (Lemelle et al., 2001). Это указывает на образование в зернах оливина кайм SiO_2 или $MgSiO_3$. Следовательно, при восстановлении железа в зернах оливина осуществляется пространственное разделение SiO_2 и Fe^0 (или $MgSiO_3$ и Fe^0) и происходит перекристаллизация оливина с образованием на поверхности оливина кайм SiO_2 (или $MgSiO_3$) и появлением в зоне восстановления новообразованного высокомагнезиального оливина, содержащего поры и сферические субмикроскопические выделения металла.

Роль дислокаций

Микроструктура, наблюдаемая в оливине из палласита Сеймчан, кардинально отличается от микроструктур, наблюдаемых в экспериментах по восстановлению оливина. В экспериментально восстановленном оливине San Carlos (Lemelle et al., 2000; Lemelle et al., 2001; Leroux et al., 2003) не наблюдалось ни полых трубок, ни полых отрицательных кристаллов, а металлическое железо в оливине присутствует в форме наноразмерных сферул или кристаллов со слабо выраженными гранями. Полые трубки и полые отрицательные кристаллы не наблюдались и в так называемых «запыленных» оливинах из хондр в обыкновенных хондритах (Leroux et al., 2003), которые содержат глобулярные выделения металла Fe^0 ; считается, что «запыленные» оливины подверглись восстановлению в высокотемпературных условиях небулярных процессов. Термовосстановление оливина в экспериментах с лазерным нагревом до $4000-5000^\circ C$, моделирующих микрометеоритную бомбардировку лунной поверхности, также сопровождается образованием в оливиновой матрице наносферул металлического железа Fe^0 (Сорокин и др., 2020). Можно констатировать, что основной причиной появления туннельных структур и полых отрицательных кристаллов вместо наноразмерных сферул Fe^0 является присутствие в оливине Сеймчана $[001]$ винтовых дислокаций, образование которых предшествовало восстановительному процессу.

Дислокации, аккумулируя структурные (точечные) и примесные дефекты кристалла, участвуют в химических реакциях и служат активными зонами нуклеации новообразованных фаз. В том числе дислокации могут аккумулировать комплексные точечные дефекты $\{v^{2+}, v^{2-}, Fe^0\}$ с образованием порового

пространства за счет аннигиляции вакансий. Как известно, в процессе восстановления атомарное железо Fe^0 декорирует в оливине дислокации и субзеренные границы (Boland, Duba, 1986). Дислокации служат транспортными путями диффузии кислорода в реакциях восстановления оливина. Скорости диффузии кислорода к поверхности зерен вдоль дислокаций на порядки превышают скорость объемной диффузии кислорода (Yurimoto et al., 1992), при этом диффузия вдоль [100] и [001] происходит быстрее, чем вдоль [010] (Jaoul et al., 1989). Таким образом, скорость продвижения фронта реакции восстановления вдоль [001] дислокаций выше скорости продвижения фронта реакции путем объемной диффузии. Механизм направленной диффузии вдоль [001] дислокаций активируется при температурах $\leq 1000^\circ\text{C}$, т.к. при температурах выше 1000°C винтовые [001] дислокации нестабильны.

При относительно низких давлениях типы дислокаций, их конфигурация, плотность и ориентировка в оливинах зависят главным образом от температуры. Винтовые дислокации [001] имеют прямолинейную конфигурацию и сохраняют стабильность при температурах $\leq 1000^\circ\text{C}$ (Mussi et al., 2017; Christy, Ardell, 1976). При температурах выше 1000°C прямолинейные винтовые дислокации преобразуются в криволинейные дислокации с преобладанием сдвигового компонента; характерны явления переползания (creep) и перекрестного скольжения (cross-slip) дислокаций с появлением диполей, дислокационных петель и общей реорганизацией кристаллографически ориентированной деформационной структуры в беспорядочную сеть криволинейных дислокаций (Christy, Ardell, 1976; Mussi et al., 2017).

Условия образования каналов и отрицательных кристаллов

Деформационные структуры в оливинах являются отражением термической и барической истории горных пород. Очевидно, что в оливинах Сеймчана хранится память о катастрофическом ударном событии, с которым связано образование палласита. Исходя из общих представлений о формах, образовании и поведении точечных и линейных дефектов в оливине, можно предложить сценарий эволюции дефектной микроструктуры в оливинах Сеймчана. Наблюдаемая микроструктура оливинов в Сеймчане демонстрирует следующую последовательность преобразования дефектов: дислокация $\rightarrow$ декорирование дислокаций металлом $\text{Fe}^0 \rightarrow$ полые каналы $\rightarrow$ полые отрицательные кристаллы.

Декорирование дислокаций восстановленным железом Fe^0 . Дислокации являлись прекурсорами каналов. Поскольку каналы в оливине Сеймчана сохраняют прямолинейную конфигурацию [001]

дислокаций, которые нестабильны выше 1000°C (Mussi et al., 2017; Christy, Ardell, 1976), мы считаем, что декорирование дислокаций железом началось при температурах ниже 1000°C , т.е. до разрушения дислокаций. Декорирование железом стабилизировало дефекты.

Фронт реакции восстановления. При $T \geq 1000^\circ\text{C}$ в зоне каждой дислокации (в прилегающих слоях оливина) происходило накопление Fe^0 . В закрытой системе FeNi – оливин при возрастании температуры и понижении $f\text{O}_2$ увеличивается степень восстановленности железа в оливине (Nitsan, 1974), т.е. должна возрастать концентрация Fe^0 и сопряженных вакансий. Это может происходить за счет вовлечения в восстановительный процесс прилегающих к дислокации слоев оливина.

Дислокации, содержащие вакансии противоположного знака, становятся триггером для восстановления железа во вмещающем оливине благодаря электронному обмену между вакансиями $(v^{2+})_o$ и $(v^{2-})_{\text{Fe}}$ в дислокациях и ионами Fe^{2+} и O^{2-} в оливине:

$$\begin{aligned} & [(v^{2+})_o]_{\text{дислокация}} + [\text{O}^{2-}]_{\text{оливин}} = \\ & = [(v^0)_o]_{\text{дислокация}} + \{[\text{O}^0] + [(v^{2+})_o]\}_{\text{оливин}}, \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} & [(v^{2-})_{\text{Fe}}]_{\text{дислокация}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{оливин}} = \\ & = [(v^0)_{\text{Fe}}]_{\text{дислокация}} + \{[\text{Fe}^0] + [(v^{2-})_{\text{Fe}}]\}_{\text{оливин}}. \end{aligned} \quad (5b)$$

Фронт восстановления продвигается от дислокации в прилегающий оливин, оставляя позади нейтральные вакансии (поры) и атомарное железо Fe^0 . Кислород O_2 диффундирует из оливина к дислокации и выходит через дислокацию на поверхность зерна. По мере затухания фронта и удаления его от дислокации возрастает вклад другого механизма нейтрализации заряда в вакансиях, который блокирует продвижение фронта восстановления:

$$[(v^{2+})_o] + [(v^{2-})_{\text{Fe}}] = 2v^0. \quad (6)$$

Образование полых каналов. При последующем остывании прилегающий к дислокациям вмещающий оливин освобождается от избыточных точечных дефектов с образованием полых каналов и отрицательных кристаллов, приобретая при этом магнетический состав. Пустоты в каналах и в отрицательных кристаллах являются результатом конденсации пор (аннигилированных вакансий). Фазы SiO_2 или MgSiO_3 , образующиеся в реакциях восстановления (4a) и (4б), выстилают стенки каналов, обра-

зую эпитаксиальные пленки. На фоне вмещающего оливина каймы (пленки) SiO_2 или MgSiO_3 и прилегающий слой магнетиального оливина, имеющие атомарную толщину, недоступны для обнаружения и исследования методом SEM/EDS. Согласно предложенной модели, вещество канала, включая его стенки, является продуктом восстановления фаялитового компонента в оливине (реакции (2а) или (3а)), т.е. дислокация «выкачивает» из прилегающего оливина фаялитовый компонент. Объемный эффект реакций (4а) и (4б) в случае полного замещения магния железом в канале определяется разностью молярных объемов фаялита и продуктов реакции:

$$\Delta V_{\text{mol}} = V_{\text{mol}}(\text{фаялит}) - 2V_{\text{mol}}(\text{Fe}^0) - V_{\text{mol}}(\text{SiO}_2) = -5.51 \text{ см}^3, \quad (7а)$$

$$\Delta V_{(\text{mol})} = V_{(\text{mol})}(\text{фаялит}) - V_{(\text{mol})}(\text{Fe}^0) - V_{(\text{mol})}(\text{FeSiO}_3) = -6.34 \text{ см}^3. \quad (7б)$$

Молярные объемы фаз, участвующих в реакциях (7а) и (7б), имеют величины 46.39 см^3 (фаялит); 26.7 см^3 (аморфный SiO_2); 7.09 см^3 (Fe^0); 32.96 см^3 (ферросилит). Суммы молярных объемов новообразованных твердых фаз меньше молярного объема исходного оливина, и, с учетом образования пор за счет аннигиляции вакансий в туннельных структурах (в каналах), отрицательные величины ΔV_{mol} в реакциях (7а) и (7б) можно приписать объему порового пространства в каналах.

Таким образом, каналы в оливинах Сеймчана наследуют прямолинейную конфигурацию винтовых [001] дислокаций; однако их внутреннее строение соответствует уже не деформационному дефекту (дислокация), а химическому дефекту, в котором произошло разделение на фазы ($\text{Fe}^0 + \text{поры}$).

Результаты характеризуют преобразование дислокаций в ударном процессе на стадиях ударного нагрева и последующего постударного остывания. Восстановление железа осуществлялось в условиях ударного нагрева; на стадии постударного остывания происходило формирование полых каналов и полых отрицательных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В оливине палласита Сеймчан впервые обнаружено декорирование дислокаций металлическим железом Fe^0 в результате твердофазного восстановления оливина в космических условиях. Ранее это явление наблюдалось только в экспериментально восстановленных оливинах (Boland, Duba, 1986). Результаты исследования свидетельствуют о твер-

дофазной реакции восстановления двухвалентного железа в оливине Сеймчана в результате взаимодействия оливина с вмещающим FeNi металлом в условиях ударного нагрева. Полученные данные согласуются с оценками, согласно которым собственная фугитивность кислорода fO_2 в оливинах из палласитов ниже значения буфера IW (Mittlefehldt, 2005; Righter et al., 1990). Данный процесс характеризует специфику преобразования вещества железокосменных метеоритов и не может протекать в геологических условиях на Земле.

Результаты демонстрируют эволюцию дислокаций в оливине с образованием полых каналов и полых отрицательных кристаллов. Дефектная микроструктура, наблюдаемая в Сеймчане, неизвестна в оливинах из палласитов, за исключением визуализации полых отрицательных кристаллов в оливине из палласита Zaisho (Shima et al., 1980). Дальнейшие исследования дефектов в оливинах из палласитов с использованием современных методов могут дать ответ, насколько уникальна микроструктура оливина в Сеймчане, и пролить свет на происхождение разных морфологических типов палласитов.

Авторы признательны анонимному рецензенту за конструктивные и полезные замечания, позволившие улучшить первоначальную версию статьи, а также научному редактору М.А. Ивановой за важные рекомендации и тщательное редактирование статьи. Авторы благодарны рецензенту Е.Г. Осадечему и С.С. Мешалкину за проявленный интерес к данной работе.

Работа выполнена в соответствии с госзадаанием ГЕОХИ РАН и госзадаанием ИГМ СО РАН № 122041400159-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вернадский В. И. (1943) Бюллетень Центральной Комиссии по метеоритам, кометам и астероидам Астрон. совета АН СССР. 37, 1.
- Доливо-Добровольская Г.И., Коломенская В.Д., Гаврилова Н.Н., Перельгин В.П., Стеценко С.Г. (1976) Треки тяжелых космических ядер и дефекты структуры в кристаллах оливина из палласитов. *Геохимия*. (10), 1476–1484.
- Кашкаров Л.Л., Багуля А.В., Владимиров М.С., Гончарова Л.А., Ивлиев А.И., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Полухина Н.Г., Русецкий А.С., Старков Н.И. (2011) Методика определения энергии ядер сверхтяжелых элементов ($Z > 30$) галактических космических лучей по трекам в кристаллах оливина из палласита Марьялахти. *Вестник ОНЗ РАН*. 3, NZ6015. <https://doi.org/10.2205/2010NZ000033>
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. (2020) Вакансионный рост ограниченных пор в кристаллах по механизму Чернова. *Известия РАН. Механика твердого тела*. 1, 94–100.
- Отгонсурэн О., Перельгин В.П. (1974) Об идентификации следов тяжелых ядер первичного космического излучения

- в минералах из метеоритов. *Атомная энергия*. **37**, вып. 2, 164–165.
- Сорокин Е. М., Яковлев О. И., Слюта Е. Н., Герасимов М. В., Зайцев М. А., Шербаков В. Д., Рязанцев К. М., Крашенинников С. П. (2020) Экспериментальная модель образования нанофазного металлического железа в лунном реголите. *ДАН. Серия Науки о Земле*. **492**(2), 49–52.
- Хисина Н. Р., Бадюков Д. Д., Сенин В. Г., Бурмистров А. А. (2020) Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан. *Геохимия*. **65**(9), 849–860.
- Khisina N. R., Badyukov D. D., Senin V. G., Burmistrov A. A. (2020) Evidence for local shock melting in Seymchan meteorite. *Geochem. Int.* **58**(9), 994–1003.
- Хисина Н. Р., Вирт Р. (2012) Наноструктурные особенности (Au, Ag)-микросферул из рудных геологических проб. *Зан. РМО*. **141**(1), 80–87.
- Boesenberg J. S., Delaney J. S., Hewins R. H. (2012). A petrological and chemical re-examination of main group pallasite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **89**, 134–158.
- Boland J. N., Duba A. (1981) Solid-state reduction of iron in olivine – planetary and meteoritic evolution. *Nature*. **294**(12), 142–144.
- Boland J. N., Duba A. (1985) Defect mechanisms for the solid state reduction of olivine. In *Point defects in minerals* (Ed. R. N. Schock). Geophysics Monograph Ser. Vol. 1, AGU, Washington, D.C., 211–225.
- Boland J., Duba A. G. (1986) Electron microscope study of the stability field and degree of nonstoichiometry in olivine. *J. Geophys. Res.* **91**(B5), 4711–4722.
- Boland J. N. and Buiskool Toxopeus J. M. A., (1977) Dislocation mechanisms in peridotite xenoliths in kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **60**, 17–30.
- Bondar Yu. V., Pereygin. V. P. (2003) Cosmic history of some pallasites based on fossil track studies. *Radiation measurements*. **36**, 367–373.
- Buseck P. (1977) Pallasite meteorites: mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **6**, 711–740.
- Christie J. M., Ardell A. I. (1976) Deformation structures in minerals. In *Electron microscopy in mineralogy* (Ed. H.-R. Wenk). Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 374–403.
- Connolly H. C., Jr., Hewins R., Ash P. et al. (1994) Carbon and the formation of reduced chondrules. *Nature*. **371**, 136–139.
- Cotterill C. B. A. (1961) Generation of vacancy aggregates upon quenching. *Phil. Mag.* **6**, 1351.
- Dellagiustina D. N., Habib N., Domanik K. J., Hill D. H., Lauretta D. S., Goreva Y. S., Killgore M., Hexiong Y., Downs R. T. (2019) The Fukang pallasite: Characterization and implications for the history of the Main group parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 1781–1807.
- Demouchy S. (2021) Defects in olivine. *Eur. J. Mineral.* **33**, 249–282.
- Herzog G. F., Cook D. L., Cosarinsky M., Huber L., Leya I., Park J. (2015) Cosmic-ray exposure ages of pallasites. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 86–111.
- Green H. W. (1976) Plasticity of olivine in peridotites. In *Electron microscopy in mineralogy*. (Ed. H.-R. Wenk). Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 443–465.
- Green H. W., Radcliffe S. V. (1975) Fluid precipitates in rocks from the Earth's mantle. *Geol. Soc. Am.* **86**, 846–852.
- Jaoul O. (1990) Multicomponent diffusion and creep in olivine. *J. Geophys. Res.* **95**, 17631–17642.
- Jung S., Yamamoto T., Ando J.-i., Jung H. (2021) Dislocation creep of olivine and amphibole in amphibole peridotites from Aheim, Norway. *Minerals* **11**(9), 1018.
- Karato S. I. (1987) Scanning electron microscope observation of dislocations in olivine. *Phys. Chem. Min.* **14**, 245–248.
- Karato S. I. (2008) Deformation of earth materials. New York: Cambridge university press, 463 pp.
- Karato S. I., Wenk H.-R., eds. (2002) Plastic deformation of minerals and rocks. *Rev. Mineral. Geochem.* **51**, The Mineralogical Society of America, Berlin, Boston: De Gruyter, 420 pp.
- Khisina N. R., Wirth R., Matsyuk S., Koch-Müller M. (2008) Microstructures and OH-bearing nano-inclusions in “wet” olivine xenocrists from the Udachnaya kimberlite. *Eur. J. Mineral.* **6**, 1067–1079.
- Klosterman M. J., Buseck P. R. (1973) Structural analysis of olivine in pallasitic meteorites: deformation in planetary interiors. *J. Geophys. Res.* **78**(32), 7581–7588.
- Kohlstedt D. L., Goetze C., Durham W. B., Sande J. V. (1976) New technique for decorating dislocations in olivine. *Science* **191**, 1045–1046.
- Krishnaswami S., Lal P., Prabhu N., Tamhane A. G. (1971) Olivines: revelation of tracks of charged particles. *Science* **174**, 287–291.
- Lemelle L., Guyot F., Fialin M., Pargamin J. (2000) Experimental study of chemical coupling between reduction and volatilization in olivine single crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 3237–3249.
- Lemelle L., Guyot F., Leroux H., Libourel G. (2001) An experimental study of the external reduction of olivine single crystals. *Am. Mineral.* **86**, 47–54.
- Leroux H., Libourel G., Lemelle L., Guyot F. (2003) Experimental study and TEM characterization of dusty olivines in chondrites: Evidence for formation by in situ reduction. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 81–94.
- Liu W., Xu H., Shi F. (2021) Decorated dislocations in naturally deformed olivine with C-type fabric: A case study in the Lüliangshan garnet peridotite from the North Qaidam ultrahigh-pressure belt, NW China. *Tectonophysics*. **814**, 228971.
- Matsui T., Karato S.-I., Yokokura T. (1980) Dislocation structures of olivine from pallasite meteorites. *Geophys. Res. Lett.* **7**, 1007–1010.
- Mittlefehldt D. W. (2005) Origin of Main-Group pallasites. *Met. Planet. Sci.* **40**, A104.
- Mori H. (1986) Dislocation substructures of olivine crystals from pallasite meteorites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **17**, 571–572.
- Mussi A., Cordier P., Demouchy S., Vanmansart C. (2014) Characterization of the glide planes of the [001] screw dislocations in olivine using electron tomography. *Phys. Chem. Miner.* **41**, 537–545.
- Mussi A., Nafi M., Demouchy S., Cordier P. (2015) On the deformation mechanism of olivine single crystals at lithospheric temperatures: an electron tomography study. *Eur. J. Mineral.* **27**, 707–715.
- Mussi A., Cordier P., Demouchy S., Hue B. (2017) Hardening mechanisms in olivine single crystal deformed at 1090°C: an electron tomography study. *Phil. Mag.* **97**, 3172–3185.

- Nakamura A., Schmalzried H. (1983) On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Mineral.* **10**, 27–37.
- Nitsan U. (1974) Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res.* **79**, 706–711.
- Ohashi T. (2018) Generation and accumulation of atomic vacancies due to dislocation movement and pore annihilation. *Phil. Mag.* **98**, 2275–2295.
- Righter K., Arculus R. J., Delano J. W., Paslick C. 1990. Electrochemical measurements and thermodynamic calculations of redox equilibria in pallasite meteorites: Implications for the eucrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**(6), 1803–1815.
- Sharygin V. V., Kovyazin S. V., Podgornykh N. M. (2006) Mineralogy of olivine-hosted inclusions from the Omolon pallasite. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **37**, abstract #1235.
- Shima M., Okada A., Yabuki H. (1980) Mineralogical and petrographic study of the Zaisho meteorite, a pallasite from Japan. *Z. Naturforsch.* **35a**, 64–68. *Minerals*, **10**, 27–37.
- Schwab R. G., Freisleben B. (1988) Fluid CO₂ inclusions in olivine and pyroxene and their behavior under high pressure and temperature conditions. *Bull. Minéral.* **111**, 297–306.
- Steele I. M. (1994). Chemical zoning and exsolution in olivine of the Pavlodar pallasite: Comparison with Springwater olivine. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **25**, 1335–1336.
- Stevens M. R., Bell D. R., Buseck P. R. (2010). Tubular symplectic inclusions in olivine from the Fukang pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**(5), 899–910.
- Tamada O., Shen B., Morimoto N. (1983) The crystal structure of laihunite $_{0.4}(\text{Fe}^{2+})_{0.8}(\text{Fe}^{3+})_{0.8}\text{SiO}_4$. *Mineral. J.* **11**, 382–391.
- Thieme M., Demouchi S., Mainprice D., Barou F., Cordier P. (2018) Stress evolution and associated microstructure during transient creep of olivine at 1000–1200°C. *Phys. Earth Planet. Inter.* **278**, 34–46.
- Tingle T. N., Roedder E., Green H. W. (1992) Formation of fluid inclusions and etch tunnels in olivine at high pressure. *Am. Mineral.* **77**, 296–302.
- Viti C., Frezzotti M. L. (2000). Re-equilibration of glass and CO₂ inclusions in xenolith olivine: a TEM study. *Am. Mineral.* **85**, 1390–1396.
- Viti C., Frezzotti M.-L. (2001) Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos.* **55**, 125–138.
- Yang H. (2009) Deformation fabrics of olivine in Val Malenco peridotite found in Italy and implications for the seismic anisotropy in the upper mantle. *Lithos.* **109**, 341–349.
- Yurimoto H., Morioka M., Nagasawa H. (1992) Oxygen self-diffusion along high diffusivity paths in forsterite. *Geochemical J.* **26**(4), 181–188.

DEFORMATION MICROSTRUCTURE, METALLIC IRON AND INCLUSIONS OF HOLLOW NEGATIVE CRYSTALS IN OLIVINE FROM SEIMCHAN PALLASITE: EVIDENCE OF SOLID-PHASE REDUCTION OF Fe²⁺

N. R. Khisina^{a,*}, D. D. Badyukov^{a,**}, K. A. Lorenz^{a,***}, Yu. N. Palyanov^{b,****},
I. N. Kupriyanov^{b,*****}, B. B. Shkursky^{c,*****}

^a*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Science, Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

^b*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian branch of Russian Academy of Science, Academician Koptyug, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

^c*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Leninskiye Gory, 1, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: khisina@gmail.com

**e-mail: badyukov@geokhi.ru

***e-mail: c-lorenz@yandex.ru

****e-mail: palyanov@igm.nsc.ru

*****e-mail: spectra@igm.nsc.ru

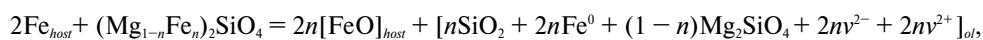
*****e-mail: shkursky@yandex.ru

Received: September 11, 2023

Revised: November 16, 2023

Accepted: November 28, 2023

Olivine grains from the Seymchan pallasite were studied using optical microscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Olivine is characterized by the presence of hollow straight channels <1 μm wide and inclusions of hollow negative crystals of prismatic habit 1–2 μm thick. The channels are oriented parallel to [001] of olivine and developed along [001] screw dislocations. The elongation axes of negative crystals are also oriented parallel to [001]. In the channels, hollow segments alternate with segments filled with metallic iron. Negative crystals are crystallographically faceted voids in olivine; the largest of them contain inclusions of metallic iron. The rectilinear configuration and crystallographic orientation of the channels correspond to the characteristics of [001] screw dislocations, which allows us to consider [001] dislocations as channel precursors. The data obtained demonstrate for the first time the evolution of [001] dislocations in olivine as a result of the reduction of divalent iron during the interaction of olivine with the host FeNi metal. A model is proposed for the transformation of dislocations with the formation of channels and hollow negative crystals in Seymchan olivine in accordance with one of the reactions:



According to the model, at $T > 1000^\circ\text{C}$ the reduction process is accompanied by an increase in the concentration of Fe^0 and associated vacancies (v^{2-} and v^{2+}) in dislocation zones. Voids in channels and in negative crystals are products of the annihilation of anionic and cationic structural vacancies having opposite charges. Phase association formed in this solid-phase transformation of olivine corresponds to the either OSI (olivine $\rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}^0$) or OPI (olivine $\rightarrow$ pyroxene + Fe^0) buffer equilibrium. The results can be used for reconstruction of the thermal and shock histories of different types of pallasites.

Keywords: Olivine reduction reactions, Fe^0 in olivine, vacancies and pores in crystals, defects in crystals, vacancy annihilation, Seymchan pallasite, meteorites, dislocations in olivine, inclusions in olivine, hollow negative crystals

УДК 552.13

ОБРАЗОВАНИЕ РИХТЕРИТА В СИСТЕМЕ ЭНСТАТИТ–ДИОПСИД В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

© 2024 г. Е. В. Лиманов^{а,*}, В. Г. Бутвина^а, О. Г. Сафонов^{а,б}, А. В. Спивак^а,К. В. Ван^а, С. С. Воробей^с^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: limanov.ev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

В работе приведены результаты изучения реакции образования K–Na-рихтерита в ассоциации энстатит + диопсид при участии флюида K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O при 3 ГПа и 1000°C, моделирующей образование этого минерала в перидотитах верхней мантии. Образование рихтерита зависит от отношений $(H_2O + CO_2) / (K_2CO_3 + Na_2CO_3)$ и K_2CO_3 / Na_2CO_3 в исходном веществе. Высокая концентрация щелочных компонентов во флюиде приводит к разложению клинопироксена, образованию оливина, а также изменению компонентного состава пироксена и амфибола. Флюиды с высокой концентрацией калиевого компонента ответственны за образование K-рихтерита, схожего по составу с тем, который образуется в метасоматизированных перидотитах верхней мантии. В ряде случаев такой флюид приводит к разложению амфибола и стабилизации щелочного расплава. При увеличении активности натриевого компонента во флюиде образуется рихтерит, близкий по составу к рихтериту из лампроитов. Полученные закономерности могут быть использованы при оценке активностей компонентов флюида и условий образования K-рихтерита. Для пополнения банка данных КР-спектров минералов были исследованы наиболее крупные и однородные кристаллы амфибола разных составов.

Ключевые слова: модальный мантийный метасоматоз, эксперимент, K-рихтерит, водно-солевой флюид, K/Na отношение

DOI: 10.31857/S0016752524040035, EDN: KLPZKH

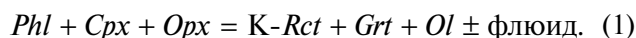
ВВЕДЕНИЕ

Под термином «мантийный метасоматоз» понимают совокупность процессов преобразования мантийных пород под воздействием внешних флюидов и/или расплавов. Если в ходе мантийного метасоматоза появляются минералы и их ассоциации, нехарактерные для первичных перидотитов и эклогитов, такая разновидность процесса носит название «модальный мантийный метасоматоз». К его типичным продуктам относятся флогопит, амфибол, ильменит, рутил, карбонат и другие минералы. Активности H_2O и/или CO_2 рассматриваются как ведущие факторы модального мантийного метасоматоза (O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в этой работе). Однако очевидна также определяющая роль

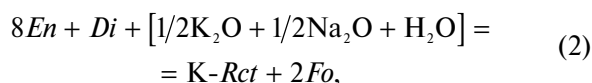
активностей щелочных компонентов, особенно калия. Мантийный метасоматоз может включать в себя несколько стадий, и усиление его влияния обычно выражается в смене минеральных ассоциаций, отражающих увеличение активностей K и Na в ходе последовательных стадий процесса. Преобразования перидотитов начинаются с реакций граната и шпинели с ортопироксеном с образованием флогопита, который формируется в широком диапазоне активностей H_2O и калия во флюиде (Сафонов, Бутвина, 2016). Усиление метасоматоза знаменуется образованием совместно с флогопитом других калиевых фаз. Одной из них является специфический низкоглиноземистый амфибол K-рихтерит $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Данный минерал присутствует в лампроитах и в породах ксенолитов

группы MARID. Он образуется в наиболее метасоматизированных разностях ксенолитов перидотитов в кимберлитах, отражающих трансформацию изначальных гранатовых лерцолитов и гарцбургитов, через флогопит-содержащие разности с гранатом или без него в породы, где гранат нацело замещен флогопитом (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; van Achterbergh et al., 2001; Gervasoni et al., 2022). Продвинутое стадии метасоматоза связывают со взаимодействием горных пород с ультращелочными флюидами и расплавами с низкой SiO_2 (напр., Konzett et al., 2013), реликты которых неоднократно описывались как включения в минералах кимберлитов и альпинотипных перидотитов.

При частичном плавлении метасоматизированных пород образуются богатые калием расплавы, которые, в свою очередь, могут быть агентами новых этапов метасоматоза. Эксперименты по плавлению систем с К-рихтеритом характеризуют его как относительно легкоплавкий минерал, который ответствен за образование щелочных расплавов с низким содержанием Al_2O_3 и высоким $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в случаях, если амфибол в изначальной породе преобладает над флогопитом (Wagner, Velde, 1985; Tatsumi et al., 1995; Foley et al., 1999; Foley et al., 2022). Пример подобных магм присутствует в комплексе Даби-Сулу (Восточный Китай). Здесь постколлизийные магмы формировались из субстрата с участием К-рихтерита (Gao et al., 2023). В отличие от кальциевых амфиболов, стабильных в мантии до 3 ГПа (Niida, Green, 1999; Conceição, Green, 2004; Green et al., 2014), К-рихтерит стабилен до 9–10 ГПа при температурах до 1450°C как в модельных системах $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (KNCMASH), так и в природных перидотитовых (Trønnes, 2002; Konzett, Fei, 2000). В системе KCMASH К-рихтерит может сосуществовать с гранатом при давлениях выше 6–7 ГПа, образуясь в ходе реакции (Sudo, Tatsumi, 1990; Luth, 1997)



В отсутствии глиноземистых минералов образование К-рихтерита в перидотитах верхней мантии может быть представлено в виде модельной реакции:



где щелочные компоненты приведены в виде оксидов, но во флюидах они, как правило, оказываются в составе разнообразных ассоциированных и диссоциированных карбонатных, хлоридных, сульфатных, силикатных и других комплексов (напр., Manning, 2004; Connolly, Galvez, 2018).

Генерация К-рихтерита требует особых соотношений активностей К, Na, H_2O во флюидах или

расплавах. Это обуславливает его редкость в ассоциациях метасоматизированных перидотитов. Отношение K/Na в рихтерите является функцией как давления (Konzett, Ulmer, 1999; Konzett et al., 1997), так и отношения K/Na во флюиде (Zimmerman et al., 1997). Молярные отношения $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ для К-рихтерита обычно находятся в диапазоне от 0.5 до 1 (Aoki, 1975; Fitzpayne et al., 2018).

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования реакции (2) в присутствии водно-карбонатного щелочного флюида $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, характерного для поздних стадий мантийного метасоматоза, при температуре 1000°C и давлении 3 ГПа. Такой выбор состава флюида обусловлен важной ролью CO_2 в образовании метасоматических ассоциаций с участием К-рихтерита в верхней мантии (напр., Fitzpayne et al., 2018 и ссылки в этой работе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ

Влияние общей концентрации $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и отношения K/Na в водно-углекислом флюиде на образование и состав амфибола в ассоциации с пироксенами и оливином исследовано в трех сериях экспериментов, отличающихся молярным отношением K/Na : I – $\text{K}/\text{Na} = 50 : 50$; II – $\text{K} < \text{Na} \approx 30 : 70$; III – $\text{K} > \text{Na} \approx 70 : 30$ с переменным отношением $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ по массе (см. табл. 1). Эксперименты проведены при давлении 3 ГПа и температуре 1000°C. В качестве стартовых веществ использовались гелевые смеси состава энстатита MgSiO_3 и диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в пропорции 8 : 1 по молям. Преимуществом гелевых смесей является их высокая реакционная способность (Fyfe, 1960). Флюид задавался порошками синтетических Na_2CO_3 , K_2CO_3 и щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Стартовые составы получались путем смешивания в определенных пропорциях исходных смесей в агатовой ступке под слоем этилового спирта, что исключало контакт вещества с воздухом, а их тщательное перетирание в течение часа обеспечивало высокую степень их гомогенности. Полученные составы сушили в печи при 100°C, а затем закладывались в заранее подготовленные Pt–Rh ампулы чечевицеобразной формы. Герметически заваренные ампулы помещались в экспериментальные ячейки из литографского камня с графитовым нагревателем. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-40 (Литвин, 1991) в ИЭМ РАН. Погрешности определения давления и температуры: ± 0.05 ГПа и $\pm 20^\circ\text{C}$ соответственно. Продолжительность экспериментов составила 8 часов. Незначительные вариации составов и химическая однородность идиоморфных кристаллов фаз-продуктов указывают

на то, что указанная продолжительность доста- точна для достижения равновесия в исследуемых системах. Составы относительно гомогенных иди- оморфных кристаллов принимались в качестве равновесных. Для выявления химических и струк- турных особенностей амфиболов был использован комбинированный электронно-зондовый микро- анализ и КР-спектроскопия. Химический состав фаз в продуктах опытов определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа с приме- нением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряже- ние 20 кВ, ток 400 пА), оснащенного аналитической системой INCA Energy 450 (аналитики: Ван К.В., Варламов Д.А.). Закалочные агрегаты снимались по площади 20×20 мкм, по 10–15 анализов на об- разец. КР-спектроскопия была выполнена в геоме- трии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлажда-

емым до –70°С детектором CCD Pixis2K и микро- скопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав продуктов экспериментов и хи- мический состав минералов приведены в табл. 1 и 2. Продукты закалки расплава присутствуют во всех опытах (5–15 об. %, в зависимости от количества щелочных компонентов в системе).

В серии экспериментов I при низкой concentra- ции солей во флюиде стабильна ассоциация двух пи- роксенов и оливина (рис. 1а). Присутствие оливина в системе при данных условиях может быть связано с распадом геля состава энстатита по реакции:



Таблица 1. Стартовые количества К и Na и продукты опытов

$(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ мас. %	К ммоль	Na ммоль	Продукты опытов
Система I (K/Na = 50 : 50)			
10/90	0.008	0.008	Ol, Cpx, Opx, L
20/80	0.016	0.015	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.024	0.023	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
40/60	0.032	0.030	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.040	0.038	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.048	0.045	Ol, Cpx*, Opx, Amph, L
Система II (K < Na)			
10/90	0.005	0.011	Cpx, Opx, L
20/80	0.010	0.023	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.017	0.032	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
40/60	0.020	0.045	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.027	0.054	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.032	0.066	Ol, Cpx*, Opx, Amph, L
Система III (K > Na)			
10/90	0.010	0.005	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
20/80	0.020	0.009	Ol, Cpx, Opx, L
30/70	0.031	0.013	Ol, Cpx, Opx, L
40/60	0.041	0.018	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
50/50	0.053	0.021	Ol, Cpx, Opx, Amph, L
60/40	0.062	0.026	Ol, Cpx, Opx, Amph, L

* Фаза, сохранившаяся исключительно в виде включения.

Таблица 2. Представительные анализы фаз при $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ мас. % = 40/60

Фаза	SiO ₂ мас. %	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Mg	Ca	Na	K	Сумма кат.
Система I (K/Na = 50 : 50)												
<i>Ol</i>	43.31	56.52	0.00	0.00	0.00	99.83	1.02	1.98	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	60.95	38.61	0.83	0.00	0.00	100.39	2.04	1.93	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	55.50	22.36	21.74	0.00	0.00	99.60	1.98	1.19	0.83	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.63	23.04	8.14	3.67	4.24	96.72	8.15	4.85	1.23	1.01	0.76	16.00
<i>L*</i>	63.09	28.05	0.41	0.36	8.10	100.00	—	—	—	—	—	—
Система II (K < Na)												
<i>Ol</i>	42.73	56.47	0.00	0.00	0.00	99.20	1.01	1.99	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	59.92	39.29	0.74	0.00	0.00	99.95	2.01	1.96	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	55.12	19.72	26.07	0.00	0.00	100.91	1.96	1.05	0.99	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.92	23.23	8.11	4.77	2.66	96.69	8.14	4.86	1.22	1.30	0.48	16.00
<i>L*</i>	74.06	12.34	5.37	4.17	4.06	100.00	—	—	—	—	—	—
Система III (K > Na)												
<i>Ol</i>	42.58	57.41	0.00	0.00	0.00	99.99	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	3.00
<i>Орх</i>	60.79	39.72	0.80	0.00	0.00	101.31	2.01	1.96	0.03	0.00	0.00	4.00
<i>Срх</i>	57.06	21.81	21.22	0.00	0.00	100.09	2.03	1.16	0.81	0.00	0.00	4.00
<i>Amph</i>	57.93	23.24	7.20	3.49	5.38	97.24	8.13	4.87	1.08	0.95	0.96	16.00
<i>L*</i>	61.96	33.21	0.53	0.04	4.26	100.00	—	—	—	—	—	—

* Составы приведены к 100% без учета доли CO₂ в расплавах.

При отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 30/70 и 40/60 по массе амфибол в ассоциации с пироксенами и оливином образуется в виде субидиоморфных кристаллов до 200 мкм (рис. 1б). При высокой концентрации щелочей во флюиде в продуктах опытов отсутствует клинопироксен (он встречается лишь в виде включений в других фазах).

В серии экспериментов II идиоморфные кристаллы амфибола размером до 500 мкм образуются также при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 30/70$ и 40/60 во флюиде (рис. 1в). Они сопровождаются крупными зернами оливина как продукта реакций (2) и (3) (рис. 1г, рис. 2а). При высоких концентрациях щелочных компонентов клинопироксен исчезает (он сохраняется лишь в виде включений).

В отличие от предыдущих серий экспериментов, в серии III идиоморфные кристаллы амфибола размером до 700 мкм образуются уже при отношении $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 10/90$ (рис. 2б). Он также образуется при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 40/60, 50/50$ (рис. 2г),

60/40, но не обнаружен в продуктах опытов с отношением $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 20/80 и 30/70 (рис. 2в). Вместо амфибола в III-20 и III-30 в системе присутствует богатый калием расплав, закаливающийся в агрегаты игольчатых кристаллов, иногда образующих вихреобразные скопления (рис. 2в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Уменьшение количества клинопироксена в продуктах системы I по реакции (2) с ростом щелочных компонентов во флюиде сопровождается небольшими колебаниями CaO в нем (рис. 3а) и ростом содержания CaO в ортопироксене (рис. 3б). Появление рихтерита среди продуктов опыта воспроизводит процесс его генерации в природных образцах при поздних стадиях метасоматоза в результате взаимодействия низкоглиноземистых минералов (таких, как пироксены) с высокощелочным флюидом. Крупные (до 200 мкм) идиоморфные кристаллы амфибола при отношениях $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюиде 30/70 и 40/60 по массе в системах I

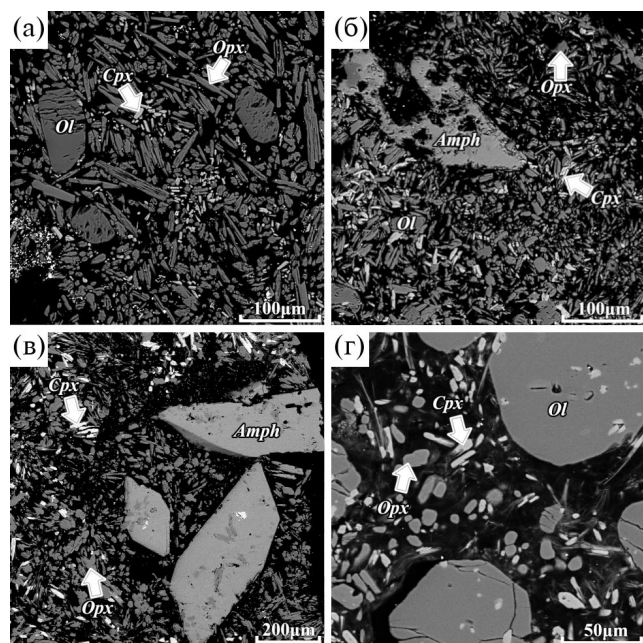


Рис. 1. Фотографии образцов в отраженных электронах: (а) I-10; (б) I-30; (в) II-40; (г) II-30. Условные обозначения: *Ol* – оливин, *Cpx* – клинопироксен, *Orx* – ортопироксен, *Amph* – амфибол, *L* – продукты закалки расплава. Черные области – результат выкрашивания агрегата в ходе полировки. «Пятнистость» амфибола и оливина обуславливается наличием включений обоих пироксенов. Агрегаты игольчатых кристаллов, вероятно, представляют собой продукты закалки силикатного расплава.

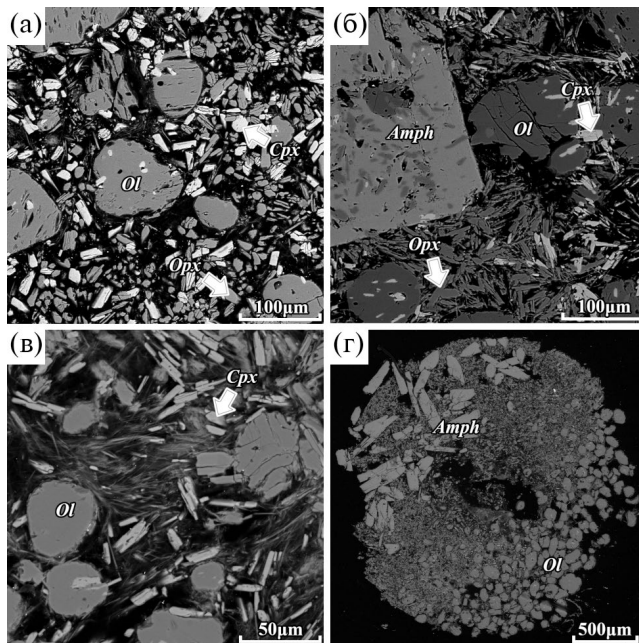


Рис. 2. Фотографии образцов в отраженных электронах: (а) II-50; (б) III-10; (в) III-60; (г) III-50. Зональное распределение фаз в последнем образце связано с температурным градиентом в ячейке, используемой на аппарате НЛ-40. Условные обозначения: см. рис. 1.

(рис. 1б) и II (рис. 1в, г), а также при $(K_2CO_3 + Na_2CO_3) / (CO_2 + H_2O)$ во флюиде 10/90 и 50/50 в системе III (рис. 2б и г соответственно) свидетельствуют о высокой скорости роста кристаллов амфибола при данных условиях.

Сравнение составов синтезированных амфиболов с природными аналогами (рис. 3в) свидетельствует о том, что амфиболы, полученные в присутствии натрового флюида ($Na \geq K$), близки по составу к рихтеритам из лампроитов, в то время как амфиболы, полученные в присутствии калиевого флюида ($K < Na$), схожи по составу с К-рихтеритами из метасоматизированных перидотитов, MARID и РКР (флогопит-К-рихтеритовые перидотиты). Сравнение синтезированных амфиболов с амфиболами из работы К. Циммерманна и др. (рис. 3г; Zimmermann et al., 1997) указывает на зависимость K/Na отношения от P - T условий. Их данные также указывают на зависимость состава амфибола от K/Na отношения во флюиде. Изменение состава амфибола в зависимости от K/Na и $(K_2CO_3 + Na_2CO_3) / (CO_2 + H_2O)$ отношений во флюиде отражено на рис. 4. Можно видеть, что при $K/Na = 1 : 1$ (рис. 4а) с увеличением

щелочности флюида состав амфибола становится более калиевым, а при $K < Na$ – натровым (рис. 4б). При $K > Na$ изменения не так яркие, а содержание обоих компонентов оказывается примерно на одном уровне (рис. 4в).

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ К-РИХТЕРИТА

Несмотря на то что находки К-рихтерита известны давно, в базе данных КР-спектров минералов (библиотека <https://rruff.info>) присутствует только спектр рихтерита под номером R050414 с составом, близким к К-рихтериту $(Na_{0.67}K_{0.33})_{\Sigma=1}(Ca_{1.19}Na_{0.81})_{\Sigma=2}Mg_{5.00}(Si_{7.80}Al_{0.19}Ti_{0.01})_{\Sigma=8}O_{22}((OH)_{1.58}F_{0.42})_{\Sigma=2}$. Согласно последней опубликованной классификации амфиболов (Hawthorne et al., 2012), этот минерал не является К-рихтеритом. Для пополнения банка данных КР-спектров минералов наиболее крупные и однородные кристаллы амфибола разных составов – $(K_{0.44}Na_{0.32-0.24})_{\Sigma=1}(Ca_{1.18}Na_{0.82})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ (образец II-40) и $(K_{0.83}Na_{0.02-0.15})_{\Sigma=1}(Ca_{1.11}Na_{0.89})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ (образец III-60) – были исследованы данным методом (рис. 5).

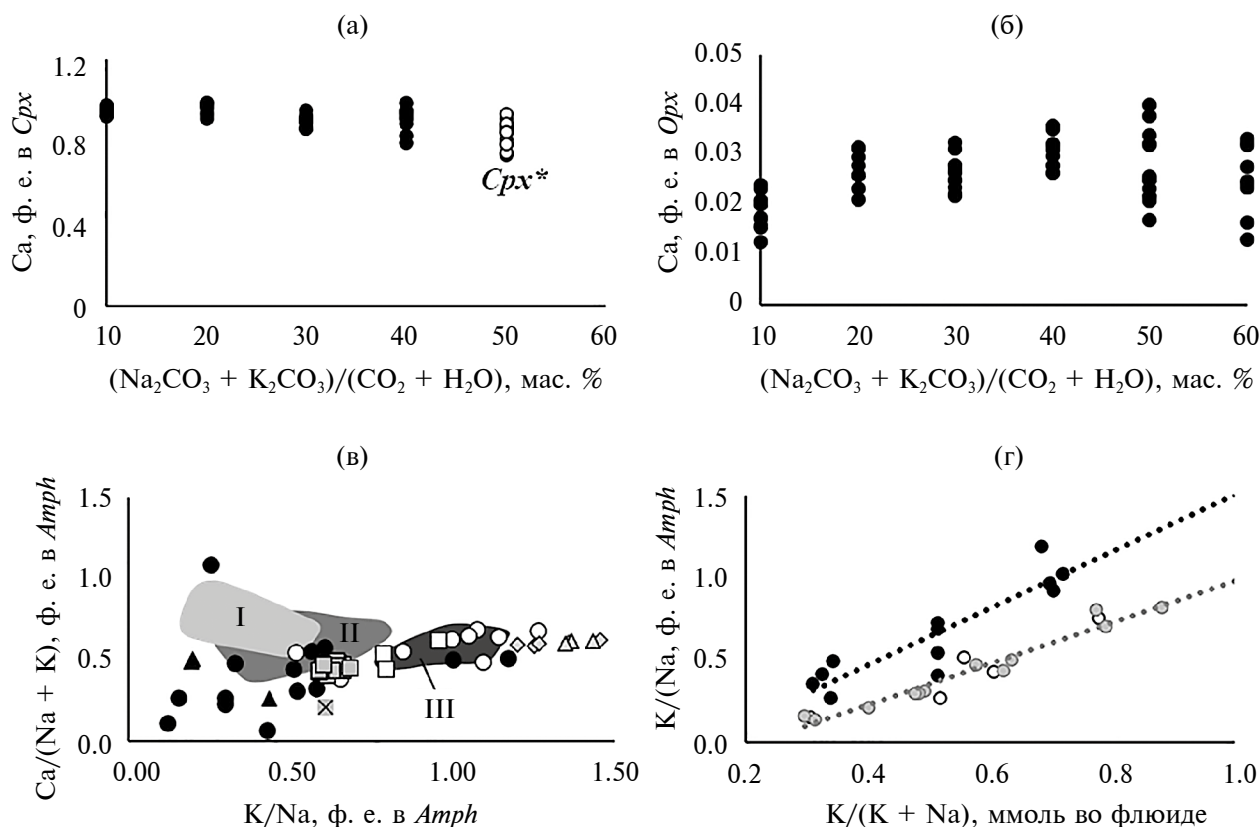


Рис. 3. Графики изменения состава минералов в зависимости от состава флюида в системе I: (а) Ca ф.е. в Cpx (Cpx^* – реликтовый клинопироксен, сохранившийся в виде включений в других фазах); (б) Ca ф.е. в Opx ; (в) сравнение синтезированных K-рихтеритов с природными аналогами: чёрные круги, серые квадраты и чёрные треугольники – рихтериты из лампроитов (Wagner, Velde, 1986), (Kaur, Mitchell, 2015) и (Downes et al., 2006) соответственно, белые круги и белые квадраты – K-рихтериты из метасоматизированных перидотитов (Jones et al., 1982) и (Erlank, 1973) соответственно, серый квадрат с крестом – рихтерит из дианита комплекса Мурун; серые ромбы – K-рихтериты из MARID (Waters et al., 1989), серые треугольники – из перидотитов РКР (Waters et al., 1989), светло-серое поле – амфиболы I системы, серое поле – II системы, темно-серое поле – III системы; (г) сравнение амфиболов с аналогами из работы Циммерманна и др. (Zimmerman et al., 1997): черные круги – настоящее исследование 1000°C, 3 ГПа, серые – 800°C, 250 МПа, белые – 700°C, 250 МПа. Черная точечная линия отражает линейную регрессию для наших данных, серая линия – для амфиболов при 800°C и 250 МПа (Zimmerman et al., 1997).

Интерпретация КР-спектров амфиболов в области частот 100–1200 см^{-1} является одним из популярных методов их исследования (Della Ventura et al., 2021 и ссылки в ней; Aropei, Buzgar, 2010), несмотря на сложности в их строении. Полученные амфиболы имеют незначительные различия в положении индивидуальных полос и их относительной интенсивности. Наличие группы полос в области 200–300 см^{-1} Шурвелл и др. (Shurvell et al., 2001) и Хуанг (Huang, 2003) приписывают колебаниям решетки. В области спектра 300–450 см^{-1} наблюдаются 3 полосы, обусловленные катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} позиций M^1 , M^2 , M^3 . В области 450–550 см^{-1} отмечены две небольшие полосы, которые могут быть связаны с деформационными колебаниями Si_4O_{11} , а также с либрацией и трансляцией OH^- групп

(Aropei, Buzgar, 2010). Снижение относительной интенсивности полос этой области в K-рихтеритах ранее отмечалось в работе Делла Вентура и др. (Della Ventura et al., 2021). Максимум, наблюдаемый в диапазоне 650–750 см^{-1} в большинстве спектров амфиболов, связан с колебаниями Si-O-Si в тетраэдре TO_4 . Данный максимум используется для идентификации видов амфиболов (Rinaudo et al., 2004; Rinaudo et al., 2005), но следует учитывать, что изменение состава во всех положениях катионов сильно влияет на положение данного пика. Присутствие полос в области 850–1200 см^{-1} обычно обусловлено валентными колебаниями связей типа Si-O-Si и O-Si-O в кремнекислородных тетраэдрах. Полученные КР-спектры синтезированных амфиболов хорошо соотносятся с КР-спектрами

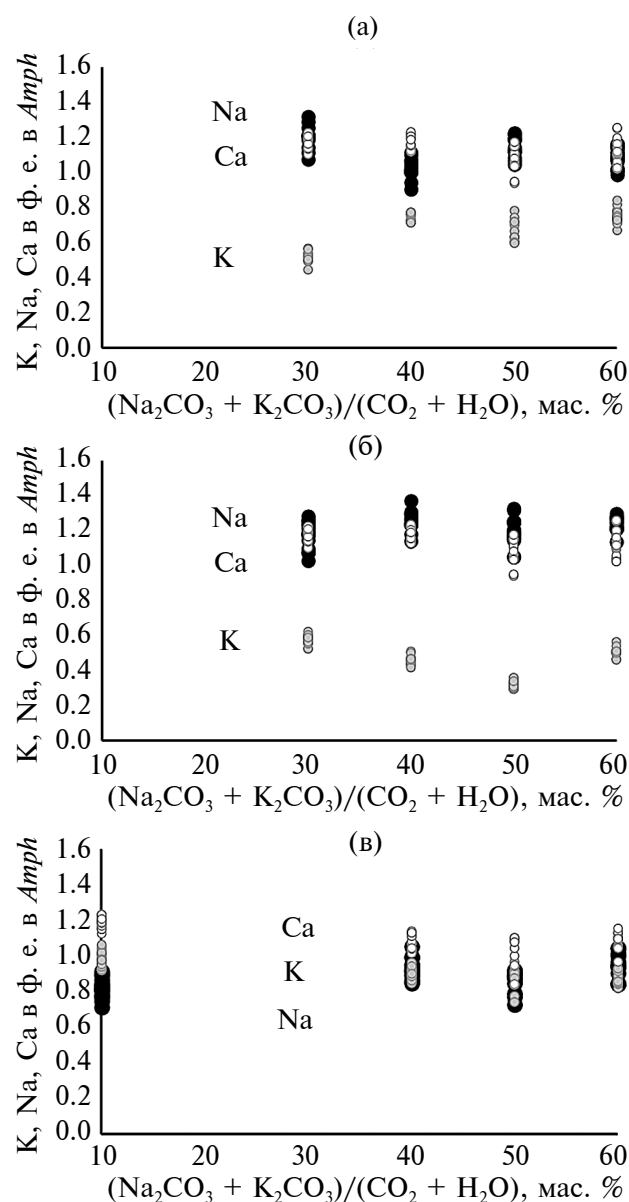


Рис. 4. Сравнение изменения состава амфибола в зависимости от K/Na и $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ отношений во флюиде: (а) система I (K/Na = 50 : 50); (б) II (K < Na); (в) III (K > Na). Белые точки – Ca, серые – K, черные – Na.

природного рихтерита (рис. 5, обр. R050414), K-рихтерита из щелочного дианита (Dumanska-Słowik et al., 2022), и синтетического K-рихтерита (Della Ventura et al., 2021). K-рихтерит III-60, полученный при высоком K/Na, и его аналог из работы Делла Вентуры и др. обладают более яркими полосами в области 200–450 см^{-1} , в отличие от природных рихтеритов и K-рихтерита II-40, полученного при низком K/Na-отношении.

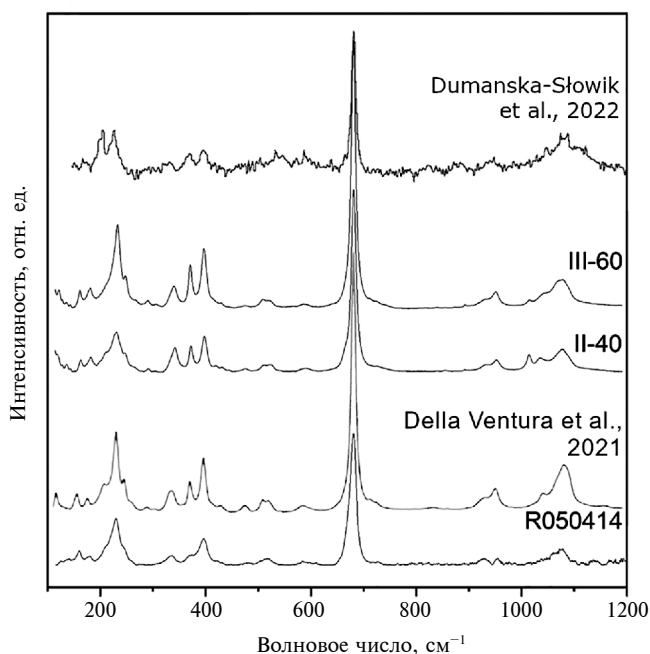


Рис. 5. Сравнение полученных КР-спектров амфиболов (III-60 и II-40) с синтетическим K-рихтеритом (Della Ventura et al., 2021), природным K-рихтеритом (Dumanska-Słowik et al., 2022), а также природным рихтеритом (R050414) из библиотеки <https://truff.info>.

ВЫВОДЫ

Эксперименты демонстрируют, что стабильность рихтеритового амфибола зависит не только от общей концентрации солевых компонентов во флюиде, но и от K/Na-отношения в нем. При относительно низких отношениях K/Na (30/70 и 50/50) K-рихтерит начинает образовываться при $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 30/70$ и 40/60. Флюиды с высоким содержанием калиевого компонента стабилизируют K-рихтерит в область более низкой общей концентрации солей. Образование K-рихтерита в системе III (K/Na = 70/30) при небольших и высоких содержаниях соли может быть связано с попеременным влиянием активностей воды и щелочных компонентов на его стабильность, средние значения которых приводят к образованию щелочного расплава вместо амфибола. Полученные КР-спектры синтетических амфиболов демонстрируют узкие интенсивные полосы и хорошо соотносятся со спектрами амфиболов из других работ. K-рихтерит, полученный при высоком K/Na-отношении в системе, обладает наиболее яркими полосами в области 200–450 см^{-1} . Сравнение составов амфиболов в трех системах показывает, что в системах с высоким K/Na отношением образуются более калиевые амфиболы, и они имеют схожий состав с K-рихтеритами из метасоматизированных перидотитов. В системе с низким K/Na-отношением

составы амфиболов близки к аналогам из лампроитов. Рост калиевой или натровой составляющей в полученных амфиболах напрямую зависит от отношения K/Na во флюиде. Рост щелочности флюида сопровождается изменением компонентного состава пироксенов. Закономерные вариации состава пироксенов и амфибола являются индикаторами изменения концентрации (активности) калия во флюиде в ходе метасоматоза и могут быть использованы при оценке условий образования К-рихтерита в ассоциациях верхней мантии.

Благодарность научному редактору А.В. Гирнису и рецензентам.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-27-00065, <https://rscf.ru/project/23-27-00065>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М: Наука, 312 с.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. *Геохимия*. **54**(10), 893–908.
- Safonov O. G., Butvina V. G. (2016) Indicator Reactions of K and Na Activities in the Upper Mantle: Natural Mineral Assemblages, Experimental Data, and Thermodynamic Modeling. *Geochem. Int.* **54**(10), 893–908.
- Aoki K. (1975) Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **53**(3), 145–156.
- Apopei A. I., Buzgar N. (2010) The Raman study of amphiboles. *Analele Stiintifice de Universitatii, Al. I. Cuza Iasi. Sect. 2. Geologie*. **56**(1), 57–83.
- Conceição R. V., Green, D. H. (2004) Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite + paragasite lherzolite. *Lithos*. **72**(3–4), 209–229.
- Connolly J. A. D., Galvez M. E. (2018) Electrolytic fluid speciation by Gibbs energy minimization and implications for subduction zone mass transfer. *EPSL*. **501**, 90–102.
- Della Ventura G., Hawthorne F. C., Mihailova B., Sodo A. (2021) Raman and FTIR Spectroscopy of Synthetic Amphiboles: I. The OH Librational Bands and the Determination of the OH-F Content of Richterites via Raman Spectroscopy. *Can. Mineral.* **59**(1), 31–41.
- Downes P. J., Wartho J., Griffin B. J. (2006) Magmatic evolution and ascent history of the Aries micaceous kimberlite, Central Kimberley Basin, Western Australia: evidence from zoned phlogopite phenocrysts, and UV laser ⁴⁰Ar/³⁹Ar analysis of phlogopite-biotite. *J. Petrol.* **47**(9), 1751–1783.
- Dumanska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Stankiewicz K. (2022) Mineralogical and geochemical implications on the origin of dianite from the alkaline Murun Complex (Eastern Siberia, Russia). *Ore Geol. Rev.* (141), 1–13.
- Erlank A. (1973) Kimberlite potassic richterite and the distribution of potassium in the upper mantle. *IKC: Extended Abstracts*. (1), 103–106.
- Erlank A. J., Waters F. G., Hawkesworth C. J., Haggerty S. E., Allsopp H. L., Rickard R. S., Menzies M. A. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism, Academic Press*. 221–311.
- Fitzpayne A., Giuliani A., Hergt J., Phillips D., Janney P. (2018) New geochemical constraints on the origins of MARID and PIC rocks: Implications for mantle metasomatism and mantle-derived potassic magmatism. *Lithos*. (318–319), 478–493.
- Foley S. F., Musselwhite D. S., Van der Laan S. R. (1999) Melt compositions from ultramafic vein assemblages in the lithospheric mantle: A comparison of cratonic and non-cratonic settings. *Proceedings of the IKC*. **1**. Cape Town, Red Roof Design, 238–246.
- Foley S. F., Ezad I. S., van der Laan S. R., Pertermann M. (2022) Melting of hydrous pyroxenites with alkali amphiboles in the continental mantle: 1. Melting relations and major element compositions of melts. *Geosci. Front.* **13**.
- Fyfe W. S. (1960) Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region. *J. Geol.* **68**, 553–566.
- Gao M., Xu H., Foley F. S., Zhang J., Wang Y. (2023) Ultrahigh-pressure mantle metasomatism in continental collision zones recorded by post-collisional mafic rocks. *GSA Bulletin*.
- Gervasoni F., Jalowitzki T., Peres Rocha M., Kalikowski Weska R., Novais-Rodrigues E., Antonio de Freitas Rodrigues R., Bussweiler Y., Soares Rocha Barbosa E., Berndt J., Luiz Dantas E., da Silva Souza V., Klemme S. (2022) Recycling process and proto-kimberlite melt metasomatism in the lithosphere-asthenosphere boundary beneath the Amazonian Craton recorded by garnet xenocrysts and mantle xenoliths from the Carolina kimberlite. *Geosci. Front.* **13**(5), 1–17.
- Green D. H., Hibberson W. O., Rosenthal A., Kovács I., Yaxley G. M., Falloon T. J., Brink F. (2014) Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle. *J. Petrol.* **55**(10), 2067–2096.
- Hawthorne F. C., Oberti R., Harlow G. E., Maresch W. V., Martin R. F., Schumacher J. C., Welch M. D. (2012) Nomenclature of the amphibole supergroup. *Am. Mineral.* **97**, 2031–2048.
- Huang E. (2003) Raman Spectroscopic Study of Amphiboles. PhD thesis in Chinese.
- Jones A. P., Smith J. V., Dawson J. B. (1982) Mantle metasomatism in 14 veined peridotites from Bultfontein Mine, South Africa. *J. Geology*. **90**(4), 435–453.
- Kaur G., Mitchell R. H. (2015) Mineralogy of the P-12 K-Ti-rich-terite diopside olivine lamproite from Wajrakarur, Andhra Pradesh, India: implications for subduction-related magmatism in eastern India. *Mineral. Petrol.* **110**(2–3), 223–245.
- Konzett J. (1997) Phase relations and chemistry of Ti-rich K-rich-terite-bearing mantle assemblages: An experimental study to 8.0 GPa in a Ti-KNCMASH system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**(4), 385–404.
- Konzett J., Fei Y. W. (2000) Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology*. **41**(4), 583–603.
- Konzett J., Sweeney R. J., Thompson A. B., Ulmer P. (1997) Potassium amphibole stability in the upper mantle: an experimental study in a peralkaline KNCMASH system to 8.5 GPa. *J. Petrology*. **38**(5), 537–568.
- Konzett J., Ulmer P. (1999) The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle – an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology*. **40**(4), 629–652.

- Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. (2013) Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases. *Lithos.* **182–183**, 165–184.
- Luth R. W. (1997) Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3–5 to 17 GPa. *Am. Min.* **82**, 1198–1210.
- Manning C. E. (2004) The chemistry of subduction-zone fluids. *EPSL.* **223**, 1–16.
- Niida K., Green D. H. (1999) Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyroxene under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **135**(1), 18–40.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism. (2013) In *Metasomatism and the chemical transformation of rock* (Eds. Harlov D. E., Austerheim H.), Berlin Heidelberg: Springer, 471–533.
- Rinaudo C., Belluso E., Gastaldi D. (2004) Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos. *Mineral. Mag.* **68**(3), 443–453.
- Rinaudo C., Gastaldi D., Belluso E., Capella S. (2005) Application of Raman Spectroscopy on asbestos fibre identification. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen.* **182**(1), 31–36.
- Shurvell H. F., Rintoul L., Fredericks P. M. (2001) Infrared and Raman spectra of jade and jade minerals. *Int. J. Vib. Spectrosc.* (www.ijvs.com). **5**(5), 4.
- Sudo A., Tatsumi Y. (1990) Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **17**(1), 29–32.
- Tatsumi Y., Kogiso T., Nohda S. (1995) Formation of a third volcanic chain in Kamchatka: Generation of unusual subduction-related magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **120**(2), 117–128.
- Trønnes R. G. (2002) Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. *Mineral. Petrol.* **74**(2–4), 129–148.
- van Achterbergh E., Griffin W. L., Stiefenhofer J. (2001) Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(4), 397–414.
- Wagner C., Velde D. (1985) Mineralogy of two peralkaline, arfvedsonite-bearing minettes. A new occurrence of Zn-rich chromite. *Bulletin de Minéralogie.* **108**(2), 173–187.
- Wagner C., Velde D. (1986) The mineralogy of K-richterite bearing lamproites. *Am. Min.* **71**(1–2), 17–37.
- Waters F. G., Erlank A. J., Daniels L. R. M. (1989) Contact relationships between MARID rock and metasomatised peridotite in a kimberlite xenolith. *Geochem. J.* **23**(1), 11–17.
- Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. (1997) Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**(3), 252–264.

FORMATION OF RICHTERITE IN THE ENSTATITE–DIOPSIDE SYSTEM IN THE PRESENCE OF THE K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O FLUID IN APPLICATION TO THE PROCESSES OF MANTLE METASOMATISM

E. V. Limanov^{a,*}, V. G. Butvina^a, O. G. Safonov^{a,b}, A. V. Spivak^a,
K. V. Van^a, S. S. Vorobey^c

^aD.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Academician Osipyan st., 4, Chernogolovka, 142432 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

^cVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Kosygina st., 19, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: limanov.ev@iem.ac.ru

Received: August 14, 2023

Revised: November 2, 2023

Accepted: November 15, 2023

The paper presents results of studying the formation reaction of K–Na-richterite in the enstatite + diopside association with the participation of the K_2CO_3 – Na_2CO_3 – CO_2 – H_2O fluid at 3 GPa and 1000°C, simulating the formation of this mineral in peridotites of the upper mantle. Richterite formation depends on the $(H_2O + CO_2)/(K_2CO_3 + Na_2CO_3)$ and K_2CO_3/Na_2CO_3 ratios in the starting material. A high concentration of alkaline components in the fluid leads to the decomposition of clinopyroxene, the formation of olivine, as well as a change in the component composition of pyroxene and amphibole. Fluids with a high concentration of the potassium component are responsible for the formation of K-richterite, similar in composition to that formed in metasomatized peridotites of the upper mantle. In some cases, such a fluid leads to the decomposition of amphibole and stabilization of the alkaline melt. With an increase in the activity of the sodium component, the fluid contains richterite, which is similar in composition to richterite from lamproites. The obtained patterns can be used to assess the activities of fluid components and the conditions for the formation of K-richterite. To replenish the data bank of Raman spectra of minerals, the largest and most homogeneous amphibole crystals of different compositions were studied.

Keywords: modal mantle metasomatism, experiment, K-richterite, water-salt fluid, K/Na ratio

УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2024 г. Э. С. Персиков^{a,*}, П. Г. Бухтияров^{a,**}, О. Ю. Шапошникова^{a,***},
Л. Я. Аранович^{b,****}, А. Н. Некрасов^{a,*****}

^aИнститут экспериментальной минералогии им. Академика Д. С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: persikov@iem.ac.ru

**e-mail: pavel@iem.ac.ru

***e-mail: zakrev@iem.ac.ru

****e-mail: lyaranov@igem.ru

*****e-mail: alex@iem.ac.ru.

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

Важные проблемы дифференциации магмы, образования самородных металлов и процессов рудообразования в земной коре все чаще связывают с активным участием водорода. В данной работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации андезитовых расплавов при высоких температурах (900–1250°C) и давлениях водорода (10–100 МПа), которые уточняют возможную роль водорода в процессах, происходящих в андезитовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановленных условиях ($f(\text{O}_2) = 10^{-17}–10^{-18}$). В экспериментах по кристаллизации было установлено, что составы кристаллов (пироксены и плагиоклазы), образовавшихся в экспериментах по кристаллизации расплава андезита под давлением водорода, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков вулкана Авача на Камчатке. Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия водорода в вулканическом процессе.

Ключевые слова: андезитовый расплав, водород, давление, температура, самородное Fe, кристаллизация, восстановительные условия

DOI: 10.31857/S0016752524040047, EDN: KLMGXF

ВВЕДЕНИЕ

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. В том числе проблемы дифференциации магм, формирование самородных металлов и процессы рудообразования в земной коре все чаще связываются с активным участием водорода (Bird et al., 1981; Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985; Marakushev, 1995; Левашов, Округин, 1984; Tomshin et al., 2023; и др.). Недавно нами были получены первые результаты по экспериментальному моделированию образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами и по кинетике дифференциации базальтовой магмы под давлением водорода

(Persikov et al., 2019). В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по кристаллизации андезитовых расплавов при высоких температурах (900–1250°C) и давлениях водорода (10–100 МПа), которые проясняют возможную роль водорода в процессах, протекающих в андезитовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановительных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эксперименты проводились с помощью уникальной установки высокого газового давления. Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные эксперименты при таких высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность

водорода. Подробно это устройство рассмотрено в работе (Persikov et al., 2019, рис. 1), здесь же поясним в кратком виде. Устройство включает молибденовый реактор с помещенной в него молибденовой ампулой с исходным образцом переплавленного андезита (примерно 150 мг). Реактор герметично соединен с поршневым уравниателем-разделителем. Внутренние объемы молибденового реактора и уравниателя-разделителя под поршнем заполняли водородом при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем размещали внутри сосуда высокого газового давления (ИНРВ) таким образом, чтобы ампула с образцом андезита находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня уравниателя-разделителя давление водорода во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе поднимали в течение 1 часа до необходимого значения 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины 1250°C. Выдерживали при указанных параметрах в автоматическом режиме 1 час, затем снижали давления водорода до

10 МПа в изотермическом режиме в течение 1 часа, выдержка 1 час, а затем снижение температуры до 1000°C или 900°C, выдержка 2 часа (кристаллизация), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Такая методология экспериментов использована с целью моделирования подъема кристаллизующейся андезитовой магмы из условий гипабиссальной фации в близповерхностные условия до уровня вулканического извержения в сильно восстановительных условиях.

Скорость закалки образцов составляла ~300°C/мин. Погрешность измерения температуры опыта составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, а давления водорода $\pm 0.1\%$ отн. После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, ампула с образцом извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца в опытах использованы природные образцы андезита вулкана Авача (Камчатка). Стекла исходного андезита, необходимые для последующих опытов, были синтезированы плавлением порошков андезита в высокотемпературной печи в открытых

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр ($100\text{NBO}/T$) исходного андезита (стекло), минералов и расплавов (стекла) после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2157 1	№ 2157 2	№ 2157 3	№ 2158 4	№ 2158 5	№ 2158 6	Состав исходного андезита (стекло)
SiO ₂	62.75 $\pm$ 0.62	54.89 $\pm$ 0.58	65.69 $\pm$ 0.6	60.44 $\pm$ 0.62	67.14 $\pm$ 0.6	51.74 $\pm$ 0.58	58.80 $\pm$ 0.66
Al ₂ O ₃	17.88 $\pm$ 0.4	13.64 $\pm$ 0.32	18.55 $\pm$ 0.38	16.30 $\pm$ 0.38	18.43 $\pm$ 0.36	13.93 $\pm$ 0.34	16.62 $\pm$ 0.4
FeO*	2.86 $\pm$ 0.34	5.3 $\pm$ 0.56	2.96 $\pm$ 0.34	4.35 $\pm$ 0.32	2.15 $\pm$ 0.32	5.44 $\pm$ 0.56	6.66 $\pm$ 0.46
MnO	0.23 $\pm$ 0.22	0.14 $\pm$ 0.24	0.33 $\pm$ 0.2	0.15 $\pm$ 0.21	0.13 $\pm$ 0.22	0.27 $\pm$ 0.22	0.11 $\pm$ 0.01
MgO	1.85 $\pm$ 0.22	14.75 $\pm$ 0.54	1.39 $\pm$ 0.2	5.47 $\pm$ 0.18	0.67 $\pm$ 0.18	13.85 $\pm$ 0.56	5.59 $\pm$ 0.32
CaO	7.34 $\pm$ 0.32	8.05 $\pm$ 0.24	4.43 $\pm$ 0.26	7.29 $\pm$ 0.3	4.18 $\pm$ 0.26	12.54 $\pm$ 0.22	6.77 $\pm$ 0.3
Na ₂ O	4.89 $\pm$ 0.36	1.74 $\pm$ 0.3	4.00 $\pm$ 0.34	4.03 $\pm$ 0.36	4.42 $\pm$ 0.34	1.25 $\pm$ 0.3	4.15 $\pm$ 0.4
K ₂ O	1.54 $\pm$ 0.18	0.69 $\pm$ 0.16	1.84 $\pm$ 0.2	1.26 $\pm$ 0.16	1.88 $\pm$ 0.18	0.33 $\pm$ 0.16	1.32 $\pm$ 0.2
TiO ₂	0.66 $\pm$ 0.18	0.62 $\pm$ 0.18	0.81 $\pm$ 0.18	0.68 $\pm$ 0.18	1.00 $\pm$ 0.2	0.6 $\pm$ 0.18	0.59 $\pm$ 0.2
P ₂ O ₅	0.18 $\pm$ 0.14	н. о.	н. о.	н. о.	0.00	0.00	0.20 $\pm$ 0.18
H ₂ O	0.21 $\pm$ 0.01	0.00	н. о.	0.37	0.00	0.00	0.11 $\pm$ 0.01
Сумма	100	99.88	100	100.37	100	99.96	100
$100\text{NBO}/T$	26.6	81	20.1	30.6	22.4	93	39.1

Примечания. * Общее содержание железа.

1 – стекло, $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250^\circ\text{C}$, выдержка 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме в течение 1 часа, выдержка 1 час, а затем снижение температуры до 1000°C, выдержка 2 часа (кристаллизация) и далее изобарическая закалка; 2 – кристаллы пироксенов; 3 – плагиоклазы; 4 – стекло, параметры опыта те же, только температура кристаллизации – 900°C; 5 – плагиоклазы; 6 – кристаллы пироксенов.

платиновых ампулах при $T = 1400^\circ\text{C}$, в течение 4 часов, и атмосферном давлении с последующей быстрой закалкой образца. Химический состав полученных в опытах фаз (табл. 1, 2) определяли с помощью рентгеновских энергодисперсионных спектрометров, установленных на цифровых сканирующих микроскопах Tescan Vega TS5130MM (CamScan MV2300) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA PentaFET x3 и Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA X-sight и волнодисперсионным (волновым) спектрометром INCA Wave 700. Расчеты результатов химического состава производились программой INCA Suite version 4.15 пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d + SP3. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка от 200 до 400 pA и времени набора спектров 50–100 с. Следующие стандарты были использованы: кварц для Si и O, альбит для Na, микролин для K, волластонит для Ca, чистый титан для Ti, корунд для Al, чистый марганец для Mn, чистое железо для Fe, периклаз для Mg, чистые никель и кобальт для Ni и Co. Для стандартизации данных микрозондового анализа использовали программы: INCA Energy 200 и программу А.Н. Некрасова INCA (см. табл. 1 и 2 соответственно). Содержание воды, образовавшейся в закаленных образцах в ходе опытов (табл. 1), определяли методом Карл-Фишер титрования с использованием прибора KFT AQUA 40.00.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Составы исходного андезита, а также кристаллов и стекол, полученных в опытах различной продолжительности, приведены в табл. 1. Для сравнения исходного состава андезита со стеклами – продуктами опытов использовалась не разница в концентрациях главных порообразующих компонентов, а валовая основность расплавов, которая численно определяется с помощью структурно-химического параметра $100NBO/T$ – степень деполимеризации, или коэффициент основности. Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает основность магматических расплавов и, соответственно, особенности валового химического состава и структуры силикатных магматических расплавов, что детально обосновано ранее (Persikov et al., 1990; Persikov, 1998; Mysen, 1991).

Уменьшение суммарного содержания оксидов железа в силикатных стеклах – продуктах опытов по сравнению с исходным андезитом (табл. 1) хорошо согласуется с выделением самородного металла под давлением H_2 . Однако, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы андезито-

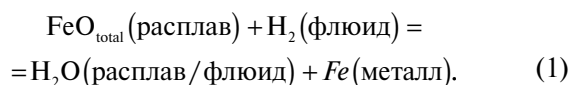
Таблица 2. Химические составы (мас. %) металлических фаз в андезитовых расплавах (закаленных образцах) после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2157	№ 2158
Fe	98.07 ± 1.32	98.88 ± 1.34
Mg	0.84 ± 0.22	0.12 ± 0.02
Ti	0.08	менее 0.15
O	1.2 ± 0.51	0.7 ± 0.2
Si	менее 0.16	менее 0.05
Ca	менее 0.23	менее 0.07
P	менее 0.52	менее 0.03
Сумма	101.1	100.00

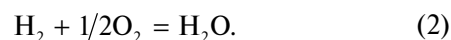
Примечания. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из 7 измерений.

Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti, P), в металлических фазах определяются приближенно, так как эти значения находятся в пределах аналитических погрешностей.

вый расплав – водород, восстановление оксидов железа протекает не до конца. Это обусловлено образованием H_2O в исходно сухом расплаве по схематической реакции:



Вода, растворенная в расплаве, а также присутствующая во флюиде, и водород образуют буферную смесь в отношении летучести кислорода $f(O_2)$:



Вычитая (2) из (1), получим упрощенную буферную реакцию:



В работе (Ariskin et al., 1993) предложено уравнение, позволяющее рассчитывать значения $f(O_2)$ для железосодержащих силикатных расплавов, равновесных с металлическим железом, при известных P - T параметрах. Расчет по этому уравнению для опыта 2157 ($1000^\circ\text{C}/10$ МПа) дал значение $\log f(O_2) = -17.0$, а для опыта 2158 ($900^\circ\text{C}/10$ МПа) $\log f(O_2) = -18.2$. Эти значения лежат на 1.5–2 логарифмические единицы ниже кривой, соответствующей буферу Fe-FeO, рассчитанному по данным (Woodland, O'Neill, 1997).

Полученные оценки $f(O_2)$ позволяют рассчитать концентрацию H_2O в газовой фазе, исходя из условий равновесия реакции (2):

$$f(H_2O)/[f(H_2) \cdot f(O_2)^{0.5}] = \exp[-\Delta G_0(2)/RT], \quad (4)$$

где $f(i)$ – летучесть компонента i в газовой фазе, $\Delta G_0(2)$ – стандартная свободная энергия Гиббса реакции (2) при фиксированных T , T – температура в К, $R = 8.314$ Дж/К/моль – газовая постоянная.

Подставляя в (4) хорошо известные значения $\Delta G_0(2)$ (Barin, 1995) и приведенные выше значения $f(O_2)$, с учетом того, что при параметрах опытов газовая смесь близка к идеальной (например, Аранович, 2013), для опыта 2157 получили $f(H_2O) = 0.7$ МПа, а для опыта 2158 – $f(H_2O) = 1$ МПа.

На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с андезитовым расплавом. Как ранее установлено в системе базальт–водород (Persikov et al., 2019), первоначально однородные андезитовые расплавы становятся неоднородными и существенно более кислыми по сравнению с исходным андезитом (табл. 1). H_2O образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород); H_2O (0.21–0.37 мас. %) растворяется в андезитовых расплавах, а мелкие металлические капли ликвационной текстуры (рис. 1) образуются в них при температуре 1250°C, что подтверждено закалочным опытом (Persikov et al., 2023) и значительно ниже температуры плавления железа (1560°C).

Процесс формирования жидкоподобной структуры Fe (преимущественно мелкие сферы в несколько микрон, рис. 1, состав см. в табл. 2) за счет

окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен. Отметим, что, в отличие от системы базальт–водород, в системе андезит–водород не наблюдается коалесценции образовавшихся металлических шариков, что, видимо, связано с большей вязкостью андезитового расплава. Новые экспериментальные данные (Bukhtiyarov, Persikov, 2021; Persikov, Bukhtiyarov, 2021) и расчеты вязкости этих расплавов по нашей модели достоверных прогнозов вязкости магматических расплавов (Persikov et al., 2020) подтверждают это предположение: вязкость андезитовых расплавов примерно на два порядка величины больше вязкости базальтовых расплавов при параметрах опытов.

В кристаллизационных экспериментах установлено, что составы кристаллов (клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава андезита, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков вулкана Авача на Камчатке (рис. 2). Этот результат предположительно можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия водорода в магматическом процессе, что также согласуется с составом вулканических газов, обнаруженных при извержении этого вулкана (Иванов, 2008).

Отметим, что самородное железо ликвационной структуры не обнаружено в андезитовых лавовых

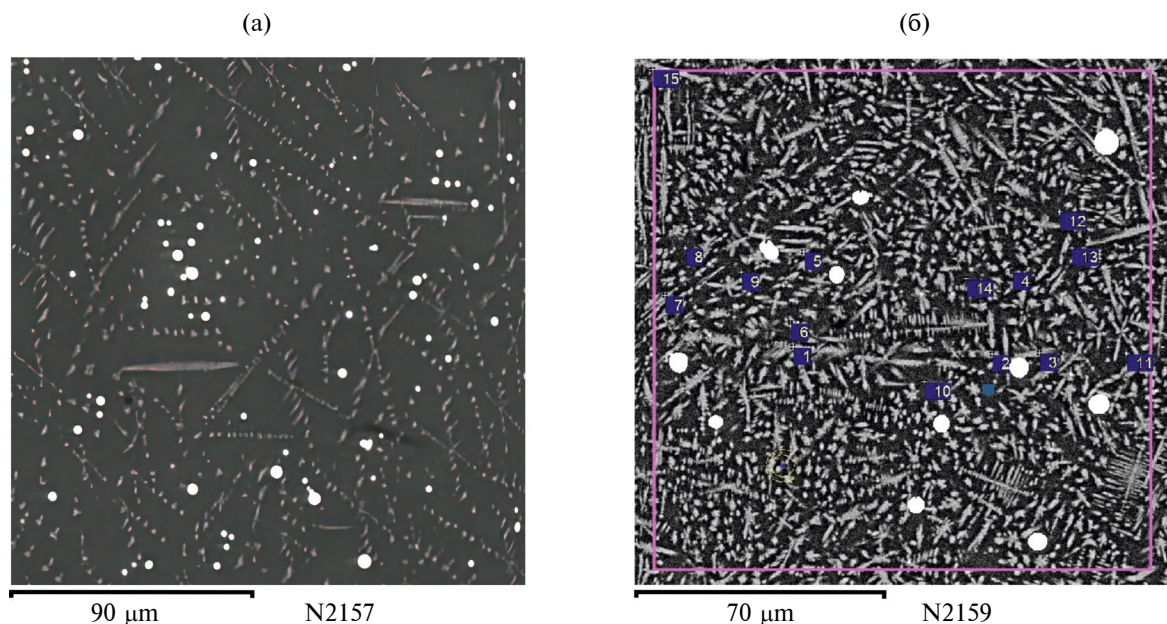


Рис. 1. Растровое изображение в отраженных рассеянных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по кристаллизации андезитовых расплавов под давлением водорода.

(а) – опыт № 2157, температура кристаллизации равна 1000°C; (б) – опыт № 2158, температура кристаллизации равна 900°C (параметры опытов: см. примечание к табл. 1, белые шарики – металлический сплав Fe, состав – см. табл. 2, темный цвет – остаточное стекло, светло-серый цвет – кристаллы: пироксены, плагиоклазы; состав – см. табл. 1).

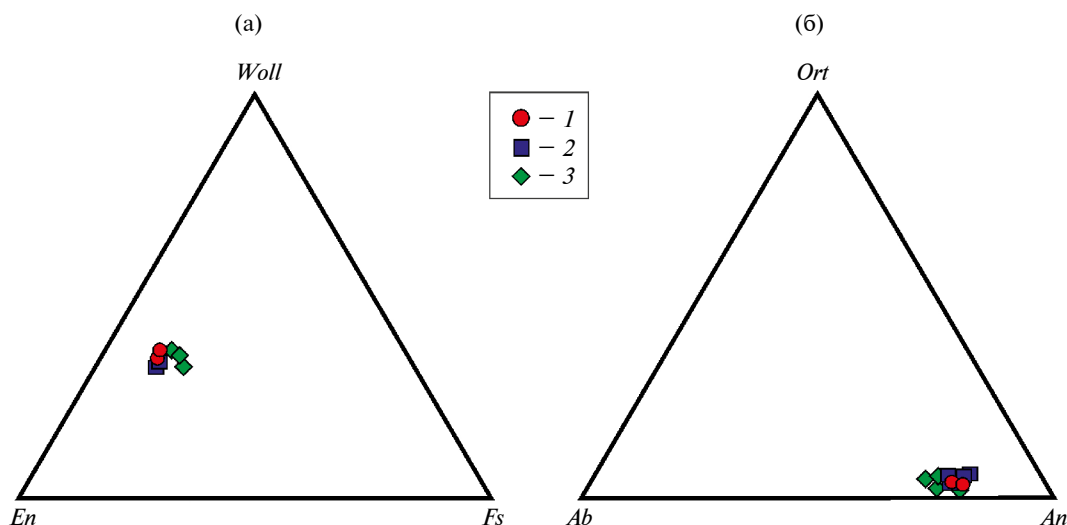


Рис. 2. Сравнение состава кристаллов, образовавшихся в экспериментах № 2157, 2158 с составами природных минералов из лавовых потоков вулкана Авача, Камчатка (Иванов, 2008), (а) — пироксены — экспериментальные (1 — опыт 2157: $Wol = 35.44$, $En = 52.85$, $Fs = 11.71$; 2 — 2158: $Wol = 34.28$, $En = 53.5$, $Fs = 12.23$); 3 — природные: $Wol = 34.2$, $En = 48.77$, $Fs = 17.03$); приведены средние значения.

(б) — плагиоклазы — экспериментальные: (1 — опыт 2157: $An = 74.33$, $Ab = 21.24$, $Or = 4.43$; 2 — опыт 2158: $An = 74.11$, $Ab = 22.74$, $Or = 3.15$); 3 — природные: $An = 76.46$, $Ab = 19.11$, $Or = 4.43$), приведены средние значения.

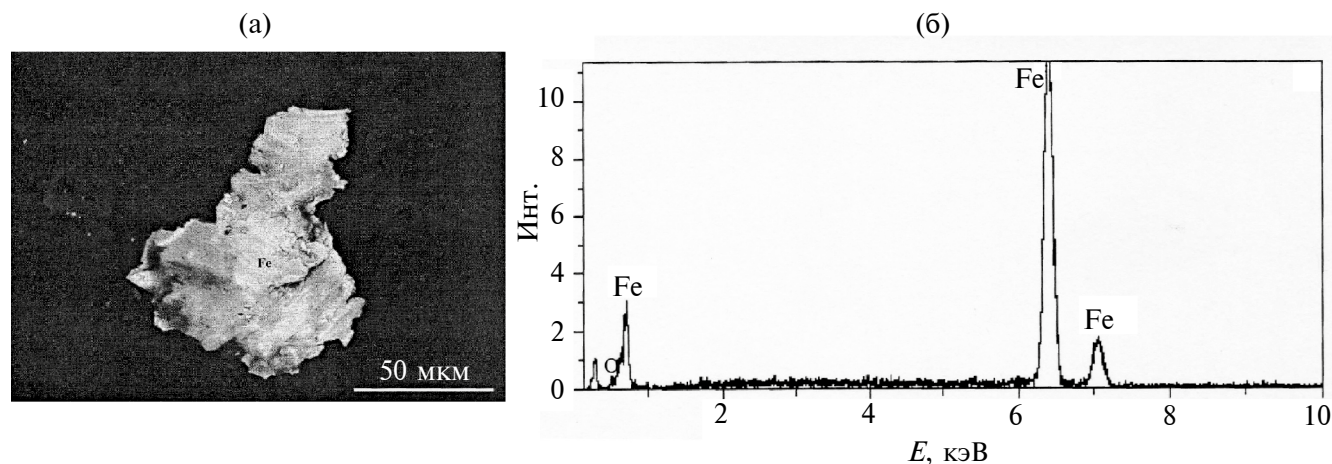


Рис. 3. Частица металлического железа из вулканического пепла андезитовых вулканов Камчатки. Проба 4437. (а) — изображение в рассеянных отраженных электронах (BSE); (б) — энерго-дисперсионный рентгеновский спектр от него (Карпов, Мохов, 2004).

потоках вулканов Камчатки (Иванов, 2008; Карпов, Мохов, 2004), что, видимо, связано с более высокой вязкостью андезитовых магм по сравнению с базальтовыми и, соответственно, с более медленным подъемом от промежуточных очагов к вулкану, что, видимо, обеспечивало окисление самородного железа в процессе подъема магмы на уровни земной коры с более высоким окислительным потенциалом. При этом отметим, что временная шкала в эксперименте не соответствует природе. В то же время самородное железо часто находили в пеплах андезитовых вулканов Камчатки (Карпов, Мохов, 2004). Пример такого самородного железа приведен на рис. 3.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Полученные результаты являются первым экспериментальным подтверждением реальности процесса образования самородного Fe в земной коре при взаимодействии андезитового расплава с водородом при параметрах гипабиссальной фации.

2. Показано впервые, что процесс металл-силикатной ликвации в андезитовых расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляться при реальных температурах магм в природе ($\leq 1250^\circ\text{C}$), значительно меньше соответствующих температур плавления железа (1560°C).

Авторы признательны Е.Г. Осадчему (ИЭМ РАН), О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) и анонимному рецензенту за ценные замечания, которые способствовали улучшению качества статьи.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-27-00124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я. (2013) Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смещения флюидных систем. *Петрология*. **21**, 588–599. <https://doi.org/10.7868/S0869590313060022>
- Иванов Б.В. (2008) Андезиты Камчатки. М.: Наука, 470 с.
- Карпов Г.А., Мохов А.В. (2004) Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки. *Вулканология и сейсмология*. **4**, 41–49.
- Левашов В.К., Округин Б.В. (1984) Оценка физических условий образования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве. *Геохимия и минералогия мафитов и ультрамафитов Сибирской платформы*. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 54–62.
- Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д., Левашов В.К., Варганов А.С., Копылова А.Г., Панков В.Ю. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. (Под ред. В.В. Ковальского). Якутск: ЯФ СО АН СССР, 188 с.
- Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо в сибирских траппах. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
- Barin I. (1995) Thermochemical data of pure substances. Third Edition. *VCH Publishers, Inc., New York, USA*, 1885 p.
- Bird J. M., Goodrick C. A., Weathers M. S. (1981) Petrogenesis of Uivaaq iron, Disko Island, Greenland. *J. Geophys. Res. B*. **86**(12), 11787–11806.
- Bukhtiyarov P. G., Persikov E. S. (2021). Study of the comparative effect of high pressures H₂ and Ar (up to 400 MPa) on the viscosity of albite and andesite melts at temperatures of 1200–1400°C. *Experiments in Geosciences*. **27**(1), 140–143.
- Marakushev A.A. (1995) Nature of native metals formation. *Doklady RAS*. **341**(6), 807–812.
- Mysen B. O. (1991) Relation between structure, redox equilibria of iron and properties of magmatic liquids. In: *Physical Chemistry of Magma* (eds.: L. L. Perchuk and I. Kushiro). Chapter 2, Springer Verlag, 41–98.
- Persikov E. S., Zharikov V. A., Bukhtiyarov P. G., Pol'skoy S. F. (1990) The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. *Eur. J. Mineral.* **2**, 621–642. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/5/0621>
- Persikov E. S. (1998) Viscosity of model and magmatic melts at the pressures and temperatures of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology and Geophysics*. **39**(11), 1780–1792.
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L. Ya., Nekrasov A. N., Shaposhnikova O. Yu. (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe, Ni, Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. *Geohem. Int.* **57**(10), 1035–1044. <https://doi.org/10.1134/S0016702919100082>
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G. (2020) Viscosity of magmatic melts: Improved structural-chemical model. *Chem. Geol.* **556**(2), 119820. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119820>
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L. Ya., Shaposhnikova O. Yu., Nekrasov A. N. (2023) Experimental study of the process of interaction of hydrogen with igneous melts in conditions of the Earth's crust. *Russian Geology and Geophysics*, June, 1–13. <https://doi.org/10.2113/RGG20234562>
- Tomshin M. D., Kopylova A. G., Vasilyeva A. E. (2023) Native Iron in Siberian Traps. *Petrology* **31**(2), 223–236. <https://doi.org/10.1134/S0869591123020054>
- Woodland A. B., O'Neill, H. St.C. (1997) Thermodynamic data for Fe-bearing phases obtained using noble metal alloys as redox sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**, 4359–4366. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00247-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00247-0)

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF ANDESITE MELT AT MODERATE HYDROGEN PRESSURES (EXPERIMENTAL STUDY)

E. S. Persikov^{a,*}, P. G. Bukhtiyarov^{a,**}, O. Yu. Shaposhnikova^{a,***},
L. Ya. Aranovich^{b,****}, A. N. Nekrasov^{a,*****}

^a*Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,
Academician Osipyan st., Chernogolovka, 4, 142432 Russia*

^b*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the
Russian Academy of Sciences, Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: persikov@iem.ac.ru

**e-mail: pavel@iem.ac.ru

***e-mail: zakrev@iem.ac.ru

****e-mail: lyaranov@igem.ru

*****e-mail: alex@iem.ac.ru.

Received: September 1, 2023

Revised: November 2, 2023

Accepted: November 8, 2023

Important problems of magma differentiation, formation of native metals and ore formation processes in the earth's crust are increasingly associated with the active participation of hydrogen. In this paper, new experimental data on the crystallization of andesite melts at high temperatures (900–1250°C) and hydrogen pressures (10–100 MPa) have been obtained, which clarify the possible role of hydrogen in the processes occurring in andesite melts in the earth's crust and during volcanism under strongly reduced conditions ($f(\text{O}_2) = 10^{-17}–10^{-18}$). In crystallization experiments, it was found that the crystal compositions (pyroxenes and plagioclases) formed in experiments on crystallization of andesite melt under hydrogen pressure closely correspond to the crystal compositions of lava flows of Avacha volcano in Kamchatka. This result can be considered as an experimental confirmation of the participation of hydrogen in the volcanic process.

Keywords: andesite melt, hydrogen, pressure, temperature, native Fe, crystallization, reducing conditions

УДК 550.89

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛОПАРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)

© 2024 г. Н. И. Сук^{а,*}, А. Р. Котельников^{а,**}, А. А. Вирюс^а^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),
ул. Акад. Осипяна, 4, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: sukni@iem.ac.ru

**e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 18.11.2023 г.

Растворимость лопарита $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили предварительно наплавленные искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового состава, а также природный лопарит Ловозерского массива. Выявлена зависимость растворимости лопарита от состава алюмосиликатного расплава $(\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}))$, $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$. Оценены коэффициенты разделения ряда элементов (Ti, Nb, Sr, REE) между силикатным расплавом и кристаллами лопарита ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$).

Ключевые слова: лопарит, растворимость, алюмосиликатный расплав, эксперимент**DOI:** 10.31857/S0016752524040056, **EDN:** KLMBIS

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость рудных компонентов (Nb, Ta, Ti, Ce, La, Zr, Hf, W) в силикатном расплаве изучалась ранее рядом авторов (Чевычелов и др., 2007, 2010; Бородулин и др., 2009; Бородулин, 2011; Чевычелов и др., 2020; Linnen, 1998; Linnen, Keppler, 1997). Опыты проводились в водосодержащих гранитных расплавах в интервале температур $650\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлении от 0.5 до 4 кбар. В работе (Linnen, Keppler, 1997) был разработан способ изучения растворимости Ta, Nb методом насыщения расплава рудным компонентом. В дальнейшем был использован способ оценки растворимости методом диффузии (Чевычелов и др., 2007). Полученные ими данные свидетельствуют о низком содержании рудных элементов, как правило, не превышающем первые проценты (в зависимости от состава расплава). Было показано (Чевычелов и др., 2020), что в кислых магматических расплавах различной щелочности лопарит неустойчив. Он может кристаллизоваться только из недосыщенных кремнеземом расплавов (Сук и др., 2013). Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе луавритовый расплав – лопарит (Векслер и др., 1989) показали широкие поля кристаллизации лопарита в агпаитовом расплаве. Лопарит известен как акцессорный минерал щелочных магматических пород и пегматитов, связанных с щелочными породами. Лопарит

встречается в России (Кольский полуостров; Северное Прибайкалье; Алдан), в Бразилии, Гренландии, Канаде, Китае, Норвегии, США, ЮАР и др. В Ловозерском щелочном массиве лопарит является главным минералом, слагающим редкоземельно-ниобиевые руды. Он встречается практически во всех породах, но в рассеянном состоянии. Лопаритовое оруденение приурочено главным образом к горизонтам уртитов, малиньитов, реже луавритов дифференцированного комплекса массива. В малиньитах содержания лопарита гораздо выше, в них отмечаются очень богатые руды. В настоящее время механизм их формирования остается дискуссионным. Наибольшее распространение получила гипотеза кумулятивного формирования лопаритовых руд (Kogarko, 2022). Однако существуют и альтернативные точки зрения: образование месторождения лопарита с участием процессов жидкостной несмесимости (Сук, 2012, 2017). Ликвационная точка зрения высказывалась в отношении образования целого ряда рудных месторождений, таких как хромитовые, магнетитовые и титаномagnetитовые. Эти работы подробно рассматриваются в монографии Л.М. Делицына (2010).

Поэтому были проведены экспериментальные исследования растворимости лопарита в алюмосиликатных расплавах малиньитового, уртитового

состава, а также состава альбит-нефелиновой эвтектики с целью оценки устойчивости лопарита в магматических расплавах различного состава.

Ранее экспериментально были получены температуры полного плавления пород Ловозерского массива в условиях давления воды, равного 1 кбар, которые варьируют от 1010°C для уртитов до 800°C для фойейтов, обогащенных летучими компонентами — F и Cl (Когарко, Романчев, 1977). Для среднего состава дифференцированного комплекса Ловозерского массива температура полного плавления оценивалась в 1070°C (для сухих условий) и в 910°C (при давлении воды 1 кбар). Для Хибинского щелочного массива, обобщая результаты, полученные по методу Л.Л. Перчука и В.И. Ваганова, авторы расчетов (Зырянов, Козырева, 1981) оценивают температуру начала кристаллизации расплавов, образовавших хибиниты, ливчорриты и фойейты, в 1085–1100°C, а расплавов, образовавших рихчорриты, ийолит-уртиты и апатит-нефелиновые породы, — в 1100–1200°C. Базарова Т.Ю. установила нижний предел давления летучих компонентов в условиях высоких температур на примере Ловозерского массива примерно в 1.5 кбар (Базарова, 1969). На основе барометрических данных по включениям в нефелинах сделан вывод (Когарко, 1977) о том, что кристаллизация пород Хибинского и Ловозерского массивов происходила при давлениях 1.5–2 кбар. Эти данные обусловили выбор параметров экспериментов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили порошки искусственных стекол малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового (Ab72.5Ne27.5) состава, которые были получены в результате плавления соответствующих смесей, составленных из оксидов, при $T = 1450^\circ\text{C}$ в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 часов. Составы малиньитового и уртитового стекол соответствовали средним составам соответствующих пород Ловозерского массива по (Герасимовский и др., 1966). Использовались также кристаллы природного лопарита размером до 0.5 мм (общая формула $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$) Ловозерского массива. Условия опытов представлены в табл. 1.

Составы образцов после экспериментов определяли методом электронно-зондового рентгено-спектрального анализа (ЭЗРСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенный энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов по растворимости лопарита в расплавах

№ образца	Состав навески, мг	H_2O , мкл	T , °C	P , кбар	Продолжительность опыта, сут
LOP-4	Mal 100, Lop 40	14	1000	2	1
LOP-5	Mal 100, Lop 40	—	1000	2	1
LOP-6	Ab-Ne 40, Lop 20	—	1000	2	1
LOP-7	Ab-Ne 40, Lop 20	6	1000	2	1
LOP-12	Mal 60, Lop 12	8	1000	2	1
LOP-13	Urt 40, Lop 8	5	1000	2	1
LOP-14	Ab-Ne 30, Lop 6	4	1000	2	1
LOP-15	Mal 60, Lop 12	—	1000	2	1
LOP-16	Mal 70, Lop 12	8	1200	2	1
LOP-17	Ab-Ne 40, Lop 8	5	1200	2	1
LOP-18	Mal 70, Lop 19	—	1200	2	1
LOP-19	Ab-Ne 40, Lop 9	—	1200	2	1

Примечания. Mal — стекло малиньитового состава, Ab-Ne — стекло состава альбит-нефелиновой эвтектики, Urt — стекло уртитового состава, Lop — природный лопарит.

Составы исходных стекол (мас. %): малиньит: SiO_2 — 55.20; Al_2O_3 — 13.70; FeO — 14.27; MgO — 1.39; CaO — 2.97; Na_2O — 9.96; K_2O — 2.50; уртит: SiO_2 — 47.82; Al_2O_3 — 26.54; FeO — 5.05; MgO — 0.48; CaO — 1.71; Na_2O — 14.12; K_2O — 4.34; Ne+Ab эвтектика: SiO_2 — 64.23; Al_2O_3 — 22.25; Na_2O — 13.52.

Анализ образцов выполняли с использованием как энергодисперсионного (на основные пороодо-образующие элементы), так и кристалл-дифракционного (на Sr, Nb, La, Ce, Nd) спектрометров. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение на вольфрамовом катоде 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 с. Используемые при ЭЗРСА аналитические линии, стандарты, кристаллы-анализаторы (для кристалл-дифракционного спектрометра) приведены в табл. 2. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра фон измеряли симметрично с двух сторон от аналитической линии, время набора импульсов на пике аналитической линии — 20 с, время набора импульсов в области фона — по 10 с.

Количественный рентгеноспектральный анализ выполняли с помощью программы INCA Energy 450, в основе которой лежит более совершенный по сравнению с ZAF и PhiRho-Z метод учета матричных эффектов — ХРР-метод (Pouchou et al., 1990), повышающий правильность анализа. Также для повышения правильности анализа вместо виртуальной базы данных стандартов и профилей аналитических линий, предлагаемых программой INCA, использовали базу данных стандартов и профилей аналитических линий, созданную на основе реальных стан-

дартов, которые приведены в табл. 2. Использование базы данных, основанной на реальных стандартах, позволило лучше учитывать наложение аналитических линий определяемых элементов в энергодисперсионном рентгеновском спектре и уменьшить значение коэффициентов матричной коррекции, тем самым повысить правильность анализа.

Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев не превышало 1 мас. %.

Полированные образцы напылялись углеродом. Анализ стекол выполняли сканированием области размером 18–20 мкм. Анализ составов полученных стекол проводился вблизи кристаллов лопарита, т.к. ранее на примере построения диффузионных профилей при растворении циркона в расплаве было показано (Котельников и др., 2020), что на расстоянии ~200 мкм от кристалла содержание рудного компонента остается постоянным, а затем начинает уменьшаться, что дает основание принимать эти максимальные значения за его растворимость в расплаве. Это принималось во внимание в данной работе. В водосодержащих системах составы стекол оставались постоянными по всему образцу, что может свидетельствовать о достижении равновесия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После опытов в образце наблюдалось стекло с кристаллами лопарита (рис. 1). В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. Составы полученных

Таблица 2. Аналитические линии, стандарты, кристалл-анализаторы, используемые при ЭЗРСА минералов

Определяемый элемент	Стандарт	Аналитическая линия	Спектрометр*	Кристалл-анализатор**
Si	SiO ₂	SiK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	—
Al	Al ₂ O ₃	AlK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	—
Ti	Ti металл	TiK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Fe	Fe металл	FeK $\alpha_{1,2}$	ЭДС	—
Na	Альбит	NaK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	TAP
Ca	Волластонит	CaK $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Sr	SrF ₂	SrL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
Nb	Nb металл	NbL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	PET
La	LaPO ₄	LaL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF
Ce	CePO ₄	CeL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF
Nd	NdPO ₄	NdL $\alpha_{1,2}$	КДС-ВДС	LiF

* ЭДС — энергодисперсионный спектрометр, КДС-ВДС — кристалл-дифракционный спектрометр.

** Для кристалл-дифракционного спектрометра.

стекол представлены в табл. 3 и 4. Составы кристаллов лопарита в полученных образцах представлены в табл. 5 и 6.

При этом в малиньитовом расплаве при $T = 200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар наблюдалось образование на кристаллах лопарита каевок, отличающихся по составу от лопарита (рис. 2а, б). В водосодержащих системах кайма выражена лучше, чем в сухих системах. В каймах уменьшаются содержания Na_2O , SrO , Nb_2O_5 , в меньшей степени TiO_2 . За счет этого увеличиваются относительные содержания редкоземельных элементов (табл. 6). Это свидетельствует о том, что из лопарита в щелочной расплав Ti , Na , Sr , Nb мигрируют легче, чем REE. Об этом также свидетельствуют и оценки коэффициентов разделения элементов между кристаллами лопарита и расплавом ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$, где C_i – концентрации оксидов в мас. %). Для более корректных расчетов использовались значения, полученные в результате пересчетов анализов стекол для сухих систем на 100 мас. %, а анализов водосодержащих стекол – на 95 мас. %. Для всех систем в расплаве малиньитового и альбит-нефелинового состава при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар средние значения коэффициентов разделения для TiO_2 одинаковы (~ 0.067), а для SrO отличаются незначительно: соответственно 0.315 (в расплаве малиньитового состава) и 0.328 (в расплаве

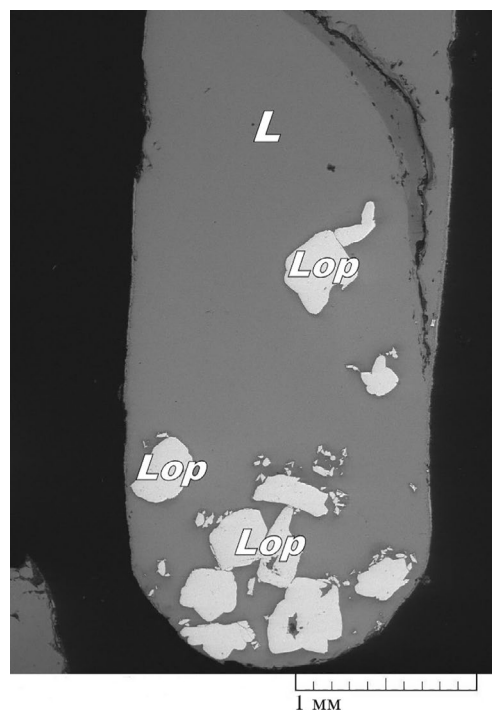


Рис. 1. Алумосиликатное стекло с кристаллами лопарита после опыта при $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар. L – расплав, Lop – лопарит. Обр. LOP-12 (водосодержащая система).

Таблица 3. Составы стекол, полученных при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар

Компонент	LOP-5	LOP-15	LOP-4	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14	LOP-13
SiO_2	49.86	48.02	48.92	50.55	53.61	51.43	53.93	45.77
Al_2O_3	14.40	15.65	14.59	16.73	20.51	20.05	21.93	25.93
TiO_2	2.97	3.54	2.82	2.13	2.47	2.46	3.64	1.65
MgO	0.88	0.90	0.84	0.60	0.12	0.25	0.21	0.13
Na_2O	13.37	12.81	12.74	14.27	12.91	12.47	11.77	11.76
K_2O	2.50	2.56	2.52	2.31	0.13	0.15	0.11	3.30
CaO	1.66	1.50	1.75	1.56	0.57	0.74	0.43	2.08
MnO	0.30	0.42	0.32	0.20	—	0.09	0.18	0.13
FeO	9.21	7.42	8.34	5.25	1.44	1.62	0.08	1.11
SrO	1.07	1.06	1.13	1.35	1.37	1.27	1.33	1.07
Nb_2O_5	0.53	0.90	0.53	0.69	0.29	0.44	0.24	0.48
La_2O_3	0.39	0.49	0.38	0.26	0.16	0.20	0.23	0.15
Ce_2O_3	0.72	0.94	0.75	0.47	0.33	0.41	0.42	0.28
Nd_2O_3	0.22	0.30	0.22	0.11	0.09	0.09	0.12	0.08
Сумма	98.08	96.51	95.85	96.48	94.00	91.67	94.62	93.92

Таблица 3. (Окончание)

Компонент	LOP-5	LOP-15	LOP-4	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14	LOP-13
Коэффициенты в пересчете на 50 атомов О								
Si	15.860	15.474	15.863	15.963	16.422	16.234	16.240	14.460
Al	5.398	5.943	5.576	6.226	7.404	7.459	7.783	9.654
Ti	0.710	0.858	0.688	0.506	0.569	0.584	0.824	0.392
Mg	0.417	0.432	0.406	0.282	0.055	0.118	0.094	0.061
Na	8.245	8.003	8.009	8.736	7.667	7.631	6.871	7.203
K	1.014	1.052	1.042	0.931	0.051	0.060	0.042	1.330
Ca	0.566	0.518	0.608	0.528	0.187	0.250	0.139	0.704
Mn	0.081	0.115	0.088	0.053	—	0.024	0.046	0.035
Fe	2.450	1.999	2.261	1.386	0.369	0.428	0.020	0.293
Sr	0.197	0.198	0.212	0.247	0.243	0.232	0.232	0.196
Nb	0.076	0.131	0.078	0.099	0.040	0.063	0.033	0.069
La	0.046	0.058	0.045	0.030	0.018	0.023	0.026	0.017
Ce	0.084	0.111	0.089	0.054	0.037	0.047	0.046	0.032
Nd	0.025	0.035	0.025	0.012	0.010	0.010	0.013	0.009
K_{agg}	1.715	1.524	1.623	1.553	1.042	1.031	0.888	0.884

Примечания. Прочерки здесь и в следующих таблицах означают отсутствие компонента или его содержание меньше предела обнаружения. K_{agg} — коэффициент аггаитности.

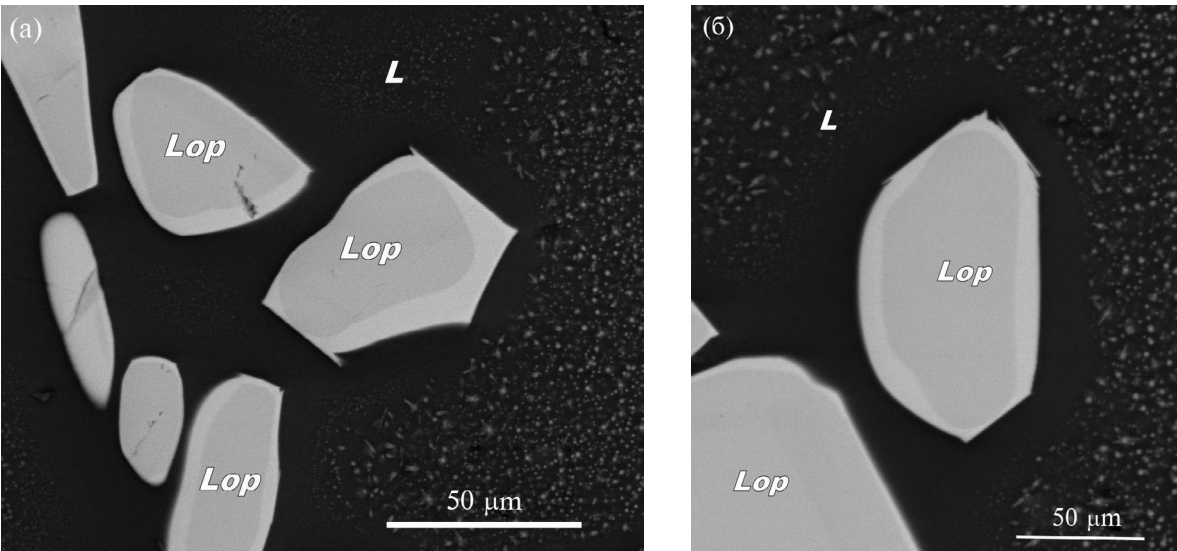


Рис. 2. Каймы, образованные на кристаллах лопарита в экспериментах с водосодержащим малиньитовым расплавом при $T = 1200^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар (а, б). Обр. LOP-16. L — расплав, Lop — лопарит.

альбит-нефелинового состава). Для Nb_2O_5 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Nd_2O_3 средние значения коэффициентов разделения значительно меньше в экспериментах с расплавом, соответствующим составу альбит-нефелиновой эвтектики: $K_{\text{Nd}_2\text{O}_3} = 0.039(0.080)$, $K_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.024(0.045)$, $K_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 0.023(0.043)$, $K_{\text{Nd}_2\text{O}_3} = 0.022(0.053)$. В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

В экспериментах с расплавом уртитового состава коэффициенты разделения для оксидов La, Ce и Nd близки к значениям в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики (0.018, 0.016 и 0.017 соответственно), значения коэффициентов разделения для TiO_2 (0.038) и SrO (0.276) меньше, а для Nb_2O_5 — больше (0.057), чем для расплавов, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики.

При $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар наблюдается аналогичная закономерность. Средние значения коэффициентов разделения уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики: $K_{\text{TiO}_2} = 0.071(0.103)$, $K_{\text{SrO}} = 0.112(0.122)$, $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0.052(0.092)$, $K_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.006(0.013)$, $K_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 0.023(0.051)$, $K_{\text{Nd}_2\text{O}_3} = 0.016(0.039)$. В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

В расплаве, по составу отвечающем альбит-нефелиновой эвтектике, наблюдалось образование кристаллов титаносиликатов редких земель (рис. 3), а иногда и титанониобатов редких земель, нарастающих на кристаллы лопарита (табл. 7). По-видимому, образование таких кристаллов, а также каемок вокруг зерен лопарита может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита в расплавах.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO_2 , Nb_2O_5 , SrO , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Здесь также использовались значения, полученные в результате пересчетов анализов стекол для сухих систем на 100 мас. %, а анализов водосодержащих стекол — на 95 мас. %. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. По проведенным оценкам, растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар в среднем составляет ~6 мас. %, в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики, — в среднем ~5.3 мас. %, а в расплаве, соответствующем составу уррита, ~3.7 мас. %. При $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар в малиньитовом расплаве это значение в среднем составляет ~6.7 мас. %, а в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики, ~4.6 мас. %. Таких значений растворимости недостаточно для объяснения содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому

Таблица 4. Составы стекол, полученных при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар

Компонент	LOP-16	LOP-18	LOP-17	LOP-19
SiO_2	45.53	44.76	52.33	52.57
Al_2O_3	15.39	14.86	22.03	22.33
TiO_2	3.73	4.34	3.45	2.64
MgO	0.72	0.76	0.16	—
Na_2O	13.35	12.81	12.83	12.61
K_2O	2.45	2.31	0.14	0.02
CaO	1.50	1.76	0.49	0.55
MnO	0.32	0.24	—	—
FeO	7.76	7.41	—	—
SrO	0.46	0.39	0.46	0.33
Nb_2O_5	0.66	0.87	0.44	0.42
La_2O_3	0.07	0.15	0.02	0.07
Ce_2O_3	0.69	0.95	0.18	0.56
Nd_2O_3	0.14	0.23	0.02	0.10
Сумма	92.77	91.84	92.55	92.20

Коэффициенты в пересчете на 50 атомов O

Si	15.245	15.167	16.055	16.178
Al	6.073	5.934	7.966	8.098
Ti	0.939	1.106	0.796	0.611
Mg	0.359	0.384	0.073	—
Na	8.666	8.415	7.631	7.523
K	1.046	0.998	0.055	0.008
Ca	0.538	0.639	0.161	0.181
Mn	0.091	0.069	—	—
Fe	2.173	2.100	—	—
Sr	0.089	0.077	0.082	0.059
Nb	0.100	0.133	0.061	0.058
La	0.009	0.019	0.002	0.008
Ce	0.085	0.118	0.020	0.063
Nd	0.017	0.028	0.002	0.011
$K_{\text{огр}}$	1.599	1.586	0.965	0.930

Таблица 5. Составы лопаритов из экспериментальных образцов ($T = 1000^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар)

Компонент	LOP-4	LOP-5	LOP-15	LOP-12	LOP-6	LOP-7	LOP-14
TiO ₂	43.30	43.41	45.46	42.93	44.63	43.89	43.28
Na ₂ O	8.17	8.03	7.09	7.87	7.15	5.90	4.18
CaO	4.77	4.75	5.38	5.29	5.12	5.11	4.55
SrO	3.66	3.47	3.64	4.04	4.04	4.11	4.45
Nb ₂ O ₅	8.61	8.48	9.22	7.60	8.30	8.60	9.27
La ₂ O ₃	8.51	8.86	8.72	8.04	8.06	8.45	8.92
Ce ₂ O ₃	17.62	17.85	16.19	17.49	17.46	17.73	17.50
Pr ₂ O ₃	1.22	1.01	—	1.67	0.95	1.90	1.70
Nd ₂ O ₃	4.35	4.13	3.88	5.10	4.14	4.36	6.13
Сумма	100.22	100	100.04	100.04	99.85	100.04	99.98

Коэффициенты кристаллохимических формул (на 6 атомов O)

Ti	1.585	1.595	1.667	1.590	1.652	1.671	1.714
Na	0.771	0.761	0.670	0.752	0.682	0.579	0.427
Ca	0.249	0.249	0.281	0.279	0.270	0.277	0.257
Sr	0.103	0.098	0.103	0.115	0.115	0.121	0.136
Nb	0.189	0.187	0.203	0.169	0.185	0.197	0.221
La	0.153	0.160	0.157	0.146	0.146	0.158	0.173
Ce	0.314	0.319	0.289	0.316	0.315	0.328	0.337
Pr	0.022	0.018	—	0.030	0.017	0.035	0.033
Nd	0.076	0.072	0.068	0.090	0.073	0.079	0.115

Таблица 6. Составы лопаритов из экспериментальных образцов ($T = 1200^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар)

Компонент	LOP-16		LOP-18		LOP-17	LOP-19
	Lop	кайма	Lop	кайма	Lop	Lop
TiO ₂	42.98	40.13	40.67	40.46	45.28	44.56
Na ₂ O	7.65	5.59	8.00	6.29	3.71	5.46
CaO	5.44	4.83	4.33	5.26	5.49	4.99
FeO	—	3.29	0.60	3.00	—	—
SrO	3.78	1.27	3.50	1.29	3.61	3.83
Nb ₂ O ₅	8.41	4.11	9.32	3.58	8.68	8.84
La ₂ O ₃	8.87	10.63	9.03	10.28	8.81	9.06
Ce ₂ O ₃	17.09	22.79	17.22	21.51	18.24	17.58
Pr ₂ O ₃	1.03	1.86	1.60	2.23	1.23	0.98
Nd ₂ O ₃	4.43	5.48	5.46	5.53	4.30	4.22
Сумма	99.68	99.98	99.73	99.43	99.35	99.52

Таблица 6. (Окончание)

Компонент	LOP-16		LOP-18		LOP-17	LOP-19
	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	кайма	<i>Lop</i>	<i>Lop</i>
Коэффициенты кристаллохимических формул (на 6 атомов O)						
Ti	1.594	1.613	1.524	1.605	1.784	1.705
Na	0.732	0.579	0.773	0.643	0.377	0.539
Ca	0.287	0.277	0.231	0.297	0.308	0.272
Fe	—	0.147	0.025	0.132	—	—
Sr	0.108	0.039	0.101	0.039	0.110	0.113
Nb	0.188	0.099	0.210	0.085	0.206	0.203
La	0.161	0.210	0.166	0.200	0.170	0.170
Ce	0.309	0.446	0.314	0.415	0.350	0.327
Pr	0.019	0.036	0.029	0.043	0.023	0.018
Nd	0.078	0.105	0.097	0.104	0.080	0.077

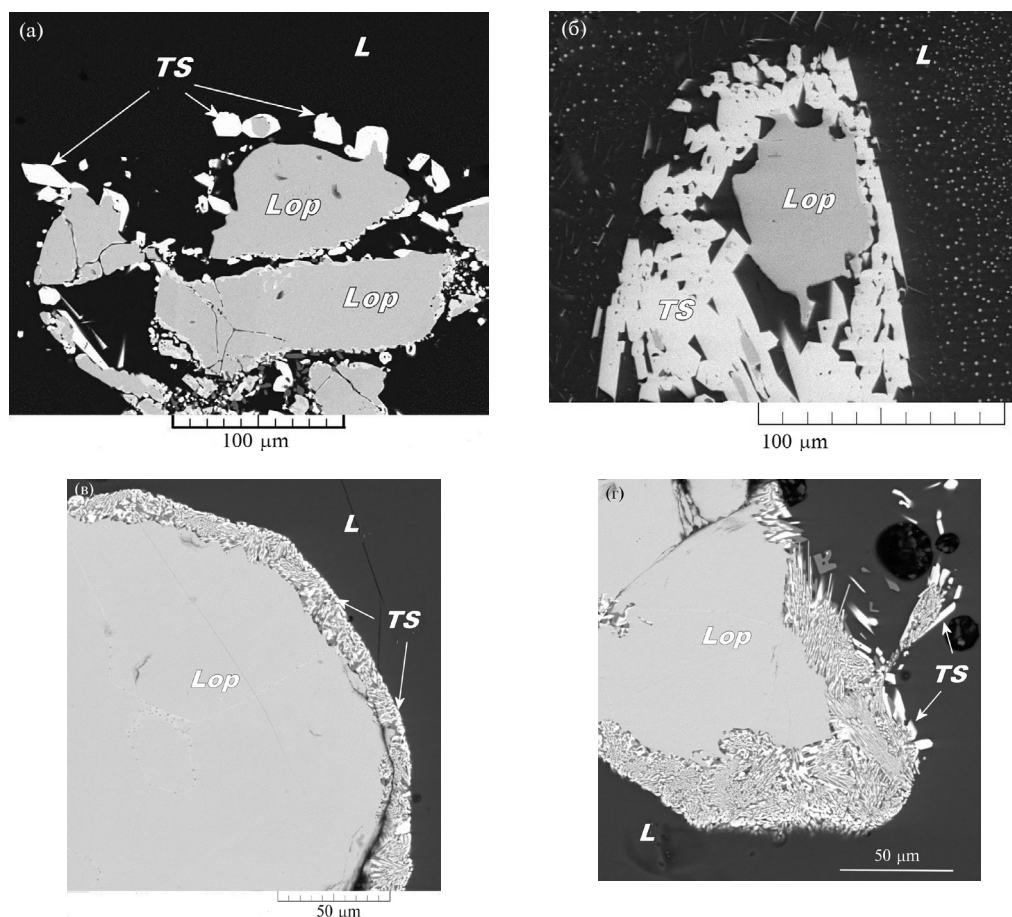


Рис. 3. Образование кристаллов титаносиликатов редких земель вокруг зерен лопарита в расплаве, отвечающем составу альбит-нефелиновой эвтектики при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар (а) и при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар (б, в, г). а – обр. LOP-7 (водосодержащая система); б – LOP-17 (водосодержащая система); в, г – обр. LOP-19 (сухая система). *L* – расплав, *Lop* – лопарит, *TS* – титаносиликаты редких земель.

Таблица 7. Составы новообразованных кристаллов в стеклах Ab-Ne системы

Компонент	T = 1000°C и P = 2 кбар				T = 1200°C и P = 2 кбар		
	LOP-6	LOP-6	LOP-6	LOP-7	LOP-17	LOP-17	LOP-19
SiO ₂	10.75	1.63	0.72	10.60	10.74	0.86	11.31
Al ₂ O ₃	2.37	—	0.31	2.34	3.31	—	4.10
TiO ₂	19.08	30.56	40.68	20.45	21.05	28.98	18.71
MgO	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	4.24	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	0.46	2.64	—	0.09	—	—
MnO	0.35	—	0.26	—	—	—	—
FeO	1.83	—	1.56	0.73	—	—	—
SrO	—	—	1.09	0.32	—	—	—
Nb ₂ O ₅	7.91	25.76	4.02	6.78	7.04	26.87	8.46
La ₂ O ₃	17.66	8.74	12.20	17.78	17.17	8.07	15.26
Ce ₂ O ₃	31.17	23.43	24.30	31.98	31.17	23.99	29.96
Pr ₂ O ₃	1.92	1.40	1.94	2.11	2.05	2.71	3.28
Nd ₂ O ₃	6.94	8.04	6.01	7.01	6.72	7.97	8.32
Сумма	99.95	100.01	99.96	100.07	99.34	99.45	98.40

приурочены богатые лопаритовые руды Ловозерского щелочного массива. Содержание лопарита в малиньите достигает 20–25 об. %. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах только акцессорного лопарита.

Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава: она возрастает с ростом агапитности расплава ((Na+K)/Al) и с увеличением отношения Ca/(Na+K). Для того чтобы провести более корректное сравнение, составы полученных экспериментальных стекол были пересчитаны на формулы в пересчете на 50 атомов кислорода. На рис. 4 представлены зависимости содержаний элементов, присущих лопариту, от состава алюмосиликатного расплава. Содержания $\Sigma(\text{RE}+\text{Ti}) = (\text{Ti} + \text{Nb} + \text{Sr} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd})$ в стекле немного возрастают при повышении температуры. Полученные зависимости можно описать линейными уравнениями:

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.75969 + 6.51123X; \quad (1)$$

$$n = 6, r = 0.62, S_x = 0.14;$$

$$1200^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.60698 + 12.28012X; \quad (2)$$

$$n = 4, r = 0.96, S_x = 0.08,$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$, здесь и далее n — количество точек, r — коэффициент корреляции, S_x — среднее квадратическое отклонение.

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.41259 + 0.46083X; \quad (3)$$

$$n = 6, r = 0.73, S_x = 0.14;$$

$$1200^\circ\text{C}: \Sigma(\text{RE} + \text{Ti})(\text{ф.е.}) = 0.19059 + 0.73398X; \quad (4)$$

$$n = 4, r = 0.92, S_x = 0.11,$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Аналогичным образом ведут себя содержания титана и ниобия (рис. 5) в расплаве, увеличиваясь с ростом температуры. Для них также были рассчитаны уравнения зависимостей содержания рудных компонентов в расплаве от его состава ((Na+K)/Al) и Ca/(Na+K):

$$1000^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.47699 + 3.56961X; \quad (5)$$

$$n = 6, r = 0.49, S_x = 0.11;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.51737 + 8.22919X; \quad (6)$$

$$n = 4, r = 0.91, S_x = 0.09,$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

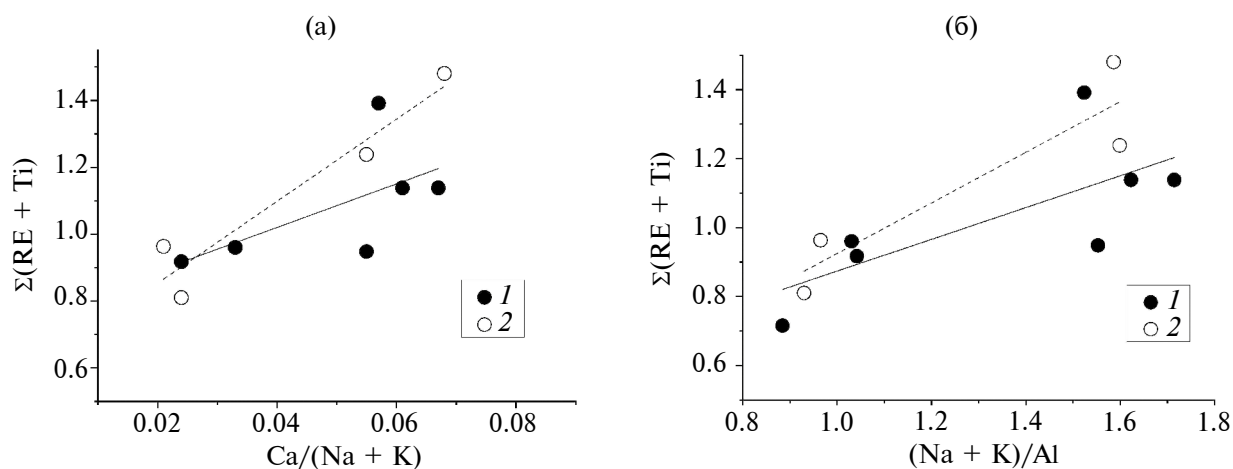


Рис. 4. Зависимость растворимости лопарита от $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ алюмосиликатного расплава (а) и от агпаитности $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ алюмосиликатного расплава (б). $\Sigma(\text{RE} + \text{Ti}) = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Sr} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd}$, форм. ед. 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар. Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C соответственно.

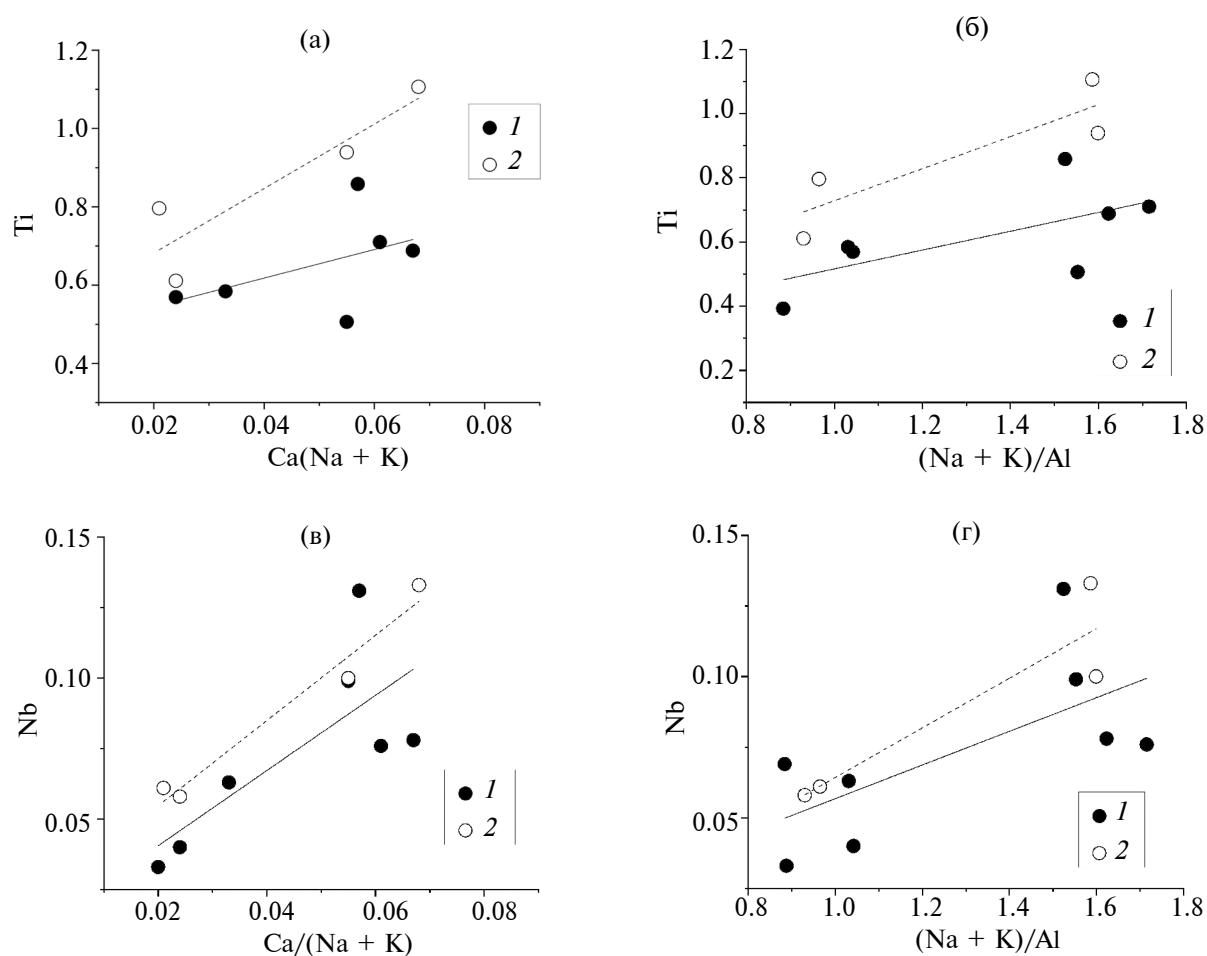


Рис. 5. Зависимость содержаний титана (а, б) и ниобия (в, г) от $\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K})$ и агпаитности $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ алюмосиликатного расплава (форм. ед.). 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар. Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C соответственно.

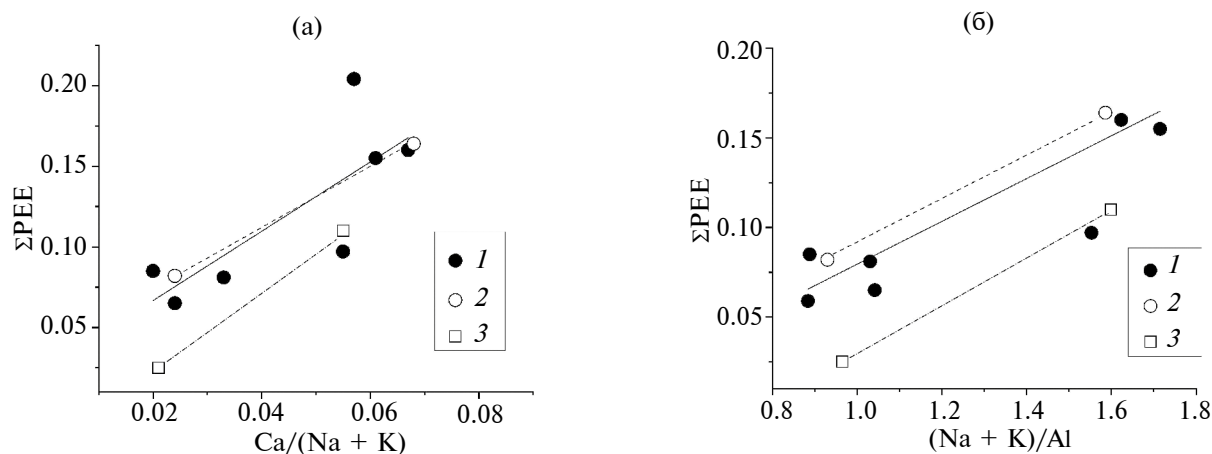


Рис. 6. Зависимость содержаний суммы редкоземельных элементов (ΣREE) от $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ алюмосиликатного расплава (а) и от апаитности ($(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$) алюмосиликатного расплава (б) (форм. ед.). 1 – $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар; 2 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (сухие системы); 3 – $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (водосодержащие системы). Сплошная и пунктирная линии обозначают тренды содержаний рудных компонентов в расплаве при 1000 и 1200°C (для сухих систем) соответственно. Штрихпунктирная линия обозначает тренд содержаний рудных компонентов в расплаве при 1200°C (для водосодержащих систем).

$$1000^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.22308 + 0.29294X; \\ n = 7, r = 0.65, S_x = 0.11;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Ti}(\text{ф.е.}) = 0.22940 + 0.49891X; \\ n = 4, r = 0.88, S_x = 0.10,$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

$$1000^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = 0.013908 + 1.33327X; \\ n = 7, r = 0.75, S_x = 0.02;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = 0.02453 + 1.51118X; \\ n = 4, r = 0.98, S_x = 0.006,$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

$$1000^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = -0.002831 + 0.0596145X; \\ n = 8, r = 0.67, S_x = 0.021;$$

$$1200^\circ\text{C}: \text{Nb}(\text{ф.е.}) = -0.02355 + 0.087835X; \\ n = 4, r = 0.92, S_x = 0.013,$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Содержания $\Sigma\text{REE} = (\text{La} + \text{Ce} + \text{Nd})$ в стекле при 1000°C и в сухих системах при 1200°C практически одинаковы, однако в водосодержащих расплавах при 1200°C они уменьшаются (рис. 6). Вероятно, это связано с более интенсивным образованием

кристаллов титаносиликатов редких земель. Полученные зависимости можно описать следующими уравнениями:

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = 0.023674 + 2.14915X; \\ n = 7, r = 0.79, S_x = 0.03;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{сухие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = \\ = 0.037273 + 1.86364X; \quad n = 2;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{водосодержащие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = \\ = -0.0275 + 2.5X; \quad n = 2,$$

где $X = \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$;

$$1000^\circ\text{C}: \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = -0.040293 + 0.119819X; \\ n = 8, r = 0.80, S_x = 0.03;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{сухие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = \\ = -0.03425 + 0.125X; \quad n = 2;$$

$$1200^\circ\text{C}(\text{водосодержащие системы}): \Sigma\text{REE}(\text{ф.е.}) = \\ = -0.10438 + 0.13407X; \quad n = 2;$$

где $X = (\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

Этот факт, по-видимому, может объяснять повышенные содержания лопарита в более щелочных породах Ловозерского массива (малиньитах, луавритах) по сравнению с фойяитами.

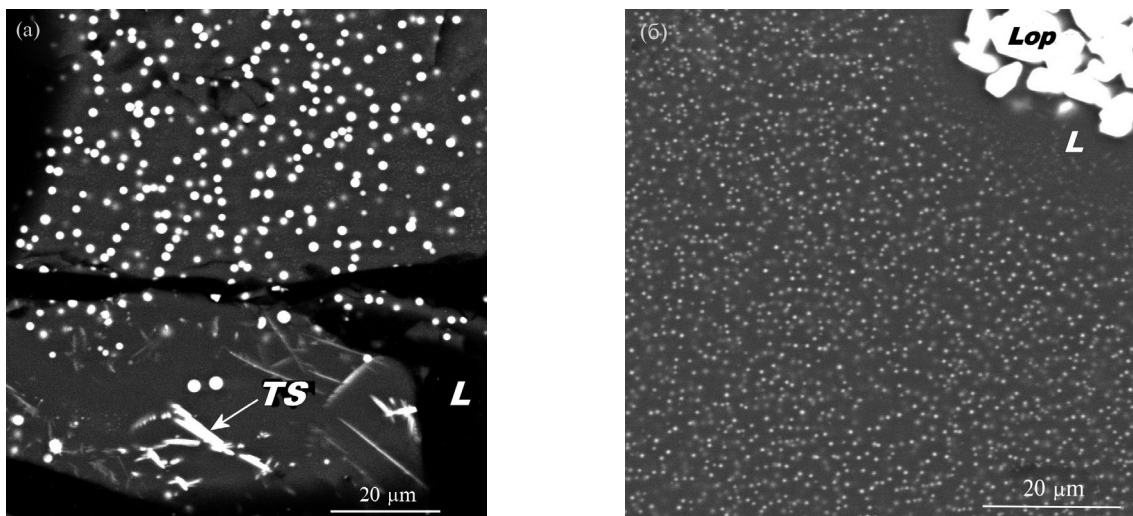


Рис. 7. Микроэмульсионные образования в водосодержащем расплаве расплаве. (а) – при $T = 1200^\circ\text{C}$, 2 кбар (LOP-17); (б) – при $T = 1000^\circ\text{C}$, 2 кбар (LOP-14). *L* – расплав, *Lop* – лопарит, *TS* – титаносиликат редких земель.

В водосодержащих системах постоянно наблюдалось образование микроэмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита (рис. 7). Наличие эмульсии затрудняло проведение анализа стекол, составы которых определялись в наиболее чистых участках расплава. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012) в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE), и выражена более четко с каплями размером до 3 мкм. Аналогичная несмесимость была получена также в результате плавления природного малиньита при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 3$ кбар (Сук, 2017). Титанатно-силикатная несмесимость возникает, когда содержания титана превосходят его предельную растворимость в расплаве, и только (как было показано в экспериментах) во флюидосодержащих системах. В экспериментах данной работы и в работах (Сук, 2007, 2012) содержания TiO_2 в расплаве составляли 3–5 мас. % в зависимости от состава расплава. В малиньитах его содержания гораздо выше, в них отмечаются очень богатые руды. По данным Власова и др. (1959), содержание TiO_2 в малиньитах составляет 10–11 мас. %. То есть количества TiO_2 , растворенного в расплаве, недостаточно для образования лопаритов в малиньитах путем прямой кристаллизации из расплава. Такой механизм может объяснять присутствие акцессорного лопарита в породах. Полученное титанатно-силикатное расхождение хорошо объясняет образование богатых лопаритом пород за счет совместной кристаллизации двух расплавов: алюмосиликатного и титанатного. Плавление самой породы (малиньита) показало возникновение несмесимости такого типа (Сук,

2017). Это хорошо подтверждает экспериментальные результаты в модельных системах и позволяет рассматривать жидкостную несмесимость в качестве необходимого механизма образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) руд.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что богатые лопаритовые руды не могут образоваться путем прямой кристаллизации лопарита из алюмосиликатного расплава. Их образование можно объяснить только дифференциацией исходного магматического расплава с возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой в алюмосиликатном расплаве образуется эмульсия из капель с повышенным содержанием компонентов, присущих лопариту, за счет чего отдельные порции дифференцированного магматического расплава значительно обогащаются рудными компонентами. Именно из них образуются малиньиты и рудные скопления лопарита.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава при $T = 1200$ и 1000°C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава: она возрастает с ростом апгаитности расплава $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$ и с увеличением отношения $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$. Ее рост также наблюдается при повышении температуры.

2. Оценены коэффициенты разделения ряда элементов между силикатным расплавом и кристаллами лопарита ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$). Для Nb_2O_5 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Nd_2O_3 средние значения коэффициентов

разделения выше в расплавах малиньитового состава и уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики.

3. В водосодержащих системах установлено проявление титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, в результате которой в алюмосиликатном расплаве образуется эмульсия из капель с повышенным содержанием компонентов, присутствующих в лопариту, за счет чего отдельные порции дифференцированного магматического расплава значительно обогащаются рудными компонентами. Именно из них образуются малиньиты и рудные скопления лопарита.

Авторы благодарны научному редактору А. В. Боброву и рецензентам за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № АААА-А18-118020590151-3 и № FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базарова Т. Ю. (1969) Термодинамические условия формирования некоторых нефелин-содержащих пород. М.: Наука.
- Бородулин Г. П., Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П. (2009) Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами. *ДАН*. **427**(2), 233–238.
- Бородулин Г. П. (2011) Дифференциация Ta и Nb в процессе гранитоидного магматизма: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 30 с.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. (1959) Ловозерский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР. 623 с.
- Векслер И. В., Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Сенин В. Г. (1989) Кристаллизация лопарита из луювритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях. *Геохимия*. (2), 181–191.
- Герасимовский В. И., Волков В. П., Когарко Л. Н., Поляков А. И., Сапрыкина Т. В., Балашов Ю. А. (1966) Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука. 396 с.
- Делицын Л. М. (2010) Ликвационные явления в магматических системах. М.: ГЕОС. 222 с.
- Зырянов В. Н., Козырева Л. В. (1981) Температурные условия формирования Хибинского щелочного массива. *Известия АН СССР, серия Геологическая*. (12), 35–46.
- Когарко Л. Н. (1977) Проблемы генезиса агпайтовых магм. М.: Наука. 294 с.
- Когарко Л. Н., Романчев Б. П. (1977) Температура, давление, окислительно-восстановительные условия минеральных равновесий агпайтовых нефелиновых сиенитов и апатит-нефелиновых пород. *Геохимия*. (2), 199–216.
- Котельников А. Р., Коржинская В. С., Сук Н. И., Ван К. В. (2020) Экспериментальные исследования растворимости циркона и гафнона в силикатных расплавах. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). ГЕОХИ РАН*. Москва. С. 153–156.
- Сук Н. И. (2007) Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. *ДАН*. **414**(2), 249–252.
- Сук Н. И. (2012) Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). *Петрология*. **20**(2), 156–165.
- Сук Н. И. (2017) Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.
- Сук Н. И., Котельников А. Р., Вирюс А. А. (2013) Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным). *Геология и геофизика*. **54**(4). 569–588.
- Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Бородулин Г. П. (2007) Экспериментальное исследование влияния щелочности расплава, температуры и давления на растворимость редких металлов (Nb, Ta) в гранитоидном расплаве. *«Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (Материалы международного (стран СНГ) совещания 10–16 сентября 2007 г., г. Донецк)*. Киев. С. 259–263.
- Чевычелов В. Ю., Бородулин Г. П., Зарайский Г. П. (2010) Растворимость колумбита (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850°C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования. *Геохимия*. (5), 485–495.
- Chevychelov V. Y., Borodulin G. P., Zaraisky G. P. (2010) Solubility of columbite, (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆ in granitoid and alkaline melts at 650–850°C and 30–400 MPa: an experimental investigation. *Geochem. Int.* **48**(5), 456–491.
- Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2020) Распределение Nb, Ta, Ti, Ce и La между гранитоидными магматическими расплавами и минералами. *Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле*. **495**(1), 19–25.
- Kogarko L. N. (2022) Peculiarities of the Formation of Loparite Ores: The Lovozero Rare Metal Deposit, East Fennoscandia. *Doklady Earth Sciences*. **505**(2), 524–526.
- Linnen R. L. (1998) The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+F: constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. *Econ. Geol.* **93**. 1013–1025.
- Linnen R. L., Keppler H. (1997) Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**. 213–227.
- Pouchou J. L., Pichoir F., Boivin D. (1990) The XPP procedure applied to quantitative EDS X-ray analysis in the SEM. *Microbeam Analysis*. San Francisco Press. 120–126.

FEATURES OF LOPARITE DISSOLUTION IN ALUMINOSILICATE MELTS (EXPERIMENTAL INVESTIGATION)

N. I. Suk^{a,*}, A. R. Kotel'nikov^{a,**}, A. A. Viryus^a

^a*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Acad. Osipyan st., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: sukni@iem.ac.ru*

***e-mail: kotelnik1950@yandex.ru*

Received: August 10, 2023

Revised: November 8, 2023

Accepted: November 8, 2023

The solubility of loparite $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ in aluminosilicate melts of various compositions was experimentally studied at $T = 1200$ and 1000°C and $P = 2$ kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt. % H_2O in a high gas pressure vessel with a duration of 1 day. The initial material was previously melted glasses of malignite, urtite and eutectic albite-nepheline composition, as well as natural loparite of the Lovozero massif. The dependence of the solubility of loparite on the composition of the aluminosilicate melt $(\text{Ca}/(\text{Na} + \text{K}), (\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$ has been revealed. Partition coefficients of a number of elements (Ti, Nb, Sr, REE) between silicate melt and loparite crystals ($K_i = C_i^{\text{melt}}/C_i^{\text{lop}}$) were estimated.

Keywords: loparite, solubility, aluminosilicate melt, experiment

УДК 550.4.02+550.84+552.11

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РОМЕИТА В ОБЛАСТИ ФЛЮИДНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ СИСТЕМЫ NaF–H₂O ПРИ 800°C, 200 МПа

© 2024 г. А. Ф. Редькин^a*, Н. П. Котова^a, Ю. Б. Шаповалов^a, А. Н. Некрасов^a^aИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: redkin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Получены новые данные по растворимости ромеита (CaNa)Sb₂O₆F в системе NaF–H₂O P–Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF). Концентрация сурьмы, в равновесии с ромеитом и флюоритом в диапазоне концентраций NaF от 1 до 8 моль кг⁻¹ H₂O (25 мас. % NaF), находится в интервале 0.02–0.2 моль кг⁻¹ H₂O. Согласно полученным данным, концентрация сурьмы в L₁ и L₂ фазах в области флюидной несмесиности в системе NaF–H₂O при $t = 800^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа и $f\text{O}_2 = 50.1$ Па, заданной Cu₂O–CuO буфером, составляет 0.4 и 2.1 мас. % Sb, соответственно. Впервые в ходе проведения настоящих опытов установлено образование скелетных форм флюорита и интерметаллического соединения Pt₃Sb гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Пентаплатинат сурьмы образуется на поверхности Pt ампул при 800°C, $P = 200$ МПа и $f\text{O}_2 \leq 10^{-3.47}$ Па (Cu–Cu₂O буфер) в опытах по инконгруэнтному растворению ромеита, что вызывает резкое уменьшение (более чем в 1000 раз) концентрации сурьмы в растворе.

Ключевые слова: эксперимент, ромеит, флюорит, скелетные формы флюорита, Pt₃Sb, растворимость в области флюидной несмесиности в системе H₂O–NaF, частицы Sb⁵⁺

DOI: 10.31857/S0016752524040064, EDN: KLJEVI

ВВЕДЕНИЕ

Ромеит (*Rom*) – редкий минерал пироксеновой группы, встречающийся в гидротермальных Sb-содержащих жилах (Brugger et al., 1997). Состав природного ромеита (Ca, Na, Fe, Mn)₂Sb₂⁵⁺O₆(O, OH, F) отличается многообразием и определяется T - P - $f\text{O}_2$ -условиями и средой (составом гидротермального раствора и вмещающими породами), в которой происходил рост кристаллов. Согласно существующим представлениям, фторкальций-ромеиты (Atencio et al., 2013) могли образоваться в гипогенных условиях (Brugger et al., 1997), т.е. в глубинах земной коры, тогда как гидро- или гидроксилромеиты формировались в гипергенных условиях (Кужугет, 2014; Еремин и др., 2018). Согласно немногочисленным данным, минералы, содержащие сурьму, имеют низкую растворимость при 25°C (Diemar et al., 2009). Экспериментальные исследования растворимости ромеита в гипогенных (или магматогенногидротермальных) условиях не проводились. Поэтому исследование растворимости *Rom* в области флюидной несмесиности

системы NaF–H₂O при 800°C, 200 МПа представляется важной задачей. Эти экспериментальные исследования необходимы для определения состава и валентного состояния преобладающих комплексных частиц сурьмы в магматогенных F-содержащих гидротермальных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления при 800°C, $P = 200$ МПа и Cu₂O–CuO кислородном буфере ($f\text{O}_2 = 50.1$ Па (Robie et al., 1978)). Длительность эксперимента составляла 24 часа. При увеличении продолжительности опытов свыше 2 суток в Cu₂O–CuO буфере происходило образование металлической меди, что указывало на изменение $f\text{O}_2$. В каждую Pt ампулу загружали 15 мг ромеита (*Rom*) + 2 мг флюорита (*Flu*) + + 150 мг H₂O + NaF (от 0 до 25 мас. %). Кислородный буфер готовился из смеси реактивов CuO (тенорит) и Cu₂O (куприт) в соотношении 2 : 1. Смесь CuO и Cu₂O в количестве 50 мг помещалась в

контейнер, представляющий собой 2 см кусок трубки от бронированной термопары $\varnothing = 5$ мм, зажатой под 120° (эмблема «Мерседес») или закрытой с двух сторон, из титанового сплава ВТ-8. Контейнер, используемый в опытах, как правило, был состарен в нескольких опытах по синтезу. В двух опытах были использованы новые контейнеры из неизвестного металлического материала, которые в ходе опыта сильно корродировали.

Исходный *Rom* (CaNa) $\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ получен раскристаллизацией тщательно перетертой смеси реактивов $\text{CaO} + \text{NaF} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ в 1 *mNaF* при 800°C , 200 МПа, в течение 1 суток. Соотношение навеска : раствор = 3 : 1. В продуктах опытов, согласно рентгенофазовому анализу (XRD) и исследованию на электронном сканирующем микроскопе (SEM), посторонние фазы не обнаружены.

Флюорит для опытов готовили из реактива CaF_2 особой чистоты путем перекристаллизации в 0.1 *mHF* при 500°C , 100 МПа в течение 2 недель, последующей сушке при 100°C и отжиге на воздухе при 500°C .

Растворы после опытов вымывали примерно 30-кратным объемом воды (~5 мл) в мерные полипропиленовые пробирки, осаждали твердые фазы центрифугированием (6000 об/мин) в течение 2–3 минут и затем в аликвоте раствора (объемом 4 мл) методами индуктивно связанной плазмы (ICP–AES, ICP–MS) определяли содержания Na, Ca и Sb. Твердые фазы исследовались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega TS5130MM и методом порошковой рентгеновской

дифракции на цифровом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Твердые продукты опытов

Кислородные буферы. XRD анализ буферных смесей после опытов при 800°C , 200 МПа показал, что в смесях сохранились обе оксидные фазы CuO и Cu_2O . В двух опытах, проведенных в 4.03 и 10 мас. % NaF растворах, в кислородных буферах, наряду с указанными оксидами меди, наблюдалось образование красных кристаллов металлической меди. Контейнеры были сильно корродированы и непригодны для повторного использования. Эти два эксперимента были переделаны в состаренных контейнерах из трубки от бронированной термопары.

Исследуемая навеска ромеита с флюоритом. В твердых продуктах опытов, проведенных в растворах от 0 до 25 мас. % NaF при $f\text{O}_2$, заданной буфером $\text{Cu}_2\text{O}–\text{CuO}$, согласно XRD и SEM исследованиям, отмечено присутствие двух фаз: ромеита и флюорита. Других фаз не обнаружено. Дифрактограммы продуктов опытов в сравнении с исходными фазами представлены на рис. 1. Используя интенсивности линий $\langle 111 \rangle$ *Flu* и $\langle 311 \rangle$ *Rom*, рассчитано влияние концентрации NaF на долевой вклад *Flu* (в %) в продуктах опытов (рис. 2).

В исходной смеси, как и в опыте, проведенном в воде, отношение $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Rom})$ составляло примерно 13%, тогда как в опыте с 25 мас. % NaF это отношение увеличилось до 37%.

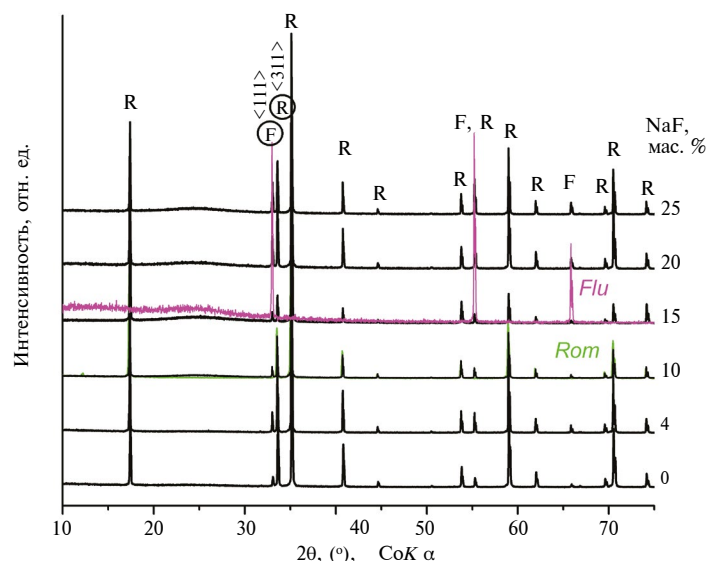


Рис. 1. XRD твердых фаз после опытов по растворимости *Rom* в растворах NaF от 0 до 25 мас. % при 800°C , 200 МПа и $f\text{O}_2$, заданной $\text{Cu}_2\text{O}–\text{CuO}$ буфером. Условные обозначения: R — *Rom*, F — *Flu*.

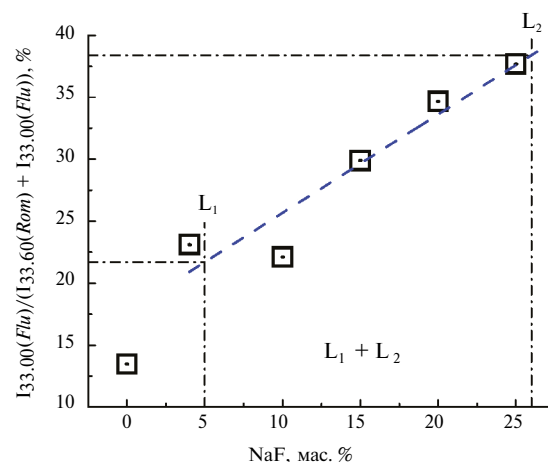


Рис. 2. Влияние концентрации NaF на относительную интенсивность линий $\langle 111 \rangle$ *Flu* и $\langle 311 \rangle$ *Rom* в продуктах опытов по растворимости смеси 15 мг *Rom* + 2 мг *Flu* при 800°C , 200 МПа и $f\text{O}_2$, заданной $\text{Cu}_2\text{O}–\text{CuO}$ буфером.

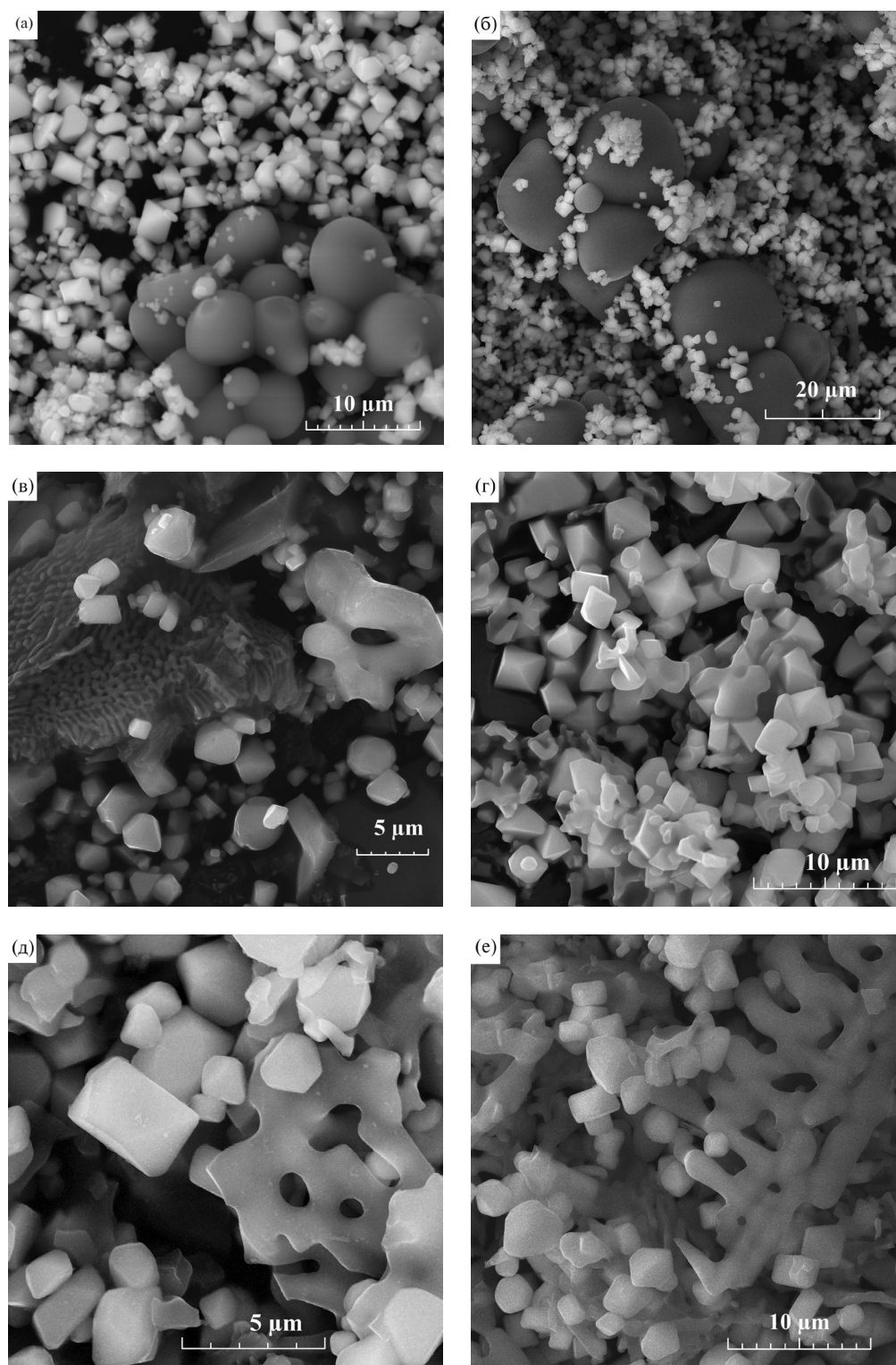


Рис. 3. SEM-изображения твердых фаз после опытов при 800°C, 200 МПа, в растворах NaF 0 (а), 4.03 (б), 10 (в), 15 (г), 20 (д), 25 мас. % (е) и fO_2 , заданной Cu_2O-CuO буфером.

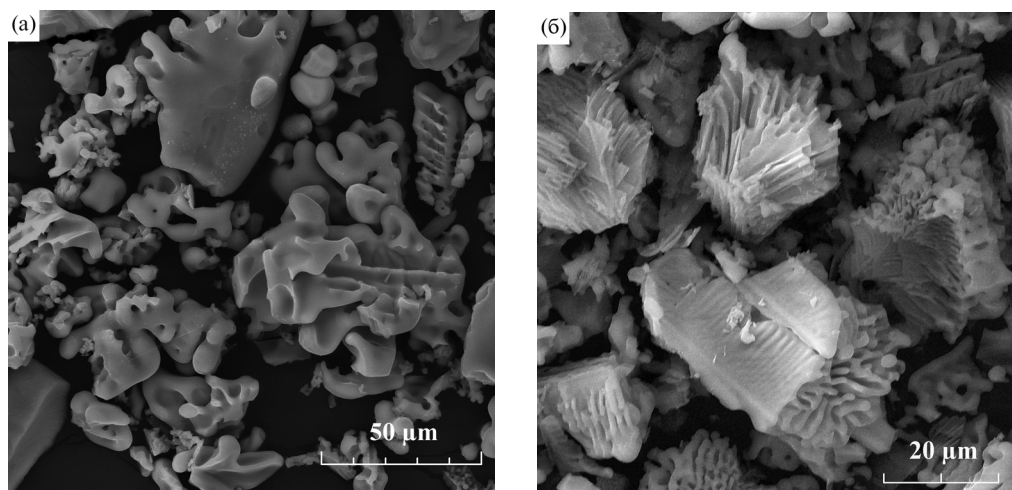


Рис. 4. SEM-изображения твердых фаз после опытов при 800°C, 200 МПа, в растворах NaF 4.03 (а) и 10 мас. % (б) и fO_2 , заданной Cu–Cu₂O буфером.

Изображения, полученные на электронном сканирующем микроскопе, представлены на рис. 3. В продуктах опытов, проведенных в воде (рис. 3а) и в растворе 4.03 мас. % NaF (рис. 3б), существенных изменений в кристаллических фазах не наблюдается. Ромелит, как и в исходной навеске, представлен мелкими (<5 мкм) октаэдрическими кристаллами (светлые на фото), а флюорит – округлыми зернами (темные на фото). В растворах, содержащих 10–25 мас. % NaF, происходит заметное уменьшение содержания *Rom* и наблюдается образование различных скелетных форм флюорита (рис. 3в, г, д, е). Согласно анализам, выполненным на сканирующем электронном микроскопе, скелетные формы флюорита состоят из кальция и фтора в соотношении, близком к составу CaF₂. Сурьма присутствовала только в кристаллах *Rom*, а других Sb-содержащих фаз не обнаружено.

На рис. 4 представлены SEM-изображения продуктов опытов в растворах 4 (рис. 4а) и 10 мас. % NaF (рис. 4б) при $fO_2 < 50$ Па. Так как в навеске кислородного буфера наблюдалось образование металлической меди, то можно предположить, что fO_2 задавалась буфером Cu–Cu₂O. Исследование твердых фаз после опытов SEM- (рис. 4) и XRD-методами (рис. 5) показало, что в продуктах опытов полностью отсутствовал *Rom*, а *Flu* был представлен скелетными формами. На рентгенограммах (рис. 5) наряду с четкими линиями, соответствующими *Flu*, наблюдается гало в области $2\theta = 25^\circ \pm 5^\circ$, что может быть в случае плохо раскристаллизованного CaF₂ ввиду короткой длительности опытов (24 часа).

Материал Pt ампул. Платиновые ампулы использовались в 2–3 опытах, причем в каждом последующем опыте концентрацию NaF увеличивали, чтобы

исключить «заражение» раствора остатками соли, оставшейся внутри ампул. Отожженные и мягкие до опытов ампулы в процессе опыта становились более жесткими и в некоторых неудавшихся экспериментах даже ломались по месту сгиба. Особый интерес представляли ампулы, в которых произошло восстановление оксидов меди до металлической меди, что указывало на то, что окислительно-восстановительный потенциал (или фугитивность кислорода) в реакторе задавался буфером Cu–Cu₂O. Результаты SEM-анализов показали, что на внутренней

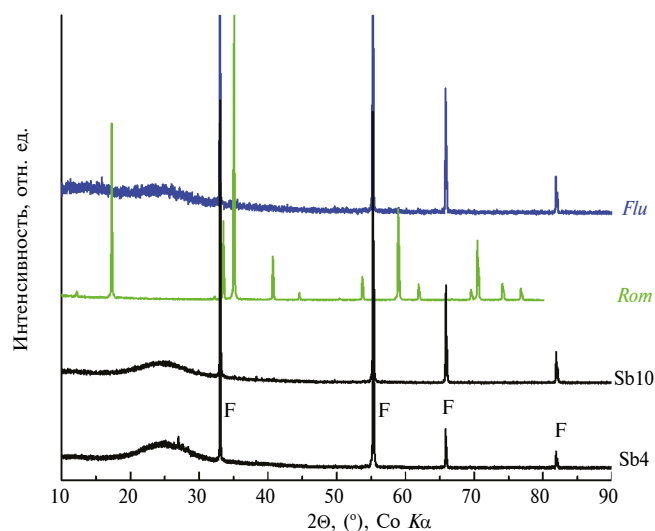


Рис. 5. XRD твердых фаз после опытов по растворимости *Rom* в растворах NaF 4.03 и 10 мас. % при 800°C, 200 МПа и fO_2 , заданной Cu–Cu₂O буфером. Условные обозначения: Sb4 – эксперимент в 4.03 мас. % NaF; Sb10 – в 10 мас. % NaF; F – *Flu*.

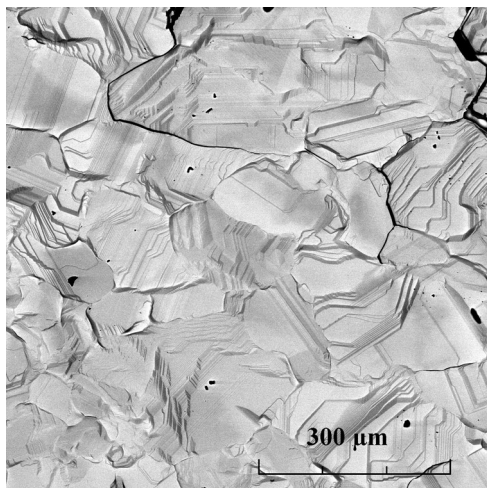


Рис. 6. Поверхность Pt ампулы после опыта при 800°C, 200 МПа, в растворе 4.03 мас. % и fO_2 , заданной $Cu-Cu_2O$ буфером.

поверхности Pt ампул произошло образование интерметаллида платины с сурьмой состава Pt_5Sb (рис. 6). Согласно результатам 18 анализов, выполненных на электронном сканирующем микроскопе, средний состав антимонита платины соответствовал 89.00 ± 0.56 мас. % Pt и 11.00 ± 0.56 мас. % Sb. Других новообразованных фаз платины с сурьмой не обнаружено. Структура Pt_5Sb , согласно рентгеноструктурным исследованиям, предположительно соответствует гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ) $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Согласно опубликованным данным, соединению Pt_5Sb приписывается кубическая структура пространственной группы $Fm\bar{3}m$ с ПЭЯ $a = 7.984$ Å (Durussel, Feschotte, 1991), тетрагональная с ПЭЯ $a = 3.948(1)$,

$c = 16.85(1)$ Å (Kim, Chao, 1990; Kim, 1993). В работе (Itkin, Alcock, 1996) эти данные использованы для уточнения фазовой диаграммы в системе Pt–Sb. Согласно новым построениям, фаза Pt_5Sb имеет узкую область устойчивости как по составу, так и по температуре. При $t > 748^\circ C$ Pt_5Sb фаза инконгруэнтно плавится, образуя Pt с низким содержанием Sb и расплав сурьмы в платине, содержащий менее 27.5 ат. % Sb. В работе (Liu et al., 2013), на основе термодинамических расчетов, температура распада кубической фазы Pt_5Sb принимается равной $866^\circ C$.

Водорастворимые продукты опытов

После опытов бесцветный раствор, извлеченный из Pt ампул, помещали в полипропиленовые градуированные пробирки. Остатки раствора и твердой навески тщательно вымывали из ампул водой до суммарного объема 5 мл и затем пробирку центрифугировали. Из пробирки извлекали 4 мл раствора для ИСП анализа. Результаты анализа растворов после опытов представлены в табл. 1. Анализ на содержание Sb в разбавленных растворах, выполненный в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) и на геологическом факультете МГУ (г. Москва), показал близкие результаты.

В экспериментах, проведенных в растворах NaF в диапазоне концентраций от 4 до 25 мас. % и fO_2 , заданной куприт-теноритовым буфером, отмечается рост содержания Sb в растворе от концентрации Na F. Растворимость R_{om} значительна и превышает 10^{-2} моль kg^{-1} H_2O .

В двух экспериментах, проведенных в более восстановительных условиях (устойчивости металлической меди), концентрация Sb была ниже 10^{-4} моль kg^{-1} . Следует отметить, что в твердых

Таблица 1. Результаты химического анализа растворов после опытов по растворимости ромеита $CaNaSb_2O_6F$ при $800^\circ C$, 200 МПа, в растворах NaF от 0 до 25 мас. % и fO_2 заданной медно-оксидными буферами. Длительность опытов 24 часа

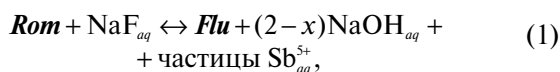
№ опыта	O_2 буфер	Исходный $mNaF$	Измеренный после опыта (ICP-AES, ICP-MS)			
			$lg mNa$ (1)	$lg mCa$ (1)	$lg mSb$ (1)	$lg mSb$ (2)
Sb0	Cu_2O-CuO	0	–1.41	–	–2.21	–0.88
Sb4	$Cu-Cu_2O?$	1.00	0.07	–2.84	–4.85	–
Sb4-1	Cu_2O-CuO	1.00	–0.10	–	–1.66	–1.61
Sb10	Cu_2O-CuO	2.69	0.35	–2.70	–1.24	–1.22
Sb10-1	$Cu-Cu_2O?$	2.69	0.42	–2.18	–4.28	–
Sb15	Cu_2O-CuO	4.24	0.45	–2.75	–0.8	–
Sb20	Cu_2O-CuO	6.03	0.61	–2.67	–0.79	–0.89
Sb25	Cu_2O-CuO	8.05	0.75	–3.04	–0.67	–0.61

Примечания. (1) — Лаб. ИПТМ РАН; (2) — геол. фак. МГУ.

продуктах опытов ромеит и другие Sb-содержащие оксидные фазы (рис. 4, 5) не обнаружены. Это указывает на то, что вся сурьма, содержащаяся в ромеите, была поглощена платиновой ампулой с образованием интерметаллического соединения Pt_5Sb .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования инконгруэнтной растворимости ромеита с образованием флюорита проводились главным образом в области флюидной несмеси-мости системы $NaF-H_2O$ при $800^\circ C$, 200 МПа (Редькин и др., 2016). В общем виде *Rom* растворялся в растворе согласно реакции



где индекс *aq* означает водный, *x* – количество молей, ушедшее на образование Na-содержащей частицы Sb^{5+} . Сурьма в ромеите (Sb-содержащий пироклор) представлена ионами Sb^{5+} в октаэдрической координации. В растворе в режиме опыта сурьма также должна быть представлена частицами Sb^{5+} , т.к. в случае частиц Sb^{3+} уменьшение fO_2 со значения 50 Па (Cu_2O-CuO) до $10^{-3.47}$ Па ($Cu-Cu_2O$) должно вызвать рост концентрации Sb^{3+} в растворе более чем на 5 порядков.

Данные, представленные в табл. 1, характеризуют кажущиеся концентрации Ca, Na и Sb, т.е. те значения, которые получены в результате смешения флюидных фаз L_1 (малой плотности) и L_2 (высокой плотности). Если предположить, что составы L_1 и L_2 остаются постоянными, то кажущаяся концентрация сурьмы определяется правилом рычага:

$$C_{Sb}^{total} (\text{мас. \%}) = X_{NaF}^{L_1} \times C_{Sb}^{L_1} + X_{NaF}^{L_2} \times C_{Sb}^{L_2}, \quad (2)$$

где *C* – массовая концентрация сурьмы суммарная (total), в L_1 - и L_2 -фазах флюида; *X* – массовая доля NaF соответственно в L_1 - и L_2 -фазах флюида: $X_{NaF}^{L_1} + X_{NaF}^{L_2} = 1$. Заменив весовые доли NaF фаз L_1 и L_2 на концентрации и проведя некоторые преобразования, получим линейную зависимость кажущейся концентрации сурьмы от суммарной концентрации NaF:

$$C_{Sb}^{total} (\text{мас. \%}) = A \times C_{NaF}^{total} \times (C_{Sb}^{L_1} - C_{Sb}^{L_2}) + B \times (C_{Sb}^{L_1} - C_{Sb}^{L_2}) + C_{Sb}^{L_2}, \quad (3)$$

где $C_{NaF}^{total} = C_{NaF}^{L_1} + C_{NaF}^{L_2}$, $A = 1 / (C_{NaF}^{L_2} - C_{NaF}^{L_1})$,

$$B = C_{NaF}^{L_2} / (C_{NaF}^{L_2} - C_{NaF}^{L_1}).$$

В уравнении 3 переменными параметрам являются C_{NaF}^{total} и C_{Sb}^{total} , все остальные величины за-

висят только от *T* и *P* в выбранной водно-солевой системе. Используя математический аппарат, были рассчитаны параметры линейного уравнения зависимости C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} и при значениях $C_{NaF}^{L_1} = 5$ мас. % и $C_{NaF}^{L_2} = 26$ мас. % (Редькин и др., 2016) определены концентрации сурьмы в L_1 - и L_2 -фазах: $C_{Sb}^{L_1} = 0.4$ мас. % и $C_{Sb}^{L_2} = 2.1$ мас. % (рис. 7).

Принимая во внимание, что растворимость ромеита в изученных растворах значительна, можно предположить, что растворенная сурьма могла оказать влияние на границы флюидной несмеси-мости в системе $NaF-H_2O$. Так как концентрация сурьмы в растворе, содержащем 4 мас. % NaF, соответствует линейной аппроксимации C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} , можно сделать вывод, что растворенная сурьма привела к расширению границ флюидной несмеси-мости, а это, в свою очередь, привело к уменьшению $C_{Sb}^{L_1}$ и увеличению $C_{Sb}^{L_2}$.

Заметим, что, в отличие от микролита (Редькин и др., 2016) и пироклора (Редькин и др., 2022), у которых концентрации Ta и Nb уменьшались в области флюидной несмеси-мости, растворимость ромеита (концентрация Sb), наоборот, увеличивалась с ростом суммарной концентрации NaF. Такое поведение указанных элементов связано с составом преобладающих комплексов. Во фторидных растворах Ta^{5+} и Nb^{5+} преобладают гидроксофторидные комплексы (Timofeev et al., 2015; Redkin et al., 2015, 2016, 2018; Akinfiev et al., 2020; Редькин и др., 2022), концентрация которых растет с ростом концентрации NaF в гомогенной области раствора. В области флюидной несмеси-мости, когда флюидная фаза L_1 обогащается HF из-за гидролиза NaF, а L_2 -фаза – NaOH,

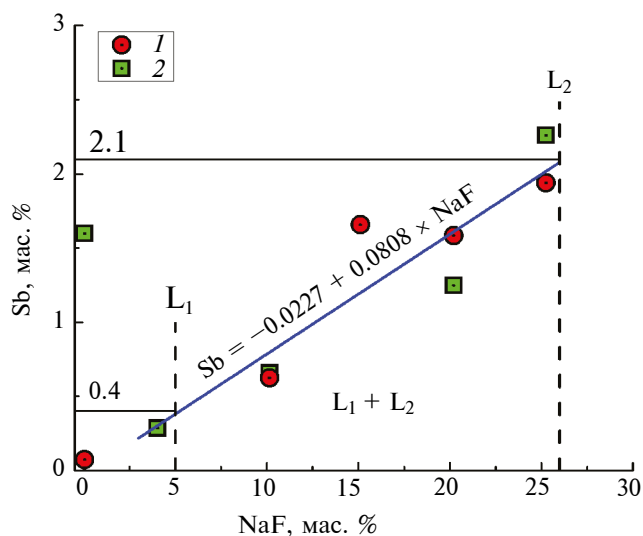
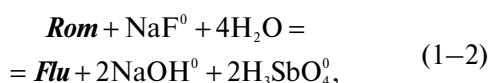
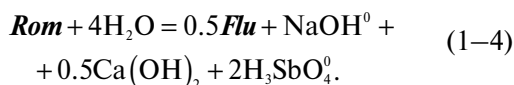


Рис. 7. Зависимость C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} в опытах по инконгруэнтной растворимости *Rom* при $800^\circ C$, 200 МПа. По результатам ICP-MS анализа в лабораториях (1) – ИПТМ РАН; (2) – геол. фак. МГУ.

происходит перераспределение частиц Ta и Nb в малоплотную, богатую HF фазу L_1 (Redkin et al., 2015, 2018). Так как микролит и пироклор имеют низкую растворимость в растворах NaF, то количество новообразованного NaOH по реакции, подобной реакции 1, ничтожно мало. При растворении ромеита образуется значительное количество NaOH во флюидной фазе L_1 , в которой должны преобладать нейтральные комплексы Sb^{5+} , производные от SbO_2^+ или $H_3SbO_4^0$ (Filella, May, 2003; Herath et al., 2017). При 800°C, 200 МПа такой частицей могла быть SbO_2F^0 . В L_2 -флюидной фазе, напротив, главный вклад вносят частицы $NaSb(OH)_6^0$, производные от $Sb(OH)_6^-$ или от $H_2SbO_4^-$, имеющие октаэдрическую координацию (Baes, Mesmer, 1976). Принимая во внимание, что нейтральные гидроксокомплексы $H_3SbO_4^0$ или $Sb(OH)_5^0$ устойчивы в кислых растворах, их доля в суммарном содержании Sb^{5+} может быть незначительной. Таким образом, реакции растворения *Rom* в L_1 (реакции 1–1, 1–2) и L_2 (1–3) флюидных фазах можно представить в виде:



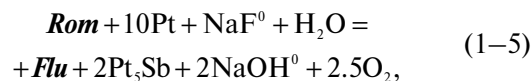
В чистой воде, несмотря на высокую концентрацию сурьмы в растворе после опыта (табл. 1), количество новообразованного флюорита при растворении *Rom* значительно меньше (рис. 2), чем в растворах NaF. В этом случае растворение *Rom* в воде могло протекать согласно реакции:



Согласно рис. 7 и реакциям 1–1, 1–2 и 1–3, в L_1 фазе растворилось 0.4 мас. % сурьмы в виде *Rom*, что составляет 7.2 мас. % от исходных 15 мг *Rom* и образовалось 2.2 мас. % в дополнение к 2 мг *Flu*. В L_2 -фазе растворилось 2.1 мас. % сурьмы, т.е. 48.8 мас. % *Rom*, в результате чего массовая доля *Flu* выросла на 63 мас. %. Используя данные по растворимости, несложно рассчитать зависимость мольного содержания *Flu* в смеси *Rom* + *Flu* от концентрации Na F. Согласно этим расчетам, отношение $100 \times Flu / (Rom + Flu)$ в исходной навеске составляет 11.7%, в 5 мас. % NaF (L_1) – 23.1% и в 26 мас. % NaF (L_2) – 41%. Эти оценки удовлетворительно согласуются с результатами XRD исследований (рис. 2).

Особый случай представляют опыты при fO_2 , в которых произошло восстановление медно-ок-

сидного буфера до металлической меди. В этих двух экспериментах *Rom* полностью разлагается, образуя интерметаллическое соединение Pt_5Sb



которое, по-видимому, имеет более низкую растворимость, чем *Rom*, и контролируется частицами Sb^{3+} .

ВЫВОДЫ

Экспериментально изучена растворимость ромеита $(CaNa)Sb_2O_6F$ в системе NaF– H_2O P–Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF) при 800°C, 200 МПа. Показано, что Sb-содержащий пироклор (*Rom*) при 800°C, 200 МПа устойчив только в окислительной обстановке (Cu_2O – CuO буфер, $fO_2 = 50.1$ Па). Во фторидных растворах ромеит, равновесный с флюоритом, имеет значительную растворимость (*mSb*), которая в области флюидной несмесимости растет с ростом суммарной концентрации фторида натрия и в интервале концентраций NaF от 1 (4 мас. % NaF) до 8 моль $кг^{-1}$ H_2O (25 мас. % NaF) находится в интервале 2×10^{-2} – 2×10^{-1} моль $кг^{-1}$ H_2O . Впервые методом растворимости оценены концентрации сурьмы в L_1 - и L_2 -фазах в области флюидной несмесимости в системе NaF– H_2O при 800°C, $P = 200$ МПа и fO_2 заданной Cu_2O – CuO буфером. Установлено, что при растворении ромеита образуются скелетные формы флюорита.

Можно предположить, что главный вклад в растворимость ромеита в L_1 -флюидной фазе вносят частицы SbO_2F^0 и $Sb(OH)_5^0$, а в L_2 -фазе, содержащей 26 мас. % NaF, преобладающей частицей является $NaSb(OH)_6^0$.

Впервые в восстановительных условиях установлено образование интерметаллического соединения Pt_5Sb гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Это соединение образуется на поверхности Pt ампул при 800°C, $P = 200$ МПа и $fO_2 \leq 10^{-3.47}$ Па (Cu – Cu_2O буфер), что приводит к значительному уменьшению (в 1000 раз) концентрации сурьмы в растворе.

Авторы благодарны м.н.с. Дрожжиной Н.А. (ИЭМ РАН) за рентгеновские анализы твердых продуктов опытов, к.х.н. Карандашеву В.К. (ИПТМ РАН) и д.г.-м.н. Бычкову А.Ю. (МГУ) за ИСР-анализы растворов после опытов. Мы признаем отзывы рецензентов за дискуссию и полезные рекомендации, а также научному редактору статьи д.г.-м.н., Луканину О.А. и редакторам журнала за внимание к нашей публикации.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ 20-05-00307а и ФНИ государственных Академий наук FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ерёмин О. В., Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Эпова Е. С. (2018) Гипергенные минералы сурьмы и висмута: методы оценки их стандартных потенциалов Гиббса. В сб.: Минералогитехногенеза-2018. РАН, Уральское отделение. С. 103–131.
- Кужугет Р. В. (2014) Золото-теллуридное оруденение Алдан-Маадырского рудного узла (Западная Тува): минералогическо-геохимические особенности руд и условий их образования. Дис. канд. г.-мин. наук, Кызыл. 152 с.
- Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. (2016) Жидкостная несмеси́мость в системе $\text{NaF-H}_2\text{O}$ и растворимость микролита при 800°C. *ДАН*. **469**(2), 210–214.
- Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. (2022) Растворимость пироклора при 800°C и $P = 170\text{--}230$ МПа. *ДАН*. **507**(1), 42–45. <https://doi.org/10.31857/S2686739722601405>
- Akinfiev N. N., Korzhinskaya V. S., Kotova N. P., Redkin A. F., and Zotov A. V. (2020) Niobium and Tantalum in Hydrothermal Fluids: Thermodynamic description of Hydroxide and Hydroxofluoride Complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **280**(), 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.009>
- Amador J., Gutierrez-Puebla E., Monge M. A., Rasines I., Ruiz-Valero C. (1988) Diarsimony tetraoxides revisited. *Inorg. Chem.* **27**(), 1367–1370. <https://doi.org/10.1021/ic00281a011>
- Atencio D., Ciriotti M. E., and Andrade M. B. (2013) Fluorocalciomroméite, $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}, \text{OH})_6\text{F}$, a new roméite-group mineral from Starlera mine, Ferrera, Grischun, Switzerland: description and crystal structure. *Mineral. Mag.* **77**(4), 467–473. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.4.06>
- Bahfenne S., Frost R. L. (2010) Raman spectroscopic study of the antimony mineral roméite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **75**(2), 637–639. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.11.031>
- Baes C. F. Jr., Mesmer R. E. (1976) The Hydrolysis of Cations. John Wiley–Interscience: New York, NY, P. 370–375. 489 P. ISBN: 0471039853, 9780471039853
- Brugger J., Gieré R., Graeser S., and Melsser N. (1997) The crystal chemistry of roméite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**(1–2), 136–146. <https://doi.org/10.1007/s004100050271>
- Cody C. A., DiCarlo L., and Darlington R. K. (1979) Vibrational and thermal study of 1007 antimony oxides. *Inorg. Chem.* **18**(6), 1572–1576. <https://doi.org/10.1021/ic50196a036>
- Diemar G. A., Filella M., Leverett P., and Williams P. A. (2009) Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits. *Pure Appl. Chem.* **81**(9), 1547–1553. <https://doi.org/10.1351/pac-con-08-10-21>
- Durussel P., Feschotte P. (1991) Les systèmes binaires Pd–Sb et Pt–Sb. *J. Alloys Compd.* **176**(1), 173–181. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90023-O](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90023-O)
- Filella M., May P. M. (2003) Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(21), 4013–4031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00095-4)
- Gayer K. H., Garrett A. B. (1952) The equilibria of antimonous oxide (rhombic) in dilute solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* **74**(9), 2353–2354. <https://doi.org/10.1021/ja01129a051>
- Hashimoto H., Nishimura T., and Umetsu Y. (2003) Hydrolysis of antimony(III)-hydrochloric acid solution at 25°C. *Mater. Trans.* **44**(8), 1624–1629. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1624>
- Herath I., Vithanage M., and Bundschuh J. (2017) Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environ. Pollut.* **223**(), 545–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Kim W.-S., Chao G. Y. (1990) Phase relations in the system Pt–Sb–Te. *Can. Mineral.* **28**(), 675–685.
- Kim W.-S. (1993) Phases and phase equilibria of the Pt–Sb system. *Korean J. Cryst.* **4**(1), 18–24.
- Liu J., Zhang Y., and Guo C. (2013) Thermodynamic assessment of the Pt–Sb system. *Int. J. Nonferrous Metallurgy*. **2**(), 95–99. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2013.23013>
- Redkin A. F., Kotova N. P., and Shapovalov Y. B. (2015) Liquid immiscibility in the system $\text{NaF-H}_2\text{O}$ at 800°C and 200–230 Pa and its effect on the microelite solubility. *J. Solution Chem.* **44**(10), 2008–2026. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0394-1>
- Redkin A. F., Kotova N. P., Shapovalov Yu. B., and Velichkin V. I. (2018) Experimental study and thermodynamic modeling of niobium, tantalum, and uranium behaviour in supercritical fluoride hydrothermal solutions. In: *Solution Chemistry Advances in Research and Applications*: (Ed.: Yongliang Xiong). Published by Nova Science Publishers, Inc. New York. P. 1–46. ISBN: 978-1-53613-101-7
- Redkin A. F., Kotova N. P., and Shapovalov Yu. B. (2016) Liquid immiscibility in the system $\text{NaF-H}_2\text{O}$ and microelite solubility at 800°C. *Dokl. Earth Sci.* **469**(1), 722–727. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16070151>
- Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. US Geol Surv Bull 1452, 456 p.
- Timofeev A., Migdisov A. A., and Williams-Jones A. E. (2015) An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **158**(), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>
- Tourky A. R., Mousa, A. A. (1948) Studies of some metal electrodes. Part V. The amphoteric properties of antimony tri- and pent-oxide. *J. Chem. Soc.* 759–763. <https://doi.org/10.1039/JR9480000759>
- Itkin V. P., Alcock C. B. (1996) The Pt–Sb (platinum–antimony) system. *J. Phase Equilib.* **17**(), 356–361. <https://doi.org/10.1007/BF02665564>
- Zotov A. V., Shikina N. D., and Akinfiev N. N. (2003) Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{aq})$ at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(10), 1821–1836. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)01281-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)01281-4)

STUDY OF ROMÉITE SOLUBILITY IN THE FLUID IMMISCIBILITY REGION OF THE NaF–H₂O SYSTEM AT 800°C, 200 MPa

A. F. Red'kin^{a,*}, N. P. Kotova^a, Yu. B. Shapovalov^a, A. N. Nekrasov^a

^a*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Acad. Osipyan st., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: redkin@iem.ac.ru*

Received: September 5, 2023

Revised: October 30, 2023

Accepted: November 7, 2023

New data on roméite (CaNa)Sb₂O₆F solubility in the NaF–H₂O system of P–Q type in a wide range of sodium fluoride concentrations (from 0 to 25 wt. % NaF) have been obtained. The concentration of antimony, in equilibrium with roméite and fluorite, in the range of NaF concentrations from 1 to 8 mol kg^{−1} H₂O (25 wt. % NaF), is in the interval of 0.02–0.2 mol kg^{−1} H₂O. According to the data obtained, the concentration of antimony in the L₁ and L₂ phases in the fluid immiscibility region of the NaF–H₂O system at 800°C, 200 MPa and $f(\text{O}_2) = 50$ Pa, specified by the Cu₂O–CuO buffer, is 0.4 and 2.1 wt. % Sb, respectively. For the first time, during these experiments, the formation of fluorite skeletal forms and an intermetallic compound Pt₅Sb of a hexagonal crystal system with lattice parameters (LP): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ was established. Pentaplatinum antimonide is formed on the surface of Pt ampoules at 800°C, $P = 200$ MPa and $f(\text{O}_2) \leq 10^{-3.47}$ Pa (Cu–Cu₂O buffer) in experiments on the incongruent dissolution of roméite, which causes a sharp decrease (more than 1000 times) the concentration of antimony in solution.

Keywords: experiment, roméite, fluorite, skeletal forms of fluorite, Pt₅Sb, solubility in the region of fluid immiscibility in the H₂O–NaF system, Sb⁵⁺ particles

ВЛИЯНИЕ pH, CO₂ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТАЛЬКА И ЛИЗАРДИТА

© 2024 г. О. Н. Карасева^а*, Л. З. Лакштанов^а, Д. А. Ханин^а, А. С. Проскурякова^а

^аИнститут экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: olga@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 08.10.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Природные слоистые силикаты магния являются потенциальными источниками двухвалентных катионов, которые необходимы для минерализации CO₂ в виде карбонатов. С целью изучения влияния неорганических (HCO₃⁻) и органических (оксалата и цитрата) лигандов на кинетику растворения талька и серпентина проведены эксперименты в проточной ячейке при 25°C. Скорости растворения природных силикатов r (моль см⁻²с⁻¹) в растворах различного состава были рассчитаны на стационарной стадии растворения после быстрой начальной стадии, которая характеризуется формированием поверхностного выщелоченного слоя, обедненного магнием. Присутствие лигандов способствует увеличению скорости растворения силикатов магния за счет образования поверхностных комплексов, что приводит к отрыву от поверхности и переходу магния в раствор. Начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глины), исключая двухвалентные катионы из процесса карбонизации и сильно снижающих проницаемость пород.

Ключевые слова: минеральная карбонизация, тальк, серпентин, растворение, кинетика, органические кислоты, цитраты, оксалаты, бикарбонаты

DOI: 10.31857/S0016752524040079, EDN: KLAWL

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения окружающей среды выбросами парниковых газов, наиболее значимым из которых является углекислый газ, уже многие десятилетия находится в центре общественного внимания. В связи с решением задач, направленных на поиск эффективных мер по снижению концентрации CO₂ в атмосфере, большое внимание уделяется разработке способов секвестрации углекислого газа в недрах Земли. В настоящее время широко используется закачка CO₂ в искусственно созданные геологические структуры: в нефтегазовые коллекторы, отработанные угольные пласты, соляные шахты. Перспективной альтернативой является минеральная карбонизация, в процессе которой CO₂ может быть преобразован в стабильные твердые карбонаты в результате химической реакции с минералами, преимущественно силикатами магния и кальция, которые широко распространены в различных породах в виде основных породообразующих компонентов. Наиболее подходящим и доступным материалом для минеральной карбонизации явля-

ются породы основного и ультраосновного состава, а также минералы, такие как серпентин, тальк, оливин, флогопит, кальциевые пироксены и кальциевые полевые шпаты. Карбонизация углекислого газа была успешно применена при подземном захоронении CO₂ в базальтовые породы (Gislason et al., 2014), а также активно внедряется на горнодобывающих предприятиях, где образуется большое количество побочного продукта в виде отвалов и хвостохранилищ, содержащих основные и ультраосновные породы (Kandji et al., 2017; Eloneva et al., 2008). Однако, в отличие от «свежих» базальтов, находящихся на достаточной глубине в недрах земли, выветрелые породы реагируют с углекислым газом гораздо медленнее и, следовательно, обладают меньшей способностью поглощать CO₂. Поэтому на сегодняшний день поиск решений, направленных на усиление реакционной способности горных пород, состоящих из силикатов, является весьма актуальным. Предлагаемые стратегии для ускорения карбонизации включают такие процессы, как уменьшение размера частиц за счет измельчения, повышение температуры и давления реакции,

предварительная термическая обработка минералов (Krevor, Lackner, 2011; Gerdemann et al., 2007; Zevenhoven et al., 2008; Wang et al., 2019; Park, Fan, 2004). Однако высокое потребление энергии и, следовательно, значительные финансовые затраты ставят под сомнение экономическую целесообразность применения этих подходов в промышленных масштабах.

Наиболее эффективные методы, предлагаемые для ускорения карбонизации, включают процессы выщелачивания/растворения силикатов в жидких средах и последующее осаждение магния и кальция в виде карбонатов (Huijgen, Comans, 2005). Влияние pH и $p\text{CO}_2$, а также температуры на растворение силикатов достаточно хорошо изучено и определено количественно (Saldi et al., 2007; Stumm, 1997; Metz, Ganor, 2001; Pokrovsky, Schott, 2000; Amram, Ganor, 2005; Daval et al., 2013; Harrison et al., 2013; Lechat et al., 2016; Teir et al., 2007). В экспериментальных работах, посвященных влиянию органических веществ на растворение силикатных пород (Prigibbe et al., 2009; Wogelius, Walther, 1991; Hanchen et al., 2006; Olsen, Rimstidt, 2008; Sun et al., 2023), показано, что в присутствии органических лигандов скорость растворения минералов увеличивается, однако механизмы растворения до сих пор остаются предметом обсуждения. В наибольшей степени растворению способствуют анионы низкомолекулярных карбоновых кислот, в состав которых входят несколько карбоксильных групп: цитрат, оксалат, сукцинат и некоторые другие (Stumm, 1992; Bonfils et al., 2012; Prigibbe et al., 2011). Высокомолекулярные органические кислоты, в частности гуминовые, оказывают слабое воздействие на растворение минералов, а в некоторых случаях даже подавляют его за счет образования на поверхности минералов прочных полиядерных комплексов (Chin, Mills, 1991). Исследования растворения минералов силиката магния в присутствии оксалата и цитрата приведены в работах (Bales, Morgan, 1985; Sun et al., 2023; Bonfils et al., 2012; Golubev et al., 2006; Wogelius, Walther, 1991; Prigibbe et al., 2011). Отмечено, что присутствие органических ионов ЭДТА, оксалата и цитрата может повысить начальную скорость растворения серпентина (Bales, Morgan, 1985). Авторы работы (Prigibbe et al., 2011) обнаружили значительное влияние оксалат- и цитрат-ионов на растворение оливина и сделали вывод, что оба иона с концентрацией 0.1 М на порядок ускоряют растворение при 120°C и pH > 5. В работе (Bonfils et al., 2012) при изучении роли оксалата как реагента, усиливающего растворение оливина, показано, что при давлении CO_2 20 бар в растворе образуются прочные оксалатно-магниевые комплексы и выпадает в осадок оксалат магния (глушинскит). Результаты исследований (Golubev et al., 2006) показывают, что только высокие концентрации (0.01–0.1 М)

органических кислот способны оказать заметное влияние на растворение диопсида.

В нашей работе мы оценили влияние pH, CO_2 и органических лигандов, цитрата и оксалата, на скорость растворения силикатов в условиях проточной системы при температуре 25°C. В качестве модельных минералов были выбраны тальк и серпентин как наименее реакционноспособные и в то же время наиболее распространенные минералы ультраосновных пород. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны скорости растворения силикатов на стадии стационарного равновесия, а также оценена контрукруэнтность процесса растворения. Знание скоростей растворения и понимание механизмов растворения силикатных минералов необходимо для количественного моделирования и прогнозирования различных сценариев секвестрации CO_2 .

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты анализа и их характеристика

В экспериментах использовались образцы мономинерального талька, представленные тонкокристаллическим агрегатом с Шабровского месторождения (Средний Урал). По данным рентгенофазового анализа, пробы однородные и состоят на 100% из талька. Образцы серпентина были отобраны из проявления Министерская Копь (Средний Урал), по данным рентгенофазового анализа, основной минеральной фазой является лизардит с незначительной примесью арагонита и хромита. Перед использованием минеральный материал был измельчен в планетарной мельнице с использованием стаканов и шаров из карбида вольфрама и отситован, в результате чего были получены порошки минералов с размером частиц от 30 до 100 мкм. Затем образцы исследуемых минералов были промыты в ультразвуковой ванне с использованием ацетона и высушены при температуре 100°C. Было замечено, что при промывании серпентина дистиллированной водой декантат остается мутным даже при повторении процесса более 5 раз. Аналогичная проблема была описана в работе (Daval et al., 2013), авторы которой предположили, что постепенному разрушению зерен способствует обработка ультразвуком, поэтому даже после многократного промывания декантированная вода не становится прозрачной. В нашем случае наличие мелкой фракции (<< 1 мкм) в образцах серпентина отразилось на его удельной поверхности. Величины удельной поверхности талька и серпентина были измерены низкотемпературным методом БЭТ по адсорбции азота с использованием сорбционного анализатора QUADRASORB SI (ФИЦ ПХФ и МХ, г. Черноголовка) и составили 6.3 ± 0.1 и 71.1 ± 0.1 м²/г соответственно.

Микрозондовый анализ поверхности минералов

Определение химического состава талька и серпентина до и после опытов было проведено с помощью сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU (ИЭМ РАН, г. Черноголовка), оснащенного энергодисперсионным спектрометром InCA Energy 450. Образцы исследуемых минералов заливались в шашки из эпоксидной смолы и полировались на алмазных суспензиях. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 400 пА. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм.

Химический состав методом микрозондового анализа был определен только у «крупночешуйчатого» талька (30–50 мкм), слагающего основную массу пробы (рис. 1а), у чешуек размером 1–5 мкм, которые заполняют межзерновое пространство, состав не определялся. По результатам 21 анализа усредненная формула исходного талька была рассчитана на 11 атомов кислорода: $(\text{Mg}_{2.85}\text{Al}_{0.04}\text{Fe}_{0.01})_{2.90}\text{Si}_{4.02}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В тальке отмечается незначительная примесь Al_2O_3 до 1.7 мас. %, FeO до 0.5 мас. %, содержания Ca, V, Cr, Mn, Ni, Co, Zn ниже предела обнаружения, который больше 0.2 мас. % на элемент.

При аналогичных условиях были проанализированы зерна минерала группы серпентина (рис. 1б), который, по данным рентгенофазового анализа, наиболее близок к lizardиту. В пробе встречались единичные зерна карбоната кальция с незначительной примесью магнезия. Формула серпентина, усредненная по 41 анализу, была рассчитана на 7 атомов кислорода: $(\text{Mg}_{2.47}\text{Fe}_{0.26}\text{Al}_{0.01})_{2.74}\text{Si}_{2.12}\text{O}_5(\text{OH})_4$. Совместно с основными компонентами в единичных зернах серпентина отмечается примесь CaO до 0.4 мас. %, NiO до 0.5 мас. %, а содержания Co, Cr, V, Cu, F, Zn ниже предела обнаружения. В зернах серпентина

повсеместно отмечается неоднородность по составу, которая проявляется в существенных колебаниях содержания FeO от 4.9 до 7.2 мас. %, содержание MgO при этом варьируется от 29.3 до 36.4 мас. %. Эта неоднородность хорошо видна на снимках в обратно-отраженных электронах (рис. 1в).

Экспериментальная установка

Изучение кинетики растворения минералов в растворах различного состава было проведено в проточных ячейках, изготовленных из блочного оргстекла, объемом 50 мл при 25°C. Схема установки представлена на рис. 2. В экспериментах были использованы растворы 0.1 и 1.0 мМ соляной кислоты, 1.0 мМ лимонной и щавелевой кислот. Все растворы кислот были приведены к ионной силе 0.01–0.02 М добавкой NaCl. Необходимые значения pH (± 0.05 ед. pH) растворов были заданы добавлением растворов 0.1 М HCl и NaOH. Перед началом опыта ячейку примерно на три четверти заполняли раствором элюента, затем в ячейку помещали навеску минерального порошка массой 1 г и герметично закрывали. Элюенты подавались с помощью перистальтического насоса (ISMATEC Easy-Load) со скоростью от 0.7 до 1.5 мл/мин. В зависимости от заданных условий эксперимента через раствор элюента пропускали аргон или углекислый газ ($p\text{CO}_2 = 1$ атм). В ячейках использовались фильтры МФАС-ОС-2 (0.45 мкм) («Владипор»). На протяжении всего эксперимента суспензия минерала равномерно перемешивалась с помощью пропеллерной магнитной мешалки, находящейся внутри проточной ячейки.

Во время эксперимента производился непрерывный мониторинг pH, концентрации кремния и магния в растворе. Постоянство значений pH и концентраций Si и Mg в фильтрах свидетельствовало

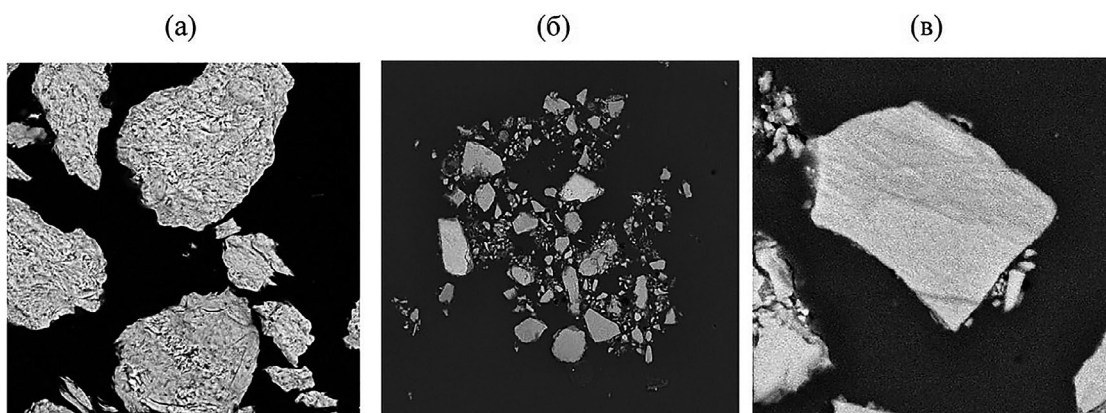


Рис. 1. (а) Изображение в обратноотраженных электронах исходных зерен талька, ширина поля зрения 200 мкм; (б) общий вид пробы исходного серпентина в отраженных электронах, ширина поля зрения 400 мкм; (в) зерно серпентина с неоднородным по содержанию железа составом, ширина поля зрения 100 мкм; фотография выполнена в режиме SE и BSE для контроля неоднородности зерен.

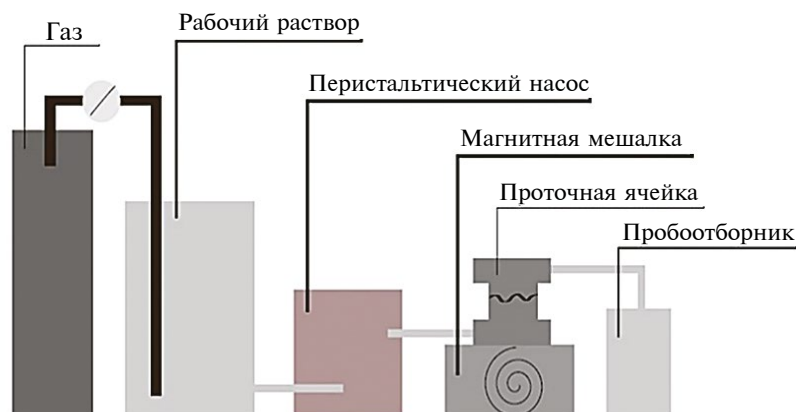


Рис. 2. Схема установки для проведения экспериментов по растворению минералов в проточной системе.

о достижении стационарного состояния. Длительность опытов в зависимости от скорости потока подаваемого раствора составила от 10 часов до 4 суток. Концентрация Si в растворах определялась спектрофотометрическим методом (предел обнаружения 0.05 мг/л, относительная погрешность 5%), основанным на измерении интенсивности окраски молибденовой сини после восстановления кремнемолибденовой кислоты. Концентрации Mg^{2+} были измерены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (предел обнаружения 0.001 мг/л, относительная погрешность 2%).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетика растворения талька и серпентина в растворах различного состава

Изменение концентрации Mg^{2+} в растворах, полученных в ходе выполнения экспериментов по растворению природных слоистых силикатов магния на выходе из проточных ячеек, показано на рис. 3. Так как удельные поверхности талька и серпентина различаются более чем в 10 раз, концентрация магния в растворе была приведена к величине поверхности минералов. Активный переход магния в раствор при растворении как талька, так и серпентина наблюдается в течение первых суток эксперимента, после чего значительно замедляется, а через ~40–45 часов после начала эксперимента значения концентрации Mg и Si в пробах, полученных на выходе из проточной ячейки, а также pH в этих растворах, практически не меняются. В данном случае можно говорить об установлении стационарного равновесия.

По величине отношения Mg/Si можно судить о механизме растворения минералов. В первые часы эксперимента величины Mg/Si в растворе значительно превышают Mg/Si в твердой фазе (рис. 3), что свидетельствует об инконгруэнтном растворении, а именно преимущественном выше-

лачивании катионов магния, в то время как высвобождение кремния в раствор происходит в гораздо меньшей степени. Через двое суток отношения Mg/Si приближаются к значениям, соответствующим стехиометрии магния и кремния в структуре кристаллической решетки минералов. По данным микронзондового анализа, атомное отношение $\Sigma(Mg, Fe, Ca, Al)$ к Si в тальке составляет 0.72, серпентине – 1.29. При установлении стационарных концентраций магния и кремния величина Mg/Si практически не изменяется со временем.

Поведение Mg^{2+} при растворении серпентина и талька в проточной системе при близких значениях pH раствора в отсутствии органических лигандов идентично (рис. 4). В связи с этим наблюдением можно сделать вывод, что растворение исследуемых минералов в данных условиях контролируется одними и теми же процессами.

В природных силикатах магния наиболее прочная, ковалентная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O, а менее прочные ионные силы удерживают в решетке ионы металлов (Лебедев, 1972). Согласно теории поверхностного комплексобразования (Stumm, 1992), начальная стадия механизма растворения в кислой среде заключается в образовании на поверхности минеральных частиц комплексов с протонами H^+ . Именно концентрация этих комплексов контролирует скорость растворения (Lasaga, 1990; Schott J., Berner R.A., 1985; Stumm, 1992). Образование поверхностных комплексов вызывает поляризацию и ослабление связей металла с другими атомами в кристаллической решетке, в результате чего происходит переход иона металла в раствор.

Присутствие органических лигандов значительно ускоряет растворение силикатов. Для талька наиболее сильно этот эффект выражен в первые часы экспериментов (рис. 3). После взаимодействия

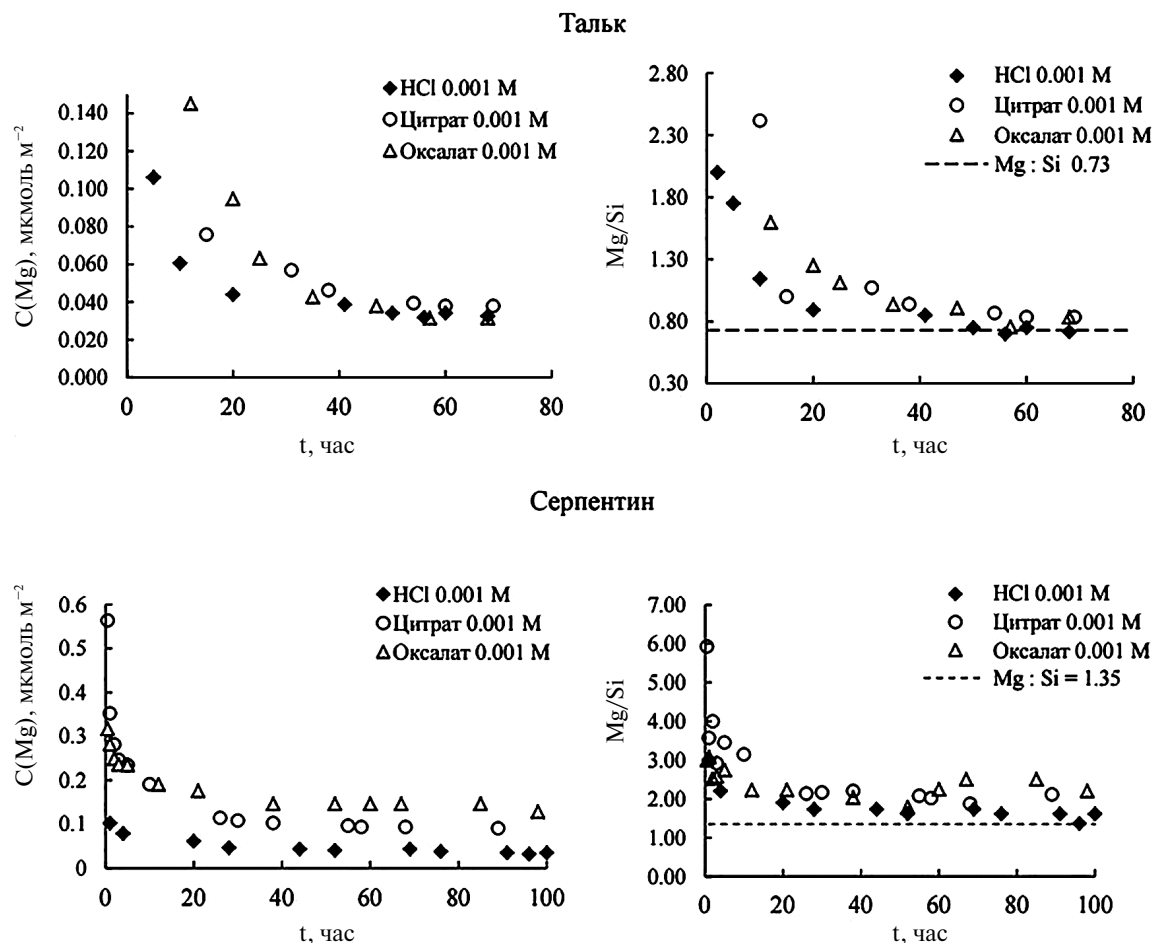


Рис. 3. Изменение концентрации магния в растворе и отношения Mg/Si во времени при растворении талька и серпентина, pH 3, скорость потока 0.75 мл/мин.

талька с растворами органических кислот концентрация Mg^{2+} примерно в 2 раза превышает его концентрацию в фильтратах, полученных при растворении в кислых растворах, не содержащих органические ионы. Стационарные значения концентрации растворенного магния имеют близкие значения в фильтратах как с органическими лигандами, так и без них. В случае с серпентином присутствие органических анионов приводит к шестикратному увеличению растворенного магния на начальном этапе эксперимента. В условиях стационарного равновесия концентрация растворенного магния увеличивается в 3–4 раза в присутствии цитрат- и оксалат-ионов по сравнению с растворами соляной кислоты при близких значениях кислотности растворов. Присутствие органических лигандов так же, как и H^+ , приводит к ускорению растворения силикатов магния. Это обусловлено, с одной стороны, образованием комплексов металл–лиганд на поверхности минералов, что приводит к смещению электронной плотности в сторону иона металла и дестабилизации связи Mg–O

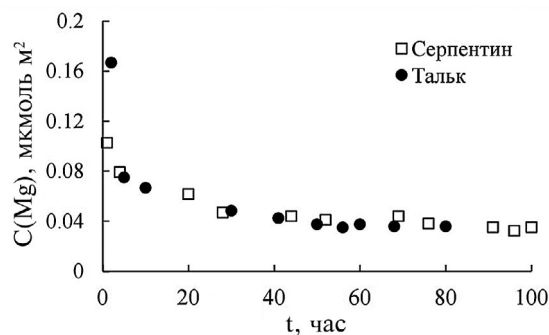


Рис. 4. Изменение концентрации магния при растворении талька и серпентина в 0.001 М HCl.

в кристаллической решетке, тем самым облегчается отрыв ионов металла в раствор (Stumm, 1992). С другой стороны, органические лиганды способны образовывать комплексы с магнием в растворе, тем самым увеличивая растворимость силиката. Таким образом, растворение минералов начинается с нестехиометрического высвобождения катионов

магния. В результате образуется химически измененный выщелоченный слой, через который ионы должны диффундировать для продолжения растворения (Newlands et al., 2017). Внешняя часть выщелоченного слоя может непрерывно подвергаться реполимеризации и реорганизации силикатного каркаса (Tsomaia et al., 2003), что приводит к образованию плотного слоя силикагеля, который может пассивировать растворяющуюся поверхность, что приводит к уменьшению скорости растворения (Wang et al., 2016).

Чтобы проиллюстрировать влияние органических лигандов на растворение силикатов, с помощью экспериментальных данных была рассчитана скорость разрастания выщелоченного слоя, в нм/с, на поверхности талька (Weissbart, Rimstidt, 2000):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{[Mg]}{k_1} - \frac{[Si]}{k_2}}{S \times m \times p} \times F, \quad (1)$$

где $[Mg]$ и $[Si]$ – концентрации Mg и Si, моль/л, k_1 и k_2 – стехиометрические коэффициенты магния и кремния в минерале, F – объемный расход жидкости, л/с, p – плотность минерала, моль/м³, S – удельная поверхность минерала, м²/г, m – масса навески минерала, г.

Присутствие органических ионов увеличивает скорость образования выщелоченного слоя на начальной стадии растворения, что отражено на рис. 5. На стационарной стадии, которая была зафиксирована примерно через 40 часов после начала эксперимента, dx/dt практически равна нулю.

Изменения содержания магния в приповерхностных слоях талька и серпентина были оценены с помощью микронзондового анализа поверхности минералов. Усредненные формулы образцов природных силикатов, подвергшихся проточному воздействию 1 мМ раствора лимонной кислоты, были

определены в зависимости от времени эксперимента, продолжительность которых варьировалась от 3 до 30 часов. На рис. 6 показаны изменения во времени стехиометрического коэффициента магния.

Как для талька, так и для серпентина отмечено уменьшение величин стехиометрических коэффициентов Mg в минеральных формулах с течением времени по сравнению с измеренными в порошках минералах до опытов. Наблюдаемые зависимости имеют линейный характер с близкими коэффициентами пропорциональности, что свидетельствует о приблизительно равных скоростях растворения изучаемых минералов на стадии активного выщелачивания магния. Действительно, скорости растворения талька и серпентина, рассчитанные по концентрациям магния из проточных экспериментов (уравнение 4), практически совпадают на инконкретной стадии растворения и незначительно различаются на стадии стационарного растворения. Через 10 часов после начала эксперимента при скорости подачи элюента 0.72 мл/мин величины скоростей талька и серпентина составляли 1.9×10^{-15} и 1.3×10^{-15} моль см⁻² с⁻¹ соответственно. Стационарные скорости растворения, установившиеся примерно через 40–45 часов с момента начала эксперимента, составляют 3.2×10^{-16} моль см⁻² с⁻¹ для талька и 7.5×10^{-16} моль см⁻² с⁻¹ для серпентина.

Влияние углекислого газа на кинетику растворения талька и серпентина

Для изучения влияния CO₂ на растворение природных силикатов были проведены эксперименты с использованием углекислотных растворов, pH которых после приведения в равновесие при $pCO_2 = 1$ атм составил приблизительно 3.9. На рис. 7 показан сравнительный график временной зависимости концентрации магния в растворах соляной и лимонной кислоты, имеющих pH 4, и в углекислотных растворах. Были отмечены

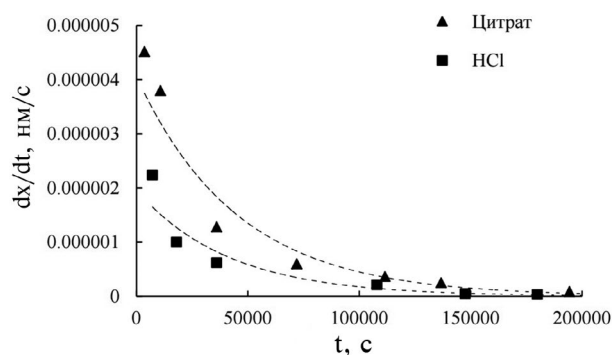


Рис. 5. Зависимость скорости роста выщелоченного слоя на поверхности талька.

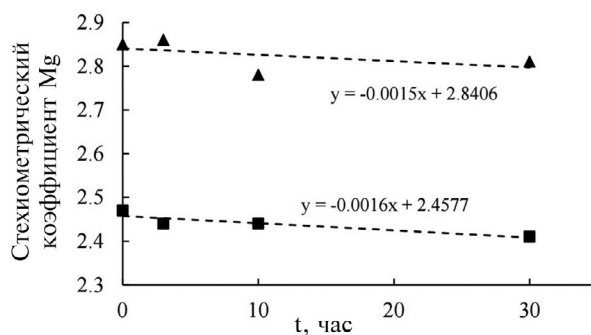


Рис. 6. Изменение стехиометрических коэффициентов талька (▲) и серпентина (■) при растворении в 1 мМ растворе лимонной кислоты при 25°C.

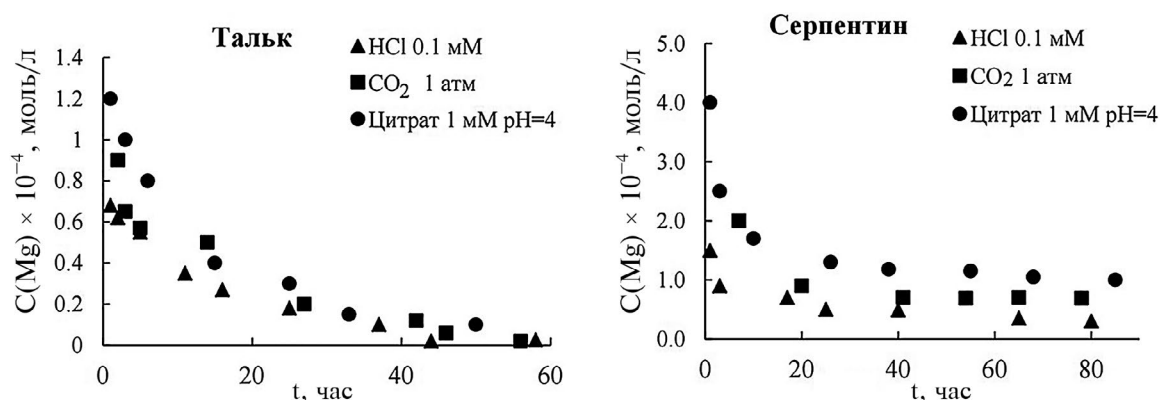


Рис. 7. Изменение концентрации магния при растворении талька и серпентина в растворах различного состава при pH 4.

довольно сходные зависимости концентрации Mg^{2+} от времени растворения талька как на начальной стадии, так и при установлении стационарного равновесия. Присутствие гидрокарбоната способствует незначительному увеличению концентрации магния в растворе в первые часы эксперимента по сравнению с его концентрацией в растворе HCl, имеющем близкий pH. При растворении серпентина наблюдаются более высокие концентрации магния в растворе, содержащем HCO_3^- , по сравнению с раствором соляной кислоты. По всей видимости, механизм влияния бикарбонат-ионов HCO_3^- , образующихся при растворении углекислого газа, схож с таковым для цитрат- и оксалат-ионов, а именно образование поверхностных комплексов, что облегчает переход Mg в раствор.

Расчет скорости растворения природных силикатов

Следуя общепринятому подходу (Aagaard, Helgeson, 1982), прямая скорость растворения r_+ для далеких от равновесия экспериментов (в проточной ячейке) может быть связана с общей скоростью растворения r по формуле:

$$r = r_+ \left(1 - \frac{IAP}{K_{sp}} \right), \quad (2)$$

где IAP и K_{sp} представляют собой произведение активностей и константа растворимости.

Скорость растворения r_+ зависит от состава поверхностных комплексов, обусловленного составом раствора, и складывается из протон (гидроксил)-обусловленной и лиганд-обусловленной скоростей растворения в соответствии с уравнением (Stumm, 1992):

$$r_+ = k_1 [H_+]^m + k_2 [OH_s]^n + k_3 [L_s] + k_4 [H_2O], \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — соответствующие константы скоростей, символы в скобках обозначают концентрации

поверхностных комплексов: протонированных, депротонированных, с адсорбированным лигандом. Последний член связан гидратированием поверхности и отражает pH-независимый вклад в общую скорость растворения.

Общая скорость растворения r определяется количеством молей минерала, перешедшего в раствор с единицы поверхности в единицу времени, и имеет размерность моль $см^{-2} с^{-1}$. Величина r , измеренная в проточных ячейках, может быть рассчитана по разности концентраций на «входе» и «выходе» проточной ячейки с учетом скорости фильтрации (Daval et al., 2013):

$$r = \frac{C_i \times F}{S \times m \times n}, \quad (4)$$

где C_i — молярная концентрация Mg или Si в растворе, F — объемный расход жидкости, л/с, n — стехиометрическое количество молей Mg или Si, S — удельная поверхность минерала, $см^2/г$, m — масса навески минерала, г.

В табл. 1 приведены стационарные концентрации магния и кремния и стационарные скорости растворения минералов, рассчитанные по Mg и Si, в кислых и слабокислых растворах при отсутствии органических лигандов. Начальные скорости растворения (через 1–2 часа после выхода первой порции раствора) изученных силикатов были относительно высокими: например, при pH 3 скорость растворения составляла $\sim 6.5 \cdot 10^{-15}$ моль(Mg) $см^{-2} с^{-1}$ для талька и $4.5 \cdot 10^{-15}$ моль(Mg) $см^{-2} с^{-1}$ для серпентина. Стационарные скорости растворения минералов устанавливались примерно через 30–40 часов при объемной скорости потока 0.7 мл/мин. К этому моменту было выщелочено $\sim 0.3\%$ от общего количества магния в образце талька и $\sim 1.5\%$ в образце серпентина.

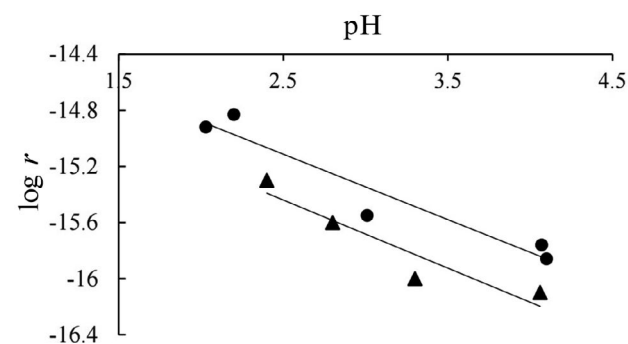
Минимальная скорость растворения природных силикатов магния наблюдается в условиях

Таблица 1. Скорость растворения талька и серпентина в кислых и слабокислых растворах при 25°C. Объемная скорость потока 0.7 мл/мин

Минерал	pH ₀ *	pH _{расс} **	C _{Mg} × 10 ⁻⁵ , моль/л	C _{Si} × 10 ⁻⁵ , моль/л	log r(Mg), моль см ⁻² с ⁻¹	log r(Si), моль см ⁻² с ⁻¹
серпентин	6.53	9.90	1.88	1.30	-15.98	-15.96
	6.62	9.07	1.50	1.05	-16.07	-16.05
	6.78	9.50	1.42	1.12	-16.10	-16.03
серпентин	4.03	4.43	3.05	2.01	-15.76	-15.77
	4.06	4.79	4.13	3.10	-15.63	-15.58
тальк	4.01	4.07	0.10	0.25	-15.87	-15.90
	3.98	4.10	0.15	0.25	-15.76	-15.90
серпентин	3.05	3.09	3.15	3.15	-15.59	-15.57
	3.01	3.06	3.24	3.24	-15.55	-15.56
	2.97	3.02	3.29	3.29	-15.51	-15.56
тальк	2.96	3.01	0.25	0.45	-15.55	-15.43
тальк	2.03	2.03	0.39	0.47	-14.92	-14.98
	2.20	2.20	0.48	0.50	-14.83	-14.94

* pH₀ – pH подаваемого в проточную ячейку раствора.** pH_{расс} – pH раствора на выходе из проточной ячейки.

нейтральной среды (pH 6.5) и увеличивается при снижении pH растворов. Величины скорости растворения природных силикатов магния, полученные в нашей работе, хорошо согласуются с литературными данными (например, Saldi et al., 2007; Daval et al., 2013; Lu et al., 2022), несмотря на то, что величины удельной поверхности значительно различаются. Например, удельная поверхность талька, который был использован в работе (Saldi et al., 2007), составляет 0.603 м²/г, что примерно в 10 раз меньше величины удельной поверхности талька в нашей работе. При этом измеренные скорости растворения образцов талька имеют одинаковый порядок величины. Влияние pH раствора на скорость растворения талька показано на рис. 8.

**Рис. 8.** Зависимость скорости растворения талька от pH; • расчет по экспериментальным данным нашей работы, ▲ данные работы (Saldi et al., 2007).

В кислой области pH зависимость log r от pH может быть описана уравнением:

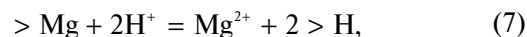
$$\log r = -0.467 \text{ pH} - 13.95, \quad (5)$$

или

$$r = 10^{-13.95} (a_{\text{H}^+})^{0.467}, \quad (6)$$

где $k_1 = 10^{-13.95}$ – константа скорости реакции растворения талька л, a_{H^+} – активность ионов водорода, моль/л.

Аналогичная зависимость ($r \sim a_{\text{H}^+}^{0.5}$) была получена в работе (Saldi et al., 2007), в которой предложено объяснение механизма растворения листовых силикатов на примере талька. Авторы данной работы предполагают, что растворение талька инициируется относительно быстрым высвобождением атомов Mg в результате разрыва связи Mg–O и образования водород-кислородных связей, поддерживающих баланс зарядов, посредством реакции обмена:



где $>\text{Mg}$ обозначает атом магния на поверхности талька. Структура талька состоит из слоя магни-ево-кислородных/гидроксильных октаэдров, зажатых между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. Кремнекислородные слои обособлены друг от друга и связаны между собой посредством магния: к каждому октаэдру Mg–O прикреплены четыре тетраэдра Si–O. В результате реакции обмена (уравнение 7) происходит частичное высвобождение Si–O тетраэдров и переход в растворенное состояние. Авторы приводят зависимость скорости

растворения r_+ от a_{H^+} , которая может быть выражена следующим уравнением:

$$r_+ = k_+ \left(a_{H^+}^2 / a_{Mg^{2+}} \right)^{1/n}, \quad (8)$$

где n обозначает стехиометрический коэффициент, равный числу тетраэдров Si—O, связанных с атомом Mg; в данном случае $n = 4$, и скорость растворения силиката пропорциональна $a_{H^+}^{+0.5}$.

Влияние органических лигандов на скорость растворения талька и серпентина

Как уже обсуждалось выше (рис. 3), присутствие органических лигандов приводит к увеличению скорости растворения силикатов магния. Наиболее ярко этот эффект выражен на начальной стадии растворения, например, скорость растворения серпентина в присутствии цитрата увеличивается в 3–4 раза. Также присутствие органических лигандов приводит к увеличению стационарной скорости растворения примерно на 0.1–0.2 логарифмические единицы для талька и 0.3–0.5 логарифмические единицы для серпентина по сравнению со скоростью, измеренной в растворах, содержащих только H⁺. Скорость растворения серпентина в присутствии

цитрата и оксалата достигает стационарного значения после выщелачивания ~4.5% общего количества магния, что примерно втрое выше, чем было получено в кислых растворах, не содержащих лиганды. В табл. 2 приведены стационарные концентрации Mg и Si и скорости растворения талька и серпентина в кислых растворах различного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворение изученных слоистых природных силикатов, талька и серпентина, демонстрирует две стадии: быструю, с преимущественным выщелачиванием в раствор катионов магния, и медленную стехиометрическую стадию. Именно начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глин), исключаящих двухвалентные катионы из процесса карбонизации и сильно снижающих проницаемость пород.

Неорганические и органические лиганды способствуют увеличению скорости растворения сили-

Таблица 2. Скорость растворения талька и серпентина в присутствии CO₂ и органических лигандов при 25°C. Концентрации цитрата и оксалата составили 1.0 мМ. Объемная скорость потока 0.7 мл/мин

Минерал	Лиганд	pH ₀	pH _{равн}	C _{Mg} × 10 ⁻⁵ , моль/л	C _{Si} × 10 ⁻⁵ , моль/л	log $r(Mg)$, моль см ⁻² с ⁻¹	log $r(Si)$, моль см ⁻² с ⁻¹
тальк	HCO ₃ ⁻	3.89	3.92	0.50	0.75	-15.47	15.43
серпентин	HCO ₃ ⁻	3.95	4.57	7.00	3.40	-15.40	-15.54
тальк	цитрат	3.01	3.01	0.50	0.60	-15.48	-15.53
тальк	цитрат	4.05	4.09	0.45	0.55	-15.52	-15.56
серпентин	цитрат	3.05	3.15	12.90	7.61	-15.14	-15.22
		2.99	3.10	14.50	7.70	-15.09	-15.19
		3.09	3.23	14.00	8.29	-15.10	-15.15
серпентин	цитрат	4.12	4.76	10.30	6.53	-15.24	-15.25
		4.03	4.54	11.00	5.97	-15.21	-15.30
серпентин	цитрат	5.14	6.50	9.16	6.18	-15.29	-15.28
тальк	оксалат	2.99	3.00	0.42	0.50	-15.56	-15.61
серпентин	оксалат	3.06	6.50	18.30	8.32	-14.99	-15.15
		3.02	6.30	16.50	9.50	-15.03	-15.10
серпентин	оксалат	5.09	6.25	7.00	5.50	-15.40	-15.33
серпентин	оксалат	6.50	7.12	4.00	3.50	-15.65	-15.57

катов магния за счет образования поверхностных комплексов, что приводит к отрыву от поверхности и переходу магния в раствор. Наиболее ярко этот эффект выражен на ранней стадии растворения минералов: в растворах органических кислот скорость увеличивается в 3–4 раза. Помимо этого, присутствие лигандов приводит к увеличению стационарной скорости растворения примерно на 0.3–0.5 логарифмические единицы по сравнению со скоростью, измеренной в растворах без органических лигандов.

Общее содержание Mg^{2+} , полученного при растворении серпентина в присутствии цитрата и оксалата к моменту установления стационарных скоростей растворения, составляет 4.5% от общего количества магния в образце минерала, что примерно в 3 раза больше по сравнению с содержанием магния в растворах, не содержащих лиганды.

Авторы выражают благодарность научному редактору М.В. Мироненко, рецензенту В.А. Алексееву и анонимному рецензенту за конструктивные замечания по содержанию рукописи и по оформлению материалов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-27-00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лебедев В.И. (1972) Некоторые кристаллохимические закономерности образования глинистых минералов в свете системы ионно-атомных радиусов. *Вестник ЛГУ*. **6**, 28–36.
- Aagaard P., Helgeson H. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I. Theoretical considerations. *Am. J. Plant Sci.* **282**(3), 237–285.
- Amram K., Ganor J. (2005) The Combined Effect of pH and Temperature on Smectite Dissolution Rate Under Acidic Conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **69**(10), 2535–2546.
- Bales R., Morgan J. (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **49**(11), 2281–2288.
- Bonfils B., Julcour-Lebigue C., Guyot F., Bodéan F., Chiquet P., Bourgeois F. (2012) Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives. *Int. J. Greenh. Gas Control*. **9**, 334–346.
- Chin P.-K. F., Mills G. (1991) Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. *Chem. Geol.* **90**(3–4), 307–317.
- Daval D., Hellmann R., Martinez I., Gangloff S., Guyot F. (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO_2 . *Chem. Geo.* **351**, 245–256.
- Eloneva S., Puheloinen E., Kanerva J., Ekroos A., Zevenhoven R., Fogelholm C. (2010) Co-utilisation of CO_2 and steel-making slags for production of pure $CaCO_3$ – legislative issues. *J. Clean. Prod.* **18**(18), 1833–1839.
- Gerdemann S., Oconnor W., Dahlin D., Penner L., Rush H. (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* **41**(7), 2587–2593.
- Gislason S. R., Broecker W. S., Gunnlaugsson E., Snæbjörnsdóttir S., Mesfin K. G., Alfredsson H.A., Aradóttir E. S., Sigfusson B., Gunnarsson I., Stute M., Matter J. M., Arnarson M. Th., Galeczka I. M., Gudbrandsson S., Stockman G., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., Ragnheidardóttir E., Flaathen, Gysia, Olssen J., K. Didriksen, S. Stipp, B. Menez and E.H. Oelkers T.A.P. (2014) Rapid solubility and mineral storage of CO_2 in basalt. *Energy Proc.* **63**, 4561–4574.
- Golubev S., Pokrovsky O. (2006) Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chem. Geol.* **235**(3–4), 377–389.
- Harrison A. L., Power I. M., Dipple G. M. (2013) Accelerated carbonation of brucite in mine tailings for carbon sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **47**(1), 126–134.
- Hänchen M., Prigione V., Storti G., Seward T. M., Mazzotti M. (2006) Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**(17), 4403–4416.
- Huijgen W., Comans R., Witkamp G. (2007) Cost evaluation of CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Convers. Manag.* **48**(47), 1923–1935.
- Kandji E. H. B., Plante B., Bussière B., Beaudoin G., Dupont P. (2017) Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Appl. Geochem.* **84**, 262–276.
- Krevor S., Lackner K. S. (2011) Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration. *Int. J. Greenh. Gas Control*. **5**(4), 1073–1080.
- Lasaga A. C. (1990) Atomic treatment of mineral-water surface reactions. In *Mineral-Water Interface Geochemistry* (Eds. Michael F. Hochella M. F., White A. F.). Reviews in Mineralogy vol. 23. Mineralogical Society of America, Washington DC, 17–85.
- Lechat K., Lemieux M., Molson J., Beaudoin G., Hebert R. (2016) Field evidence of CO_2 sequestration by mineral carbonation in ultramafic milling wastes, Thetford Mines, Canada. *Int. J. Greenh. Gas Control*. **47**, 110–121.
- Lu X., Carroll K. J., Turvey C. C., Dipple G. M. (2022) Rate and capacity of cation release from ultramafic mine tailings for carbon capture and storage. *J. Appl. Geochem.* **140**, 105285.
- Metz V., Ganor J. (2001) Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **65**(20), 3475–3490.
- Newlands K. C., Foss M., Matchei T., Skibsted J., Macphee D. E. (2017) Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**(5), 1941–1955.
- Olsen A. A., Rimstidt D. (2008) Oxalate-promoted forsterite dissolution at low pH. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**(7), 17–58–1766.
- Park A., Fan L. (2004) CO_2 mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chem. Eng. Sci.* **59**, 5241–5247.
- Prigione V., Hänchen M., Werner M., Baciocchi R., Mazzotti M. (2009) Mineral carbonation process for CO_2 sequestration. *Energy Procedia*. **1**(1), 4885–4890.
- Prigione V., Mazzotti M. (2011) Dissolution of olivine in the presence of oxalate, citrate, and CO_2 at 90°C and 120°C. *Chem. Eng. Sci.* **66**(24), 6544–6554.

- Pokrovsky O., Schott J. (2000) Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(19), 3313–3325.
- Saldi G., Köhler S., Marty N., Oelkers E. (2007) Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**(14), 3446–3457.
- Schott J., Berner R.A. (1985) Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering. In *The Chemistry of Weathering* (Eds. Drever J.I.). NATO ASI Ser., Ser. C: Math. Phys. Sci. **149**, 35–53.
- Stumm, W. (1992) Chemistry of the Solid-Water Interface. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 428.
- Stumm W. (1997) Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids Surf., A* **120**(1–3), 143–166.
- Sun C., Yao Z., Wang Q., Guo L., Shen X. (2023) Theoretical study on the organic acid promoted dissolution mechanism of forsterite mineral. *Appl. Surf. Sci.* **614**, 156063.
- Teir S., Kuusik R., Fogelholm C. (2007) Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *Int. J. Miner. Process.* **85**(1–3), 1–15.
- Tsomaia N., Brantley S., Hamilton J., Pantano C., Mueller K. (2003) NMR evidence for formation of octahedral and tetrahedral Al and repolymerization of the Si network during dissolution of aluminosilicate glass and crystal. *Am. Min.* **88**, 54–67.
- Wang H., Feng Q., Liu K. (2016) The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Appl. Clay Sci.* **132–133**, 273–280.
- Wang F., Dreisinger D., Jarvis M., Hitchens T. (2019) Kinetics and mechanism of mineral carbonation of olivine for CO₂ sequestration. *Miner. Eng.* **131**, 185–197.
- Weissbart E., Rimstidt J. (2000) Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(23), 4007–4016.
- Wogelius R., Walther J. (1991) Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(4), 943–954.
- Wogelius R., Walther J. (1992) Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chem. Geol.* **97**, 101–112.
- Zevenhoven R., Teir S., Eloneva S. (2008) Heat optimization of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*. **33**(2), 362–370.

EFFECT OF pH, CO₂ AND ORGANIC LIGANDS ON THE KINETICS OF TALC AND LIZARDITE DISSOLUTION

O. N. Karaseva^{a,*}, L. Z. Lakshtanov^a, D. A. Khanin^a, A. S. Proskuryakova^a

^a*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
Acad. Osyp'yana st., 4, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: olga@iem.ac.ru*

Received: October 8, 2023

Revised: November 13, 2023

Accepted: November 21, 2023

Natural sheet magnesium silicates are potential sources of divalent cations, which are necessary for the mineralization of CO₂ in the carbonates. In order to study the influence of inorganic (HCO₃⁻) and organic (oxalate and citrate) ligands on the kinetics of dissolution of talc and serpentine, experiments were performed in a flow-through reactor at 25°C. Dissolution rates of natural silicates r (mol cm⁻² s⁻¹) in solutions of various compositions were calculated at the stationary stage of dissolution after a rapid initial stage, which is characterized by the formation of a surface leached layer depleted in magnesium. The presence of ligands increases the dissolution rate of magnesium silicates due to the formation of surface complexes, which leads to separation of magnesium from the surface and transition into solution. Initial incongruent stage may be the most promising for the development of carbonation technologies, since the minimum removal of the network-forming elements prevents the undesirable formation of secondary minerals (for example, clays), which exclude divalent cations from the carbonation process and greatly reduce the permeability of rocks.

Keywords: mineral carbonation, talc, serpentine, dissolution, kinetics, organic acids, citrates, oxalates, bicarbonates

УДК 504.3.054

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ НА СЕЗОННУЮ ДИНАМИКУ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СНЕЖНОГО ПОКРОВА В ПЕЧОРО-ИЛЫЧСКОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

© 2024 г. М. И. Василевич^а*, Н. С. Смирнов^б

^аИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Коммунистическая, 28, ГСП-2, г. Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

^бФГБУ «Печоро-Илычский государственный заповедник»,
ул. Ланиной, д. 8., п. Якша, Троицко-Печорский р-н, Республика Коми, 169436 Россия

*e-mail: mvasilevich@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 13.07.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Проведен анализ динамики химических параметров снега путем послойного отбора в Печоро-Илычском биосферном заповеднике (п. Якша, Республика Коми) в зимний период 2019–2020 гг. Показано, что на химический состав атмосферных осадков в большей степени влияет дальний перенос веществ. Особенности атмосферной циркуляции и регионы, с территорий которых происходит перенос воздушных масс, во многом определяют насыщение осадков теми или иными химическими компонентами. Расчет траекторий обратного переноса воздушных масс позволил выявить регионы, где формируются воздушные массы, приходящие в район исследования, определяющие химический состав осадков. Показано, что расчет траекторий позволяет достоверно оценить источники поступления поллютантов в атмосферу. В целом такой способ изучения химического состава снега весьма информативен и позволяет лучше понять факторы его формирования.

Ключевые слова: мониторинг в заповеднике, послойный отбор, снежный покров, количественный химический анализ, траектории обратного переноса воздушных масс

DOI: 10.31857/S0016752524040081, EDN: KLAGHJ

ВВЕДЕНИЕ

Состояние природной среды любого региона во многом зависит от процессов циркуляции атмосферы. Особо охраняемые природные территории (ООПТ) созданы для сохранения и изучения природной среды в ее естественном ненарушенном состоянии. Потенциально они должны быть ограждены от прямого воздействия человека в связи с запретом хозяйственной деятельности, поэтому дальний перенос поллютантов является основным видом техногенной нагрузки.

Однако известно, что многие загрязнители чрезвычайно устойчивы в атмосферных потоках и переносятся на большие расстояния, осаждаясь даже на удаленных от промышленных центров территориях. В связи с этим насыщенные загрязняющими элементами воздушные потоки достигают границ ООПТ, осаждаясь атмосферными осадками, могут оказывать негативное воздействие.

Территория, где проводились исследования, Печоро-Илычский биосферный заповедник, доста-

точно удалена от источников загрязнения, промышленных центров и крупных населенных пунктов. Такие условия должны обеспечивать некоторую геохимическую изолированность его ландшафтов, однако к югу от границ охраняемой территории расположены значимые промышленные регионы (Уральский промышленный регион). Кроме того, расположенные на восточной границе заповедника Уральские горы служат естественным геохимическим барьером, задерживающим западный перенос воздушных масс, способствующим интенсивной конденсации атмосферной влаги и выпадению переносимых из техногенных районов поллютантов (Антохин, 2010).

Наиболее доступным и информативным способом оценки аэрогенного поступления поллютантов путем дальнего переноса на заповедные территории является изучение химического состава снежного покрова (Ларионова, 2004; Хайрулина, 2007). Атмосферные осадки, и снег в частности, многократно показывали себя чувствительными индикаторами химического состава атмосферы – неустранимого

геохимического фактора, действующего на все компоненты экосистем (Dong et al., 2015; Palamodova, 2021).

Изучению химического состава атмосферных осадков посвящено большое количество работ, однако анализ послых изменений параметров в геохимических исследованиях снежной толщи применяется редко (Gabrielli et al., 2008; Hong Xu et al., 2011; Walker et al., 2003). Известно, что от начала снегонакопления к завершению на химический состав осадков воздействует огромное количество факторов: влияние атмосферной циркуляции со стороны континента либо морских акваторий, промышленных городов, эмиссии от объектов топливно-энергетического комплекса и прочие факторы. Поэтому направление переноса воздушных масс — фактор, определяющий накопление тех или иных элементов, в том числе тяжелых металлов в атмосферных осадках (Gao et al., 2018; Murphy et al., 2019; Shinkorenko, Smolyakov, 2004; Rodland et al., 2022). В настоящее время частым инструментом в экологических исследованиях является траекторный подход — анализ переноса воздушных масс, влияющих на геохимические свойства атмосферы территории исследования. Метод статистики траекторий дает возможность анализировать средние характеристики процессов циркуляции атмосферы с целью определения возможных источников поступления различных загрязнителей в окружающую среду (Кондратьев, 2014; Salvador, 2010). Подход, основанный на взвешенной по концентрации траектории (CWT) для рассмотрения потенциальных региональных источников вклада и определения характерных пространственных и временных масштабов, дает больший объем статистических данных и повышает вероятность полученных результатов определения (Ghosh et al., 2015).

Результаты послыного исследования снежной толщи путем механического изъятия слоев в конце зимнего сезона встречаются в публикациях (Тентюков, 2023; Gabrielli et al., 2008; Khodzher et al., 2014). Однако вследствие слеживаемости и смерзания слоев снега, перемешивания или смещения ветром относительно профиля, нельзя четко выделить периоды снегонакопления и корректно оценить факторы, которые обуславливают формирование химического состава снежного покрова в конкретный временной период. Поэтому послыное изъятие снега в течение зимы через равные промежутки времени дает более корректное представление о динамике поступления веществ из атмосферы. Исследования проводились в течение 1 зимнего периода 2019—2020 гг. с целью выявления сезонных колебаний режимов переноса воздушных потоков и их влияния на изменчивость химического состава осадков на экспериментальной площадке в районе

п. Якша (Печоро-Илычский заповедник) путем периодического отбора образцов снега.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Территория заповедника состоит из двух частей, расположенных в северо-восточной части европейской территории России, приуроченных к Северному Уралу, в юго-западной и восточных частях междуречья Верхней Печоры и Илыча. Климат территории континентальный, характеризуется прохладным летом и холодной снежной зимой. В зимний период в регионе преобладают ветры юго-западного и южного направлений. Площадкой для проведения эксперимента была выбрана территория (61,824° с.ш., 56,868° в.д.) вблизи п. Якша в равнинной части Печоро-Илычского заповедника. Площадкой для проведения исследования выбрана удаленная от поселка, свободная от растительности территория — поверхность озера, окруженного лесом (рис. 1). В ноябре, в начале периода установления снежного покрова, были выставлены три короба размером (50 × 40 × 60) см³, которые изнутри были выстелены пластиковыми пакетами, тщательно промытыми бидистиллятом для исключения возможной контаминации проб. Изъятие пробы осуществляли вместе с пакетом, чтобы избежать потерь и загрязнения. Послойное исследование снега проводили с 20 ноября 2019 г. по 11 марта 2020 г. В течение 112 дней с интервалом 7 дней было проведено 16 отборов проб (N = 48).

Пробы взвешивали с точностью ±5 г и хранили в твердом состоянии при температуре –20°C до начала анализа. Масса проб варьировала от 1 до 6 кг. Все исследования, включая отбор, хранение проб снежного покрова и их химический анализ были выполнены в соответствии с аттестованными методиками в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ Уро РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014). Пробы снега растапливались при комнатной температуре, после чего сразу проводился анализ физико-химических показателей (рН и удельной электропроводности κ), определялось содержание анионов HCO_3^- и NO_3^- . Затем пробы фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры «Владипор» (47 мм) для анализа элементов (SO_4^{2-} , $\text{S}_{\text{общ.}}$, Ca, Na, Mg, V, Pb, Mn, Zn, Al, Ni, Cu) и через стекловолоконные фильтры «Sartorius» (MGD, 47 мм) для определения ТОС (общего органического углерода). Таким образом, определение большинства показателей выполнено в растворимой фазе талых вод, в которой содержится преобладающая доля химических элементов, поступающих со снегом (Василевич, 2015).

Для более корректной интерпретации результатов эксперимента полученные данные пересчитывали в соответствующие значения уровней

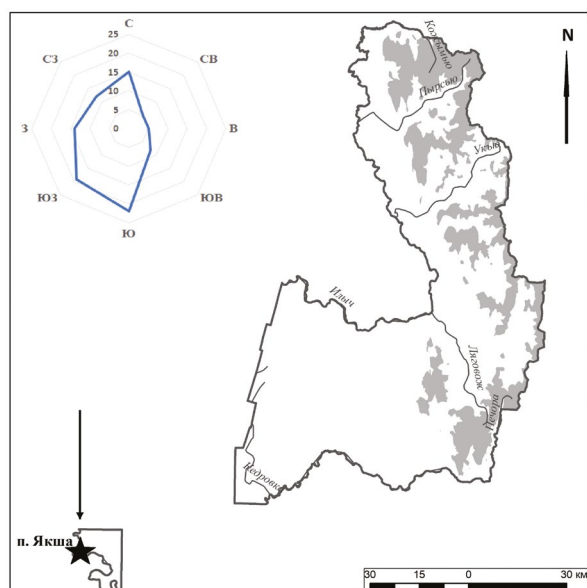


Рис. 1. Расположение экспериментальной площадки на территории заповедника в 2019–2020 гг.

поступления веществ на поверхность в г/м² или мг/м² по формуле:

$$P = \frac{C_m \times V}{S} \times 10,$$

где P — масса определяемого компонента, поступившего на единицу площади поверхности земли за период, мг/м² или мкг/м² (мкг/м²);

C_m — массовая концентрация компонента в талой воде, мг/дм³ или мкг/дм³;

V — объем талой воды всей пробы, дм³; условно взята масса (г) с допущением, что плотность равна 1 кг/дм³;

S — площадь внутреннего поперечного сечения ко-роба для отбора проб снега, 2000 см²;

10 — коэффициент для согласования размерности. Для того чтобы избавиться от лишних нулей и низких значений и не перегружать таблицу, данные были приведены в мг/м² и мкг/м².

Формирование снежного покрова в период исследования в 2019–2020 гг. проходило неравномерно в связи постоянными колебаниями температуры (табл. 1).

Первый снег выпал в самом конце октября. К моменту отбора снега за первый период после небольшой оттепели мощность снежного покрова была около 45 см. Первые две недели была не очень морозная погода с умеренным количеством осадков. В начале декабря наблюдались оттепели с обильными осадками. Также много осадков вы-

падало в первой половине января, что отразилось на объеме проб. Наиболее морозный период пришелся на вторую половину января и начало февраля. В третью декаду февраля и в марте наблюдались обильные снегопады. К концу данного периода мощность снежной толщи увеличилась до 92 см.

Метеорологические данные относительно направлений ветра, осадков и температуры воздуха на все даты периода наблюдений взяты из открытого доступа с сайта <http://rp5.ru>. Анализ этих данных и прежние наблюдения на территории заповедника, ведущиеся с 2014 г. позволяют отметить, что зима 2019–2020 гг. была более теплой и многоснежной, с малым влиянием северных ветров.

Обратные траектории переноса были сгенерированы на основе данных о поле ветра и давлении с использованием гибридной одночастичной интегрированной траектории Лагранжа на сайте Национального управления океанических и атмосферных исследований (NOAA) (HYSPLIT) <http://www.arl.noaa.gov>. Для моделирования использовали 24-часовые траектории (обратный нормальный режим) для высот прибытия 1000 м, 500 м и 100 м соответственно, чтобы попытаться дифференцировать территории-источники поступления воздушных масс. Модель была реализована с помощью программы, которая запускала моделирование траекторий из архивных данных сайта каждые 3 часа. Расчет траекторий выполнен для периода исследования с 20 ноября 2019 г. по 11 марта 2020 г. Для анализа атмосферных переносов использовали как траектории понедельно, так и за весь сезон исследования.

Таблица 1. Метеорологические параметры зимнего периода 2019–2020 гг.

Период	Даты накопления	$T^{\circ}\text{C}$ средняя за период	Количество осадков, мм	Высота снега, см	Средняя масса, г
1	20.11–27.11	–6	4.1	45	1318
2	27.12–04.12	–6	6.0	44	980
3	04.12–11.12	–3	22.3*	44	4196
4	11.12–18.12	–5	7.4	42	1099
5	18.12–25.12	–9	7.4	52	3074
6	25.12–01.01	–13	4.9	52	1551
7	01.01–08.01	–6	16.6	61	3727
8	08.01–15.01	–6	15.9	65	4081
9	15.01–22.01	–12	13.5	68	3020
10	22.01–29.01	–17	10.2	74	1541
11	29.01–05.02	–13	25.1	86	5784
12	05.02–12.02	–14	9.3	86	1074
13	12.02–19.02	–6	10.8	80	2724
14	19.02–26.02	0	12.1	78	2366
15	26.02–04.03	–3	20.6	85	3009
16	04.03–11.03	–2	22.2	92	4992

* Жирным шрифтом выделены периоды, когда выпадало наибольшее количество осадков.

Чтобы понять пространственное распределение областей – потенциальных источников загрязнения воздушных масс и их относительную значимость, для расчета траектории использовали метод взвешенной по траектории концентрации (CWT) (Han et al., 2007). Для вычисления CWT весь географический регион, охватываемый траекториями, делится на массив ячеек сетки, размер которых зависит от географического масштаба траекторий. Метод CWT присваивает значения концентрации в месте рецептора для оценки взвешенной по траектории концентрации в каждой ячейке сетки путем усреднения концентраций загрязняющих веществ в пробах, которые имеют соответствующие траектории, пересекающие каждую ячейку сетки, как указано в уравнении 1 ниже:

$$C_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \tau_{ijk}} \times \sum \{c_k \times \tau_{ijk}\},$$

где C_{ij} – средневзвешенная концентрация в (i, j) -й ячейке, k – индекс траектории, c_k – концентрация загрязняющего вещества, измеренная по прибытии на траекторию k , N – общее количество траекторий, а τ_{ijk} – время, проведенное в (i, j) -й ячейке (Han et al., 2007). CWT является эффективным методом, поскольку предоставляет информацию об относительной значимости различных регионов потенци-

альных источников в дополнение к пространственному распределению источников (Liu et al., 2019).

Для создания карта-схем и картографического анализа данных использовали программный пакет Arc GIS9.3. Для статистической обработки данных расчета траекторий также использовали программы QGIS3.0.0 и Erdas Imagine 10.0. На основании расчетов обратных траекторий переноса воздушных масс получен массив точек траекторий, которые показывают пути движения воздушных масс. Для отображения на карте использовали сетку с размером ячейки 0.25° . Количество точек в каждой ячейке сетки ранжировано цветом и отражено в легендах, что наглядно дает представление как о путях переноса, так и об их повторяемости. Доминирующее направление переносов в отдельные временные периоды определяли путем расчета попадания начальных точек траекторий (%) в сектора 8 румбов, соответствующих основным направлениям, в Erdas Imagine. Оценка распределения точек траекторий по регионам России, проводилась с помощью векторного анализа в QGIS3.0.0. Вероятностная оценка влияния на загрязнение воздушных масс выбросами промышленных городов реализована тем же инструментом, путем наложения векторного слоя точек траекторий на слои городов России и условные буферные зоны вокруг них 20 км.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты количественного химического анализа для 22 показателей талых вод представлены в табл. 2. Величина общей минерализации талых вод в среднем составила 4.3 мг/дм^3 . Диапазон колебаний этого значения $3.2\text{--}6.3 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует ранее полученным при проведении мониторинга значениям для территории вблизи п. Якша — 3.6 (2019 г.), 3.4 (2018 г.). Рассчитанные величины кислотности талых вод в прошлые периоды наблюдения ($\text{pH} = 4.8$) указывают на то, что кислотно-основные свойства снежного покрова таежной зоны определяются дефицитом нейтрализующих катионов и преобладанием в талой воде анионов ($[\text{K}^+]/[\text{A}^-] < 1$) (Василевич, 2011). Такие же результаты получены в 2020 г. на площадке послыонного исследования снега возле п. Якша. Послойные исследования также показали значимый тренд ($N = 48$, $r_{5\%} = 0.28$) в сторону увеличения отношения $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ от начала снегонакопления к моменту отбора весной (рис. 2).

На содержание сульфат-ионов в атмосферных осадках большое влияние оказывает эмиссия в атмосферу оксида серы (IV) от ТЭЦ, интенсивно работающих в зимний отопительный сезон (Василенко, 1985). В то же время содержание нитрат-ионов в снеге таежной зоны в значительной степени обусловлено транспирационными выделениями древесной растительности (Баранов, 2020). Поэтому тренд на увеличение преобладания содержания сульфат-ионов над нитрат-ионами вполне логичен.

На фоновых территориях юго-восточных регионов Республики Коми значимую роль в формировании кислотности снеговых вод играют ионы SO_4^{2-} , о чем свидетельствуют высокие значения их отношения: поступление сульфат ионов в среднем преобладает над поступлением нитрат-ионов ($[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] = 1.20$) и немного снижается в пред-

горьях заповедника (Василевич, Симакин, 2017). В предгорьях увеличивается доля нитрат-ионов, возможно, вследствие увеличения транспирационных выделений лесным растительным покровом. Среднее за зимний период 2020 г. значение — 0.8 .

Для оценки факторов, определяющих кислотность талой воды, рассчитывают отношение содержания основных нейтрализующих ионов к содержанию анионов сильных кислот, участвующих в подкислении осадков: $\text{K/A} = ([\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]) / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-])$ (Виноградова, Иванова, 2013). Полученные средние значения показывают, что в талой воде таежной зоны отношение $\text{K/A} < 1$, т.е. проблема кислотных осадков на территории региона существует. Среднее значение отношения K/A составило 0.40 при увеличении этого значения в предгорьях до 0.80 . Для проб снега при послыонном исследовании в районе п. Якши это значение K/A в среднем составило 0.64 . Значения этого эквивалентного соотношения ионов увеличиваются от начала снегонакопления к концу снежного периода (рис. 2). Диапазон значений pH талых вод варьировал от 5.0 до 6.2 , среднее значение за весь период исследования составило 5.8 . Было отмечено, что минимальное значение pH в 5-й период с 18 по 25 декабря, совпадает с увеличением содержания в талой воде серы, общего органического углерода и азота. В этот период были выражены переносы южного направления со стороны Свердловской области, захватывающие территорию Пермского края и Кировской области (табл. 3). Однако обильный снегопад 24 декабря (3.6 мм) сопровождался переносом со стороны Ухтинско-Сосногорской агломерации, где расположены предприятия по переработке углеводородного сырья.

Максимальные значения pH были отмечены в период с 26 февраля по 4 марта, когда обильный снегопад (7.6 мм) приходился на 29 февраля при прохождении воздушных масс через Пермский край,

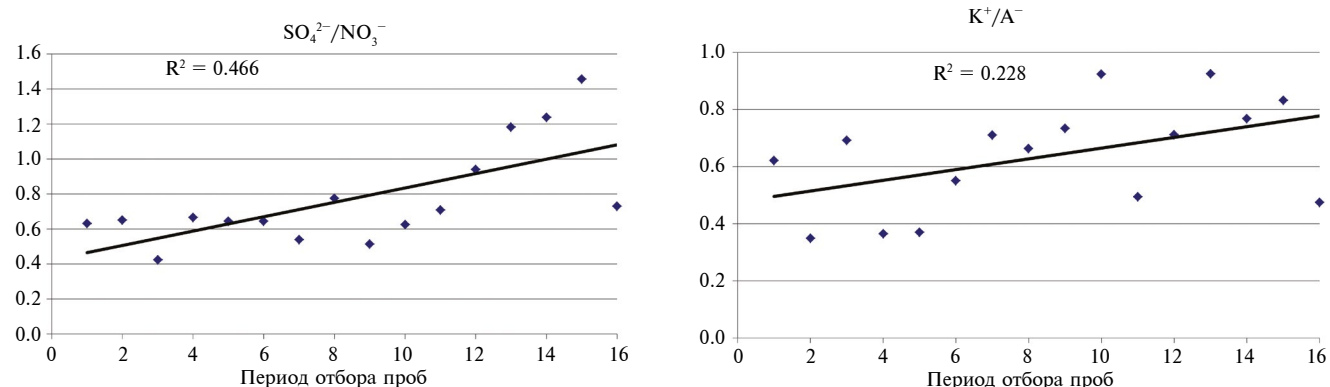


Рис. 2. Диаграммы отношений эквивалентных содержаний (мг-экв/кв.м) компонентов в пробах талых вод от начала отбора до конца периода снегонакопления.

Таблица 2. Поступление веществ в составе снежных выпадений в зимний период 2019–2020 гг.

Показатель	pH	а ^{***}	HCO ₃ ⁻ мг/м ²	S _{общ.} мг/м ²	ТОС мг/м ²	TN мг/м ²	Ca мг/м ²	Na мг/м ²	K мг/м ²	Mg мг/м ²	Cl мг/м ²	V мкг/м ²	Pb мкг/м ²	Mn мкг/м ²	Zn мкг/м ²	Al мкг/м ²	Ni мкг/м ²	Cu мкг/м ²
1	5.58 [*] 0.08 ^{**}	7.93 0.45	11.02 1.85	1.45 0.11	8.44 0.29	2.87 0.05	5.14 0.47	0.14 0.10	0.16 0.08	0.10 0.01	0.00 0.00	0.00 0.00	1.99 1.06	25.91 1.42	41.17 11.42	14.69 5.25	0.21 0.36	0.99 1.72
2	5.55 0.09	12.70 0.20	8.61 1.24	2.30 0.07	8.50 0.38	4.43 0.34	4.16 0.22	0.32 0.03	0.16 0.03	0.12 0.02	0.17 0.13	0.88 1.02	1.15 1.00	13.88 0.79	20.57 8.47	43.94 34.20	0.06 0.11	0.73 0.81
3	5.92 0.03	5.40 0.56	38.86 7.33	1.83 0.59	30.61 7.98	5.32 0.91	9.33 2.45	0.31 0.15	0.34 0.14	0.14 0.05	0.00 0.00	0.28 0.48	18.60 32.21	34.30 15.16	26.10 20.21	61.82 57.46	0.00 0.00	0.00 0.00
4	5.52 0.09	8.40 0.17	12.46 2.77	1.43 0.07	6.78 0.83	2.70 0.39	2.77 0.31	0.14 0.02	0.18 0.12	0.04 0.00	0.00 0.00	0.27 0.27	7.00 4.32	4.24 0.27	8.49 2.78	7.76 2.79	0.00 0.00	0.00 0.00
5	5.09 0.12	8.10 0.62	29.57 4.44	2.77 0.12	18.50 3.03	5.39 0.51	5.79 1.14	0.25 0.19	0.16 0.12	0.11 0.03	0.21 0.09	1.08 0.94	25.18 7.77	11.22 0.75	59.95 26.78	73.87 40.16	1.26 1.11	1.06 1.83
6	5.49 0.12	6.40 0.26	13.86 1.06	1.14 0.09	9.85 0.88	2.20 0.10	3.27 0.22	0.34 0.03	0.03 0.03	0.11 0.01	0.24 0.09	0.43 0.42	13.00 1.85	9.85 1.43	8.87 4.13	25.41 35.68	1.11 0.39	0.00 0.00
7	5.79 0.21	5.20 0.36	36.34 5.00	1.86 0.05	17.42 1.44	4.40 0.74	8.02 0.70	1.50 0.18	0.51 0.22	0.30 0.01	2.62 0.22	1.19 2.07	2.03 2.13	27.93 1.37	38.03 23.91	13.78 12.11	0.33 0.57	0.27 0.47
8	5.86 0.24	3.70 0.96	41.41 2.73	1.45 0.24	20.84 2.29	2.67 1.25	5.76 3.96	1.07 0.17	0.27 0.18	0.14 0.06	2.01 0.92	0.52 0.90	6.80 6.22	12.33 2.00	35.89 15.47	102.61 164.77	4.27 4.16	0.00 0.00
9	6.03 0.04	3.77 1.37	28.54 1.14	1.31 0.04	12.79 1.34	3.27 0.67	6.64 0.58	0.35 0.12	0.30 0.09	0.11 0.02	0.75 0.36	1.85 2.09	3.83 3.63	24.13 1.00	42.23 8.02	9.14 6.33	0.11 0.11	2.22 1.77
10	6.09 0.03	4.27 0.06	15.06 1.57	0.46 0.01	5.08 0.97	0.99 0.35	3.37 0.42	0.56 0.04	0.05 0.06	0.10 0.01	1.58 0.08	0.37 0.64	1.32 1.33	10.79 1.08	4.32 2.06	2.77 0.15	0.52 0.69	0.68 1.18
11	5.90 0.09	5.53 0.49	56.86 4.71	5.21 0.24	26.02 9.41	9.37 1.72	13.96 3.90	0.38 0.41	0.64 0.18	0.19 0.08	0.00 0.00	0.00 0.00	11.24 10.17	29.76 16.46	70.57 22.05	66.35 97.35	3.22 4.64	1.50 2.60
12	5.97 0.00	5.27 0.25	10.76 0.54	0.75 0.02	5.91 0.13	1.01 0.13	2.51 0.20	0.40 0.01	0.07 0.01	0.08 0.01	0.76 0.10	0.04 0.06	2.90 0.33	9.14 0.71	10.10 0.81	1.52 0.68	0.00 0.00	1.12 0.98
13	5.96 0.03	4.30 1.51	30.47 1.06	1.50 0.60	16.69 2.97	1.66 0.80	5.68 2.56	0.69 0.09	0.20 0.13	0.11 0.07	1.09 0.95	0.78 0.68	5.93 4.61	20.49 17.91	23.10 15.54	13.76 11.99	0.69 1.20	3.45 3.87
14	5.89 0.06	4.60 0.10	27.55 3.20	1.82 0.12	13.13 0.66	1.87 0.29	5.67 0.51	0.14 0.06	0.15 0.04	0.10 0.00	0.00 0.00	0.97 1.24	8.93 1.78	25.24 3.87	62.07 6.91	4.25 0.13	0.99 0.88	1.75 1.64
15	6.16 0.05	9.27 0.21	34.99 0.99	5.77 0.23	23.30 3.11	4.95 0.27	13.65 0.88	4.26 0.75	0.39 0.16	0.70 0.04	2.16 0.63	1.12 1.49	9.62 8.64	46.13 8.34	26.72 3.10	90.95 10.62	0.49 0.85	1.35 1.36
16	5.92 3.81	6.63 1.99	55.40 2.31	5.47 3.79	32.95 4.55	9.21 1.49	12.13 0.49	1.95 0.18	0.65 1.41	0.45 3.62	3.90 5.94	3.93 11.89	6.35 18.31	41.11 13.66	37.34 3.72	58.42 2.73	2.77 3.81	1.58 1.99

Примечания. T — период накопления (отбора). * Среднеарифметическое значение (n = 3). ** Стандартное отклонение. *** Удельная электропроводность (мкСм/см).

Таблица 3. Распределение точек траекторий по регионам РФ, %

Регион	Период отбора проб снега																Σ^*	Доля, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
Республика Коми	117	41	41	66	91	118	97	84	91	119	39	117	78	63	72	81	1315	41.1
Пермский край	4	39	25	33	48	55	6	10	36	27	75	19	23	26	24	22	472	14.8
Кировская область	3	26	32	29	19	4	22	26	18	0	8	24	43	27	6	36	323	10.1
Архангельская область	39	6	11	16	0	0	33	13	1	22	10	0	0	12	22	18	203	6.3
Вологодская область	16	21	15	22	0	0	14	10	8	0	6	5	3	8	24	0	152	4.8
Костромская область	5	9	2	5	0	0	21	9	6	0	0	6	4	7	7	1	82	2.6
Республика Татарстан	0	12	10	4	0	11	0	0	12	13	11	4	0	1	2	2	82	2.6
Республика Башкортостан	0	8	0	5	0	0	0	0	0	3	23	0	0	15	16	0	70	2.2
Нижегородская область	0	2	5	0	0	0	0	23	0	0	0	6	10	14	1	0	61	1.9
Удмуртская Республика	0	9	13	0	0	6	0	0	3	3	21	5	0	0	0	1	61	1.9
Свердловская область	0	0	0	0	34	0	0	0	0	8	3	0	0	4	4	0	53	1.7
Акватория Северного Ледовитого океана	1	0	0	3	0	2	0	0	10	1	0	0	0	0	10	23	50	1.6
Оренбургская область	0	7	0	4	0	0	0	0	0	0	3	0	0	11	4	0	29	0.9
Ненецкий а.о.**	3	0	0	0	0	4	0	10	7	0	0	0	0	0	0	2	26	0.8
Республика Марий Эл	0	2	8	1	1	0	0	0	0	0	0	2	9	2	0	1	26	0.8

* Сумма попадания точек траекторий на территорию региона.

** Автономная область.

пересекавших промышленные зоны городов Соликамск и Березники, в которых осуществляется производство минеральных удобрений. Поэтому можно предположить, что повышение в снеге основных катионов обусловлено захватом примесных компонентов с этих промышленных территорий.

Для территории исследования в связи с некоторыми аномальными погодными особенностями в зимний сезон 2019–2020 гг. была показана малая доля переносов со стороны севера и Северного Ледовитого океана. В связи с этим низка роль влияния морского аэрозоля, что подтверждается соотношениями $([Na^+] + [Mg^{2+}]) / ([K^+] + [Ca^{2+}])$ и $[Na^+] / [Ca^{2+}]$, значения которых в основном были значительно < 1 . Эти соотношения указывают на преобладание терригенной составляющей в поступающих осадках на территории исследования. Значения этих отношений в среднем составили 0.14 и 0.12 соответственно. При том что за период исследования не было отмечено выраженного влияния морского аэрозоля, выделяется четкая взаимосвязь между содержанием в снеге ионов натрия и хлорид-ионов ($r_{Na \div pH} = 0.44$, $r_{pH \div Cl} = 0.40$ при $r_{5\%} = 0.28$). Периоды, когда наблюдалось некоторое повышение содержания этих компонентов в талой воде и значений pH – 7, 8, 16. Векторный анализ траекторий переноса воздушных

масс показал, что в данные периоды была высока доля ветров с севера и северо-запада (около 40%) (рис. 3а). При южных направлениях значения pH, как правило, были более низкими. К примеру, в 4–6-й периоды, когда на южные направления приходилось около 80 переносов, среднее значение pH составило 5.4 (рис. 3б).

При анализе динамики накопления химических компонентов в снежном покрове была выделена группа показателей (S, V, TOC, ΣMK^- – суммарное содержание макрокомпонентов в снеге), для которой отмечены достоверно значимые тренды роста содержания от начала снегонакопления к началу снеготаяния (рис. 4). Общие механизмы миграции веществ подтверждаются значимыми уровнями коэффициентов корреляции: $r_{S \div V} = 0.30$, $r_{S \div Ni} = 0.34$, $r_{S \div TOC} = 0.68$ (при $r_{5\%} = 0.28$).

Неполное сжигание углеводородов обуславливает насыщение атмосферы сажевым углеродом, а также такими примесными компонентами, как ванадий и никель. Так, согласно данным литературы, нефтепродукты, в т.ч. мазут, имеют высокое содержание как ванадия, так и никеля (Yakubov et al., 2016). Высокий уровень содержания этих элементов встречается также в угле (Юдович, Золотова, 1994),

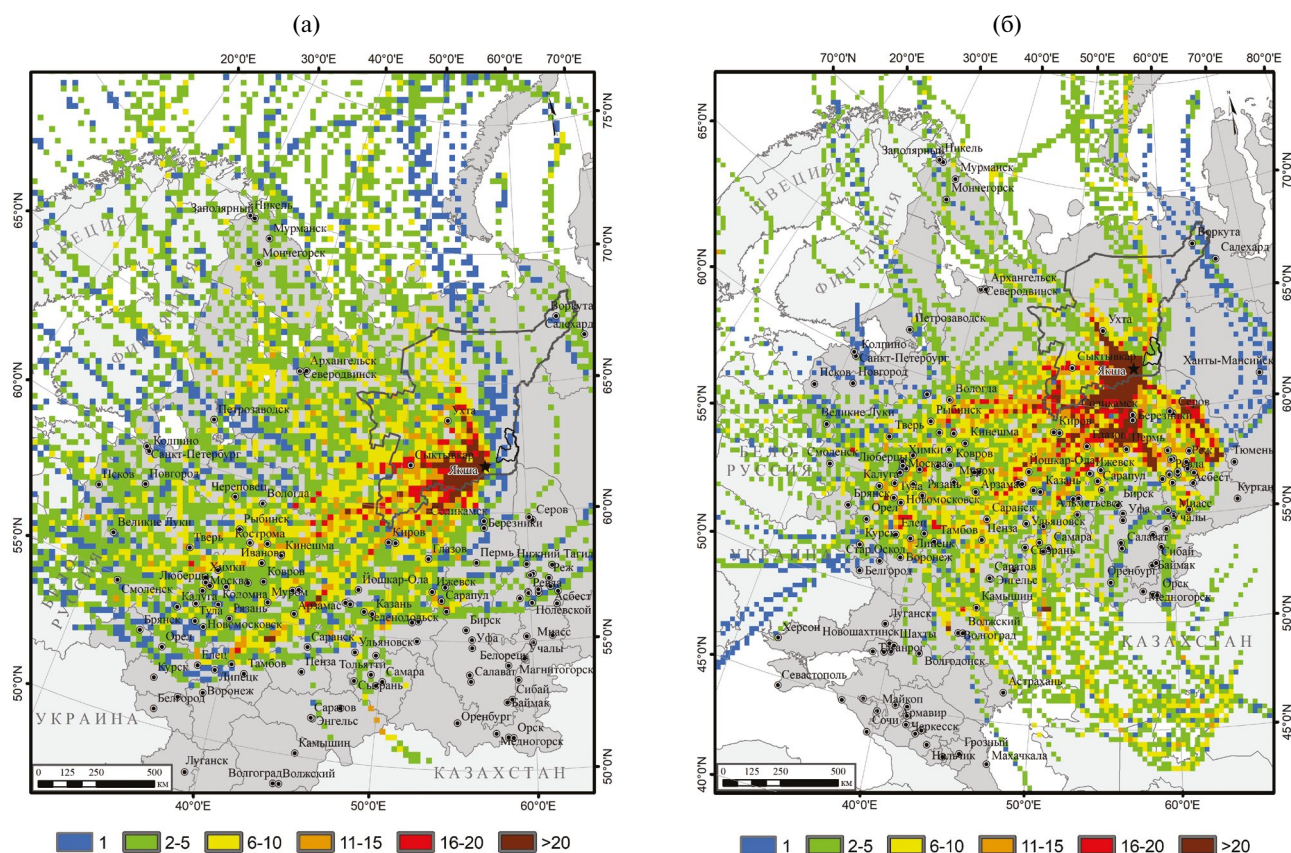


Рис. 3. Траектории переноса воздушных масс в 7, 8 и 16-й (а) и в 4-й и 6-й периоды накопления и отбора снега (б).

что обуславливает их повышенное поступление в составе снега вокруг ТЭС (Василевич и др., 2018 а).

Нужно отметить, что резкое возрастание этих веществ в результате сжигания углеводородов в снеге наблюдалось периодически и совпало с периодами наиболее обильных выпадений осадков (3, 7, 8, 11, 15, 16) при преобладании переносов с юга и юго-запада из более индустриально развитых регионов. Наиболее интенсивное поступление общей серы было отмечено в снеге в 11, 15 и 16-й периоды (см. табл. 2). Эти периоды исследования в целом характеризуются относительно большей степенью выпадения макрокомпонентов – 0.09–0.12 г/м².

Максимальное выпадение никеля отмечено в 8, 11 и 16-й периоды отбора, когда также преобладали юго-западные направления переноса. Однако нет возможности выделить какой-то отдельный регион, который мог стать источником поступления данного компонента в атмосферу и атмосферные осадки, выпавшие в районе размещения экспериментальной площадки (рис. 5).

Так, обильные осадки в 8-й период приходились на 13 января, что соответствовало переносу с северо-запада, воздушные потоки пересекали террито-

рию Мурманской области (г. Заполярный). В 11-й период при обильном снегопаде 4 февраля результативно происходил перенос воздушных масс через территорию многих промышленных регионов – Кировской области, Пермского края, Удмуртии, Татарстана и Башкортостана, что весьма осложняет идентификацию источника загрязнения. В 16-й период также преобладало юго-западное направление переноса воздушных масс к территории исследования.

Анализ сажевого углерода в талой воде из осадка на фильтре показал, что его содержание не имеет выраженного тренда и меняется в течение периода исследования, в то время как максимальное содержание сажевого углерода в атмосфере показано в 11–13-й периоды отбора (рис. 6).

В этот период наблюдались минимальные температуры воздуха, что могло приводить к усилению «отопительного пресса», когда увеличивается эмиссия продуктов сжигания углеводородов и в большем количестве образуются сферы сжигания. При этом отмечалось преобладание южных и юго-западных переносов, доля которых составила более 70%, что обусловило некоторый добавочный эффект, поскольку

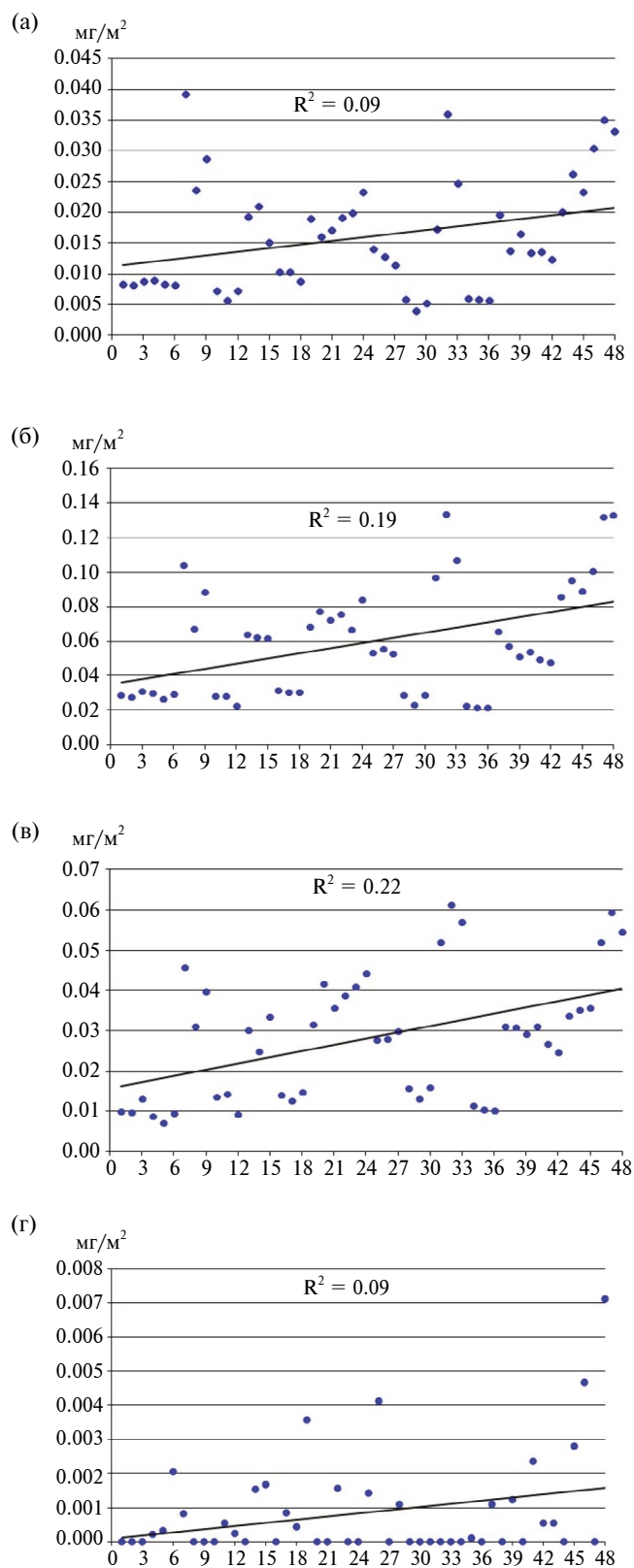


Рис. 4. Тренды суммарного содержания макрокомпонентов (а), общей серы (б), общего органического углерода (в) и ванадия (г) (по оси абсцисс порядковый номер пробы).

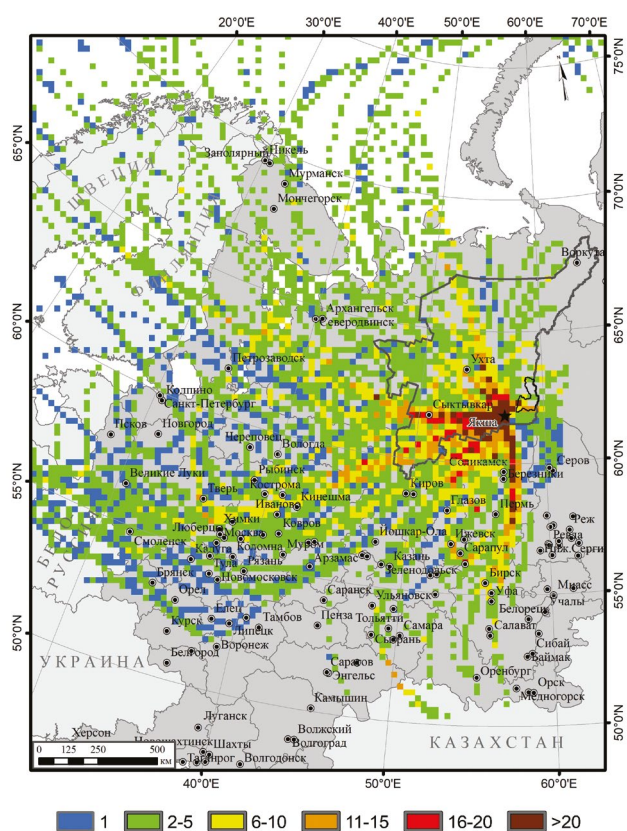


Рис. 5. Траектории переноса воздушных масс в 8, 11 и 16-й периоды накопления и отбора снега.

эмиссия поллютантов с юга определенно выше потоков поллютантов с севера в силу большей плотности размещения населенных пунктов и промышленных предприятий. Кроме того, оценка корреляционных взаимосвязей показала высокую степень сродства между содержанием в снеге сажевого углерода и других предполагаемых продуктов сжигания углеводородов: общего органического углерода, общей серы и ванадия: $r_{\text{с-сажа}} = 0.65$, $r_{\text{сажа-V}} = 0.34$, $r_{\text{сажа-ТОС}} = 0.82$.

Начиная с 3-й декады января отмечено увеличение среднего содержания в снеге меди, что обусловлено юго-западными направлениями ветров. Анализ содержания меди в снеге показал, что максимальное поступление этого компонента зафиксировано в 9, 13 и 16-й периоды отбора. Поэтому мы выполнили построение результирующего растра траекторий переноса воздушных масс для этих временных отрезков. Векторный анализ при этом указывал на г. Киров, как вероятный источник эмиссии, где развито машиностроение и металлообработка, металлургическое производство (рис. 7) (О состоянии..., 2022).

Ранее было показано, что существует тренд в сторону увеличения содержания меди в осадках с севера на юг Республики Коми (Василевич, Василевич, 2018 б), что не противоречит полученным в настоящей работе результатам.

Отмечено трехкратное увеличение содержания свинца в 5-й период отбора в сравнении со средним значением за весь зимний сезон, что с большой вероятностью обусловлено направлением дальнего переноса. Наиболее обильный снегопад отмечен 24 декабря, когда, судя по траекториям, полученным SWT-методом, произошел захват территории городов Свердловской области, в выбросах предприятий которых, согласно данным информационной системы «Почвенно-географическая база данных России», отмечено высокое содержание свинца: Екатеринбург, Невьянск, Алапаевск, Нижний Тагил, Реж, Ревда, Сухой Лог (<https://soil-db.ru/>). Для 5-го периода отмечается «пиковое» за сезон влияние воздушных масс, прошедших территорию Свердловской области (табл. 3).

Если не считать точки прохождения траекторий по территории Республики Коми, то преобладающая доля точек расположена в Пермском крае, Кировской, Архангельской, Вологодской, Костромской Свердловской областях, в Республиках Башкортостан, Татарстан и Удмуртия (табл. 3).

В целом картина переносов за зимний период 2019–2020 гг. на территорию исследования повторяет средние характеристики атмосферной циркуляции, наблюдаемые в прежние периоды исследований. Как и обычно, для данной территории преобладали юго-западные (77%), западные и южные ветры (15%), согласно данным расчета траекторий. Хотя можно отметить несколько большую, чем обычно, долю переносов с запада. Наблюдалась очень малая доля переносов с севера, и в целом северные направления были мало выражены (6%). Также не более 2% приходилось на переносы с востока от площадки исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ динамики химических параметров снега в Печоро-Илычском биосферном заповеднике (п. Якша) в зимний период 2019–2020 гг. Снеговые воды на территории заповедника, как и в других таежных ландшафтах региона, характеризуются низкой минерализацией. Расчет средних значений содержания основных ионов талых вод показал, что в сравнении с равнинной территорией таежной зоны в заповеднике эффективнее происходит нейтрализация кислотообразующих компонентов и повышается величина pH за счет увеличения содержания ионов кальция и магния.

Выделены факторы, которые обуславливают формирование геохимических параметров снега. Особенности атмосферной циркуляции и регионы, с территорий которых происходит перенос воздушных масс, во многом определяют насыщение осадков теми или иными химическими компонентами. Показано, что на значение кислотности талых вод влияют соединения серы, содержание которой увеличивается с понижением температур воздуха

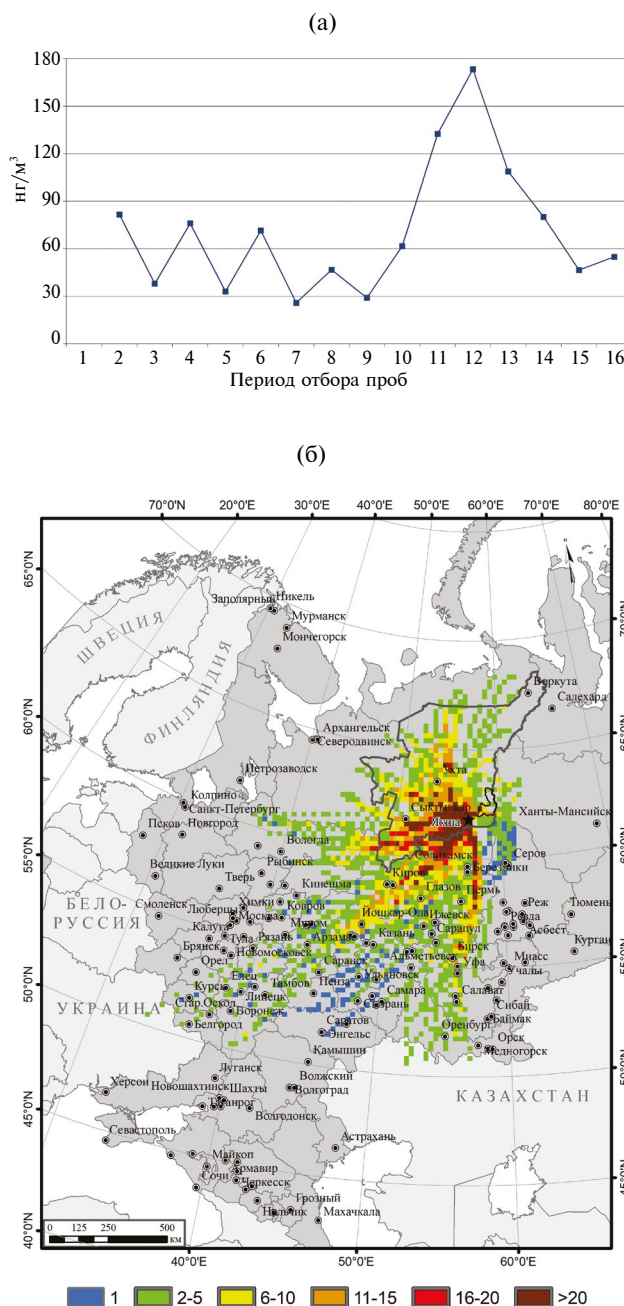


Рис. 6. Содержание сажевого углерода в атмосферном воздухе (а) и траектории переноса воздушных масс в 11–13-й периоды отбора (б).

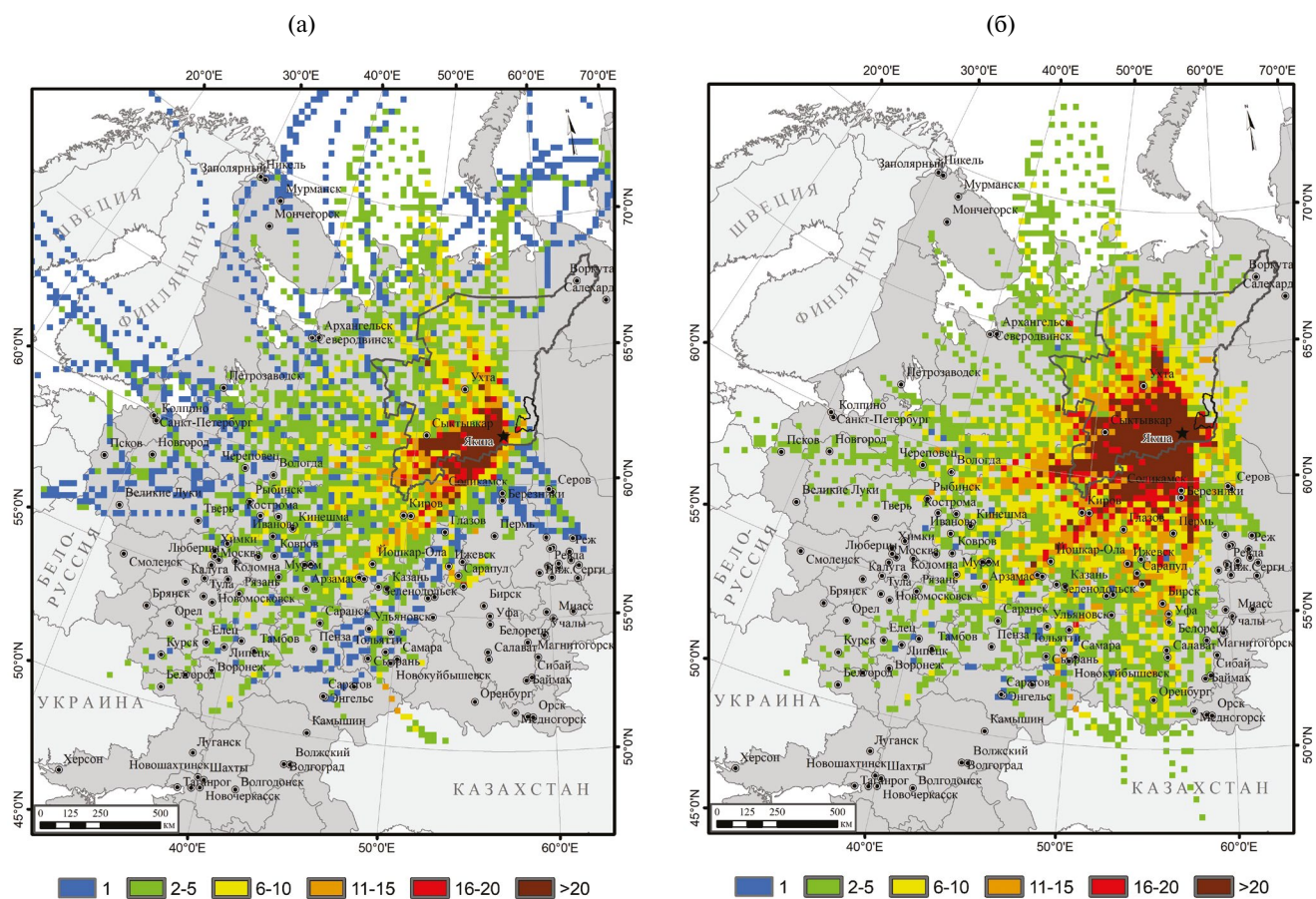


Рис. 7. Траектории переноса воздушных масс в 9, 13 и 16-й (а) и в 10–16-й периоды накопления и отбора снега (б).

и продолжительностью отопительного сезона. В целом анализ талых вод показал увеличение в атмосфере от начала к окончанию зимнего периода продуктов сжигания углеводородов. Также отмечены достоверные тренды увеличения содержания в атмосферных осадках ванадия, примерно в 3 раза, общего органического углерода – в 2.5 раза, серы – в 2 раза. При переносах воздушных масс с севера отмечается увеличение в снеге содержания ионов натрия и хлорид-ионов.

Расчет траекторий обратного переноса воздушных масс позволил выявить регионы, где формировались воздушные массы, приходящие на область исследования, и определяющие химический состав осадков. Траектории преимущественно пересекают территории Пермского края, Кировской, Архангельской, Вологодской, Костромской и Свердловской областей, Башкортостана, Татарстана и Удмуртии, что обусловлено доминированием южных и западных ветров в период наблюдения. Наиболее частые города на пути прохождения воздушных масс: Череповец, Вологда, Киров, Соликамск, Казань, Набережные Челны. Показано, что расчет

траекторий позволяет оценить регионы – источники поступления загрязнителей в атмосферу. В целом такой способ изучения химического состава снега весьма информативен и позволяет лучше понять факторы его формирования.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам экоаналитической лаборатории за высококвалифицированный труд при выполнении количественного химического анализа. Также авторы очень благодарны научному редактору М.И. Дину и рецензентам за ценные замечания и чуткое внимание к статье.

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы (№ 122040600026-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антохин П. Н., Аршинова В. Г., Аршинов М. Ю., Белан Б. Д., Белан С. Б., Давыдов Д. К., Ивлев Г. А., Козлов А. В., Рассказчикова Т. М., Фофанов А. В. (2010) Блокирующая роль Уральских гор в трансграничном переносе примесей из Европы в Азию. *Оптика атмосферы и океана*. 23(11), 937–941.

- Баранова Д. Ю., Моисеенко Т. И., Дину М. И. (2020) Геохимические закономерности формирования атмосферных выпадений в условно фоновом районе Валдайского национального парка. *Геохимия*. **65**(10), 1025–1040.
- Baranova D. Yu., Moiseenko T. I., Dinu M. I. (2020) Geochemical Trends in the Formation of Atmospheric Precipitation in the Conditionally Background Area of the Valdai National Park. *Geochem. Int.* **58**(10), 1159–1173.
- Василевич М. И., Кондратёнок Б. М., Безносиков В. А. (2011) Химический состав снежного покрова на территории таежной зоны Республики Коми. *Водные ресурсы*. **38**(4), 494–506.
- Василевич М. И., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М. (2015) Накопление растворимых и малорастворимых форм металлов в снежном покрове таежной зоны Европейского северо-востока России. *Геоэкология*. (2), 111–118.
- Василевич М. И., Симакин Л. В. (2017) Особенности формирования химического состава снежного покрова на территории Печоро-Ильчского биосферного заповедника. *Геоэкология*. (5), 48–56.
- Василевич М. И., Василевич Р. С., Шамрикова Е. В. (2018а) Поступление загрязняющих веществ с зимними атмосферными осадками на территорию Воркутинской агломерации. *Водные ресурсы*. **45**(3), 244–254.
- Василевич М. И., Василевич Р. С. (2018б) Особенности накопления тяжелых металлов эпифитными лишайниками в таежной зоне фоновых территорий Европейского Северо-Востока России. *Экология*. (1), 17–23.
- Василенко Н. В., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. (1985) Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 182 с.
- Виноградова А. А., Иванова Ю. А. (2013) Загрязнение воздушной среды в центральной Карелии при дальнем переносе антропогенной примеси в атмосфере. *Известия Российской академии наук. Серия Географическая*. (5), 98–108.
- Кондратьев И. И. (2014) Трансграничный перенос аэрозоля и кислотных осадков на дальний восток. Владивосток: Дальнаука, 300 с.
- Ларионова Е. А. (2004) Тяжелые металлы в горно-таежных ландшафтах (на примере заповедников «Басеги» и «Вишерский»). Автореф. ... канд. географ. наук. Пермь: Перм. гос. ун-т, 23 с.
- О состоянии окружающей среды Кировской области в 2021 году: Региональный доклад. (2022) Киров, 220.
- Тентюков М. П., Шукуров К. А., Белан Б. Д., Симоненков Д. В., Игнатьев Г. В., Михайлов В. И. (2023) Геохимические маркеры застойных зон в городском острове тепла. *Геохимия*. **68**(1), 90–104.
- Tentyukov M. P., Shukurov K. A., Belan B. D., Simonenkov D. V., Ignatjev G. V., Mikhailov V. I. (2023) Geochemical Markers of Stagnant Zones in an Urban Heat Island. *Geochem. Int.* **61**(1), 82–94.
- Хайрулина Е. А., Ворончихина Е. А. (2007) Оценка современного биогеохимического состояния заповедных экосистем Пермского края. *Вестник Пермского университета*. **5**(10), 55–160.
- Юдович Я. Э., Золотова В. В. (1994) Элементы примеси в углях Печорского бассейна. *Народное хозяйство Республики Коми*. **3**(1), 16–26.
- Dong Z. W., Kang S. C., Qin X. F., Li D. H. and Qin J. W. (2015). Ren New insights into trace elements deposition in the snow packs at remote alpine glaciers in the northern Tibetan Plateau, China. *Sci. Total Environ.* **529**, 101–113.
- Gabrielli P., Cozzi G., Torcini S., Cescon P., Barbante C. (2008) Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): A statistical study of natural and anthropogenic contributions. *Chemosphere*. **72**, 1504–1509.
- Gao Y., Yang C., Ma J. and Yin M. (2018). Characteristics of the trace elements and arsenic, iodine and bromine species in snow in east-central China, *Atmospheric Environ.*, **174**, 43–53.
- Ghosh S., Biswas J., Guttikunda S., Roychowdhury S., Nayak M. (2015) An investigation of potential regional and local source regions affecting fine particulate matter concentrations in Delhi, India. *J Air Waste Manag Assoc.* **65**(2), 218–231.
- Han D. F., Q. Gao S., Zhang X., Feng, J, Chen X., Huang X. (2019). Investigate the impact of local iron – steel industrial emission on atmospheric mercury concentration in Yangtze River Delta, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **26**, 5862–5872.
- Hong Xu, Xiao-Hui Bi, Yin-Chang Feng. (2011) Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. **183**(1–4), 581–592.
- Khodzher V., Golobokova L. P., Osipov E. Yu., Shibaev Yu. A., Lipenkov V. Ya., Osipova O. P., Petit J. R. (2014) Spatial-temporal dynamics of chemical composition of surface snow in East Antarctica along the Progress station–Vostok station transect. *The Cryosphere*. **8**, 931–939.
- Liu C., Fu X., Zhang H., Ming L., Xu H., Zhang L., Feng X. (2019). Sources and outflows of atmospheric mercury at Mt. Changbai, northeastern China. *Science of the total environment*. **663**, 275–284.
- Murphy D. M., Froyd K. D., Bian H., Brock C. A., Dibb J. E., DiGangi J. P., Diskin G., Dollner M., Kupc. A., Scheuer E. M., Schill G. P., Weinzierl B., Williamson C. J., Yu P. (2019) The distribution of sea-salt aerosol in the global troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 4093–4104.
- Palamodova L. A. (2021) The formation of snow cover in the city of Arkhangelsk according to observations of 2018–2019. *Bull. Magistr.* **3**(2), 114.
- Rodland E. S., Lind O. C., Reid M. J., Heier L. S. and Okofe E. D. (2022). Occurrence of tire and road wear particles in urban and peri-urban snowbanks, and their potential environmental implications. *Sci. Total Environ.* **824**:153785
- Salvador P., Artinano B., Pio C., et al. (2010) Evaluation of aerosol sources at European high altitude background sites with trajectory statistical methods. *Atm. Environment*. **44**, 2316–2329.
- Shinkorenko M. P., Smolyakov B. S. (2004) Meteorological Effects on the Ionic Composition of Atmospheric Aerosols and Precipitates in West Siberia. *Chemistry for sustainable development*. **12**, 631–640.
- Talovskaya A. V., Yazikov E. G., Osipova N. A., Lyapina E. E., Litay V. V., Metreveli G., Kim J. (2019) Mercury pollution in snow cover around thermal power plants in cities (Omsk, Kemerovo, Tomsk regions, Russia). *Geography, Environment, Sustainability*. **04** (2), 132–147.
- Walker T. R., Crittenden P. D., Young S. D. (2003) Regional variation in the chemical composition of winter snow pack and terricolous lichens in relation to sources of acid emissions in the Usa river basin, northeast European Russia. *Environ. Pollution*. **125**, 401–412.
- Yakubov M. R., Milordov D. V., S. G. Yakubova, Borisov D. N., Ivanov V. T., Sinyashin K. O. (2016) Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes. *Petroleum Chemistry*. **56**, 16–20.

THE INFLUENCE OF ATMOSPHERIC CIRCULATION ON THE SEASONAL DYNAMICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SNOW COVER IN THE PECHORA-ILYCHSKY RESERVE

M. I. Vasilevich^{a,*}, N. S. Smirnov^b

^a*Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, Komi Republic, 167982 Russia*

^b*Pechora-Ilychsky State Reserve, Laninoj st., 8, Yaksha village, Komi Republic, 169436 Russia*

**e-mail: mvasilevich@ib.komisc.ru*

Received: July 13, 2023

Revised: December 5, 2023

Accepted: December 15, 2023

The analysis of the layer-by-layer dynamics of snow chemical parameters in one of the observation points in the Pechora-Ilych biosphere reserve (Yaksha village) in the winter period 2019–2020 was carried out. It is shown that the chemical composition of atmospheric precipitation is more affected by long-range transport of substances. The peculiarities of atmospheric circulation and the regions from which air masses are transferred determine the saturation of precipitation with certain chemical components. The calculation of the trajectories of reverse transport of air masses allowed us to show the regions where air masses can form that come to the research area, carry substances and potentially form the chemical composition of precipitation. It is shown that the calculation of trajectories allows us to estimate the regions that are sources of pollutants entering the atmosphere. In general, this method of studying the chemical composition of snow is very informative and allows you to better understand the factors of its formation.

Keywords: monitoring in the reserve, layer-by-layer selection, snow cover, quantitative chemical analysis, backward trajectory of air mass transportation