

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

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

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

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

12-13 октября 2020 г.

Черноголовка

УДК 550.4.02

ХІ ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»: Сборник материалов. Черноголовка. 2020 г. 114с.

В сборнике представлены материалы ХІ Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», посвященной 95-летию со дня рождения академика А.А. Маракушева. Школа организована на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (г.Черноголовка, 12-13 октября 2020 г.). В сборнике обсуждаются общие и частные проблемы экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Уделяется внимание условиям зарождения и эволюции магм, минеральным равновесиям в силикатных и рудных системах, исследованиям гидротермальных и флюидных систем, синтезу макро- и нанокристаллов, технической петрологии и материаловедению.

Все материалы представлены в авторском варианте

ISBN 978-5-6041841-6-5

ISBN 978-5-6041841-6-5



9 785604 184165

©ИЭМ РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ ШКОЛЫ:

Председатель организационного комитета:

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

Заместитель председателя:

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

Сопредседатели организационного комитета:

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

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

Программный комитет:

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

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

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

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

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

Ханин Д.А., к.г.-м.н., н.с. ИЭМ РАН

Ученые секретари:

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

Варламов Д.А. - с.н.с. ИЭМ РАН

Члены технического оргкомитета:

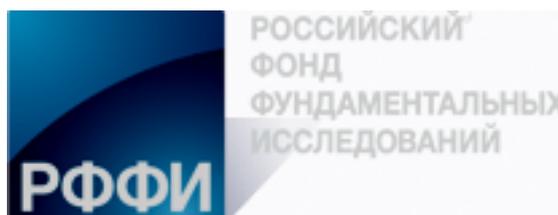
Ханин Д.А., к.г.-м.н., н.с. ИЭМ РАН

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

Калинин Г.М., м.н.с. ИЭМ РАН

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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





Маракушев Алексей Александрович
(1925-2014)

*Светлой памяти
академика Алексея Александровича Маракушева
посвящается*

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

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

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

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

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

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

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

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

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,*

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

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

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

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

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

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

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

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

Результаты экспериментов.

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

Они сложены закалочными агрегатами фторидов и алюмофторидов Li и фторидов REE, Y и Sc. По предварительным данным при $T = 400$ °C и $P = 1$ кбар алюмосиликатный расплав сохраняется, но он находится в метастабильном состоянии.

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

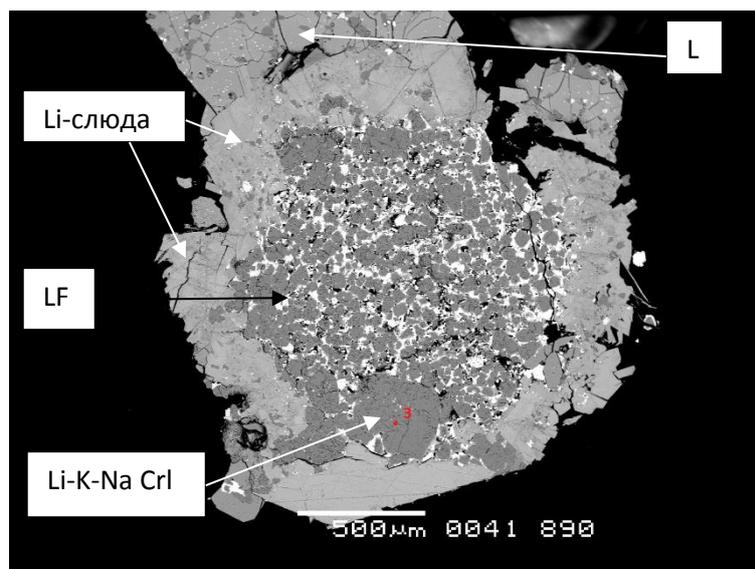


Рис. 1. Общий вид обр. (оп. 888, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ кбар}$). Внизу крупный кристалл Li-K-Na CrI, внутри глобуля агрегат зёрен CrI+(ScGd)F₃+LiF. Солевой глобуль окружён каймой Li-слюды.

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

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

Литература:

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