Федеральное агентство научных организаций РФ РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии РАН

КРАТКИЙ ОТЧЕТ

о научной и научно-организационной деятельности

Института в 2016 г.

Директор ИЭМ РАН член-корр. РАН Ученый секретарь ИЭМ РАН к.г.-м.н.

Ю.Б.ШАПОВАЛОВ

В.В.ФЕДЬКИН

Черноголовка 2016

I. Введение.

Институт экспериментальной минералогии РАН ведет исследования в рамках **Про**граммы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы в области наук о Земле, по направлениям:

67. Фундаментальные проблемы развития литогенетических, магматических, метаморфических и минералообразующих систем.

72. Рудообразующие процессы, их эволюция и история Земли, металлогенические эпохи и провинции и их связь с развитием литосферы. Условия образования и закономерности размещения полезных ископаемых.

79. Эволюция окружающей среды и климата под воздействием природных и антропогенных факторов, научные основы рационального природопользования и устойчивого развития; территориальная организация хозяйства и общества.

80. Научные основы разработки методов, технологий и средств исследования поверхности и недр Земли, атмосферы, включая ионосферу и магнитосферу Земли, гидросферы и криосферы; численное моделирование и геоинформатика: инфраструктура пространственных данных и ГИС-технологии

В отчетном году Институт продолжил работу по 9 инициативным темам фундаментальных исследований и по трем программам РАН, утвержденных в рамках Госзадания на 2016 год и плановый период 2017 и 2018 годов.

Исследования института поддержаны двумя грантами Российского научного фонда и **19 грантами Российского Фонда фундаментальных исследований**, среди которых: 15 инициативных, 2 молодежных, 1 на проведение всероссийского совещания, 1 региональный грант Московской обл.

Д.г.-м.н. Сафонову Олегу Геннадьевичу присвоено звание профессора Российской академии наук.

Д.г.-м.н. Спивак Анна Валерьевна получила Грант Президента РФ «Магматические и алмазообразующие процессы переходной зоны и нижней мантии Земли (экспериментальные исследования)» для молодых докторов наук. В 2016 г. она попала в Топ-100 молодых ученых России по данным проекта Indicator.Ru.

К.г.-м.н. Черткова Надежда Валерьевна получила Медаль РАН и премию для молодых ученых России за лучшие научные работы за 2015 год в области геологии, геофизики, геохимии и горных наук за цикл статей «Высокотемпературная спектроскопия и экспериментальные методы исследования структуры и форм растворения летучих компонентов в модельных магматических расплавах при высоких давлениях».

Корнеева Алина Артуровна награждена дипломом за лучший доклад на 25-научной конференции «Структура, вещество и история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», г. Сыктывкар.

Глава городского округа Черноголовка О.В. Егоров наградил Грамотой инженераисследователя ЛСММ Балицкую Л.В. и выразил ей благодарность за многолетний добросовестный

исследователя ЛСММ Балицкую Л.В. и выразил еи олагодарность за многолетнии добросовестный труд, внесший большой вклад в развитие науки в Научном центре РАН.

Д.г.-м.н. В.Ю.Чевычелов и к.г.-м.н. Т.Н.Ковальская награждены Почетной Грамотой Главы Городского округа Черноголовка за многолетний добросовестный труд, активную научную деятельность и в связи с 60-летним юбилеем г. Черноголовки.

В 2016 г. опубликованы: сборник материалов VII Всероссийской Школы молодых ученых по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии; 95 статей в рецензируемых журналах (27 статей в российских журналах и 68 статей в иностранных изданиях). В сборниках материалов и трудов конференций опубликовано 89 коротких статей.

Сданы в печать: 1 монография, 19 статей - в зарубежные журналы и 30 статей в российские периодические издания.

На Всероссийские и международные конференции, симпозиумы и съезды **представ**лено более **170** докладов сотрудников Института.

В 2016 г. сотрудниками Института защищена одна докторская диссертация. К защите подготовлены одна докторская и одна кандидатская диссертации.

II. Главные результаты научных исследований Института экспериментальной минералогии РАН, полученные в 2016 г.

По отдельным разделам и направлениям исследований, перечисленным выше, в 2016 г. получены следующие важнейшие теоретические и экспериментальные результаты, позволяющие более целенаправленно проводить поиски и разведку месторождений полезных ископаемых и вносящие существенный вклад в развитие фундаментальных разделов наук о Земле.

1. Завершена разработка и экспериментальное обоснование обобщенной мантийнокарбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных минералов верхней и нижней мантии Земли на глубинах до 800 км. Раскрыты изсоставы силикат-оксид-карбонатменчивые углеродных материнских расплавов-растворов, установлен физико-химически единый расплаврастворный способ образования алмаза на горизонтах с различной минералогией, а также определены перитектические реакции минералов и расплавов, которыми контролируется ультрабазит-базитовая эволюция материнских расплавов алмазов и минеральных включений в них в условиях верхней и нижней мантии. Исп. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В.

2. Экспериментально исследовано влияние СО₂ на растворимость водного хлоридного флюида в дацитовых, фонолитовых и риолитовых расплавах при Р=200 МПа, Т=1000°С. Установлено, что без CO₂ содержание Cl в расплаве существенно возрастает от риолитового (0.2 мас.%) к фонолитовому (0.7 мас.%) и дацитовому (1.0 мас.%). При введении СО₂ в систему содержание Cl в алюмосиликатном расплаве увеличивается на 20-25 отн.%, что, вероятно, связано с возрастанием активности Cl во флюиде. При добавлении CO₂ в систему содержание H₂O в расплаве уменьшается на ~0.5-1.0 мас.% по сравнению с системой без СО₂, что объясняется разбавлением флюида углекислым газом, в результате чего мольная доля и фугитивность H₂O во флюиде уменьшаются. Исп. В.Ю. Чевычелов, А.А. Корнеева.

3. На основе моделирования тепловых термодинамических свойств сфалерита с использованием модели Киффер, учитывающей ангармонические эффекты, вычислена температурная зависимость энергии Гиббса сфалерита – величины, не зависящей от энтальпии (энергии) его образования. Рассчитанная по калориметрическим данным температурная зависимость энергии Гиббса практически совпадает с температурной зависимостью, полученной в высокотемпературных электрохимических экспериментах, использующих буфер Cu/Cu₂S. На основе сравнения изменения приведенной энергии Гиббса в реакциях, с использованием буферов Ag/Ag₂S и Cu/Cu₂S с соответствующими калориметрическими оценками предложена поправка, для коррекции полученных результатов.

Исп. Поляков В.Б. совместно с Осадчим В.А., Осадчим Е.Г., а также Гуревич В.М., Гавричев В.М. (ИОНХ РАН).

4. Изучено распределение рудных компонентов между фазами L₁ и L₂ флюидно-магматической системы трахириолит – вода при 1200°С, 5 кбар → 1000°С, 1кбар. Состав несмесимых фаз алюмосиликатного стекла, обогащенного водой (L₁), и капель с меньшим содержанием воды (L₂) различался не только содержанием воды, но и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. Экспериментально показано, что рудные компоненты (La, Nb, W, Mo, Cr, Fe) обогащают фазу L₂. Коэффициенты разделения варьируют от 3 (для FeO) до 30 (для La₂O₃). Показана эффективность экстракции рудных комфазами расслоенной флюиднопонентов магматической системы для процессов рудогенеза. Исп. А.Р. Котельников, Н.И. Сук, З.А. Котельникова.

5. Комплексное исследование синтетических флюидных включений в кварце, выращенным в процессе высокотемпературного аквапиролиза керна из скважины № 624 (Предуралье, с. Н. Ключевское), позволило установить, что на глубине 2865–2902 м породы, близкие по составу к кремнисто-карбонатно-глинистым аргиллитам, являются нефтегазоносными. Содержание нефти в них составляет не менее 0,45 л на 1 кг породы. В синтетических флюидных включениях в кварце присутствуют, как правило, четыре фазы, представленные водным раствором (L1), нефтью (L2), газом (G), в основном метаном, и твердыми битумами (SB). Объемные соотношения фаз в одновременно образованных включениях подвержены резким колебаниям и зависят от температуры. В зависимости от преобладания фаз, состав флюидов изменяется от существенно водного до существенно углеводородного. Проведенные исследования доказали эффективность использования синтетических флюидных включений для установления нефтегазового потенциала битуминозных толщ и выяснения фазового состава и фазового состояния УВ на больших глубинах. Исп. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Голунова М.А.

6. Минералы семейства пирохлора, образующиеся на заключительной стадии кристаллизации кислого магматического расплава, должны одновременно содержать и Nb, и Ta, и U. Возникает вопрос, каким образом могло происходить накопление именно тантала в рудах? Экспериментально установлено, что уранинит, пирохлор и микролит при T=800°C, P=200 МПа обладают различной растворимостью в растворах NaF. Уранинит более растворим, чем пирохлор, а пирохлор – лучше, чем микролит. Поэтому накоплению тантала в рудах способствует длительная гидротермальная перекристаллизация руд с выносом урана и ниобия в ненасыщенный этими элементами фторидный раствор. *Исп. А.Ф.Редькин, Н.П. Котова.*

7. На основе суперкомпьютерного моделирования разработана новая модель образования докембрийских ультрагорячих (UHO) орогенов в результате коллизии двух континентальных плит. Модель раскрывает взаимосвязь между образованием гранит-зеленокаменных областей, (ультра)высокотемпературных (700-1100°) гранулитов и деплетированной мантии под орогеном. Исп. А.Л. Перчук, О.Г. Сафонов.

8. Экспериментально установлена высокая, до 65 мас.%, растворимость апатита (Ар) в карбонатных расплавах в интервале T=1200-1400°C, Р=3.5-4 ГПа. Следовательно, для насыщения мантийных карбонатных магм апатитом требуются высокие концентрации фосфора, источником которого являются фосфаты субдуцированной океанической плиты, а магматические резервуары с их протолитами – источниками магм, перспективных на Ар оруденение. Близкие к единице вариации коэффициентов разделения (DAp/Cb) более чем 35 микроэлементов, включая REE и Y, между апатитом и Ca- и Na-К-Са карбонатными расплавами свидетельствуют о том, что фракционирование Ар не будет приводить к эффективному разделению этих элементов в карбонатных расплавах, независимо от их состава. В то же время фракционирование Ар будет приводить к обеднению Na-K-Ca карбонатных расплавов высокозарядными (Hf, Nb, Zr, Ta, W, Th) и сидерофильными (Ni, Fe,Cr) элементами из-за высоких значений (до 100 и более) коэффициентов разделения этих элементов между Ар и Na-K-Са карбонатным расплавом. Исп. Горбачев Н.С., Костюк А.В.

9. В сфалеритовом твердом растворе доказано отсутствие влияния температуры синтеза и f_{S2} на параметр решетки $Fe_xZn_{1-x}S$. Высокотемпературная XRD-съемка позволила получить уравнение расчета параметра решетки твердого раствора при 298-723К. Проведена оценка параметра решетки метастабильного крайнего члена – кубического FeS: 5.4211Å. Избыточный мольный объем смешения симметричен и не зависит от температуры в диапазоне 298-723К. Предложены механизмы аномального увеличения твердости сфалерита: кластеризация пар Fe-Fe, об-

разование твердого раствора внедрения, понижающее мобильность дислокаций. ЭПРисследования показали отсутствие парамагнитных центров. Исп. А.Д. Чареев, В.О. Осадчий.

10.Измерена зависимость растворимости золота в солевом расплаве от $P(O_2)$ по реакции 2Au + 2NaCl+ SiO₂ + 0,5O₂ = 2AuCl + Na₂SiO₃. Окислитель задавался в виде соли KClO₄. На 1 г KClO₄ растворяется 5,5 граммов Au. Растворенное золото при кристаллизации солевого раслава (~800 C) выделяется в металлической форме, т.к. хлориды Au неустойчивы выше 600 C. Исп. Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С.

11.Получены новые экспериментальнотеоретические данные по вязкости и энергиям активации вязкого течения ультраосновных расплавов (модельный дунит, степень деполимеризации 100NBO/T = 340) в широком диапазоне температур (1400°С - 1950°С) и при литостатических давлениях (100 МПа - 7.5 ГПа), в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов (степень деполимеризации 100NBO/T = 58). Установлено, что зависимость вязкости ультраосновных и базальтовых расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса-Френкеля-Эйринга в исследованном диапазоне температур и давлений. Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов. Показано впервые, что вязкость ультраосновных расплавов при умеренном давлении (P = 100 МПа) более чем на один порядок меньше вязкости базальтовых расплавов при соизмеримых значениях температуры, а при высоких давлениях (Р = 5.5-7.5 ГПа), напротив, становится больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины. При этом зависимость вязкости базальтовых расплавов от давления в изотермических условиях (T = 1800°C) имеет инверсионных характер с минимумом при $P \approx 5.5$ ГПа. Исп. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г. (ИГМ СО РАН.

12.Экспериментально доказана возможность выращивания достаточно совершенных монокристаллов высокогерманиевого пьезоэлектрического кварца (ВГК) во фторидных (бесщелочных) растворах при температурах 500–600°С и давлениях 120–150 МПа на затравках, ориентированных параллельно граням призмы х {11-20}, пирамиды s{11-21}, положительного ромбоэдра r {10-11}, отрицательного ромбоэдра z {01-11} и базисного пинакоида с {0001} в виде т.н. узких ZY-стержней. Содержание германия в кристаллах, их морфология и внутреннее строение определяются в основном температурой, составом и пересыщением растворов, кристаллографической ориентацией и размерами затравочных

срезов. Исп. Балицкий В.С., Балицкий Д.В. Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н.

13.В борных, бор-фторидных и бор-щелочных водных растворах при температуре 600–650°С и давлении 100 МПа выращены галлиевый и галлий-германиевый турмалины в виде кристаллов спонтанного зарождения и нароста на затравку природного эльбаита. В бор-фторидных растворах совместно с галлиевым турмалином кристаллизуется галлийсодержащий топаз, а в борщелочных растворах – галлийсодержащий альбит. В чисто борных растворах дополнительных фаз не образуется. Максимальное содержание галлия в турмалине составляет 25 мас. %, а галлия и германия–21 и 8 масс. % соответственно. Исп. Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Шаповалов Ю.Б.

14. На основе изотопных и петрологических данных предложена модель образования графита в гранитоидах гранулитовых комплексов при восстановлении углерода из CO_2 -содержащего флюида по реакции пирротин + CO_2 = графит + 2[FeO в силикатах] + 2 пирит в ходе ассимиляции гранитными магмами сульфидоносных вмещающих пород. Этот механизм подтвержден в эксперименте по взаимодействию пирротина с риолитовым расплавом в присутствии эквимолярного флюида H₂O-CO₂ при 8 кбар и 900°C. *Исп. О.Г. Сафонов, Н.В. Черткова, Д.А. Варламов.*

15. При частичном плавлении Н2О-содержащего перидотита при Т=1000-1300°С, Р≥3.8-4.0 ГПа существуют критические соотношения между силикатными расплавами и водным флюидом. Близсолидусные надкритические флюидорасплавы обогащены несовместимыми элементами. С ограниченностью по давлению области существования межзерновых до- и надкритических флюидорасплавов может быть связана вертикальная зональность астеносферной мантии и мантийных плюмов, на глубинах до 120 км - с докритическими межзерновыми силикатными расплавами ± флюид («истощенная» мантия), на глубинах более 120 км - с обогащенным РЭ и РЗЭ сверхкритическим флюидорасплавом («обогащенная» мантия). Проявления такого типа зональности фиксируется геохимическими различиями магм ОО и СОХ, лав рифтогенного и рассеянного спрединга этапов траппового магматизма Сибирской платформы. Исп. Горбачев Н.С., Костюк А.В.

16. Автоклавным методом изучена растворимость молибдита, MoO_3 , в кислых растворах (до 0,05 m HCl и до 0.22 m HClO₄) при 290, 300, 320 и 350°С. Полученные данные по растворимости могут быть объяснены двумя реакциями растворения: а). $MoO_3(тв) + OH^- = HMoO_4^-$, значения log_{10} K° равны (7.08±0.2), (7.09±0.2), (7.43±0.2) при 290, 300, and 320°С, и б). MoO₃(тв) + H₂O(ж) = H₂MoO₄(p-p), значения log₁₀ K° равны – (2.40±0.2), -(2.22±0.2), -(2.41±0.2), -1.95 при 290, 300, 320 и 350°С, соответственно. На основе комбинации полученных результатов с термодинамическими свойствами H₂MoO₄ в состоянии идеального газа рассчитаны константы Генри этой формы. *Исп. А.В. Плясунов, Дадзе Т.П., Г.А.Каширцевоа, М.П. Новиков*.

17.Впервые получены термодинамические свойства эмпрессита (AgTe). Обобщены термодинамические свойства фаз системы Ag-Te. Получены характеристические точки диаграммы Ag-Te, стандартные термодинамические свойства, температурные зависимости энергии Гиббса гессита (Ag₂Te), штютцита (Ag_{5-x}Te₃), фазы Ag_{1.9}Te, эмпрессита AgTe. *Исп. М.В.Воронин, Е.Г.Осадчий, Е.А.Бричкина.*

18. Завершено экспериментальное изучение взаимодействия габбро-сиенитового расплава, соответствующего среднему составу пород массива Северный Тиман, со сложным водородсодержащим флюидом при 1000°С и 400 МПа. Состав флюида контролировался в специальной ячейке сосуда высокого газового давления. Исходный расплав расслоился в надликвидусных условиях на зоны расплавов различного состава, образующие контрастное, скрытое и ритмическое расслоение образца. Экспериментальные результаты полностью совпали с природными данными. Исп. Безмен Н.И., Горбачев П.Н.

19. Показано, что образование высокотемпературных метасоматитов в метагабброидах габброидов о. Кий (Белое море) проходило на пике свекофеннского метаморфизма при параметрах $T = 700-640^{\circ}$ С, P = 9-10 кбар, $a_{H_{2O}} = 0.2-0.3$ и не было связано с процессами гранитизации. Рост корунда (рубина) в метасоматитах начинался на пике метаморфизма и продолжался на ретроградной стадии вплоть до $T = 450-480^{\circ}$ С. Обязательным условием при формирования корунда на данном объекте явилось повышенное содержанием Al_2O_3 во вмещающих породах и низкое содержание солевой составляющей во флюиде. *Исп. Ходоревская Л.И.*

III. Результаты исследований по отдельным темам Плана НИР.

Инициативная программа ИЭМ РАН: «Фундаментальные физико-химические (экспериментальные и теоретические) исследования природных процессов»

Инициативная программа ИЭМ РАН (в рамках базового финансирования) выполняется в рамках **Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы** в области наук о Земле, проектов Российского научного фонда, и грантов РФФИ.

Тема 1. Эксперимент в решении проблем мантии. (Научн. рук. проф. Ю.А.Литвин) ГР 01201050059

Раздел 1. Физико-химические условия мантийного магматизма и генезиса алмаза. Грант РФФИ: 13-05-00835 (Рук. проф. Ю.А.Литвин).

1. Экспериментальные при Р=ГПа и теоретические исследования фазовых отношений при плавлении вещества нижней мантии в системе ферропериклаз (Mg,Fe)O – бриджменит (Mg,Fe)SiO₃ – Са-перовскит CaSiO₃ – стишовит SiO₂

1. Физико-химические условия мантийного магматизма и генезиса алмаза.

В результате экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в 2016 г. по Проблеме 1 (задания 1 и 3), завершена разработка и экспериментальное обоснование мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных минералов верхней и нижней мантии Земли на глубинах до 800 км. Раскрыты изменчивые составы силикат-оксид-карбонат-углеродных матерасплавов-растворов, установлен ринских физикохимически единый расплав-растворный способ образования алмаза на горизонтах с различной минералогией, а также определены перитектические реакции минералов и расплавов, которыми контролируется ультрабазитбазитовая эволюция материнских расплавов алмазов и минеральных включений в них в условиях верхней и нижней мантии.

ЗАДАНИЕ 1. Завершение исследований фазовых отношений и построение диаграммы сингенезиса алмазообразующей системы нижней мантии при P=24 ГПа для познания физико-химических условий образования сверх-глубинных алмазов и ассоциированных с ними минералов на глубинах 670 – 750 км.

При 24-26 ГПа (условия нижней мантии) завершены экспериментальные и теоретические исследования фазовых отношений при плавлении представительной многокомпонентной алмазообразующей системы MgO - FeO -SiO₂ –CaSiO₃ – Carb* – С (включающей Mg-Fe-Ca-Naкарбонатную составляющую Carb*). Значение исследуемой системы в том, что в ней представительно воспроизводятся составы полностью смесимых оксид-силикаткарбонатных расплавов-растворов углерода, в которых сверхглубинные алмазы растут в парагенезисе с главными оксидными, силикатными и карбонатными минералами включений. В их числе - периклаз-вюститовые MgO-FeO непрерывные твердые растворы (Per Wus)_{ss}, бриджменит Brd (Mg,Fe)SiO₃, Ca-перовскит CaPrv CaSiO₃, стишовит Sti SiO₂, карбонаты Mg, Fe, Ca и Na. Эксперименты выполнены на многопуансонном аппарате высоких давлений в Баварском институте геофизики и геохимии (Германия) в рамках совместных исследований, микрорентгеноспектральный анализ образцов – в ИЭМ РАН.

Нижне-мантийная алмазообразующая система исследована с построением фазовых диаграмм в ее политермических сечениях $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb_{50}^*$ - $(SiO_2)_{30}(FeO)_{20}$ *Carb $_{50}^*$ (рис. 1) и $(MgO)_{20}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb_{50}^*$ - $(SiO_2)_{20}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb_{50}^*$ (рис. 2). Диаграммы демонстрируют квази-нонвариантные перитектики, соответственно, 4-фазовую FPer + Brd + Sti + Carb* + расплав L (рис. 1) и 5-фазовую FPer + Brd + CaPrv + Sti + Carb* + расплав L (рис. 2), которые ответственны за исчезновение бриджменита Brd в реакциях с перитектическими распла

вами. Это ведет к формированию моновариантных котектических кривых магнезиовюстит MWus + Sti + L (рис. 1) и MWus + Sti + CaPrv + L (рис. 2) с парадоксальной ассоциацией оксидов Mg и Fe (FPer и MWus), с одной стороны, и Si (Sti), с другой, что «запрещено» в условиях верхней мантии. Этоту эффекту авторы отчета дали название «стишовитовый парадокс». Таким образом, перитектическая реакция бриджменита, ответственная за стишовитовый парадокс, обнаруживается в карбонат-содержащей алмазообразующей системе (в коренной бескарбонатной нижнемантийной системе она обнаружена раньше: см. Отчет ИЭМ РАН за 2015 г.).



Реальность перитектических реакций бриджменитрасплав с формированием парадоксальной ассоциации оксидов Mg, Fe и Si демонстрируют эксперименты по кристаллизации сверхглубинных алмазов в нижне-мантийных

алмазообразующих расплавах-растворах углерода с составами, обозначенными черными треугольниками на рис. 1 и 2. СЭМ снимки соответствующих образцов после опытов, бозиочения и в рис. 1. продетовления и в рис. 3 1 2 2 3 3



Выполненные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что в условиях фракционной кристаллизации алмазообразующих расплавов должна осуществляться ультрабазит-базитовая эволюция алмазообразующих расплавов нижней мантии с парагенетическим переходом от формирования ультрабазитовых ферропериклазбриджменитовых минеральных ассоциаций к базитовым стишовит-магнезиовюститовым, о чем также косвенно свидетельствуют минеральные ассоциации первичных включений В сверхглубинных алмазах. Физикохимическим гарантом ультрабазитовой эволюции является перитектическая реакция, создающая эффект стишовитового парадокса. На рис. 4 представлена диаграмма сингенезиса сверхглубинных алмазов и минералов ультрабазитового и базитового парагенесисов в режиме фракционной кристаллизации, построенная на основе полученных авторами в 2016 г. экспериментальных и теоретических результатов при 24 – 26 ГПа. Т. С



Рис. 4

В полученной фракционной диаграмме учтены главные физико-химические условия образования сверхглубинных алмазов и ассоциированных с ними минералов на уровнях нижней мантии 670 - 750 км. Такие условия, по существу, являются главными физико-химическими основами генезиса сверхглубинных алмазов нижней мантии. К ним относятся: (1) изменчивые ультрабазит-базитовые составы силикат-оксид-карбонат-углеродных материнских расплавоврастворов, (2) расплав-растворный физико-химический механизм образования алмаза, (3) перитектическая реакция бриджменит-расплав, контролирующая ультрабазитбазитовую эволюцию материнских расплавов алмазов и минеральных включений в них в условиях нижней мантии. Эти условия являются органической нижне-мантийной составляющей обобщенной мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза на всех глубинах мантии Земли, разработанной авторами настоящего отчета (см. также настоящий отчет по заданию 3). (Исп. Спивак А.В., Литвин Ю.А.)

ЗАДАНИЕ 2. Исследование квазиравновесной границы метастабильный графит-алмаз до Р=50 ГПа в связи с проблемой источника углерода для сверхглубинных алмазов.

Постановка задачи обусловлена тем, что графит сохраняется как термодинамически метастабильная, но кинетически устойчивая фаза глубоко в РТ-области термодинамической стабильности алмаза - выше 60 ГПа по данным специальных экспериментов (Bundy и др., 1996) с динамическим миллисекундным нагревом. При этом, однако, квазиравновесная граница «метастабильный графит-алмаз» оценена предварительно. Между тем ее положение представляет интерес для проблемы генезиса алмаза, т.к. метастабильный графит может кинетически сохранятся на значительных глубинах нижней мантии (до 1800 км и больше) и быть естественным источником углерода для сверхглубинных алмазов.

При выполнении настоящего задания экспериментально исследованы при давлениях до 50 ГПа и температурах до 2500°С прямые фазовые переходы метастабильный графит – алмаз с использованием аппарата высокого давления с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Нагрев осуществлялся в течении 1 – 5 мин. Стартовым экспериментальным образцом служил поликристалл предварительно синтезированного графита. На рис. 5 представлена РТ-диаграмма углерода с полученными результатами.





Сплошной линией обозначена термодинамическая граница равновесия графит/алмаз; коротким пунктиром справа – предварительная граница прямого перехода графит – алмаз по (Bundy et al., 1999), при этом литературные экспериментальные данные показаны кружками - черными для метастабильного графита, белыми для стабильного алмаза. Новое положение РТ-границы области метастабильного графита по результатам данной работы с использованием статического эксперимента изображено длинным пунктиром слева, при этом экспериментальные точки обозначены символами с планками погрешностей: треугольники – метастабильный графит; ромбы – наноалмаз. В результате прямого полиморфного перехода метастабильного графита получены экспериментальные образцы алмазов, представляющих собой светло-серые сростки наноалмазов (нанокристалличность доказана микрорамановскими исследованиями). Таким образом, установлено, что графит существует как кинетически устойчивая метастабильная фаза при РТ параметрах термодинамической стабильности алмаза до 60 ГПа и~ 1650°С. При давлении выше 30 ГПа экспериментально определена граница фазового превращения метастабильного графита в алмаз при 30ГПа/1550°С и 50ГПа/~1600°С. (Исп. Спивак А.В., Симонова Д.А., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (БГИ)

ЗАДАНИЕ 3. Начало исследований фазовых отношений в системе оливин – омфацит – карбонат - углерод и построение диаграммы сингенезиса алмазообразующей системы верхней мантии при Р=6 ГПа для познания физико-химических условий образования алмазов и алмазоносных перидотитовых и эклогитовых пород-ксенолитов в кимберлитах на глубинах 150 – 250 км

Образование алмазоносных перидотитов и эклогитов среди ксенолитов в кимберлитах (как и включений перидотитового и эклогитового парагенезисов в алмазах) свидетельствует о реальности ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийных алмазообразующих расплавоврастворов углерода. В связи с этим первостепенное значение приобрело изучение физико-химического механизма ультрабазит-базитовой эволюции как верхнемантийных силикатных магм, так и алмазообразующих силикаткарбонатных расплавов.

В 2016 г. исследование фазовых отношений плавления в многокомпонентной перидотит-эклогитовой алмазообразующей системе оливин – омфацит – карбонатит – углерод начато с изучения физико-химического поведения ее граничной системы оливин Ol – клинопироксен Срх при воздействии переменных содержаний жадеитового компонента (имитация воздействия эффективного Na-щелочного компонента как ключевого фактора ультрабазит-базитовой магматической эволюции).

Экспериментально при 6 ГПа исследованы фазовые равновесия плавления системы Ol-Cpx-Jd в ее политермических сечениях Ol – Cpx₅₀Jd₅₀ (рис. 6), а также Cpx₉₀Jd₁₀ – Ol₉₀Jd₁₀, Cpx₈₀Jd₂₀ – Ol₈₀Jd₂₀, Cpx₆₀Jd₄₀ – Ol₆₀Jd₄₀. Полученные результаты раскрывают перитектический физикохимический механизм исчезновения Ol в 4-фазовой перитектике Ol+Cpx+Grt+L, что является результатом реакционного взаимодействия оливина с жадеитовым компонентом перитектического расплава с образованием граната (эффект гранатизации оливина).



Рис.7

На основании экспериментальных результатов построена диаграмма ликвидуса системы Ol - Cpx - Jd (рис. 7). Ее топология определяется ликвидусными полями Ol+L, Grt+L и Cpx+L, моновариантными кривыми Ol+Cpx+L, Ol+Grt+L и Cpx+Grt+L, а также квазинонвариантной перитектической точкой Ol+Cpx+Grt+L(реакция гранатизации оливина), при этом перитектическая реакция развивается при относительно невысоких содержаниях жадеитового компонента в пределах 4–6 мас.% в системе Ol-Cpx-Jd. Совместно с гранатизацией оливина происходит обогащение клинопироксена жадеитовым компонентом с превращением ультрабазитового Срх в базитовый омфацит Omph.

Диаграмма ликвидуса Ol - Cpx - Jd свидетельствует, что фигуративная точка расплава, насыщенного Ol, при понижении температуры перемещается по ликвидусной поверхности в следующем порядке: дивариантное поле Ol+L \rightarrow моновариантная котектика $Ol+Grt+L \rightarrow$ квази-

нонвариантная перитектика Ol+Grt+Cpx/Omph+L (исчезает Ol) \rightarrow моновариантная котектика Omph+Grt+L (с завершением кристаллизации формированием биминеральных эклогитов Omph+Grt).

Таким образом, обнаружен перитектический физикохимический механизм гранатизации оливина в многокомпонентной ультрабазитовой системе и, соответсвенно, изменение ульрабазитового состава силикатной системы верхней мантии в базитовой, что свидетельствует о генетической связи перидотитовых и эклогитовых пород верхней мантии (этот механизм реализуем в режиме фракционной кристаллизации магм). По предварительным тестовым экспериментам, данный механизм проявляется и в алмазообразующей системе оливин-клинопироксен/омфацит – карбонатит – углерод, что будет детально изучено в планируемых на 2017 г. экспериментальных исследованиях.

Полученные результаты дополняют установленные предыдущими исследованиями по тематике ИЭМ РАН главные физико-химические условия образования алмазов и ассоциированных с ними минералов на уровнях верхней мантии 150 - 250 км. К полученным прежде обоснованиям изменчивых ультрабазит-базитовых алмазообразующих расплавов-растворов и раствор-расплавному механизму образования алмаза должна быть отнесена перитектическая реакция гранатизации оливина, контролирующая ультрабазит-базитовую эволюцию материнских расплавов алмазов и минеральных включений в них в условиях верхней мантии. Эти условия являются органической нижнемантийной составляющей разработанной авторами настоящего отчета (см. также отчет по заданию 1) обобщенной мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза на всех глубинах мантии Земли. (Исп. Кузюра А.В., Литвин Ю.A.)

Раздел 2. Экспериментальное моделирование флюидно-магматических систем при параметрах верхней мантии и земной коры (д.г.-м.н. Н.С.Горбачев, к.г.-м.н. А.В.Костюк).

Экспериментальное изучение системы перидотит-H₂O при Р=4 ГПа, T=1100-1400°C.

Резюме. При частичном плавлении Н2О-содержащего перидотита при Т=1000-1300°С, Р ≥ 3.8-4.0 ГПа существуют критические соотношения между силикатными расплавами и водным флюидом. Близсолидусные надкритические флюидорасплавы обогащены несовместимыми элементами. С ограниченностью по давлению области существования межзерновых до- и надкритических флюидорасплавов может быть связана вертикальная зональность астеносферной мантии и мантийных плюмов, на глубинах до 120 км - с докритическими межзерновыми силикатными расплавами ± флюид («истощенная» мантия), на глубинах более 120 км - с обогащенным РЭ и РЗЭ сверхкритическим флюидорасплавом («обогащенная» мантия). Проявления такого типа зональности фиксируется геохимическими различиями магм ОО и COX, лав рифтогенного и рассеянного спрединга этапов траппового магматизма Сибирской платформы.

Введение. Экспериментальное изучение фазовых соотношений и плавления системы перидотит-H₂O при высоких P-T представляет особый интерес, учитывая перидотитовый состав мантии, водный состав мантийных флюидов и эффективное влияние H₂O на фазовый состав, температуру плавления перидотита, состав и физические свойства расплавов, высокие экстрагирующие и транспортные свойства водного флюида при высоких давлениях. Важной особенностью H₂O-содержащих силикатных систем является существование критических соотношений между силикатными расплавами и водным флюидом обусловленных высокой взаимной растворимостью компонентов силикатного расплава и флюида. При сверхкритических давлениях (P_{κ}) и температурах (T_{κ}) наблюдается полная смесимость между расплавом и флюидом, а во второй конечной критической точке ($2P_{\kappa}T_{\kappa}$) при равенстве P-T солидуса силиката, P_{κ} и T_{κ} 2-х фазового равновесия расплав-флюид – полная смесимость между ликвидусными фазами, расплавом и флюидом, что затрудняет определение солидуса. Сверхкритические флюидорасплавы (СКФЛ) обладают высокой экстрагирующей способностью, подвижностью. Для выяснения влияния P-T на образование СКФЛ и фазовые соотношения при их взаимодействиии с перидотитом система перидотит-H₂O изучена при P=3.7-4 ГПа, T=1000-1400°C, близких к мантийной адиабате.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-10 с использованием многоампульной закалочной методики. В интервале T=1000-1250°C использовались Au ампулы, при T=1300 - Au-Pd ампулы, при T=1400°С - ожелезненные Рt ампулы. Исходными веществами служили Grt перидотит из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия, из коллекции А. Уханова, дистиллированная H₂O. Соотношение перидотит-H₂O 0.4-0.6. Температура измерялась Pt₃₀Rh/Pt₆Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц - коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в ±5°С и ±1 кбар. Длительность эксперимента составляла от 8 до 24 час. После закалки ампулу распиливали на две части в продольном направлении, каждую их которых в специальной пресс-форме под давлением и нагреве запрессовывали в полистирол. Из полученной таблетки приготовляли полированные препараты, которые изучались и анализирова-лись в ИЭМ РАН на ЭСМ CamScan MV2300 и ионном Ярославского Физикозонле на базе филиала технологического института РАН (ЯФ ФТИАН).

Результаты. В экспериментах при T=1000-1300°C закалочные образцы характеризовались аномальным строением и фазовым составом. Главной их особенностью является отсутствие межзернового силикатного стекла - закаленного силикатного расплава, образующегося при частичном плавлении перидотита. Отсутствие в закалочных образцах при T=1000-1300°С межзернового стекла – характерного признака частичного плавления перидотита, приводило к их дезинтеграции. Закалочный материал представлен спрессованным микрозернистым порошком, состоящим из изолированных выделений или сростков ликвидусных минералов дезинтегрированного перидотита - оливина Ol, ортопироксена Орх, клинопироксена Срх, корродирован-ного хромита Cht. При T=1000-1100°C отдельные фрагменты характеризовались «брекчиевой» текстурой. В таких фрагментах («брекчиях») включения реликтов ОІ обрастали Grt-Cpx агрегатом. При более высоких Р-Т 1200-1300°С силикатное стекло встречалось в виде изолированных микроглобул.

При 1400°С появлялось межзерновое стекло. Закалочный образец состоял из OI нехарактерной для него удлиненной формы, сцементированного силикатным стеклом с включениями Срх. Его текстура и состав свидетельствуют о том, что при этих условиях частичное плавление происходило в докритических условиях, при закалке парциальных расплавов образуется силикатное стекло, которое «цементирует» минералы рестита перидотита, придавая закалочным образцам высокую добротность.

Нормированные по примитивной мантии концентрации микроэлементов в Ol, Grt, Opx, Cpx, закалочных образцов из низкотемпературных (1000, 1100°C) экспериментах характеризуются высокими концентрациями микроэлементов (Th, U, Nb, Ta, Zr, P3Э), превышающими концентрации в Ol, Grt, Cpx, Opx перидотитовых ксенолитов. В более высокотемпературных образцах при T=1200 и 1300°C концентрации P3Э в Ol, Grt, Cpx, Opx сходны с концентрациями в этих минералах перидотитовых ксенолитов, возрастая в последовательности Ol < Opx < Cpx.

<u>Обсуждение.</u> Аномальную текстуру и фазовый состав закалочных образцов в интервале T=1000-1300°C можно объяснить существованием критических соотношений между силикатным расплавом, образовавшимися при частичном плавлении перидотита и водным флюидом.

При увеличении Р-Т вдоль мантийной адиабаты в интервале Р=3.5-4 ГПа Т=1000-1300°С изменяются текстуры

и фазовые соотношения закалочных образцов, отражающие характер взаимодействия надкритических флидорасплавов с минералами рестита. При близсолидусных условиях (T=1000-1100°C, P=3.5-3.7 ГПа) и низких степенями плавления сверхкритический флюидорасплав взаимодействовал с минералами перидотита, вызывая их растворение, образование вокруг реликтового Ol реакционной матрицы Grt + Срх состава, обогащение близсолидусного реликтового Ol микроэлементами. При более высоких Р-Т (3.8-4 ГПа и 1200-1300°С с увеличением степени плавления уменьшается экстрагирующая способность надкритических флюидов и степень их взаимодействия с реликтовыми минералами перидотита, отсутствуют реакционные минералы, появляются микроглобули алюмо-силикатного стекла, образующихся при закалке надкритического флюидорасплава, наблюдается характерная для мантийных перидотитов последовательность обогащения обогащения его минералов РЗЭ Ol < Opx < Cpx. При максимальных Р-Т (4 ГПа и 1400°С) и степени плавления надкритические флюидорасплавы не образуются, система переходит из сверхкритического состояния в докритическое.

Выводы. При частичном плавлении системы перидотит-H₂O при T=1000-1300°C, P ≥ 3.8-4.0 ГПа существуют критические соотношения между надсолидусными силикатными расплавами и водным флюидом. Отсутствие закалочного стекла приводит к дезинтеграции исходного перидотита мантии, низкой ее добротности, а взаимодействие сверхкритических флюидорасплавов с перидотитом – к обогащению минералов рестита несовместимыми элементами. С ограниченностью по давлению области существования межзерновых парциальных до- и сверхкритических флюидорасплавов может быть связана вертикальная и латеральная зональность мантии – астеносферы, мантийных плюмов, мантийного клина над зонами субдукции, на глубинах до 120 км - с докритическими межзерновыми силикатными расплавами ± флюид («истощенная» мантия), на глубинах более 120 км - с обогащенным РЭ и РЗЭ сверхкритическим флюидорасплавом («обогащенная» мантия). Проявления такого типа зональности фиксируется геохимическими различиями в отношении несовместимых элементов магм ОО и СОХ, лав рифтогенного и рассеянного этапов траппового магматизма Сибирской платформы. (Исп. Горбачев Н.С. Костюк А.В.).

Экспериментальное изучение плавления мантийного высокобарного гранат-содержащего карбонатита как в «сухих» условиях, так и в присутствии водного (H_2O) и водно-углекислотного (H_2O+CO_2) флюида при P=4 ГПа и T = 1100-1450°С. Будут определены составы образующихся при этом магм, рестита, а также условия образования сверхкритического флюидо-расплава.

Резюме. Экспериментально установлена высокая, до 65 мас.%, растворимость Ар в карбонатных расплавах в интервале Т=1200-1400°С, Р=3.5-4 ГПа. Следовательно, для насыщения мантийных карбонатных магм Ар требуются высокие концентрации фосфора, источником которого являются фосфаты субдуцированной океанической плиты, а магматические резервуары с их протолитами -- источниками магм, перспективных на Ар оруденение. Близкие к 1 вариации коэффициентов разделения (DAp/Cb) более чем 35 микроэлементов, включая REE и Y, между апатитом и Са- и Na-K-Са карбонатными расплавами свидетельствуют о том, что фракционирование Ар не будет приводить к эффективному разделению этих элементов в карбонатных расплавах независимо от их состава. В тоже время фракционирование Ар будет приводить к обеднению Na-K-Ca карбонатных расплавов высокозарядными (Hf, Nb, Zr, Ta, W, Th) и сидерофильными (Ni, Fe,Cr) элементами из-за высоких значений (до 100 и более) коэффициентов разделения этих элементов между Ар и Na-K-Ca карбонатным расплавом.

Экспериментальное изучение плавления мантийного высокобарного Grt-содержащего карбонатита (UHPC) из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия при мантийных Р-Т.

Введение. Дайки палеозойских (~452 млн. лет) высокобарных гранат-содержащих карбонатитов (UHPC) совместно с карбонат-биотитовыми пироксенитами и эклогитами локализованы в каледонидах метаморфического покрова Тромсе, сложенного силикатно-карбонатными породами. UHPC относятся к числу редких представителей карбонатитовой магмы, внедрившихся в верхние горизонты земной коры, содержащие высокобарные реликтовые минералы мантийных пород.

<u>Фазовые соотношения</u>. Матрица UHPC представлена карбонатом кальцит-доломитового состава с включениями граната (до 15-20 %) и акцессорных минералов (<1 %) апатита, сфена, ильменита, рутила. По структурным соотношениям и химизму выделено две генерации граната. Реликты ранней генерации гранатов Grt0 состава Руг₁₅Gros₂₅Alm₆₀ слагают ядро зональных гранатов. Они обеднены редкоземельными элементами (REE), концентрации CREE<10-2 мас.%. Реакционные гранаты второй генерации Grt1 состава Руг5Gros65Alm30 образуют самостоятельные выделения и каймы вокруг протовыделений первичного граната. Grt1 аномально обогащены (до 4-8 мас.%) легкими редкими землями (ЛРЗЭ). По соотношению CaO-Cr₂O₃ Grt относятся к эклогитовому типу. Для выяснения физико-химических условий формирования UHPC при $T = 950-1400^{\circ}$ C, P = 4.0 ГПа изучены особенности фазовых соотношений при плавлении UHPC в «сухих» условиях и с H₂O+CO₂ флюидом.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппаратуре типа НЛ с использованием многоампульной методики с Au, Au-Pd и Pt ампулами. Исходным материалом служили тонкие порошки Grt-содержащего карбонатита UHPC, источником H₂O+CO₂ (15 мас.%) – дигидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄ x 2H₂O. Температура измерялась Pt₃₀Rh/Pt₆Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в ± 10°С и ± 1 кбар. Продукты экспериментов изучались и анализировались на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенном детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром INCA WAVE 700 в ИЭМ PAH

<u>Результаты.</u> 1) «Сухие условия». Т «сухого» солидуса ~1050°С. Состав субсолидусной ассоциации при T = 950°С – карбонат Cb, Cpx, калий-содержащий клинопироксен КCpx, Grt, акцессорные минералы (AM) – биотит Bt, апатит Ap, ильменит Ilm, сфен Sph. В интервале T от 1050 до 1150°С надсолидусная ассоциация представлена Cal, Grt, Cpx, и акцессорными минералами – Bt, Ap, Ilm, рутилом Rt. Cpx стабилен до T \geq 1150°С, Grt – до T \leq 1300°С. При T = 1300°С с карбонатитовым расплавом (CbL) сосуществует зональный Grt. T солидуса \geq 1300°С.

2) H_2O+CO_2 флюид. При плавлении с H_2O+CO_2 флюидом солидус понижается до T < 950°С. При T = 950°С карбонатитовый расплав (CbL) сосуществует с кальцитом (Cal), Cpx, Grt. Акцессорные минералы – Apt, Bt. Cpx стабилен до T = 1150°С, Grt – до T < 1250°С. Т ликвидуса > 1150 и < 1250°С. При закалке надликвидусного карбонатно-силикатного расплава (CbSiL) образуется смесь микролитов переменного состава от карбонатно-силикатного (CbSi) до силикатно- карбонатного (SiCb).

<u>Выводы.</u> Таким образом, плавление UHPC происходит в широком Т интервале. В «сухих» условиях Т «сухого» солидуса – 1050°С, а Т ликвидуса порядка 1270°С.

При плавлении UHPC с H_2O+CO_2 флюидом T солидуса понижается до 950°С, а T ликвидуса – до 1250°С. В субликвидусной области с карбонатитовым расплавом сосуществует зональный гранат, реакционная кайма которого по сравнению с центральной его частью обогащена СаО, TiO₂, SrO, обеднена FeO, MgO, MnO. В экспериментах с H_2O+CO_2 флюидом при T = 1400°С, P = 4 ГПа наблюдалось расслоение карбонатитового расплава на высокои низко-Са карбонатно-силикатные жидкости с выделением графита. Результаты экспериментов свидетельствуют о формировании характерной для UHPC ассоциации карбонат-зональный гранат в интервале T = 1200-1250°С. (Исп. Горбачев H.C. Костюк А.В).

ПРИЛОЖЕНИЕ. Краткие результаты 2016 г. по гранту РФФИ 14-05-00752а «Физико-химические условия и геохимические особенности карбонатно-сульфидносиликатного расслоения флюидсодержащих мантийных магм (по данным экспериментальных и геологических исследований)» (рук. Костюк А.В.) 1. Для оценки влияния физико-химических условий Т, Р и состава флюида (на растворимость акцессорных минералов (АМ) в силикатных расплавах была изучена система перидотит-базальт-(K, Na)₂CO₃ ± (H₂O, H₂O+CO₂ флюид) + АМ при T=1100-1250°C, P=0.3-0.5 и 4.0 ГПа. Концентрации P, S, Ti, Zr, Cr в расплавах определяют растворимость их минералов-концентраторов, которыми в исследуемой системе являлись апатит, пирротин, ильменит, циркон и хромит соответственно. Результаты проведенных исследований показали:

- во всех экспериментах апатит не был обнаружен, что свидетельствует о высокой его растворимости в расплавах. Следовательно, полученные в экспериментах концентрации P_2O_5 в «сухих» и флюидсодержащих силикатных расплавах ниже концентрации насыщения расплавов фосфором, при которой апатит стабилен. Концентрация насыщения P_2O_5 в расплавах с H_2O+CO_2 флюидом 1.0 мас.%, в водосодержащих 0.3 мас.% и 0.8 мас.% в «сухих» расплавах;

- состав флюида влияет на состав расплавов и растворимость в них АМ. При Р=0.3-0.5 ГПа в водо-содержащей системе образуются расплавы более кислого состава, от андезита до андезито-базальта; в H₂O+CO₂ -содержащей системе – расплавы базальтового состава. При сходных Р-Т в H₂O+CO₂ –содержащих расплавах растворимость АМ в 2-3 раза выше, чем в H₂O-содержащих;

- при Р=0.3-0.5 ГПа сера связана только с сульфатным расплавом ангидритового состава. Высокие концентрации серы в расплаве (~ 1.5 мас.%) можно объяснить тем, что при fO_2 , отвечающих Со-СоО буферу, происходит окисление сульфидной серы (S²⁻) до сульфатной (SO₄²⁻). Согласно имеющимся экспериментальным данным, концентрация серы в водосодержащих расплавах в равновесии с сульфидным расплавом при P \leq 0.5 ГПа составляют 0.1-0.2 мас.% [Костюк, Горбачев, 2011; Kostyuk, Gorbachev, 2013], а в равновесии с сульфатным расплавом - более 1 мас.% [Jugo et.al., 2005];

- при Р=4.0 ГПа наблюдалось расслоение силикатного расплава на несмесимые силикатный, карбонатный и сульфидный расплавы. Коэффициенты распределения основных породообразующих элементов (в т.ч. титана, циркония, фосфора, серы) между сосуществующими силикатным и карбонатным расплавами показали, что основным концентратором Na, Mn, Zr, S, Ca, P является карбонатный расплав, Si, Al, K, Mg, Fe, Ti – силикатный расплав.

2. Существенная роль в метасоматозе верхней мантии принадлежит карбонатитовым расплавам. Как правило, в ассоциации с карбонатитами встречаются щелочные породы Na ряда, гораздо реже встречаются обогащенные калием породы. Согласно существующим представлениям, высококалиевые магмы (KLSil), в которых K₂O>Na₂O, могут формироваться при плавлении флогопит-содержащих перидотитов верхней мантии при участии H₂O-содержащих флюидов или расплавов, способных концентрировать К2О в равновесии с флогопитом. Для выяснения потенциальной возможности эклогитов в качестве источника KLSil и LCarb, и роли H₂O в их генезисе экспериментально была изучена система эклогит (толеит-базальтового состава)карбонат (CaCO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃)±H₂O при Р=4 ГПа, T=1100-1300°C. В результате проведенных исследований было установлено, что карбонатитовые и высоко-К силикатные расплавы образуются совместно при частичном плавлении карбонатизированного H₂O-содержащего эклогита при Р=4 ГПа интервале T=1100-1250°C. При надликвидусных Т (~1300°С) существует сверхкритический силикатно-карбонатный флюидорасплав SCFL с полной смесимостью KLSil и LCarb. Критическая температура Тк больше 1250 и меньше 1300°С.

При частичном плавлении карбонат-содержащего эклогита при Р=4 ГПа, T=1200°С в «сухих» условиях карбонатитовые магмы формируются при ликвации карбонатизированного силикатного расплава, сосуществующего с Срх + Chr ± Bt. Образование первым KLSil в водосодержащей системе при частичном плавлении эклогита, а LCarb в «сухой» системе при ликвации карбонатизированного силикатного расплава можно объяснить существенным понижением Т плавления силикатов по сравнению с карбонатом в присутствии H₂O-содержащего флюида. Так как источником KLSil и LCarb являлся карбонатизированный эклогит, то деструктивные тектонические обстановки являются благоприятными для зарождения К-силикатных и карбонатитовых магм.

3. Экспериментально изучено взаимодействие карбонатитового расплава с эклогитом и распределение редких и редкоземельных элементов между Срх, Grt и карбонатитовым расплавом при T=1100-1350°C, P=4.0 ГПа.

Выявлены широкие (на 2,5-3 порядка) вариации коэффициентов распределения D Si/Cb микроэлементов между Si и Cb. Высоким сродством к карбонату (D силикат/ карбонат < 1) обладают P, LREE, Sr, Ba, U, Th, Ta, a к силикатам (D силикат/ карбонат > 1) – элементы группы Fe - Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn. В ассоциации с карбонатом в отношении большинства микроэлементов Grt является более эффективным концентратором микроэлементов, чем Cpx. Тренд D REE Si/Cb положительный. С увеличением N D REE Grt/Cb увеличивается от $n \cdot 10^{-1}$ y La до 10 и более, у Lu. В меньшей степени изменяется D REE Cpx/Cb, от $n \cdot 10^{-2}$ до 2 соответственно.

В системе Grt/Cb наблюдается сложная зависимость распределения D Grt/Cb средних и тяжелых REE (от Eu до Lu, а также Th, U) от T. Зависимость D Cpx/Cb от T для всех РЗЭ положительная. Наиболее существенная, более чем на порядок D эта зависимость у сильно несовместимых для Cpx элементов Ba, LREE, D Cpx/Cb Ba, La с увеличением T от 1200 до 1350°C возрастают от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-1}$. С увеличением D Cpx/Cb в ряду РЗЭ T-эффект ослабевает, не превышает полпорядка.

Раздел 3. Фракционирование изотопов железа и углерода при высоких давлениях. Расчёт изотопных факторов карбида кремния. Расчёты углеродных и кремниевых равновесных факторов для карбида кремния, оценка влияния политипов на изотопные константы SiC (*д.х.н. В.Б.Поляков*).

В 2016 проведен расчёт углеродных и кремниевых равновесных изотопных факторов (β-факторов) для карбида кремния (SiC). За основу был принят расчёт изотопных факторов для кубической модификации (3C) карбида кремния. Расчёт проводили методами динамики кристаллической решётки на основе модели жёстких ионов (Vetelino and Mitra, 1969), коректность которой была подтверждена последующими спектроскопическими исследованиями (Nakashima et al., 1986; 1989; 1991; 2000). Модель представляет собой сочетание кроткодействующих центральных и нецетральных сил и дальнодествующего кулоновского взаимодействия. Для согласования расчитанных частот с экспериментальными данными по Рамановским спектрам, дисперсионным кривым и теплоёмкости был использован масштабный частотный фактор - 0,96. Для оценки углеродных и кремниевых β-факторов нами были рассчитаны фононные спектры (плотности состояний) карбида кремния для основного изотополога $^{28}\mathrm{Si}^{12}\mathrm{C}$ и изотопологов $^{28}\mathrm{Si}^{13}\mathrm{C}$ и $^{29}\mathrm{Si}^{13}\mathrm{C}$. По фононным спектрам указанных изотопологов были рассчитаны углеродные и кремниевые β-факторы. Проведена модификация модели для 6H и 12H политипов карбидов кремния и рассчитаны β-факторы для этих политипов. Как показали расчёты политипизм практически не влияет на величины углеродных и кремниевых β-факторов SiC. Это согласуется с известным положением, что величины β-факторов в основном определяются взаимодействием с ближайшими соседями с поправкой на второе окружение изотопнозамещаемого атома.

Углеродные изотопные факторы карбида кремния хотя и существенно превышают β -факторы карбида железа (Horita and Polyakov, 2015), но значительно меньше, чем соответствующие β -факторы наиболее распространённых соединений углерода – графита, алмаза, карбонатов, метана и других органических соединений. Это означает, возможность формирования соединений, обогащённых лёгким изотопом углерода ¹²С, за счёт окисления карбида кремния, сформировавшегося в условиях восстановительной атмосферы ранней Земли. Обнаруженные в метеоритах частицы карбида кремния значительно сосуществующих алмаза и графита. (Исп. Поляков В.Б)..

ПРИЛОЖЕНИЕ. Результаты по Проекту РФФИ 16-05-01020 (рук., д.х.н., В.Б.Поляков).

Отработана методика проведения мессбауэровских исследований для определения равновесных изотопных факторов железа. Установлено, что для получения надёжных результатов от β -факторам железа для исследуемых материалов достаточно проведения экспериментов в интервале от "азотных" температур до комнатных. Обработка экспериментальных данных в терминах температуры Мессбауэра и разложения Тирринга приводит к практически идентичным результатам. Для достижения достаточной точности необходимо получение не менее 10 – 12 экспериментальных "точек" при разной температуре.

Проведён синтез ряда сульфидов с повышенным содержанием изотопа ⁵⁷Fe: троилит, пирротин, (Zn,Fe)S – сфалерит, пирит, халькопирит и др. Проведены первые эксперименты по определению β-факторов железа для пирита; показано хорошее согласие с результатами оценки β-факторов железа для пирита по данным неупругого γ-резонансного рассеяния на ядрах ⁵⁷Fe (Polyakov et al., 2013) и теоретическими оценками на основе DFT подхода.

• Проведён расчёт β-факторов железа для троилита и магнетита, получено хорошее согласие с оценками на основе Мессбауэровской спектроскопии (Permyakov et al., 2007) и неупругого γ-резонансного рассеяния (Polyakov et al., 2007)

Тема 2. Физико-химическое моделирование условий зарождения и эволюции магм (Научн. рук. д.ф.-м.н.А.Г.Симакин, д.г.-м.н. Э.С. Персиков) ГР 01201050058

Раздел 1. Транспортные, физико-химические свойства и структура флюидно-магматических систем при РТ параметрах земной коры и верхней мантии (д.г.-м.н. Э.С.Персиков).

1. Диффузия петрогенных и летучих компонентов в магматических расплавов в ряду кислыеосновные при Т, Р – параметрах земной коры и верхней мантии.

Разработана методика и получены первые предварительные экспериментальные данные по диффузии воды в кимберлитовых расплавах при температурах до 1500 °C и давлениях до 2-х МПа.

Ранее нами получены достоверные экспериментальные данные по диффузионной подвижности воды в магматических расплавах в ряду обсидиан – дацит – андезит - (базальт) в широких диапазонах концентраций H₂O (0.1 - 6 мас. %), температуры (700° – 1300°C) и давлениях воды до 200 МПа [Persikov et al., 2010; 2014 и др.]. Однако, экспериментальные данные по диффузии воды в кимберлитовых

расплавах отсутствуют по сей день, что связано прежде всего с их высокой скоростью кристаллизации и сложностью получения стекол (закаленных расплавов) с диффузионными профилями воды. Поэтому на первом этапе поисковых исследований, наряду с экспериментальными исследованиями, нами предложен следующий метод. Теоретический анализ полученных данных по диффузии воды в магматических расплавах в ряду обсидиан – дацит – андезит – базальт и их вязкости позволил разработать структурно-химическую модель расчетов и прогноза вязкости магм и диффузии воды в них в широком диапазоне T, P – параметров и составов магм кислые – основные [Персиков и Бухтияров, 2009; Persikov et al., 2010].

На основе впервые полученных нами экспериментальных данных по вязкости модельных кимберлитовых расплавов (Ab₃₈Cal₆₂, мол. %) при давлениях до 7.5 ГПа [Persikov et. all, 2015], с использованием упомянутой структурно-химической модели, получены обоснованные зависимости диффузии воды в кимберлитовых расплавах от температуры. Результаты расчетов температурной зависимости диффузии воды в модельных кимберлитовых рас-



Рис. 8. Температурная зависимость диффузии воды в модельных кимберлитовых расплавах - прогноз и базальтовых расплавах – эксперимент [Persikov et al., 2010, 2014] в широком диапазоне температур 1300 °C – 1800°C (P_{H_2O} = 100 МПа, погрешность прогноза ± 0,14 логарифмической величины).

Анализ полученных данных показал:

 диффузионная подвижность воды в кимберлитовых расплавах выше на более чем 0.5 порядка величины по сравнению с базальтовыми расплавами при соизмеримых значениях температур.

2 - температурная зависимость диффузии воды в модельных кимберлитовых и базальтовых расплавах подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса – Френкеля-Эйринга: $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$, (1)

где $D_0 - M^2/cek$, предэкспоненциальная константа, $R = 8,3142 \text{ Дж/моль} \, ^{\circ}K - универсальная газовая постоянная, Е – Дж/моль, энергия активации процесса диффузии воды, Т – температура в <math>^{\circ}K$.

В соответствии с уравнением (1) получены следующие значения энергий активации диффузии воды в таких расплавах: Е = 82000 ± 800 Дж/моль – кимберлитовый расплав и Е = 107000 ± 1070 Дж/моль – базальтовый расплав. Установленные экспериментальные (базальтовый расплав) и прогнозные (кимберлитовый расплав) значения энергий активации диффузии воды, достаточно хорошо соответствуют существенно разной степени деполимеризации этих расплавов: 100NBO/T = 313 (кимберлитовый расплав) и 100NBO/T = 67 (базальтовый расплав). (Исп. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Бондаренко Г.В., Некрасов А.Н.).

2. Структура флюидно-магматических систем при РТ параметрах земной коры.

Влияние растворенной воды на структуру риолитовых магм при PT параметрах земной коры (in situ эксперименты)

Объектом исследования являлись обсидиановые стекла с содержанием воды до 10 мас.%, которые были синтезированы в аппарате высокого газового давления и аппарате типа "цилиндр-поршень" при температуре 1000-1100°С и давлении от 4 до 10 кбар.

Содержание воды в стеклах определялось комплексом методов: количественной отраженной ИК спектроскопией, на основе работы (Lowenstern & Pitcher. 2013) с помощью FTIR спектрометра Nicolet Nexus 670 (г. Бристоль) и метода KFT с помощью прибора AQUA 40.00 (ИЭМ РАН). Измеренные концентрации воды показали хорошую сходимость обоими методами с исходными концентрациями воды в образцах.

Рамановские спектры, полученные для данных образцов с помощью прибора JY Horiba XPloRA (кафедра петрологии геол. ф-та МГУ, г.Москва), имеют чётко выраженные полосы в области 2900-3700 см⁻¹ для воды и 200-1200 см⁻¹ для силикатных колебаний, отношение которых имеет линейную зависимость от содержания воды. Полученные образцы могут быть использованы в качестве первичных стандартов для измерения воды в природных риолитовых стёклах.

Для проведения высокотемпературных спектроскопических измерений была разработана система внешнего нагрева для ячейки с алмазными наковальнями типа "lever type". Были опробованы две конфигурации внешнего проволочного нагревателя: вокруг образца и вокруг поддерживающих опор для алмазных наковален. При расположении нагревателя вокруг поддерживающих опор для алмазных наковален наблюдалась графитизация внешней стороны алмазных наковален при температурах выше 900°С. При расположении нагревателя непосредственно вокруг гаскеты с образцом удалось избежать графитизации алмазных наковален и поднять температуру экспериментов до 1100°С. Из-за ряда трудностей, связанных с точным определением температуры и давления во время эксперимента, не удалось провести запланированные спектроскопические измерения водосодержащих риолитовых расплавов. Работа будет продолжена в 2017 г. (Исп. Черткова Н.В., Степанов О.В., Плечов П.Ю., Бухтияров П.Г.).

Раздел 2. Реология кимберлитовых магм в процессах их зарождения, эволюции и вулканизма (экспериментально-теоретическое исследование). Проект РФФИ, No: 15-05-01318а (Рук. Персиков Э.С.)

Продолжение экспериментально-теоретических исследований вязкости безводных и водосодержащих базальтовых, ультраосновных и кимберлитовых расплавов при высоких давлениях

Получены первые экспериментальные данные по вязкости и энергиям активации вязкого течения ультраосновных расплавов (модельный дунит, степень деполимеризации 100NBO/T = 340) в широком диапазоне температур (1400°С - 1950°С) и при литостатических давлениях (100 МПа – 7.5 ГПа), в сопоставлении с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов (степень деполимеризации 100NBO/T = 58). Необходимый состав модельного ультраосновного расплава был получен при плавлении испорошков ходной смеси природных минералов (Ab5Di30Mgs50Cal15, мас. %) в открытых платиновых ампулах при T = 1400 °C и давлении CO₂, равном 100 МПа, с контролем баланса масс в каждом опыте. Новые экспериментальные данные по вязкости этих расплавов получены методом падающего шарика с использованием оригинальных методик и уникальных установок высокого давления:

1 - радиационный вискозиметр высокого газового давления (ИЭМ РАН).

2 - многопуансоновый аппарат высокого давления типа разрезная сфера "БАРС" (ИГМ СО РАН).

В опытах использованы платина - родиевые шарики (Pt60Rh40) диаметром $60 - 100 \mu$, а скорость их падения в расплавах определялась по времени прохождение каждым шариком определенного расстояния в расплаве при необходимых значениях температуры и давления в опыте. Время измерялось с момента выхода на нужные Т, Р - параметры до момента изобарической закалки расплава, а расстояние, пройденное шариком в расплаве за это время, определялось в закаленных образцах под микроскопом. Вязкость расплавов при заданных Т, Р - параметрах опыта рассчитывалась по известному закону Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект [Persikov, 1991]. Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости ультраосновных расплавов (погрешность ± 30 отн. %) сравнены с подобными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены практически с экспериментальной погрешностью с использованием нашей усовершенствованной физико-химической модели прогноза вязкости магматических расплавов (Рис. 9) [Persikov and Bukhtiyarov 2009, Persikov et. all, 2015] ycтановлено, что зависимость вязкости модельных ультраосновных и базальтовых расплавов от температуры соответствует экспоненциальному уравнению Аррениуса – Френкеля – Эйринга (уравнение 1) в исследованном диапазоне температур и давлений: 1300 °С – 1700 °С при умеренном давлении 100 MPa (Рис. 9а) и 1700 °С - 1950 °С при высоких давлениях 5.5 ГПа (Рис. 9б):

(1)

 $\eta_{T}^{P} = \eta_{o} \exp(E_{X}^{P} / RT),$

где: $\eta_0 = 10^{-3.5} \pm 10^{0.1}$ (0.1 Па·сек или пуазы) – пред экспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при Т $\rightarrow \infty$ [Persikov, 1991]; Т – температура (K); R = 1.987 (кал/моль^{.0}K) – универсальная газовая постоянная; E^P_X – энергия активации вязкого течения (кал/моль), которая является функцией давления и состава расплава, η^P_T – вязкость расплава при данной температуре и давлении (0,1 Па·сек, пуазы).

В соответствии с уравнением (1), температурная зависимость вязкости безводных ультраосновных и базальтовых расплавов является экспоненциальной, т.е. вязкость таких расплавов экспоненциально уменьшается с ростом температуры, и напротив, экспоненциально растет с ее уменьшением.

Впервые получены корректные значения энергий активации вязкого течения этих расплавов:

ультраосновные расплавы - $E = 135 \pm 1.3 \text{ kДж/моль}$ (P = 100 МПа) and $E = 165 \pm 1.6 \text{ kДж/моль}$ (P = 7.5 ГПа); базальтовые расплавы – $E = 190 \pm 1.9 \text{ kДж/моль}$ (P = 100 МПа) и $E = 165 \pm 1.6 \text{ kДж/моль}$ (P = 7.5 ГПа).



е -0.35 -0.55 -0.75 -0.95 -1.15 0.43 0.45 0.47 0.49 0.51 0.53 0.55 0.57 0.59 Температура, 1000/Т, К

Рис. 9. Температурные зависимости вязкости модельных безводных ультраосновных и базальтовых расплавов (погрешность экспериментальных и расчетных данных ± 30 отн. %). а) Давление 100 МПа. b) Давление 5.5 ГПа.

Из анализа полученных результатов следует также, что вязкость модельных ультраосновных расплавов экспоненциально растет в изотермических условиях (T = 1800 °C) на примерно один порядок величины с ростом давления от 100 МПа до 7.5 ГПа (Рис. 10). Установлен впервые линейный рост энергии активации вязкого течения с ростом давления. Новые экспериментальные данные по барической зависимости вязкости ультраоснованых расплавов (погрешность \pm 30 отн. %) сравнены с подобными прогнозными зависимостями вязкости базальтовых расплавов, которые получены с использованием нашей структурнохимической модели прогноза и расчетов вязкости магматических расплавов [Persikov, Bukhtiyarov, 2009]. Показано впервые, что вязкость ультраосновных расплавов при умеренном давлении (P = 100 МПа) на более чем один порядок

величины меньше вязкости базальтовых расплавов при соизмеримых значениях температуры, а при высоких давлениях ($P = 5.5 - 7.5 \Gamma \Pi a$) за счет барической зависимости вязкость модельных ультраосновных расплавов, напротив, становится больше вязкости базальтовых расплавов на примерно 0.5 порядка величины. При этом зависимость вязкость базальтовых расплавов от давления в изотермических условиях (T = 1800 °C) имеет минимум при $P \approx 5.5$ ГПа (Рис. 10). Исп. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г. (ИГМ СО РАН).



Рис. 10. Изотермические (1800 °C) зависимости вязкости ультраосновных и базальтовых расплавов от давления (до 7.5 ГПа); (погрешность экспериментальных и расчетных данных - ± 30 отн. % указана на диаграмме).

Раздел 3. Экспериментальное изучение надликвидусной дифференциации магматических расплавов как механизма концентрации рудных компонентов (*д.г.-м.н. Н.И. Безмен*).

В результате экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в 2016 г. по Проблеме 4 (задания 1 - 3) завершено экспериментальное изучение взаимодействия габбро-сиенитового расплава, соответствующего среднему составу пород массива Северный Тиман, со сложным водород-содержащим флюидом при 1000°С и 400 МПа. Состав флюида контролировался в специальной ячейке сосуда высокого газового давления. Исходный расплав расслоился в надликвидусных условиях на зоны расплавов различного состава, образующие контрастное, скрытое и ритмическое расслоение образца. Экспериментальные результаты полностью совпали с природными данными

В отчетном году также продолжались исследования диференциации расплава, экспериментальные исследования дифференциации Li-F гранитных куполов типа Хангелай (Орловка) и Этыка (Забайкалье). Серией экспериментов был подобран состав, соответствующий среднему составу массива, а также флюидная составляющая этого комплекса. Наибольший интерес представляет получение альбит-амазонитовое ритмическое расслоение, присутствующее в этих Li-F гранитных массивах. Несмотря на многочисленные опыты, пока подобного типа расслоение получить не удалось.

1. Экспериментальное моделирование дифференциации габбро-сиенитовых комплексов в связи с изучением механизма концентрации титана (на примере изучения массива Северного Тимана).

По литературным данным габбро-сиенитовый массив Северного Тимана сложен породами щелочного ряда: сиенитами, щелочными габбро, габбро, содержащими щелочные амфиболы. Для них характерно отсутствие кварца. Породы кроме титановой минерализации в значительно меньших количествах содержат фторапатит, что свидетельствует о роли фтора при дифференциации исходной магмы. Присутствие ильменита в ассоциации с титаномагнетитом показывает формирование массива в умеренно восстановительных условиях (в поле вюстита вблизи магнетит-вюститового равновесия). Предыдущие исследования по изучению нанокластерной дифференциации комплексов различного состава в надликвидусных условиях было выявлено, что взаимодействие магматического флюида сложного состава, максимально приближенного к природному, приводит к скрытому и контрастному расслоению жидкости валового состава массива. Для моделирования дифференциации габбро-сиенитового массива Северного Тимана было синтезировано гомогенное стекло, соответствующее среднему составу интрузива. Опыты проводились на УВГД с применением разработанной ранее методики контроля окислительно-восстановительных условий «мембраны Шоу» при температуре 1000°С и давлении 400 МПа. Состав флюида: $X_{H2O}^{+} = 0.29$; $X_{H2} = 0.12$; $X_{CO2} = 0.01$; $X_{CO} = 0.01$; $X_{CH4} = 0.57$; $\lg/O_2 = -14.2$, кроме того, в расплав было добавлено 2.5 мас.% фтора. После опыта наблюдалось контрастное расслоение жидкости с образованием 4 зон (рис. 11): І зона сложена щелочным габбро с высокими концентрациями ильменита и титаномагнетита, II зона представлена щелочным сиенитом, в котором рудная минерализация представлена титаномагнетитом на уровне концентрации акцессорных минералов, III зона представляет собой ритмическое чередование щелочных сиенитов и габбро. Стекла этой зоны были сильно обогащены флюидными компонентами, которые выделились из расплава во время закалки в виде крупных газовых включений. IV - V зоны представляют собой скрытое расслоение щелочного габбро, содержащего фтор- и водосодержащий амфибол (рис. 12).





Рис. 12



Рассматривая различные механизмы магматической стратификации комплексов типа габбро-сиенитового массива Северный Тиман, мы пришли к выводу, что в гипабиссальных условиях, при которых почти полностью отсутствуют градиенты температур, возникает плотностная конвективная дифференциация флюидного магматического расплава в результате гравитационной миграции нанокластеров различной плотности. Таким образом, в безградиентных условиях высокофлюидные магматические расплавы полностью дифференцируются в жидком виде. По мере миграции флюидных компонентов, как самих по себе, так и в составе флюидных оболочек кластеров в верхнюю часть расплава, который дополнительного расслаивается под действием притока флюидов, активируются процессы кристаллизации снизу вверх в магматической камере. Исполнители (Н.И. Безмен, П.Н. Горбачев.)

2. Экспериментальное исследование надликвидусной дифференциации флюидного Li-F гранитного расплава.

Экспериментальное исследование надликвидусной дифференциации флюидного Li-F гранитного расплава проведено в связи с задачей моделирования образования рудных концентраций тантала, вольфрама и олова (моделирование месторождения Орловка и Этыка, Забайкалье).

В текущем году были продолжены исследования по изучению Li-F гранитных массивов, содержащих по данным флюидных включений F, B, Cl во флюидной фазе наряду с присутствием газов системы H-C-O. В качестве объекта для моделирования было выбрано Орловское месторождение Восточного Забайкалья. Для этого месторождения характерно ритмическое чередование альбитобогащенных и микроклин-обогащенных пород (амазонитов). Несмотря на многолетние исследования этого месторожления, валовый состав массива оставался неизвестным. В этом году мы провели серию экспериментов с различным валовым составом, определенным самостоятельно, исходя из геологического разреза Орловского месторождения. В экспериментах в надликвидусных условиях при T=800°С и давлении 200 МПа в присутствии флюида, соответствующего данным изучения газово-жидких включений этого массива, т.е. состав флюидов содержал следуюкомпоненты: X_{H2O}=0.74, X_{H2}=0.06, X_{CO2}=0.05, шие X_{CH4}=0.15, lgfO₂ = -16.5, F =2.8 мас.%, B₂O₃=2.1 мас.%, Cl =1.98 мас.% было получено неярко выраженное жидкостное расслоение, что связано с не совсем точным определением валового состава массива. К настоящему времени продолжаются исследования надликвидусной дифференциации для различного исходного состава расплава при разных температурах и давлениях. (Исп. Н.И. Безмен, П.Н. Горбачев).

Раздел 4 Флюидно-магматические и рудообразующие системы вулканов Севера Камчатки (д.ф.-м.н.Симакин А.Г.).

Предложен механизм образования алмазов в зоне субдукции Камчатки в результате флюидно-магматического взаимодействия. Карбонаты неустойчивы в смеси с силикатами при давлениях ниже 2-3 ГПа (в зависимости от составов фаз). Границы равновесия реакции декарбонатизациии с выделением CO_2 проходят в РТ пространстве под большим углом так, что нагревание на 150°С повышает равновесное давление до 15 кбар. Иначе говоря, если карбонатизированная мантия или всплывший в манитином клине агрегат карбонатов и силикатов корового происхождения пересекаются потоком горячего магматического расплава, то давление локально может значительно повыситься за счет генерации CO_2 .

Для простоты было рассмотрено сферическое включение смеси карбонатов и силикатов, в которой выделилось некоторое количество СО2 за счет реакции декарбонатизации. Сфера помещается в бесконечную упругую среду, лишенную пористости. Задача решена в пороупругом приближении [Detournay and Cheng, 1993], т.е. рассмотрена немедленная реакция без учета вязкой релаксации и фильтрации. Граничные условия учитывают, что на границе сред сшиваются радиальные напряжения и перемещения, на бесконечном удалении напряжения (избыточные относительно начальных литостатических) стремятся к 0. Решение, удовлетворяющее условию механического равновесия и уравнениям состояния сред, достаточно просто (если избыточный флюид распределен равномерно): внутри включения постоянный средний стресс и давление флюида. Подставив реалистичные значения механических параметров, было получено, что давление флюида возрастает на 1.5 ГПа при росте количества флюида на 25 % (начальная пористость 1%), при этом литостатическое давление во включении растет на 0.13 ГПа, а максимальный девиаторный стресс на границе включения достигает 0.19 ГПа. Размер включения определяется параметрами теплового взаимодействия с магмой. Основной объем флюида составляли восстановленные газы, содержащие металлоорганические соединения никеля и марганца. При термическом разложении образовались алмазы размером около 200 мкм с включениями Ni и Mn.

Предполагается, что за счет девиаторных напряжений происходит разрушение включения и впрыскивание флюида в магму. Рост алмазов начинается внутри включения, так, видимо, получаются авачинские алмазы с многочисленными дислокациями и двойниками [Kaminsky et al., 2016], отражающими высокие девиаторные напряжения. Рост продолжается в свободной газовой фазе (толбачинские алмазы). Магма при впрыскивании флюида поднимается с ускорением и выносит алмазы на поверхность (Исп. *д.ф.-м.н. Симакин А.Г.*).

Проект DFG-РФФИ № 15-55-12040 «Fe-Mg и микроэлементная зональность в оливиновых фенокристаллах камчатских базальтов» (рук. Т.Г. Чурикова, исп. Б.Н.Гордейчик).

Изучена зональность оливинов по основным компонентам и микроэлементам (P_2O_5 , Al_2O_3 , NiO, Cr_2O_3) из различных объектов Камчатки: (1) базальт моногенного извержения вулкана Толбачик 1941 года, (2) породы извержения Толбачика 2012-2013 гг. из прорывов Меняйлова и Набоко, (3) лава вершинного извержения Ключевского вулкана 2013 года, (4) базальт дайки вулкана Шивелуч, (5) базальт маара на вулкане Шивелуч. Для оценки P-T- fO_2 условий кристаллизации мы использовали алгоритмы из [Loucks R.R., 1996, Putirka K. et al., 1996, Putirka K., 2008, Danyushevsky L. & Plechov P., 2011, Simakin A. et al., 2013]. Коэффициент диффузии Fe-Mg и его зависимость от T, P, Fo и fO_2 рассчитывались по работе [Costa F. & Morgan D., 2011].



Рис. 13. Зональность оливинов в породах извержения вулкана Толбачик 1941 г. Измеренные значения форстерита – красные кружки, построенное методом наименыших квадратов аналитическое решение уравнения диффузии – синяя линия.

Некоторые кристаллы имеют простую зональность, которая имеет диффузионное происхождение, и образовалась при контакте оливинов с неравновесной магмой. Так, все оливины из лав извержения вулкана Толбачик 1941 года обнаруживают диффузионную зону на краях кристаллов шириной 30-50 мкм, которая полностью соответствует классическому аналитическому решению диффузионного уравнения.

Кристаллы из других извержений имеют более сложное строение и в их строении отмечаются несколько эпизодов смешения и кристаллизации. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. События смешения могут наблюдаться как на мантийном уровне (Толбачик 1941 и базальты Шивелуча), так и в коровых очагах (Ключевской 2013 и Толбачик 2012-2013). Время нахождения кристаллов оливинов в очагах до извержения после событий смешения меняется от 6 до 225 дней для извержений из коровых магматических очагов и от 39 до 621 дня для смешения на мантийном уровне.

Раздел 5. Перекристаллизация клинопироксена в расплаве при циклических колебаниях температуры (д.ф.-м.н. Симакин А.Г. к.г.м.н. В.Н. Девятова.).

Экспериментально изучена перекристаллизация клинопироксена в расплаве Ab55Di45 при P=2 кбар и CH2O=3.3 мас.% при колебаниях температуры прямоугольной формы от T=1155 до 1135C ($+5^{\circ}$ C выше и 15°C ниже ликвидуса, соответственно). Полупериод колебаний изменялся от 2 мин до 1.5 час, а их количество от 1 до 8.

Установлено, что важным параметром, контролирующим динамику кристаллизации, является диффузионное время (t1) полного растворения самого крупного кристалла (полуширина порядка 10/2=5 мкм). Оно оценено нами в 15-20 мин. по скорости диффузии кремнезема в расплаве (диффизия по (Чехмир и др. 1991, Mungall, 2002), вязкость по (Hui and Zhang, 2007)).

В экспериментах с полупериодом $\omega_{1/2} < t1$ за горячий период колебаний происходит частичное растворение части кристаллов, за холодный период сохранившиеся кристаллы обрастают пироксеном с достижением равновесного объемного содержания. С ростом числа и периода колебаний соответственно наблюдается «созревание» множества кристаллов с ростом среднего размера и сокращения числа кристаллов в объеме. При увеличении циклов от 3 до 8 длина закалочных зерен увеличилась от 13 мкм до 24 мкм, при изменении габитуса кристаллов от призматического (ширина/высота/длина) 1/1/3 к таблитчатому 1/1.9/1.9. Поученные данные подтверждают теоретическую модель Simakin and Bindeman (2008).



Рис.14. Изображения образцов из экспериментов с колебаниями температуры с одинаковой амплитудой и разным периодом и распределения кристаллов Срх по размерам: а) полупериод колебаний меньше времени растворения кристаллов, BSE изображение продуктов опыта 50; б) полупериод больше времени растворения кристаллов, BSE изображение опыта 72.

В зависимости от полупериода циклов 2 мин – 20 мин, длина закалочных увеличилась от 13.5мк. до 15.6 мк, при изменении габитуса 1/1.3/5 к 1/1/2.2.

Вторым важным параметром является время релаксации распределения субкритических зародышей в расплаве (τ) при перегреве к равновесному значению («диссипация избыточных субкритических кластеров». В экспериментах при $t1 < \omega_{1/2} < t1 + \tau$ в горячий полупериод происходит полное растворение кристаллов и их гомогенная нуклеация в начале каждого полупериода роста. В этом режиме в наших опытах выросли наиболее крупные кристаллы с хорошо видимыми ядрами и наросшей закалочной каймой. Длина ядер составляет 16мк, вместе с закалочной каймой 47мк, при соотношении длина/высота/ширина 1/1.2/1.5.

В одном из опытов с $\omega_{1/2} > t1+\tau$ после двух периодов колебаний образовалось стекло, поскольку за холодный полупериод кластеры в процессе релаксации не успевали достичь критического размера. При сильном перегреве до 1200° С даже на две минуты при переохлаждении DT= 15° С гомогенной нуклеации не было отмечено даже после 5 часов выдержки.

Для интерпретации CSD решалась система интегродифференциальных уравнений, описывающая максимальный размер кристалла (R(t)) и объем образовавшихся кристаллов в зависимости от времени с учетом наблюдаемого CSD. Скорость роста упрощенно была выражена как функция состава (C), пересыщения (ΔC) и температуры как

$$G = a\Delta C(T,C)/\eta(C,T)$$

где *a* - кинетический коэффициент, а $\eta(C,T)$ - вязкость в зависимости от температуры и состава. Полная объемная доля кристаллов пироксенов и CSD, достигаемые при закалке, в отобранных экспериментах воспроизводились подгонкой параметра *а*. По найденному *а* и измеренным CSD рассчитывались скорости роста и нуклеации в основное время опытов (до закалки). На рисунке видно, что в 55 минутном холодном цикле опыта 72 рост происходит первые 10-15 минут. Скорости роста пироксена при ΔT =15 и 30°С оценены в 0.34е-05 и 0.56е-05 см/сек соответственно, что согласуется с опубликованными ранее данными. При интерпретации экспериментальных CSD впервые получены корректные значения скорости нуклеации, выявлен нестационарный характер процесса зародышеобразования. По результатам работы подготовлена статья в журнал American Mineralogist.



Рис. 15 Обработка результатов эксперимента 72 ($\omega_{1/2} > t1$): рассчитанные по модели скорости нуклеации и кристаллизации диопсида опыта 72, скорости роста и нуклеация на графике нормализованы на максимальные величины.

Раздел 6. Свойства сухого флюида СО-СО₂ в контексте флюидно-магматического взаимодействия (*д.ф.-м.н. А.Г.Симакин*)

1. Изучение растворения сфена во флюиде CO-CO₂.

Изучены кристаллы сфена CaTiSiO₅ обработанные восстановленным углекислым флюидом по двух-ампульной методике. Установлено, что в результате преимущественного выноса кремнезема образуется агрегат перовскита и щелочного расплава с растворенным в нем флюидом. Ca-TiSiO₅ = CaTiO₃ + SiO₂(F)



Рис. 16 Сфен, прореагировавший с флюидом: a) BSE изображение поверхности сфена, на поверхности минерала отмечаются многичисленные частицы переотложенной платины различного облика; б) сечение зоны реакции сфена с флюидом: светлая фаза перовскит, темная фаза расплав, серая фаза сфен.

Расплав обогащен калием, привнесенным флюидом, при примесном его содержании в альбите. Поверхность зоны реакции при закалке покрывалась новообразованным сфеном с пониженным содержанием Nb и Ce. Также отмечено отложение закалочных кристаллов платины с удлиненным габитусом (нитевидных). Количество отложенной платины отвечает ее растворимости во флюиде при 1000°С и P=2 кбар в виде Pt(CO)₄. Выщелоченный из сфена церий переносился в альбитовый расплав ловушку. (Исп. Салова Т.П., Симакин А.Г.).

2. Оценка растворимости различных компонентов во флюиде CO-CO₂ при P=2 кбар и T= 850-900°C. По данным LA-ICP-MS методом баланса масс с учетом плотности флюида и альбитового стекла, пористости порошка стекла оценена растворимость во флюиде платины (15 ppm), марганца (150 ppm) и церия (20 ppm). Оценены содержания фосфора (0.22 мас.%), серы (0.33 мас.%), стронция (0.34 мас.%) во флюиде. Содержания трех последних компонентов могут быть далеки от растворимости. Фосфор в малых количествах входил в сфен из щелочных пород в виде вкрапленников апатита, насыщения, видимо, не произошло. А стронций и сера в качестве примесей присутствовали в расплава флюидом, т.е. правильнее использовать Кр. Анализ стекла после опыта проведен методом LA-SIMS в США Р.Габитовым.

3. Опыты с флюидом СО-СО₂ с серой.

Поставлены первые опыты с добавлением в восстановленный углекислый флюид серы. Во флюидных пузырях в стекле ловушке впервые в петрологическом эксперименте был идентифицирован методом Рамановской спектроскопии COS (узкая 859.1 см⁻¹ и широкая 2053 см⁻¹ полосы). Согласно нашим расчетам (Симакин, 2014) этот компонент является преобладающей формой серы в восстановленном флюиде (QFM-2<fO2<NNO+0.5), его содержания превосходит на порядок концентрацию СО при высоких давлениях (около 1 GPa). Из-за присутствия воды во флюиде помимо COS отмечены H₂S и серо-органические соединения. Данные по подвижности благородных металлов и других компонентов в этом флюиде обрабатываются и будут представлены в 2017 году. Таким образом, впервые подтверждено образование одного из ключевых компонентов сухого флюида (COS, CS₂, COF₂), предсказанных нами теоретически. (Исп. Салова Т.П., Симакин А.Г.).

Изучение влияния малой летучести кислорода на ликвидус амфибола и его состав в расплаве высокомагнезиального андезита при давлениях 2-5 кбар (д.ф-м.н. Симакин А.Г., м.н.с. Шапошникова О.Ю., к.г-м.н. Салова Т.П.)

В 2016 году проведена серия экспериментов различной длительности от 4 до 48 часов с высокомагнезиальным андезитом при P_{H2O}= 5 кбар с целью изучить максимальный эффект поглощения железа стенками платиновых ампул на кристаллизацию амфибола и достичь предельной степени окисления расплава. Обнаружено, что по мере падения уровня содержания железа в расплаве происходит увеличение содержания Mg²⁺ в октаэдрических позициях M(1-3) вплоть до предельных 4 афе при выдержке 24 часа. При выдержке 48 часов амфибол в качестве ликвидусной и закалочной фазы исчезает и замещается пироксенами, главным образом, кальциевым пироксеном. Содержание магния в пироксенах также растет, причем дву-пироксеновый геотермобарометр (Путирка, 2008) довольно точно предсказывает равновесное давление по составам экспериментальных фаз в 24 часовом опыте - в среднем около 4.5 кбар (ошибка 0.5 кбар), в то время как температура оказывается завышенной на 25-50°С. Ошибка определения температуры, видимо, связана с высокой магнезиальностью Срх в окисленном расплаве. Летучесть кислорода по нашему Срх оксометру достигла при 24 часовой выдержке NNO+1. Некоторые составы Срх указывают на летучесть около NNO+2. Таким образом, летучесть кислорода в ампуле, задаваемая летучестью водорода в горячей зоне установки (она выравнивается с fH₂ в платиновой ампуле) несколько ниже, чем на установке в геоинституте в Ганновере (отвечает буферу MnO-Mn₃O₄ = NNO+3.8, T=1000°C), однако она выше, чем NNO+0.5, как предполагалось ранее. Наши эксперименты показывают, что соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+},$ а также содержание Fe^{3+} в позиции M2 зависят от общего содержания железа в расплаве. В связи с этим вызывает сомнение достоверность универсального моноамфиболового геооксометра Ридольфи (Ridolfi et al., 2010). Ранее нами (Симакин и Шапошникова, 2017) было показана недостоверность геобарометра Ридольфи (Ridolfi, Renzulli, 2012).

Раздел 7. Исследование образования жидкостной несмесимости в риолит-дацитовых расплавах при температуре 1250°С и давлении 2 кбар под воздействием летучих компонентов: воды и солей (д.г.-м.н. А.Р.Котельников, к.г.-м.н. Н.И.Сук, д.г.-м.н. З.А.Котельникова)

Анализ распределения главных (и рудных) элементов во флюидно – магматической системе при T=1200°C и P=1-6 кбар. (Исп. Котельников А.Р., Сук Н.И.)

Экспериментально исследовано плавление в системе трахириолит - вода. В качестве стартовых материалов применяли порошок трахириолита (состав, мас.%: Na₂O -2.97(19); MgO – 0.15(6); Al₂O₃ – 11.51(12); SiO₂ – 72.78(13); $K_2O - 5.53(11)$; CaO - 1.05(7); TiO₂ - 0.13(6); FeO -0.80(29)). Навески загружали в платиновые ампулы, добавляли необхолимое количество волы. В качестве инликаторных элементов использовали следующие компоненты: La₂O₃ (ос.ч.), Nb₂O₅(ос.ч.), SrO (х.ч.), RbCl (х.ч.), CsNO₃ (x.ч.), Cr₂O₃ (oc.ч.), FeO (x.ч.), Na₂MoO₄(oc.ч.), Na₂WO₄(ос.ч.). В исходные навески для опытов добавляли 14-15 мас% воды. Общая сумма добавок не превышала 2.5 мас.% от навески трахириолита. Соотношение навеска/флюид составляло ~7. Опыты проводили на установке высокого газового давления. Режим опытов был следующий: (1) T=1200 C; P=5 кбар; выдержка 2 часа \rightarrow (2) T=1000 С; Р=1 кбар; выдержка 1 сутки → изобарическая закалка. При 1200 и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°С и 1 кбар происходила гетерогенизация расплава с образованием жидкостной несмесимости. Показано, что в системе трахириолит вода жидкостная несмесимость выражена в образовании капель в основной массе расплава. Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, оксида титана и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов.

В фазе L_1 (основная масса) меньше натрия по сравнению с L_2 и относительно больше калия. Стронций обогащает фазу L_1 . Следует отметить, что стекло фазы L_2 несколько обогащено лантаном и ниобием по сравнению с фазой L_1 : коэффициенты распределения $K=[C_i(L_2)/C_i(L_1)]$ составляют 1.35 и 1.29 соответственно. Однако если пересчитать содержание оксидов лантана и ниобия в фазах с учетом закалочных кристаллов лантано-ниобатов, то коэффициенты распределения для Nb₂O₅ и La₂O₃ будут уже равны ≈ 10 и ≈ 29 соответственно. По-видимому, такими коэффициентами распределения и определяется состав лантано-ниобатов фазы L_2 , характеризующийся обогащением лантаном по сравнению с ниобием.

При добавлении в исходную шихту небольших количеств RbCl и CsNO₃ (опыт 6937) также происходило расслоение расплава на фазы L_1 и L_2 . Размеры фаз L_2 от 50 до 200 мкм. Фаза L_2 обогащается K, Fe, и Cs (коэффициенты распределения 1.26, 2.01 и 1.70 соответственно) и обедняется Na (табл. 2.). Rb распределяется примерно поровну,

немного обогащая фазу L₁ (K=0.95). Обе сосуществующие фазы (L₁ и L₂) повысили свою щелочность (K_{agp} =1.08 и 1.19). За счет перераспределения калия и натрия мольная доля калия в фазе L₂ равна 0.67 (в фазе L₁ – 0.52). Хлор обогащает фазу L₁ (содержания до 0.5 мас.%). В фазе L₂ хлора не обнаружено.

В следующей серии опытов добавлялось по 1.5 мг Cr₂O₃ и Fe₂O₃. Также наблюдалось расслоение на L₁+L₂. Размеры фазы L₂ варьируют от 40 до 160 мкм. Как в основной массе (L1) так и в фазе L2 наблюдаются мелкие 1-5 мкм субизометричные кристаллы рудной фазы. Фаза L₂ обедняется практически всеми главными элементами, за счет увеличения содержания Fe и Cr (табл. 2). Коэффициенты распределения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на Cr₂O₃) составляют 3.81 и 5.74 соответственно. Состав кристаллов отвечает формуле хромита: (Mg_{0.02}Mn_{0.03}Fe_{0.95})_{1.00}(Al_{0.09}Fe_{0.31}Cr_{1.60})_{2.00}O₄. За счет перераспределения натрия и калия, возрастает мольная доля калия в фазе L_2 , она составляет 0.57 (в фазе $L_1 - 0.50$). Также несколько возрастает коэффициент агпаитности (до 0.97).

В системе с добавками 1 мг Na2MoO4*2H2O и 1 мг Na₂WO₄*2H₂O также наблюдается появление фаз L₁ и L₂. Размеры фазы L₂ варьируют от 40 до 350 мкм. Как в основной массе, так и во включениях (L2) наблюдаются кристаллы рудной фазы. Обе фазы содержат повышенное количество щелочей, при этом L2 обогащается K, Fe. Фаза L2 (стекло) обогащена Мо и W, коэффициенты распределения (в пересчете на MoO₃ и WO₃) 1.11 и 1.20. Рудная фаза представлена молибдошеелитом: Ca_{1.01}(Mo_{0.33}W_{0.66})_{0.99}O₄. Кристаллы молибдошеелита встречаются и в основной массе (L1), но в фазе L2 их относительно больше. В некоторых каплях они занимают около 1/3 всего объема. С учетом вхождения рудной фазы (молибдошеелита) коэффициенты распределения (в пересчете на MoO₃ и WO₃) составляют 26.3 и 20.9. Для образования молибдошеелита требуется кальций, поэтому фазы L1 и L2 обеднены кальцием (содержание CaO – 0.35 мас.%).

Эксперименты по плавлению трахириолита были поставлены в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса извержения магмы. В результате было получено расслаивание с обособлением близких по составу расплавов, отличающихся только содержанием воды, индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. Такое расслоение соответствует фазовой диаграмме системы «силикатлетучий» (Жариков, 2005), или расслоению типа L_1+L_2 , характерному для систем PQ-типа. В качестве соли II-го типа здесь выступает расплав трахириолита. Такие явления, по-видимому, могут четко проявляться только в вулканитах за счет их быстрого извержения и закаливания в приповерхностных условиях.

Тема 3. Метаморфизм: эволюция, флюидный режим, геодинамическая обстановка (Научн. рук. д.г.-м.н. О.Г. Сафонов) ГР 01201050057

Раздел 1. Экспериментальные исследования процессов магматизма фазовых соотношений в верхнемантийных и коровых ассоциациях с участием водных и водно-углекисло-солевых флюидов (Рук. д.г.-м.н. О.Г. Сафонов).

Исполнители: д.г-м.н. Л.Я. Аранович, д.г-м.н. А.Л. Перчук, к.г-м.н. К.К. Подлесский, к.г.-м.н. В.В. Федькин, к.г.-м.н. В.С. Каменецкий, к.г.-м.н. М.А. Голунова, к.г.м.н. В.Г. Бутвина, к.г-м.н. А.А. Сердюк, к.г-м.н. В.О. Япаскурт, с.н.с. А.Н. Конилов, н.с. С.А. Косова, м.н.с. Д.С. Татаринова, инж.-иссл. А.С. Митяев

Грант РНФ 14-17-00581 «Роль гранитоидного магматизма в эволюции гранулитовых комплексов докембрия» (рук. д.г.-м.н. О.Г. Сафонов).

В рамках этого гранта продолжены петрологические и экспериментальные исследования эффектов воздействия

гранитоидных магм на породы докембрийских гранулитовых комплексов.

(1) Исследован изотопный состав углерода графита и флюидных включений из гранат- и силлиманитсодержащих гранитов, ассоциирующихся с метапелитами Южной Краевой Зоны гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) и Центральной зоны Лапландского гранулитового комплекса (Россия). Средние величины δ^{13} С графита для трех образцов гранитов Лимпопо составили -6.52 ... -8.65 ‰, а графита из гранитов Лапландского комплекса - -20.19 и -20.21 ‰. Величины δ^{13} С флюида из включений в плагиоклазе и кварце гранитов Лимпопо составили -4.10±1.2 ‰, а для гранитов Лапландского комплекса -12.43±0.07 ‰. Сделан вывод о том, что «тяжелые» изотопные метки углерода в гранитах Лимпопо могут быть связаны с флюидами, возникшими при плавлении и деволатилизации погруженных под гранулиты пород зеленокаменных поясов кратона Каапвааль с участием материала гидротермальных карбонатных жил. Величины δ^{13} С в гранитах Лапландского комплекса типичны для осадочного биогенного углерода и подтверждают мнение о том, что лейкократовые граниты связаны с анатексисом метапелитов Лапландского комплекса. (Исп. О.Г. Сафонов, М.А. Голунова, В.О. Япаскурт совместно с Д.А. Варламовым).

(2) Предложена модель, согласно которой образование графита в гранитоидах, описанных выше, происходило в процессе восстановления углерода из СО2-содержащего флюида при ассимиляции гранитными магмами сульфидов (пирротина) вмещающих пород (метапелитов) по реакции пирротин + CO₂ = графит + 2[FeO] + 2пирит, где FeO компонент силикатов, образующихся при реакции с гранитным расплавом. Эта реакция подтверждена экспериментами по взаимодействию пирротина и пирита с риолитовым расплавом в присутствии эквимолярного флюида H₂O-CO₂ при 8 кбар и 900°С. Взаимодействие пирротина с расплавом привело к образованию железистого ортопироксена. Рамановские спектры стекла после эксперимента показали присутствие пиков графита, а также пирита и полисульфидных комплексов (Исп. О.Г. Сафонов совместно с Н.В. Чертковой и Д.А. Варламовым).

(3) Проведено петрологическое исследование образцов гранат-двуслюдяных кварцито-сланцев зеленокаменного пояса Гиани, контактирующего с Южной Краевой Зоны гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР). Были выделены парагенезисы биотита, мусковита и граната, отвечающие последовательным кинематическим условиям метаморфической эволюции пород. Они указывают на то, что Р-Т тренды для двух образцов кварцито-сланцев имеют общую направленность «по часовой стрелке», отражающую погружение пород с различных уровней глубинности, разогрев с 480 - 490 до 540-550 °С и их последующую эксгумацию вдоль контакта с гранулитовым комплексом. Сделан вывод о том, что изученные образцы представляли собой не единый комплекс пород с одинаковой Р-Т историей, а различные блоки пород зеленокаменного пояса, вовлеченные в метаморфическую эволюцию на разных уровнях в земной коре, но имеющие единый источник тепла горячие гранулиты. (Исп. А.С. Митяев, О.Г. Сафонов, В.Г. Бутвина, В.О. Япаскурт совместно с Д.А. Варламовым).

(4) Продолжены эксперименты по частичному плавлению пород зеленокаменных комплексов кратонов с целью выяснения состава гранитоидных расплавов, взаимодействующих с гранулитами при их надвиге на кратоны. Исследованы условия дегидратационного плавления гранатдвуслюдяного кварцито-сланца при давлениях 6 и 10 кбар. Установлено, что дегидратационное плавление породы начинается между 750 и 800°С согласно перитектической реакции Ms + Bt₁ + Qtz = Bt₂ + Cor + Kfs + расплав. В ходе плавления формируются калиевые щелочные или щелочно-известковые гранитные расплавы (SiO₂ = 71-74 мас. %, индекс MALI > 8) с отношением FeO/(FeO+MgO) > 0.8 и индексом ASI > 1.2, характерным для гранитов типа S. (Исп. А.С. Митяев, О.Г. Сафонов, А.А. Сердюк, В.Г. Бутвина)

(5) Закончены численные эксперименты по моделированию континентальной коллизии и сопровождающего этот процесс гранитоидного магматизма. Моделирование проводилось на суперкомпьтерах «Чебышев» и «Ломоносов» с использованием кодов «VOAC» и «CONRE», созданных Т.В. Герей (ЕТНZ, Цюрих). Моделирование показало, что докембрийская коллизия может приводить к быстрому (первые млн. лет) образованию крупных ультрагорячих (UHO) орогенов с новой континентальной корой, включающих гранит-зеленокаменные области (вулканогенно-осадочные пояса и тоналит-трондьемитовые купола) в верхних горизонтах и высокотемпературные (700-1100°) гранулиты в основании. Образование орогенов происходит за счет деламинации и отката литосферной мантии и подъема горячей астеносферы. (Исп. А.Л. Перчук, О.Г. Сафонов).

Грант РФФИ 16-05-00266 «Петрологические индикаторы активности К и Na в процессах метаморфизма в нижней коре и верхней мантии» (рук. О.Г. Сафонов).

(1) С целью моделирования минералогических индикаторов взаимодействия высокоглиноземистых пород с флюидами, содержащими щелочносолевую составляющую, проведено экспериментальное изучение реакций

глиноземистого ортопироксена и кордиерита с флюидами H₂O-CO₂-NaCl и H₂O-CO₂-KCl при 6.0 кбар и 850 и 800°C. Взаимодействие ассоциации этих фаз с флюидом H₂O-CO₂-NaCl, содержащим до ~ 2.6 мол. % соли приводит к заметной стабилизации водосодержащих фаз - Naсодержащих биотита и жедрита. В ассоциации с этими фазами образуются также шпинель и альбит. Содержание Na₂O в жедрите и биотите является функцией концентрации NaCl во флюиде. Взаимодействие кордиерита и оротопироксена с флюидом H₂O-CO₂-KCl, содержащим менее ~ 2.0 мол. % соли также приводит к стабилизации биотита за счет ассоциации этих фаз. Лишь при содержании KCl ~ 2.0 мол. % совместно с биотитом появляется калиевый полевой шпат. Однако образование калиевого полевого шпата при реакциях кордиерита с флюидом H₂O-CO₂-KCl возможно лишь при относительно высоких температурах (и/или высокой активности калиевого компонента флюида). Итак, реакции взаимодействия кордиерита и глиноземистого ортопироксена с флюидами, содержащими NaCl и KCl, контролируется активностями щелочных компонентов. Эти реакции в меньшей степени зависят от активности H₂O. Этот вывод согласуется с результатами моделирования реакций в терминах $lg(a_{H2O})$ - $lg(a_{Na2O})$ и $lg(a_{H2O})$ - $lg(a_{K2O})$ с использованием метода минимизации энергии Гиббса (программный комплекс PERPLE_X). (Исп. О.Г. Сафонов, CA Kocoba)

(2) На основе анализа природных данных по реакциям потенциальным индикаторам активностей К и Na в верхнемантийных флюидах, а также экспериментальных данных, воспроизводящих такие реакции, разработаны минералогические критерии оценки активностей К и Na в минеральных ассоциациях верхней мантии. Эти данные взяты за основу для расчетов фазовых соотношений в координатах $lg(a_{H2O})$ -lg(a_{K2O}) и lg(a_{H2O})-lg(a_{Na2O}) с использованием метода минимизации энергии Гиббса (программный комплекс PERPLE X). Такие расчеты позволяют оценивать вариации активностей К и Na в процессах преобразования верхнемантийных пород, прогнозировать последовательности минеральных ассоциаций в отношении этих параметров и сравнивать между собой процессы метасоматоза по породам разного состава в условиях вполне подвижного поведения щелочей во флюидах в верхней мантии. Эти диаграммы способны предсказывать эволюцию ассоциаций в условиях мантийного метасоматоза и достаточно хорошо воспроизводят некоторые особенности метасоматизированных ксенолитов перидотитов и эклогитов из кимберлитов и щелочных базальтов. (Исп. О.Г. Сафонов, В.Г. Бутвина)

Грант РФФИ 14-05-01053 «Экспериментальное изучение условий плавления модельного гранита в присутствии щелочно-карбонатных и смешаноанионных растворов» (рук. Л.Я. Аранович).

Впервые при 600°С и 400 МПа экспериментально определена растворимость кварца в зависимости от концентрации соли во флюиде H₂O-Na₂CO₃. Растворимость закономерно возрастает от 7 мас. % в 5-ти % растворе до 12 мас. % в 18% растворе Na₂CO₃. (Исп. Л.Я. Аранович, М.А. Голунова)

Грант РФФИ 16-05-00495 "Корово-мантийное взаимодействие в зонах субдукции" (рук. А.Л. Перчук)

Эксперименты, выполненные при Р-Т параметрах зоны субдукции (750-900°С и 2.9 ГПа), позволили изучить изменение пород мантийного клина, представленных дунитом, лерцолитом и вебстеритом, под воздействием флюидов и кислых расплавов, выделяющихся из карбонатсодержащего амфиболита (аналога субдуцирующей коры) в ходе эклогитизации. Эксперименты показали, что на границе эклогита и ультрамафитов возникает реакционные зоны, минеральный и химический состав которых зависит от литологии ультрамафита. Реакционные зоны играют роль фильтров для главных и малых элементов, переносимых флюидами и расплавами, что отражается на составе островодужных магм и флюидов. Эксперименты также впервые продемонстрировали возможность образования гарцбургита по лерцолиту под воздействием кислых расплавов. (Исп. А.Л. Перчук, А.А. Сердюк, В.О. Япаскурт).

Грант РНФ 16-17-10145 «Эволюция системы расплав-флюид, магматическая несмесимость и баланс халькофильных элементов и благородных

металлов в островодужных магмах» (рук. М.Е. Зеленский при участии В.С. Каменецкого):

Проведены полевые работы на Камчатке и Курильских островах. Проведена первичная обработка материалов по составу и геохимии ЭПГ в сульфидных расплавах вулкана Толбачик. Проанализированы (главные и малые элементы, H₂O, CO₂, Cl, F, S, изотопия серы) гомогенизированные и природно-закаленные расплавные включения в оливине. (Исп. В.С. Каменецкий с участием М. Е. Зеленского).

Раздел 2. Эволюция метаморфизма и происхождение Максютовского эклогитглаукофансланцевого комплекса (к.г.-м.н. В.В. Федькин)

Проведено петрологическое, микрозондовое и термобарометрическое изучение коровых эклогитов и сопряженных с ними гранат-пироксен-содержащих пород Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (Южный Урал). Представительные образцы эклогитов и Grt-Срх пород с четырех участков Максютовского комплекса были проанализированы на микрозонде для изучения химического состава сосуществующих граната и клинопироксена. Детально изучена химическая неоднородность минералов в парагенезисе Grt+Cpx+Pl+Qz. Выявлены основные тенденции формирования прогрессивной и регрессивной химической зональности граната и пироксена в процессе роста крупных кристаллов, при их растворении и в процессе перекристаллизации при образовании более поздних мелких кристаллов. Изучены особенности их состава в непосредственных контактах сосуществующих фаз, на краях и в центрах минеральных включений. На основе Grt-Cpx геотермометра Пауэлла (Powell, 1985) и Pl-Срх-Qz геобарометра А.Л.Перчука (1992) определены параметры (температурные интервалы, давление, а также тренды их изменения) в процессе формирования равновесных минеральных ассоциаций. Для четырех локальных участков Максютовского комплекса установлены конкретные закономерности изменения физико-химических условий метаморфизма на прогрессивном и регрессивном этапах развития региона. Наиболее высокотемпературные условия формирования эклогитов были зафиксированы на участке вблизи деревни Шубино, где ранее были отмечены минералогические признаки сверхвысокого (HP) и ультра сверхвысокого (UHP) давления. На основе полученных данных показано, что формирование нижней (эклогитовой) толщи Максютовского комплекса происходило при неоднократном, возможно, циклическом воздействии прогрессивного и регрессивного метаморфизма с постепенным снижением его интенсивности во времени (от докембрия до девона) и в пространстве – с юга на север. (Исп. В.В.Федькин).

Раздел 3. Экспериментальные исследования высокотемпературного метасоматоза амфи-

болитов и анортозитов при воздействии щелочных водно-углекислотных флюидов (д.г.м.н. Ходоревская Л.И.)

Грант РФФИ № 14-05-00272 А Исследование высокотемпературного метасоматоза и частичного плавления метабазитов в присутствии флюидов KCI-NaCl (рук. д.г.-м.н. Л.И. Ходоревская).

Закончено экспериментальное изучение взаимодействия амфибола с H₂O, KCl, NaCl флюидами при 750oC, 5 кбар. Получены следующие результаты:

1) При низкой активности H₂O (< 0.3-0.4) и соотношении XKCl/(XKCl+XNaCl) $\rightarrow 0$ во флюиде, происходит замещение амфибола парагенезисом нефелина с кислым плагиоклазом, Na-флогопитом. Высокая активность NaCl прик образованию содалита согласно реакции волит $3 \cdot \text{NaAlSiO}_4 + n \cdot \text{NaCl} = \text{Na}_4(\text{Al}, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}.$

2) При активности воды, a_{H2O} > 0.4, нефелин нестабилен, устойчивы ассоциации новообразованных фемических минералов (эгирин-авгит, амфибол, биотит, лепидомелан). Состав Са-Na плагиоклазов определяется соотношением $(X_{KCl}/X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде < 0.20, при более высоких значениях данного соотношения устойчивы ассоциации с калиевым полевым шпатом. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ в минерале определяется данным соотношением во флюиде и не зависит от Т-Р параметров в интервале T = $750-900^{\circ}$ C, P = 7.5 - 10 кбар.

 При а_{H2O} > 0.65 наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом происходит частичное плавление амфибола, образовавшиеся расплавы отвечают нефелиновым сиенитам.

4) Соотношение X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl}) при постоянной а_{H2O} влияет на состав ассоциации темноцветных минералов: при X_{KCI}=0 в парагенезисе наблюдаются амфибол и Naфлогопит. Уже при небольших добавках KCl (X_{KCl}<0.1) образующиеся биотит и клинопироксен начинают замещать амфибол; при X_{KCI}>0.1 появляется калиевый полевой шпат, при X_{KCI}>0.27 устойчив гранат андрадитгроссулярового ряда, по химическому составу характерный для щелочных метасоматитов. В общем случае последовательность смены меланократовых минералов с ростом $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде может быть выражена как Hbl → Cpx+Bt±Hbl → Grt+Cpx+Bt. Таким образом, экспериментальные данные позволяют определять реперные оценки для X_{KCl}, X_{NaCl} при щелочном метасоматозе. (Исп. Л.И.Ходоревская).

Сверх Плана НИР по теме 3 проведены исследования газово-жидких включений в железисто-кремнистых комплексах Центрально-Кольской провинции. Установлено, что они представлены углекислотными, и в подчиненном количестве азотными и водно-солевыми разновидностями. Выделено три генерации СО2 включений. Наиболее плотные включения FL1 характеризуют условия пикового метаморфизма; FL2 и FL3 - генерации связаны с ретроградперекристаллизации ными процессами железистокремнистых пород региона. (Исп. М. А. Голунова)

Тема 4. Экспериментальные исследования строения и свойств гидротермаль-ного флюида (Научн. рук. д.г.-м.н. К.И.Шмулович, к.ф.-м.н. Г.В.Бондаренко) ГР 01201050055

Раздел 1. Изучение зависимость растворимости золота в солевом расплаве от давления кислорода (д.г.-м.н. К.И. Шмулович, к.г.-м.н. П.Г.Бухтияров, д.г.-м.н. Э.С.Персиков).

Изучена зависимость растворимости золота в солевом расплаве от $P(O_2)$ по реакции 2Au + 2NaCl+ SiO₂ + 0,5O₂ = 2AuCl + Na₂SiO3. Окислитель задавался в виде соли КСЮ4. На 1 г КСЮ4 растворяется 5,5 граммов Аu. Растворенное золото при кристаллизации солевого раслава (~800 С) выделяется в металлической форме, т.к. хлориды Аи неустойчивы выше 600°С.

Проведено 5 опытов продолжительностью от 2 до 10 суток при 710°С для. измерения температурной зависимости реакций золота с солевыми расплавами NaCl+KCl. Сравнение результатов с данными для температуры и 860°С показало: 1. Скорость растворения золота уменьшается почти в два раза, 2.Испарение соли остается весьма интенсивным, хотя давление пара NaCl уменьшается в 4 раза. Кинетика извлечения золота из руд зависит от многих исходных параметров, поэтому рабочую температуру следует подбирать под конкретную минералогию руды.

Проведено 2 цикла опытов (по 4 ампулы каждая) продолжительностью 14 суток при 860°С с переменным P(O₂). В ампулы, кроме золотых пластин, загружалась чистая соль NaCl (~ 7 г) и переменное количество окислителя (КСЮ₄). Ампулы вакуумировались и заваривались. Изучение продуктов реакции показало, что растворение золота в солевом расплаве NaCl есть линейная функция количества КСЮ₄ в ампуле. Коэффициент пропорциональности для принятой в опытах конфигурации ампул равен 5,5, т.е. на 1 грамм нетоксичного, негигроскопичного и дешевого окислителя в солевой расплав переходит 5,5 грамм золота.



Рис. 17. Зависимость потери веса золотой пластинки от количества KClO₄ в ампуле. Все величины в миллиграммах. Следует отметить хорошее совпадение результатов двух параллельных опытов с одинаковой загрузкой.

После опытов ампулы вскрывались, отмывались в воде, остатки кварцевого стекла и силикатов натрия растворялись в разбавленной плавиковой кислоте. Просмотр остатка на электронном микроскопе показал, что золото выделяется из солевого расплава при кристаллизации в виде сферических частиц с характеристическими размерами порядка 1 микрона, которые в процессе подготовки образцов слипаются в «валики» той же толщины, но длиной до 20 микрон. Если сможем подтвердить этот вывод, то получим серьезный аргумент в поддержку технологии извлечения золота из руд нетоксичными солевыми расплавами.



Рис.18. Снимки SEM частиц золота, выделившися из солевого расплава при его кристаллизации. Снято после растворения соли и силикатов Na в воде. 1 – общий вид, 2 – детали текстуры «валиков» и типичные размеры частиц металла.

Раздел 2. Стандартизация фракционирования рудного вещества (Au, Ag, Cu, Pb, Cd, Zn) при двухфазовом состоянии флюидных систем типа H₂O-CO₂-NaCl (*д.г.-м.н. Шмулович К.И., Грозно*ва Е.О.).

Изучены флюидные включения в кварце из кварцкарбонатных прожилков, контролирующих березитизацию, методами микротермометрии и Рамановской спектроскопии. Образование кварцевых прожилков проходило из одинаковых флюидов Na-хлоридного состава, в минералообразующей системе присутствовала высокоплотная СО₂ с примесью N₂, иногда сероводорода, и давление составляло 1290 – 1421 бар, температуры минералообразования 300 – 385°C.

На Узельгинском медно-колчеданном месторождении (Ю.Урал) для определения температур рудообразования были применены методы микротермометрии флюидных включений в минералах (кварц, карбонат, барит) и сфалерит-блеклорудный геотермометр, который основан на рас-

пределении Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом. Общий диапазон температур кристаллизации блеклой руды и сосуществующего с ней сфалерита, соответствует 175-485°С. Наиболее часто встречаются температуры в интервале 200-450°С (75 из 87 пар). Также использовался электрум-сфалеритовый геотермометр, согласно которому кристаллизация халькопиритблекловорудной ассоциации происходила в интервале 165-190 °С. По данным изучения флюидных включений показано, что в формировании рудной минерализации и пострудных прожилков участвовали гомогенные низкотемпературные (до 280°С) Na(Mg,Ca,K)Сl-растворы с концентрацией до 14 мас.% экв. NaCl. Однако, ранее были выявлены более высокотемпературные (до 370°С) флюиды похожего состава и концентрации.

Раздел 3. Измерение отрицательных давлений во включениях с раствором CsCl+Na₂WO₄ (Исп. Власов К., д.г.-м.н. Шмулович К.И.)

Проведено 4 опыта по синтезу флюидных включений при 715 МПа и 520°С, продолжительностью 60 суток каждый. В опытах использованы чистая вода (T_{rom} 153°С), а также растворы с 1 m и 2 m Na₂WO₄ и 1,5 m Na₂WO₄+6 % CsCl. Полученные включения характеризуются малыми вариациями температур гомогенизации, однако получить гистерезис ($T_{rom} - T_{нуклеации}$) более 100°С в этих опытах не удалось. Предполагается, что «качество» синтетических флюидных включений сильно зависит от плотности дислокаций в затравочном кристалле, что трудно контролировать до опытов. Сейчас часть новых образцов проходит процедуру «старения», т.е. выдержке при температуре гомогенизации для уменьшения сингулярностей на внутренней поверхности включений.

На момент написания отчета образцы в работе, на ноябрь запланированы 10 смен на спектрометре комбинационного рассеяния, совмещенного с термокамерой Linkam.

Раздел 4. Отработка методики и пробные эксперименты по распределению Sn между жидкой и паровой фазами воды при 330-360°С (к.г.-м.н. Закиров И.В., к.х.н. Суворова В.А., Осадчий В.О.).

Проведены опыты по определению растворимости олова в системе H₂O-SnO₂. Поведение олова в гидротермальных геологических процессах в основном растворимостью контролируется касситерита. R природных водах при малых содержаниях хлора олово присутствует в виде либо Sn(OH)₂, либо Sn(OH)₄ и в водных растворах, и в водяном пару. Термодинамические параметры двухвалентного гидроксида олова хорошо изучены, в то время как свойства Sn(OH)₄ до сих пор неизвестны. По этой причине МЫ провели экспериментальные исследования растворимости касситерита в водяном паре в системе SnO2-H2O при 330-360°С и давлении насыщенного водяного пара.

Использованы дистиллированная деионизированная вода и кристаллический SnO₂, произведенный фирмой Sigma-Aldrich. Эксперименты проводились в титановом автоклаве (BT8) (120 см³) с внутренней ампулой (19.2 см³) с отбором проб паровой фазы in situ. Погрешность измерениях давления и температуры ±0,3 МПа и 2К, соответственно. Количество SnO2 было по крайней мере на два порядка больше его растворимости в воде при температуре опыта. После нагревания в течение 2-3 дней (этого вполне достаточно для приведения системы в равновесие) производился выпуск паровой фазы во внутренюю ампулу. После закалки автоклава в холодной воде ампула, содержащая конденсированные пары, обмывалась 7-8 раз известным количеством раствора 3M HNO₃. Содержание олова в смывах определялось по методу ІСР MS.

Расхождения между измеренными значениями температуры и давления и кривой насыщения воды находятся в пределах инструментальной точности. Измеренная растворимость касситерита, как минимум, на порядок выше, чем его растворимость в водном растворе, измеренная Сорокиным и Дадзе [5]. Таким образом, растворимость SnO_2 в воде может быть недооценена.

Раздел 5. Описание сульфидной минерализации магнезиальных базальтов Толбачика (Отв. исп. Зеленский М.Е.)

Проведено полное описание сульфидов (Fe-Cu-Ni) сульфиды в примитивных базальтах вулкана Плоский Толбачик, Камчатка. Открыта и исследуется обильная золотоплатинометальная минерализации в сульфидах Толбачика. Благородные металлы представлены микросамородками микронных размеров в сульфидах (рис. 19).





5 µm

Рис. 19. А – зерно сульфида в оливине, прямоугольником обозначен участок детализации; Б – сульфид под большим увеличением, хорошо видны минералы золота и платинои-

дов; В – схема расположения зерен золота и платиноидов и их составы.

Общее содержание благородных металлов местами превышает 400 г/т сульфида, что делает сульфиды Толбачика сравнимыми с наиболее богатыми платинометальными месторождениями мира.

Раздел 6. Исследования строения и свойств водных систем, моделирующих гидротермальный флюид, методами молекулярной спектроскопии (к.ф.-м.н. Г.В. Бондаренко)

В соответствии с планом НИР были получены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного (ИК) поглощения растворов перхлората в HDO в области валентных ОД-колебаний. Концентрация NaClO₄ в растворах изменялась от 0 до 15 мольн.%. Валентное OD – колебание является наиболее чувствительным к образованию сетки водородных связей между молекулами растворителя. Увеличение концентрации растворенного вещества приводит к изменению топологии водородного связывания. Известно, что водородное связывание оказывает гораздо большее влияние на валентное колебание в спектрах инфракрасного поглощения, чем в спектрах комбинационного рассеяния. Количественные оценки этого влияния были выполнены нами ранее для модельных систем с водородными связями - растворов спиртов алифатического ряда (метанол и изопропанол) в четыреххлористом углероде. Для этих систем был измерен сравнительный показатель чувствительно*сти К* ≈ 20. В текущем году была предпринята попытка выполнить такие измерения непосредственно для водной системы, а именно раствора электролита в полутяжелой воде

Полоса валентного OD – колебания может быть апроксимирована двумя компонентами, относящимися к молекулам с водородными связями (низкочастотный компонент) и молекулам, свободным от водородных связей (высокочастотный компонент). Высокочастотный компонент отчетливо различается спектрах в рассеяния комбинационного самых при низких концентрациях растворенного вещества и даже в чистой HDO. В то же время в спектрах инфракрасного поглощения появление этого компонента становится заметным лишь при концентрации 5 мольн.%. Увеличение концентрации приводит к возрастанию интенсивности высокочастотного компонента, причем в спектрах рассеяния этот комбинационного эффукт более значителен, чем в ИК спектрах поглощения. Для определения сравнительного коэффициента чувствительности необходимо получить отношения интегральных интенсивностей низкочастотного и высокочастотного компонентов. В ИК спектрах поглощения это не получилось, так как пока не удалось выбрать внутренний стандарт для нормировки интенсивностей. Хотя в будущем возможно полосы поглощения атмосферного СО2 могут быть использованы.

Тема 5. Выращивание макро- и наноразмерных кристаллов, их исследование и перспективы использования в науке и технике (рук. проф. В.С.Балицкий). ГР 01201050054

Раздел 1. Выращивание монокристаллов высокогерманиевого кварца (ВГК) с использованием новых видов шихт и затравочных срезов (проф. Балицкий В.С., к.г.-м.н. Балицкий Д.В. Балицкая Л.В., к.х.н. Сеткова Т.В., Некрасов А.Н.).

Согласно плану исследований, основное внимание при выполнении Раздела 1 было сосредоточено прежде всего на нахождении способов понижения термобарических параметров роста кристаллов ВГК при сохранении ими однородности и содержаний оксида германия не менее 10–12 мас. %, достигнутых в процессе выращивания кристаллов при 540–600°С и давлениях 120 – 150 МПа.

С этой целью были осуществлены опыты по выращиванию указанных кристаллов с использованием новых по

составу шихт и ранее неиспользованных. К ним относилась прежде всего шихта, приготовленная из оксида германия, выращенного на монокристальных кварцевых подложках различной кристаллографической ориентации в области существования метастабильной кварцеподобной полиморфной модификации (до 180°С). Кристаллы кварцеподобного оксида германия выращивали с использованием испарительно-рециркуляционного метода (Балицкий и др., 1997, 2000). Примеры таких кристаллов и подготовленной шихты показаны на рис. 20.

Темные полоски внутри обрезков кристаллов – кварцевая подложка, а внешняя оторочка – нарост кварцеподобного оксида германия. Условия роста кристалла: раствор – 0.3 мас. % NH₄F, температура – 140°С, давление насыщенного пара, шихта – кварцеподобный оксид германия, затравка – срез, параллельный грани тригональной призмы x {11-20}, продолжительность роста кристалла – 12 суток. К сожалению, молекулярная адгезия (сцепление) между кварцевой подложкой и наросшим слоем оксида германия оказалась недостаточной для сохранения им кварцевой структуры: в ростовых опытах при температурах 240, 350°С и тем более 500 и 540°С весь шихтовой кварцеподобный оксид германия претерпевал переход в устойчивую при указанных температурах трудно растворимую рутиловую модификацию.



Рис. 20 Монокристалл кварцеподобного оксида германия, выращенный эпитаксиально на кварцевой подложке (снимок слева) и приготовленная из него шихта для выращивания кристаллов ВГК (снимок справа).

Другим перспективным шихтовым материалом представлялся элементарный германий. Однако и его использование при выращивании кристаллов ВГК не привело к положительному результату. Максимальные содержания оксида германия в кристаллах, выращенных в щелочных растворах при 350/370°С, не превышало 2.5 мас. %, а во фторидных растворах при 591/620°С и давлениях 150 МПа составляло 5–6 мас. %. Для сравнения, в контрольных опытах с использованием в качестве шихты кварцеподобного оксида германия, который при достижение ТР-параметров опытов практически мгновенно трансформировался в рутилоподобную модификацию, содержание GeO₂ в кристаллах ВГК достигало 16 мас. %.

И, наконец, представлялось интересным опробовать в качестве шихты специально выращенные при температурах 550–700°С и давлениях до 150 МПа кристаллы ВГК с содержанием оксида германия 12–16 мас. %. Примеры приготовленной подобным способом шихты и выращенного с ее использованием монокристалла ВГК демонстрируется на рисунке 21. Содержание оксида германия в таких кристаллах достигает 10 мас.%, а распределение его становится более равномерным (см. рис. 21).



Рис. 21 Монокристалл ВГК, содержащий более 10 мас. % оксида германия (см. график справа) и частично растворенные после опыта обломки шихты, приготовленной из ранее выращенных кристаллов ВГК, содержащих до 14 мас. %.

Условия роста кристалла: раствор 5 мас. % NH₄F, температура зоны растворения шихты – 543°С, температура зоны роста кристалла – 508°С, давление –120 МПа, затравка, вырезанная параллельно грани тригональной пирамиды s{11-21}, шихта – обломки Ge-содержащего кварца, продолжительность роста кристалла – 17 сут. При выращивании кристаллов в растворах того же состава с аналогичной шихтой и затравками той же ориентации, но при температуре 350°С (давление 80 МПа), содержание оксида германия уменьшается более чем в 3 раза.

Таким образом, проведенные опыты не позволили решить проблему понижения термобарических параметров выращивания монокристаллов ВГК. Теоретически допускаемая роль молекулярной адгезии для сохранения метастабильной кварцеподобной модификации при температурах выше 180°С не подтвердилась: в энергетическом отношении полиморфная перестройка метастабильной кварцеподобной структуры в стабильную рутиловую модификацию оказалась сильнее молекулярной адгезии эпитаксиального срастания кварца и оксида германия.

Были осуществлены также опыты по поиску оптимальных (с точки зрения получения более совершенных монокристаллов ВГК) затравочных срезов. Выращивание кристаллов ВГК проводили гидротермальным методом температурного перепада с использованием автоклавов емкостью от 100 до 1500 мл. Для сопоставления опыты проводили в диапазоне температур от 240 до 650°С и давлений 30-150 МПа. В качестве минерализаторов использовали фторид аммония и гидроксид и карбонат натрия, традиционно используемые при промышленном выращивании кварца. Шихту готовили из смеси синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия. Кристаллы выращивали на затравках, вырезанных из синтетического кварца параллельно базисному пинакоиду с {0001}, главным ромбоэдрам r{10-11} и z{01-11}, тригональной призме a(x){11-20}, тригональной пирамиде s{11-21} и гексагональной призме т{10-10}. Выращенные кристаллы изучали с привлечением обычных кристаллографических и минералогических методов.

В результате было установлено, что в щелочных растворах, традиционно используемых при выращивании кварца, осуществить рост однородных кристаллов ВГК при указанных выше термобарических условиях невозможно. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, связыванием германия в гидротермальных растворах в труднорастворимые твердые фазы, в основном германаты натрия, что приводит к понижению активности германия в растворах и, как следствие этого, уменьшению содержания его в кристаллах. Так, в кварце, выращенном в традиционных щелочных растворах при 360°С и давлении 70 МПа. содержание GeO₂ достигает всего лишь 1.2 мас. %. Повышение температуры до 415, 500, 535 и 620°С при давлении 90, 100, 120 и 150 МПа увеличивает содержание GeO2 до 2.5, 3.2, 3.8, и 5.50 мас. % соответственно. Однако такие содержания GeO₂ в кварце недостаточны для существенного повышения его температурной устойчивости и пьезоэлектрических характеристик. Во-вторых, практически все грани кристаллов, выращенных в щелочных растворах, за исключением главных ромбоэдров и гексагональной призмы при температурах выше 380-400°С теряют морфологическую устойчивость, покрываясь мелкими (доли мм) ромбоэдрическими пирамидками. Высокая анизотропия скоростей роста этих граней приводит к возникновению в кристаллах многочисленных незаращенных полостей (т.н. «проколов») и флюидных включений (рис. 22). Это исключает возможность использования подобных кристаллов для изготовления пьезоэлектрических элементов.



Рис. 22 ZX-срез с-кристалла кварца, выращенного в щелочном растворе при температуре 450°С и давлении 100 МПа. Фото демонстрирует морфологическую неустойчивость базисной поверхности с{0001}. Это приводит к замещению ее многочисленными секторами роста отрицательного z{01-11} и положительного r{10-11} ромбоэдров. Остальные грани сохраняют при этом устойчивость. При выращивании кварца во фторидных (бесщелочных) растворах практически все грани, за исключением главных ромбоэдров и гексагональной призмы, также теряют морфологическую устойчивость. Особенно это касается грани базисного пинакоида. Однако в отличие от щелочных растворов кристаллы, выращенные во фторидных средах на базисных затравках, замещаются не ромбоэдрическими пирамидками, а тесно примыкающими друг к другу мельчайшими (от сотых до десятых долей мм) акцессориями роста, сложенными гранями тригональной положительной пирамиды s{11-21}. Эти пирамидки в процессе продолжительного (60–90 суток) роста кристаллов на базисной затравке формируют наросший слой, сложенный совокупностью плотно примыкающих друг к другу микро секторов роста <11-21> (рис. 23а, б).



Рис. 23 Рельеф граней базисного пинакоида с{0001}, положительного г{10-11} и отрицательного z{01-11} ромбоэдров, а также положительной пирамиды +s{11-21} кристалла кварца (а), и деталь регенерационного рельефа базисной грани (б). Пояснения в тексте.

Условия роста кристалла: раствор 10 мас.% NH₄F, температура зоны растворения шихты 350°С, температура зоны роста кристалла 340°С, давление 70 МПа, продолжительность роста кристалла 60 суток.

Кристаллы, выращенные непосредственно на затравках параллельных граням {11-21}, {11-20}, {10-11} и {01-11}, практически полностью сформированы секторами роста этих граней. При использовании в качестве затравок узких х-срезов и Y-стержней в кристаллах самопроизвольно зарождаются и далее растут грани и сектора роста <11-21>, полностью вытесняющие грани {11-20} и ее сектора роста (рис. 24).



Рис. 24 Поперечный срез ZX монокристалла ВГК (фото слева), выращенного на узкой Y-стержень затравке, и характер распределения в нем примеси германия (график справа). Изменение плотности серой окраски на фото в отраженных электронах позволяет судить о неравномерности захвата примеси германия в объеме кристалла.

Условия роста кристалла: раствор – 5 мас. % NH₄F, температура в зоне роста кристалла – 530°C, температура в зоне растворения шихты – 550°C, давление – 120 МПа, затравка – Y-стержень, шихта – смесь обломков синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия, продолжительность опыта – 36 суток.

Сектора <2-1-10> в таких кристаллах, как правило, вытесняются благодаря двойникованию секторами роста <11-21>. Содержание GeO₂ в кристаллах, выращенных во фторидных растворах при температурах 530–560 °C, составляет обычно 9–12 мас. %. Как правило, кварцевые затравки, изготовленные их чистого кварца, подвергаются при этом специфической трещиноватости в связи с превышением объема элементарной ячейки наросшего Ge-содержащего слоя над объемом ячейки чистого кварца (рис. 25).

Условия роста кристалла: раствор – 7 мас. % NH_4F , температура в зоне роста кристалла – 560°С, температура в зоне растворения шихты – 580°С, давление – 150 МПа, шихта – смесь обломков синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия, продолжительность опыта – 26 суток.

Возникшие трещинки проникают не более чем на 300– 500 мкм внутрь наросшего слоя кристалла, непосредственно примыкающего к затравке. Но они не образуются, если кристаллы ВГК выращиваются на затравках, изготовленных из предварительно выращенного кварца с содержанием 5–6 мас. % GeO₂. Это позволяет получать на указанных затравках однородные кристаллы ВГК при температурах 530–580 °С и давлениях 100–150 МПа со скоростями роста 0.12–0.18 мм/сутки.



Рис. 25 Два кристалла ВГК, выращенные во фторидных (безщелочных) растворах на затравках, параллельных грани s{11-21}. Затравка подвержена «сотовой» трещиноватости. Причины возникновения трещин объяснены в тексте.

Понижение температуры роста кристаллов до 400– 450°С (давление 80–90 МПа) приводит к падению содержания оксида германия до 4,88–5,33 мас. %, а повышение скорости роста за счет увеличения пересыщения – к появлению более грубого рельефа на растущих гранях и, как следствие этого, ухудшению качества наросшего слоя.

Наиболее совершенные и однородные кристаллы ВГК с содержанием GeO₂ 14–16 мас. % выращены во фторидных растворах при температурах 550–620 °С и давлениях 150–180 МПа на затравках, вырезанных параллельно граням главных ромбоэдров. Однако скорости роста кристаллов в таких условиях не превышают тысячные и первые сотые доли мм/сут.

В целом, провеленные исследования позволили установить влияние основных физико-химических и ростовых факторов на внешнюю морфологию, внутреннее строение и распределение германия в монокристаллах ВГК и впервые разработать надежную лабораторную технологию их выращивания. Вместе с тем, проведенные ранее работы показали, что выращивание кристаллов ВГК с содержанием GeO₂ 10-14 мас. % при использовании в качестве шихты смеси кварца и кварцеподобного оксида германия возможно только при температурах более 540°С и давлении не менее 120-150 МПа. Очевидно, что такие высокие термобарические параметры, легко реализуемые на стадии поисковых исследований с использованием малогабаритных лабораторных (0.3-1.5 л) автоклавов, совершенно неприемлемы в обозримом будущем для промышленного освоения полученных результатов в автоклавах объемом сотни и тысячи литров, применяемым в настоящее время при выращивании обычного кварца при температурах 340-390°С и давлениях 70-200 МПа. Поэтому, учитывая важность проводимых исследований для развития радиотехнической и электронной промышленности, дальнейшие исследования должны быть продолжены и направлены на нахождение условий выращивания совершенных монокристаллов ВГК при температурах не выше 350-400°С и давлений 80–120 MПа.

По этой же причине остается актуальным решение проблемы выращивания монокристаллов чистого кварцеподобного оксида германия в метастабильной (до 180±3°С) области его существования.

Раздел 2. Экспериментальное изучение условий кристаллизации галлиевых, германиевых и галлий-германиевых структурных аналогов природных минералов (к.х.н. Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., член корр. РАН Шаповалов Ю.Б.).

Были продолжены эксперименты по изучению условий кристаллизации Ga-, Ge-, (Ga,Ge)- содержащих турмали-

нов. Опыты проводились при температуре 500-650°С и давлении до 100 МПа в автоклавах, изготовленных из Cr-Ni сплава (ЭИ-437Б). В качестве шихтового материала использовались монокристальные кварцевые, корундовые стержни и добавки галлия и германия. Для изучения возможности роста на затравку в каждом опыте присутствовали монокристаллические затравки природного эльбаита (Na(Li,Al)₃Al₆Si₆O₁₈(BO₃)₃(OH,F)₄), вырезанные перпендикулярно оптической оси. Автоклавы, загруженные шихтой и затравками, заливали борными (10-20 мас. % H₃BO₃), бор-фторидными (10-20 мас. % Н₃ВО₃ + 4 мас. % NH₄F и 10-20 мас. % H₃BO₃ + 0,1г/мл AlF₃) и бор-щелочными (10-20 мас. % Н₃ВО₃ + 4 мас. % NaOH) растворами в соответствии с коэффициентом заполнения. Автоклав герметично закрывался и устанавливался в электрическую печь с двухсекционными нагревателями. Продолжительность опытов составляла 14 дней.

В результате опытов с использованием борных растворов на поверхности эльбаитовой затравки, ориентированной параллельно грани пинакоида {+0001}, получен нарост турмалина с содержанием Ga₂O₃ ~ 14.5 мас. %. Толщина новообразованного турмалина достигает 150 мкм. Наросший слой характеризуется шероховатой поверхностью и сложен совокупностью граней тригональных пирамид {10⁻¹¹} (рис. 26а). На грани {-0001} новообразованный слой отсутствует, что может быть связано с очень низкой скоростью роста турмалина в этом направлении. В борных растворах, помимо нароста Ga-содержащего турмалина, на поверхности затравочного эльбаита и в шихте наблюдаются сростки длиннопризматических кристаллов турмалина спонтанного зарождения размером 10-200 мкм (рис. 26б). Состав их аналогичен составу наросшего слоя. Габитус кристаллов определяется в основном гранями тригональной пирамиды {10-11}, гексагональной {11-20} и тригональной {10-10} призм. В присутствии добавки германия получены редкие длиннопризматические кристаллы размером до 20 мкм по химическому составу соответствующие (Ga,Ge)-турмалину с содержанием германия до 21 мас. % и галлия до 8 мас. %.

В бор-фторидных растворах (H₃BO₃+AlF₃) нароста новообразованного турмалина не наблюдается. Но в шихте присутствуют редкие длиннопризматические кристаллы Ga-содержащего турмалина с содержанием галлия до 19 мас. % Ga₂O₃. Совместно с ними образуются мельчайшие кристаллы (до 20 мкм) Ga-содержащего топаза (рис. 26в) с содержанием галлия до 16 мас. % Ga₂O₃. В бор-фторидных растворах (H₃BO₃+NH₄F) с добавкой германия турмалин неустойчив, эльбаитовая затравка практически полностью замешается Ge-содержащим топазом (кризелитом Al₂GeO₄(OH,F). Шихта также практически полностью перекристаллизовалась в кризелит. Размеры кристаллов кризелита варьируются от 10 до 200 мкм.



Рис. 26а – наросший слой Ga-содержащего турмалина (Ga-Tur) на эльбаитовую затравку (Tur); б – сростки кристаллов Ga-содержащего турмалина спонтанного зарожде-

ния, образованные в борном растворе; в –кристаллы Gaсодержащих турмалина (Ga-Tur) и топаза (Ga-Tz), образованные в бор-фторидных растворах; г – сростки кристаллов Ga- содержащих турмалина (Ga-Tur) и альбита (Ga-Ab), образованные в бор-щелочных растворах.

В бор-щелочных растворах также был получен Gaсодержащий турмалин как в виде кристаллов спонтанного зарождения, так и на затравку. Толщина новообразованного слоя достигает 100 мкм, а содержание галлия составляет 21 мас. % Ga₂O₃. Кроме того, совместно с кристаллами Gaсодержащего турмалина (размер до 200 мкм) образуются сростки Ga-содержащего альбита размером до 1000 мкм (рис.26г), которые присутствуют в основном в виде двойников и сформированы комбинациями граней пинакоидов и маноэдров. Шихтовой материал практически полностью перекристаллизован. Новообразованные турмалин и альбит характеризуются непостоянным содержанием галлия от 3.5 до 24.5 мас.% и от 7.9 до 17.3 мас.% соответственно. Колебания содержания галлия в кристаллах турмалина и альбита связаны с уменьшением его концентрации в растворе в процессе кристаллизации и различным временем зарождения кристаллов. При этом, в синтезированных кристаллах Ga-содержащего турмалина количество натрия также сильно варьирует (от 1.1 до 2.5 мас.%).

Для самых крупных и однородных кристаллов турмалина с наибольшим содержанием галлия были определены параметры элементарной ячейки: a = 16.000(1), c = 7.257(1) Å, V=1608.9(1) Å³, R-индекс 3.2 %. Полученные значения п.э.я. значительно выше, чем в случае синтетического оленита.

Таким образом, впервые экспериментально показана возможность синтеза Ga-содержащего турмалина как в виде кристаллов спонтанного зарождения, так и в виде нароста на затравку. Максимальное содержание галлия в полученных кристаллах достигает ~ 24.5 мас. %. В борфторидных растворах совместно с Ga-содержащим турмалином кристаллизуется Ga-содержащий топаз, в борщелочных растворах – Ga-содержащий альбит, а в чисто борных растворах дополнительных фаз не образуется.

Раздел 3. Экспериментальное изучение поведения, фазового состава и фазовых состояний нефти при генерировании ее из доманиковых отложений под воздействием водных растворов (проф. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., к.г.м.н. Голунова М.А.).

Исследования в рамках данного раздела, являются по существу, продолжением работ, проводимых в ЛСММ в последние 10 лет по изучению водно-углеводородного взаимодействия с привлечением синтетических флюидных включений. Ранее комплексное изучение таких включений в минералах, главным образом в кварце, получаемых в процессе аквапиролиза доманикитов Предуралья для оценки их нефтегазового потенциала с одновременным установлением фазового состава и фазового состояния водноуглеводородных флюидов в широком диапазоне температур и давлений не проводилось.

В представленном отчете отражены первые результаты подобных исследований. В основу работы были положены керны пород из буровой скважины № 624 (Предуралье, вблизи с. Н. Ключевское). Обломки керна с добавлением кварца, помещали в нижнюю (шихтовую), зону автоклава; в верхней зоне его устанавливали затравочную ZYпластинку размером 15х8х2 мм, вырезанную из синтетического монокристального кварца. Автоклав заливали раствором 3,2 мас. % NaOH с коэффициентом заполнения 78 %, герметично закрывали и помещали в электрическую печь с двумя независимыми нагревателями, обеспечивающими необходимый для роста кварца температурный градиент. В рабочем режиме устанавливали температуру: в нижней (шихтовой) зоне автоклава 340°С, а в верхней (ростовой) зоне - 320°С. Продолжительность опытов составляла 47 суток. В результате опытов обломки керна претерпели существенные изменения с альбитизацией частиц КПШ, образованием слюд типа накрита. Обломки кварца частично растворились. В верхней зоне автоклава кварцевая пластинка покрылась слоем новообразованного кварца с многочисленными флюидными включениями. В опытах с битуминозными кремнисто-карбонатноглинистыми породами типа аргиллита с суммарным содержанием органического вещества до 3 – 5 мас. % появились жидкие углеводороды, напоминающие легкую нефть, и избыточный воспламеняющийся газ – метан. Флюидные включения в кварце из опытов, в которых породы не содержали органическое вещество, были двухфазными, содержащими водный раствор и газ очень низкой плотности, в котором на ИК- и Рамановских спектрах не фиксировался даже водный пар.

Иная картина наблюдалась во включениях в кварце, сформированных при взаимодействии растворов с битуминозными породами типа аргиллитов. Во включениях присутствуют, как правило, четыре фазы, представленные водным раствором (L1), жидкими УВ типа легкой нефти (L2), газом (G), в основном метаном, и твердыми битумами (SB) типа асфальтита (рис. 27). Объемные соотношения фаз в одновременно образованных включениях подвержены резким колебаниям.

Повышение температуры до 310–330°С приводит к исчезновению газовой фазы и переходу флюида в жидкое гетерогенное двухфазное (L1, L2) состояние. Затем при температурах 370–400°С происходит полное растворение жидких УВ в гидротермальном растворе с переходом его в гомогенное состояние. В зависимости от преобладания фаз состав флюидов изменяется от существенно водного до существенно углеводородного. Охлаждение включений до комнатной температуры приводит к последовательному появлению исчезнувших фаз в обратном порядке. Твердые битумы, как правило, сохраняются в неизменном виде. Их возникновение связано с процессами крекинга нефти, захваченной флюидными включениями при температуре опытов.



Рис. 27. Типичные одновозрастные водно-углеводородные включения в кварце, выращенном в процессе взаимодействия керна кремнисто-карбонатно-глинистых пород (доманикитов) Предуралья с гидротермальными растворами. Фазы во включениях: L1 – водный раствор, L2 – жидкие УВ типа нефти, G – газ, в основном метан, и SB – твердые битумы. Фазовый состав включений и объемные соотношения фаз изменяются в широких пределах (L1>G; L1>G>>L2>SB; L1>G≈L2>SB; L1>L2>G>SB; L2>G>>L1≈SB).

Условия опытов: раствор – 3,2 мас. % NaOH; температура зоны размещения обломков породы (керна) и кварцев ой шихты – 340°С; температура роста кристаллов кварца – 322°С; давление – 80 МПа; продолжительность опыта – 20 суток.

В целом, эти исследования еще раз доказали эффективность использования синтетических флюидных включений для установления нефтегазового потенциала битуминозных толщ и выяснения фазового состава и фазового состояния УВ на больших глубинах.

Раздел 4. Экспериментальное и теоретическое изучение фазообразования в системе

СиО-СО₂₋H₂O-NH₃ в широком диапазоне температур и концентрации аммиака от 0.5 до 2.0М (к.х.н. Бубликова Т.М., к.х.н. Сеткова Т.В.).

В процессе выполнения исследований по определению условий кристаллизации основных карбонатов меди малахита и азурита были изучены фазовые соотношения в системе CuO-CO₂-H₂O-NH₃ путем расчета и построения диаграмм растворимости соединений меди для температур 25 - 150°С, давления 0.1 МПа и различных концентраций аммиака. Несмотря на то, что в литературе имеются оценочные данные по теплоемкости малахита и азурита (Helgeson et al., 1978), а также экспериментальные данные по природным минералам (Киселева и др. 1992), для получения наиболее точных, согласованных термодинамических величин, были проведены измерение теплоемкости синтетического малахита, полученного нами в ИЭМ РАН, и природных образцов малахита и азурита. Далее, при расчете термодинамических функций основных карбонатов меди были использованы зависимости теплоемкости от температуры, полученные нами экспериментально. Измерение теплоемкости проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 «Perkin-Elmer» в атмосфере чистого аргона со скоростью нагрева 20 К/мин. методом сравнения. Для снижения термического дрейфа калориметр выдерживали в течение одного часа при температуре 1000 К. В качестве эталона теплоемкости использовались образцы синтетического лейкосапфира различной массы. Измерения проводили в два этапа: 260 - 340 К и 360 - 500 К. Были использованы образцы: природный малахит – месторождение Чокпак, Казахстан, азурит – Урал, синтетический малахит, полученный в кристаллизаторе рециркуляционного типа. Температурная зависимость теплоёмкости природных малахита и азурита и синтетического малахита представлена на рис. 28 и 29. Методом наименьших квадратов на основе измерений получены следующие зависимости теплоемкости от температуры (298.15 - 500 К; Дж/моль-К):

природный малахит:

 $\Gamma_{p}^{r_{0}} = 88.77 + 254.59 \cdot 10^{-3} \text{T} - 9.27 \ 10^{5} \cdot \text{T}^{-2}$

синтетический малахит:

 $C_p^{o} = 66.26 + 331.80 \ 10^{-3} \text{T} - 3.02 \cdot 10^{5} \cdot \text{T}^{-2}$

природный азурит: Ср^о = 102.70+451.84 10⁻³T-7.30 10⁵·T⁻²

 $C_p = 102.70 \pm 431.8410$ 1-7.3010 1

Полученные калориметрические данные показывают, что теплоемкость синтетического малахита в среднем на 4% выше, чем природного. В качестве возможных причин этого различия можно предположить более низкую кристалличность синтетического образца, более высокое содержание в нем летучих, а также примеси, захваченные образцом в процессе его роста. На тех же рисунках приведены зависимости теплоемкости от температуры по Г. Хелгесону (Helgeson H.C. et al., 1978), который рассчитывал уравнения температурной зависимости малахита и азурита на основе предложенного им метода сравнительного расчета термодинамических свойств веществ, названного «структурным алгоритмом». Следует отметить неплохое согласие экспериментальных и оценочных величин: максимальное расхождение 7% имеет место при 260 К для малахита и 10% при 260 К для азурита. При расчете термодинамических функций малахита и азурита при повышенных температурах мы использовали эксперимен-тальные уравнения C_n^o полученные нами.





Рис. 29 Температурная зависимость теплоёмкости природного азурита (1). Данные по Г. Хелгесону (2).

Раздел 5. Разработка теоретических и прикладных основ синтеза кристаллов рудных систем (*д.х.н. Осадчий Е.Г.*).

1. Химическое состояние меди и золота в синтетическом ковеллине (к.х.н. Д.А. Чареев).

В тесной кооперации с ИГЕМ РАН в Европейском центре синхротронного излучения (Гренобль, Франция) было исследовано химическое состояние меди и золота в синтетическом ковеллине, содержащем до 0.3 весовых процентов золота в "невидимом" состоянии. Ковеллиновые кристаллы синтезировались в солевых расплавах. Формирование химически связанного золота сильно связано с фугитивностью серы. Концентрация золота растет с увеличением температуры с 400 до 450 °C, тогда как дальнейшее повышение температуры к 500 °С имеет только незначительный эффект. Синтезированные образцы были изучены, используя методы XAFS и HERFD. Ab initio моделирование спектров показало, что степень окисления меди в двух структурных положениях в ковеллине (четырехгранная и треугольная координация с атомами S) идентична: общая сумма недостатков электронного заряда для 3d уровня 0.3 для обоих положений меди. Этот результат подтвержден теоретическим анализом электронной плотности, выполненным, используя квантовую теорию атомов в молекулах (QTAIM). Спектры EXAFS/XANES показали, что Au в ковеллине существует в форме изоморфного твердого раствора, сформированного заменой атомов меди в треугольной координации с расстоянием Me-S в первой координационной сфере, увеличенной 0.18 Å относительно чистой структуры CuS. "Формальная" степень окисления золота в ковеллине +1.

2. Получение сверхпроводящих тетрагональных селенидов железа, легированных кобальтом и серой, построение квазитрехкомпонентной фазовой диаграммы при температуре 2 - 300К (Чареев Д.А.)

В солевых расплавах в стационарном температурном градиенте выращены монокристаллы FeSe, легированные до 9% кобальта и 20% серы. В сотрудничестве с коллегами из Китая, Тайваня, Германии и США и изучены кристаллографические, термодинамические, транспортные свойства, магнитооптические свойства, а также проведены исследования методом АРПЕС. Добавка кобальта уменьшает температуру сверхпроводящего перехода, а серы – увеличивает до 10% S, затем уменьшает. Верхнее критическое поле и теплоемкость показывают возможность многощелевой сверхпроводимости с сильным спариванием для кристаллов, содержащих кобальт. Изучен структурный переход из тетрагональной в орторомбическую фазу и его зависимость от состава. В ИЭМ РАН и Геол.ф. МГУ изучена нестехиометрия серосодержащих кристаллов Fe(Se,S)_{1-б} и параметры решетки. Замещение селена серой уменьшает параметр решетки а и практически не изменяет параметр решетки с. Отношение железа к халькогенам (параметр нестехиометрии δ) не зависит от содержания сеpы.

3.Синтез твердого раствора сфалерита (Fe,Zn)S в диапазоне температуры 550-780°С и различной летучести серы (д.х.н. Е.Г.Осадчий).

Проведен синтез твердого раствора сфалерита (Fe,Zn)S в диапазоне температуры 550-780°С и различной летучести серы (от -10 до -4 логарифмических единиц) с использованием метода синтеза в расплавах солей в градиенте температуры и метода газового транспорта. Изучение параметра решетки сфалеритов показало, что он не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы. Кроме того, зависимость параметр-состав описывается полиномом

второй степени и не имеет изломов/разрывов, что опровергает данные предыдущих исследователей о наличии фазового перехода второго рода и согласуются с результатами исследований методом КР-спектроскопии (Osadchii, Gorbaty, 2010), предполагающими наличие перколяции. Полученное уравнение позволило оценить параметр решетки метастабильного крайнего члена твердого раствора - кубического FeS. Полученная оценка превосходно согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Проведение XRD исследований при температурах 100, 300 и 450°С позволило определить коэффициент термического расширения твердого раствора сфалерита, а также рассчитать избыточный молярный объем смешения. Полученные данные необходимы для создания точного геологического барометра. Кроме того, размер полученных кристаллов позволил провести исследования микротвердости, которые показали ее аномальное увеличение в диапазоне составов 0-2 mol.% FeS. Предложены возможные факторы, указывающее упрочняющее влияние на структуру твердого раствора сфалерита.

4. Фазовые отношения в системе KFeS₂— FeS₂(пирит)—FeS(троилит) (д.х.н. Е.Г.Осадчий, М.В. Воронин и А.В. Баранов).

Исследования фазовых отношений в треугольнике KFeS₂—FeS₂(пирит)—FeS(троилит) показали устойчивость ассоциаций KFeS₂-пирит-Fe_{1-x}S(пирротин), KFeS₂ассоциаций КFe₂S₃(расвумит)-пирротин и расвумит-троилит в диапазоне 600-300°С. Наличие в природе ассоциации расвумитпирит-пирротин позволяет сделать вывод о том, что появление конноды пирит-расвумит и изменение равновесных ассоциаций происходит при температуре ниже 300°С. Помимо вышесказанного в ходе наших исследований было установлено, что фаза состава, соответствующая минералу бартонит ($K_3Fe_{10}S_{14}$), отсутствует в системе K-Fe-S. Вместе с тем, синтез фазы хлорбартонит при 400°С был успешен. Исследование фазовых отношений в треугольнике КFeS2-троилит-железо затруднено взаимодействием кварцевого стекла с железом, однако промежуточные результаты указывают на наличие равновесия KFe₂S₃троилит-железо.

5. Синтез равновесных ассоциаций галенитсфалерит (PbS-ZnS) (д.х.н. Е.Г.Осадчий, к.х.н. Д.А.Чареев).

Применение метода синтеза в солевых расплавах (NaCl/KCl) в градиенте температур (850-780°С) позволило получить равновесные ассоциации галенит-сфалерит (PbS-ZnS). Синтез проводился с добавлением примесей железа, сурьмы, висмута, серебра, золота и др. химических элементов. Анализ полученных кристаллов методом LA ICP MS (Абрамова В.Д.) показал различную степень вхождения примесей в структуры галенита и сфалерита. Согласно имеющимся представлениям, основным фактором, влияющим на количественную растворимость примесных элементов в галените и сфалерите, является температура. Использование различных эвтектических смесей позволяет получить равновесные сульфидные ассоциации при температурах от 800 до 340°С. Таким образом, показана принципиальная возможность изучать растворимость химических элементов в сульфидах и их распределение в равновесных ассоциациях.

Раздел 6. Синтез и изучение свойств породообразующих силикатов (д.г.-м.н. Котельников *А.Р.*).

1) Синтез и изучение рентгеновских и ионообменных свойств фосфорсодержащих полевых шпатов и фельдшпатоидов при 400-700 С и 1-2 кбар.

В гидротермальных условиях, при 600-700°С и давлении 1-1.5 кбар, синтезированы краевые составы фосфорсодержащих полевых шпатов (Na,K)Al₂SiPO₈ и фосфорсодержащих нефелинов. В настоящее время проводится их изучение различными методами (Исп.: А.Р.Котельников, В.Н.Ермолаева)

2) Синтез твердых растворов галлийсодержащих эпидотов при 400-600 С и Р= 4кбар.

В 2016 году продолжена серия опытов по раскристаллиации (на затравке и без) полученных ранее стехиометричных стекол и гелей эпидотового состава с различным содержанием галлия. Особое внимание уделено составам от 0.25 до 0.50 ф.е. галлия, поскольку в ранее проведенных опытах не было получено фаз постоянного состава. Для всех полученных эпидотов проведен РФА, определены параметры элементарных ячеек. Все опыты проводились при Т 500 С и давлении 5 кбар, длительность опытов составляла 10 суток.

Продукты опытов с содержанием галлия в эпидоте 0.5, 0.75 и 1 ф.е. представляли собой практически мономинеральную мелкокристаллическую массу, с небольшой (до 5 об.%) примесью волластонита, Ga-граната и Gaанортита.В связи с тем, что во многих опытах в качестве сопутствующей фазы получен Ga-анортит, начаты исследования по синтезу галлийсодержащих полевых шпатов (Ga-альбита, Ga-анортита и Ga-ортоклаза). Синтезированы гомогенные стехиометричные стекла для дальнейшей раскристаллизации (Исп. Т.Н. Ковальская, Г.М. Калинин, Д.А. Варламов)

Тема 6. Экспериментальное изучение процессов концентрирования, форм переноса и отложения рудных компонентов (Научн. рук. член-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов) ГР 01201050056

Раздел 1. Флюидно-магматическое взаимодействие в системах кислого, среднего и щелочного состава (Научн. рук. член-корр. РАН Ю.Б.Шаповалов)

Экспериментальные исследования совместного распределения Cl, CO₂ и H₂O между флюидом и кислыми расплавами (риолитового, лейкогранитного) состава при P=200 МПа, T=1000°C (д.г.-м.н. В.Ю. Чевычелов, м.н.с. А.А. Корнеева).

Экспериментально исследована растворимость Н₂О-СО2-СІ-содержащих флюидов различной концентрации (0-3-10-23 мас.% HCl и от 0 до ~8-15 мас.% CO₂) в синтезированном риолитовом расплаве при T =1000°C, P =200 МПа. Фугитивность кислорода составляла ~(Ni-NiO)+3.5. Длительность опытов - 5 суток. Хлор исходно вводили в виде водных растворов HCl, а CO₂ - в виде щавелевой кислоты H₂C₂O₄×2H₂O. В Pt ампулу загружали ~5 мг водного раствора HCl, ~1.0-1.5 мг щавелевой кислоты и ~50 мг порошка, предварительно синтезированного алюмосиликатного стекла. Эксперименты были проведены в сосудах высокого газового давления с внутренним нагревом. После опыта содержание газообразного СО2 в ампуле определялось методом потери веса: ампулу взвешивали, замораживали в жидком азоте, прокалывали иглой, ждали ее нагрева до комнатной температуры и взвешивали снова. Подобным образом определяли количество закалочного водного хлоридного раствора в ампуле. Проколотую иглой ампулу взвешивали, затем 3 мин. выдерживали при 110°С, ждали ее охлаждения до комнатной температуры и взвешивали снова. Состав стекла и содержание в нем Cl определяли методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, используя энергодисперсионый и волновой спектрометры. В алюмосиликатном стекле не было обнаружено раскристаллизации. Методом Karl Fischer titration было определено содержание H2O в стекле. Так как наши эксперименты были проведены в водонасыщенных условиях (содержание H₂O в расплавах составляло 4.5-6 мас.%), суммарное содержание СО2 в стеклах можно оценить как низкое – по литературным данным [Behrens et.al., 2009] менее 0.1 мас.%. Мольные доли H₂O, CO₂ и Cl во флюиде были рассчитаны с учетом баланса масс.

Полученные результаты с Н2О-СО2-СІ флюидами сопоставлены с данными аналогичных экспериментов в системе без СО2, а также с полученными ранее результатами по растворимости H₂O-CO₂-Cl флюидов в фонолитовом, дацитовом и андезитовом расплавах.

ПОКАЗАНО, что содержание Cl в расплаве существенно возрастает от риолитового (до 0.25 мас.%) к фонолитовому (до 0.85 мас.%), дацитовому (до 1.2 мас.%) и андезитовому (до 2.8 мас.% по данным [Botcharnikov et al., 2007]) составам, что в первую очередь связано с увеличением содержания Са и, возможно, Mg и Fe в составе расплава [Чевычелов, 1999].

Для всех исследованных составов при введении в систему CO₂ содержание Cl в составе расплава возрастает по сравнению с системой без СО2 (рис. 30). При малом количестве хлора в системе, добавка СО2 оказывает слабое влияния на содержание Cl в расплаве. С ростом общего содержания Cl во флюиде это возрастание усиливается.

Так при малом количестве хлора в системе СО₂ увеличивает содержание Cl в расплаве на 5-10 отн.%, а при мольной доле Cl во флюиде более 0.10, содержания хлора в расплаве в опытах с CO₂ возрастают уже на 20-25 отн.% по сравнению с данными для H₂O-Cl-содержащих экспериментов. Можно предположить, что в присутствии СО2 возрастает активность Cl во флюиде, что вызывает увеличение содержания хлора в расплаве.



мол. доля CI в исходном флюиде

Рис. 30. Влияние СО2 и состава расплава на содержание в нем Cl. Дацитовый, фонолитовый и риолитовый составы – наши данные; андезитовый расплав – по данным [Botcharnikov et al., 2007]. Значки для разных составов расплава и флюида - на рис. 31. Толстые линии - эксперименты с CO₂-H₂O-Cl флюидами, тонкие линии – эксперименты с H₂O-Cl флюидами.

Добавление CO2 в систему оказывает также заметное влияние на содержание H₂O в алюмосиликатных расплавах (рис. 31). Так при добавлении CO₂ содержание H₂O в расплаве уменьшается на ~0.5-1.0 мас.%. Снижение содержания H₂O в алюмосиликатном расплаве при добавлении CO₂ объясняется разбавлением флюида углекислым газом, в результате которого мольная доля и фугитивность H₂O во флюиде уменьшаются. Следует отметить, что при более низком содержании H₂O в системе и недосыщенных водным флюидом расплавах, растворимость СО2 в фазах системы, и влияние СО₂ на поведение других летучих компонентов могут существенно измениться, причем в сторону увеличения.



Рис. 31. Влияние СО₂ и состава расплава на содержание в нем H₂O. (а) - эксперименты с H₂O-Cl флюидами.



Рис. 31. Влияние CO₂ и состава расплава на содержание в нем H₂O. (б) – эксперименты с CO₂-H₂O-Cl флюидами. Другие условные обозначения на рис. 30.

2. Участие в проекте Агентства по ядерной энергии (NEA) по ревизии термодинамических свойств актинидов (U, Np, Pu, Am, Tc) (к.х.н. А.В. Плясунов).

Задача. На основе анализа экспериментальных работ (более 100 статей) определить наиболее надежные термодинамические свойства (энергии Гиббса образования, энтальпия образования, энтропии, значения констант равновесия, и т.д.) силикатных, фосфатных, арсенатных комплексных частиц урана разных степеней окисления; твердых силикатов, фосфатов, арсенатов урана, а также ряда минералов урана

Продолжена работа по проекту Агентства по ядерной энергии (NEA) по ревизии термодинамических свойств актинидов (U, Np, Pu, Am, Tc) с подготовкой к публикации соответствующей монографии. Подготовлены разделы по термодинамическим свойствам твердых и водных соединений урана: силикатных, фосфатных, и содержащих мышьяк. А.В. Плясунов также принимал участие в ревизии свойств боратных, карбонатных и ванадиевых соединений урана.

РЕЗУЛЬТАТЫ: рекомендованные величины энергий Гиббса образования, энтальпия образования, и энтропии для ряда твердых фаз урана, включающих следующие минералы: соддиит (UO₂)₂SiO₄·2H₂O,

болтвудит $K(UO_2)(SiO_3OH)$ · H_2O , Na-болтвудит Na $(UO_2)(SiO_3OH)$ · H_2O , уранофан $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2$ · SH_2O , черниковит UO_2HPO_4 · $4H_2O$, мета-отенит $Ca[(UO_2)(PO_4)]_2$ · $2-6H_2O$, мета-ураноцирит Ba $[(UO_2)(PO_4)]_2$ · $6-8H_2O$, торбернит $Cu[(UO_2)(PO_4)]_2$ · $8H_2O$, мета-ураноспинит Ca $[(UO_2)(ASO_4)]_2$ · $8H_2O$, Na-ураноспинит Ca $[(UO_2)(ASO_4)]_2$ · $8H_2O$, мета-цейнерит Cu $[(UO_2)(ASO_4)]_2$ · $8H_2O$, мета-цейнерит Cu $[(UO_2)(ASO_4)]_2$ · $8H_2O$, мета-кейнрихит Ba $[(UO_2)(ASO_4)]_2$ · $8H_2O$,

3. Термодинамические свойства ряда водных соединений молибдена (VI) в гидротермальных флюидах: эксперимент и термодинамическое моделирование (к.х.н. А.В. Плясунов, к.х.н. Т.П. Дадзе).

Экспериментальное изучение растворимости оксида молибдена MoO3 в растворах кислот HCl и HClO4 и молибдата кальция CaMoO4 в растворах NaClO4 при 300, 320 и 3500С. Расчет констант реакций растворения соответствующих фаз (к.х.н. А.В. Плясунов, к.х.н. Т.П. Дадзе, Г.А.Каширцева, М.П.Новиков).

Завершено изучение растворимости оксида молибдена MoO_3 в воде и водных растворах $HClO_4$ и HCl (до 0,2 *m*) при 300°, 320° и 350°C и давлении близком давлению насыщенного пара. Проведена интерпретация данных для определения констант растворения MoO_3 с образованием форм $HMoO_4^-$ и H_2MoO_4 . Полученные результаты позволили рассчитать энергии Гиббса нейтральной молибденовой кислоты H_2MoO_4 (p-p) в стандартном водном растворе. Комбинируя эти величины с литературными данными по энергиям Гиббса нейтральной молибденовой кислоты в

состоянии идеального газа, мы рассчитали константы Генри, *k*_H, этого соединения.

Продолжаются эксперименты по изучению растворимости синтетического повеллита $CaMoO_4$ в растворах NaClO₄ (для минимизации побочного комплексообразования в системе), HClO₄ и NaOH (и их смесях) при 300°C и давлении 100 бар в титановых автоклавах. Полученные данные указывают на то, что только молибдат-иона MOO_4^{2-} и продуктов его гидролиза (HMoO₄⁻ и H₂MoO₄(p-p)) недостаточно для того, чтобы описать полученные величины растворимости. Предварительные результаты указывают на возможное образование комплексных частиц с участием натрия (NaHMoO₄(p-p) и NaMoO₄⁻). Учет новых форм требует значительного расширения экспериментальной программы.

Эти исследования проводятся по гранту РФФИ «Термодинамические свойства ряда водных соединений молибдена (VI) в гидротермальных флюидах: эксперимент и термодинамическое моделирование».

Разработка методов оценки термодинамических свойств водных неэлектролитов в околокритической области воды (параметры Кричевского) (к.х.н. А.В. Плясунов).

Предложен простой эмпирический метод оценки термодинамических свойств водных неэлектролитов в околокритической области воды (линейная зависимость между параметрами Кричевского и энергиями Гиббса гидратации, или константами Генри, при 25°С, для водных неэлектролитов). В чем значение этой корреляции? Известно, что производные химического потенциала растворенного вещества (парциальные мольные объемы, энтальпии, энтропии, и т.д.) при бесконечном разбавлении становятся весьма большими по абсолютной величине в околокритической области растворителя, стремясь к бесконечности в критической точке чистого растворителя. При этом знак бесконечности может быть как положительным, так и отрицательным. Теоретический анализ, выполненный рядом исследователем (назовем И.Р. Кричевского в СССР и А. Левельт Сенгерс в США), показал, что знак и величина производных хим. потенциала определяются производной давления системы по мольной доле растворенного вещества. Такая производная, взятая в критической точке растворителя при стремлении мольной доли растворенного вещества к нулю, названа параметром Кричевского. Очевидно, что знание параметра Кричевского необходимо для точного описания термодинамических свойств веществ в околокритической области. Экспериментальные значения параметра Кричевского известны для примерно 60 водных неэлектролитов, и все эти данные демонстрируют линейную зависимость с энергиями Гиббса гидратации, или константами Генри в воде, этих неэлектролитов при 25°С. Ожидается, что полученная корреляция может быть использована для надежного предсказания параметров Кричевского для экспериментально неизученных водных неэлектролитов.

4. Определение физико-химических условий миграции минералов редкометальных месторождений (Та, Nb, Be и др.) в природных гидротермальных флюидах.

Экспериментальные исследования растворимости пирохлора (CaNa)Nb₂O₅F и уранинита UO₂ при 800°C, 200 МПа, Co-CoO буфере в области жидкостной несмесимости в системе NaF-H₂O. Систематизация данных по формам переноса и условиям отложения ниобия и тантала при параметрах опытов (чл.-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов, к.х.н. А.Ф. Редькин, к.х.н. Н.П. Котова).

В растворах, содержащих 0.4 – 40 мас. % NaF, при 800°С, 200 МПа (буфер Со-СоО) изучена растворимость уранинита UO₂ и пирохлора (NaCa)Nb₂O₆F в ассоциации с флюоритом CaF₂. Исследования проводились на минеральных фазах, полученных гидротермальным синтезом. Уранинит был получен из закиси-окиси урана при 500°С, 100 МПа (буфер Ni-NiO) в растворе 0.1 *m* HCl. Длительность синтеза составляла 14 суток. Синтезированная фаза имела состав UO_{2.03}. Пирохлор был синтезирован методом перекристаллизации смеси NaF+CaCO3+Nb₂O₅ в течение 7 суток в газовом сосуде при 800°С, 200 МПа в растворе 1 *m* NaF. Продукт синтеза представлял чистый пирохлор с параметром элементарной ячейки a_0 =10.426±0.005 Å. Резуль-

таты опытов по растворимости уранинита и пирохлора представлены на рис. 32.

Из рисунка видно, что в гомогенной области раствора NaF моляльная растворимость уранинита в 30–100 раз превышает растворимость пирохлора. Согласно термодинамическим расчетам, основной вклад в растворимость уранинита вносит фторидный комплекс U(IV): UOOHF°. В области флюидной несмесимости (L_1+L_2) кажущаяся растворимость уранинита падает с 0.002 до 0.0001 моль/кг H₂O. Изменение массовой концентрации U от мас.% NaF нелинейное, т.к. в насыщении раствора ураном принимают участие две U-содержащие фазы: UO₂ и новообразованная фаза NaUF_{5+x}. Очевидно, что растворимость NaUF_{5+x} в HS-II гомогенной области раствора будет падать с ростом концентрации NaF: NaUF₅ + 3NaOH° = UOOHF° + 4NaF° +H₂O

Преобладающими частицами ниобия в растворе, равновесном с пирохлором и флюоритом, являются $HNbO_3^{\circ}$ и NbO_2F° . В растворах, содержащих до 0.75 m NaF, преобладает гидроксокомплекс $HNbO_3^{\circ}$, тогда как в более концентрированных растворах NaF основной вклад вносит частица NbO_2F° . Нами оценены константы образования этих Nbсодержащих частиц при параметрах опытов. Эти впервые полученные данные для Nb-содержащих частиц использованы при построении линий растворимости в гомогенной области раствора (рис. 32).



Рис. 32. Растворимость уранинита UO_2 и пирохлора (NaCa)Nb₂O₆F при 800°C, 200 МПа, (буфер Co-CoO) по экспериментальным и расчетным данным. Условные обозначения: HS-I и HS-II – гомогенные области в системе NaF-H₂O, L₁+L₂ – область флюидной несмесимости в системе NaF-H₂O, L₁ и L₂ – границы флюидной несмесимости.

На рис. 32 представлены данные по растворимости уранинита, пирохлора и микролита (NaCa)Nb2O6F в растворах NaF при 800°С, 200 МПа. Из рис. 32 следует, что указанные рудные минералы обладают различной растворимостью в растворах NaF. Вместе с тем, известно, что природные пирохлоры пирохлор-микролитового ряда часто содержат значительные количества урана. Наши исследования по гидротермальному синтезу пирохлоров показали, что пирохлор и микролит образуют непрерывный ряд твердых растворов и для них характерно замещение натрия на U^{4+} [Redkin et al., 2013] в количествах до 0.3 моля на формулу пирохлора. Если предположить, что пирохлоры, образуются на заключительной стадии кристаллизации магматического расплава, когда в остаточном расплаве накопится достаточное количество фтора и рудных элементов, то такие рудные минеральные фазы должны одновременно содержать и Nb, и Ta, и U. Причем, содержание ниобия в расплаве, как правило, выше, чем содержание тантала, поэтому минералы изоморфного ряда пирохлормикролит магматогенного генезиса должны быть обогащены ниобием. Вопрос заключается в том, как образуются обогащенные танталом руды, практически не содержащие урана. Согласно полученным данным (рис. 33), обогащение пирохлоров танталовым компонентом может происходить в результате длительной гидротермальной перекристаллизации руд с выносом урана и ниобия в ненасыщенный этими элементами фторидный раствор. За счет различной растворимости пирохлора и микролита во фторидных растворах. Принимая во внимание низкую растворимость микролита во фторидных растворах, маловероятно, что микролиты, образующие даже бедные руды, были результатом их отложения на геохимических барьерах из гидротермальных растворов.



Рис. 33. Влияние *m* NaF на растворимость уранинита UO_2 и пирохлора (NaCa)Nb₂O₆F и микролита при 800°C, 200 МПа (буфер Co-CoO) по экспериментальным и расчетным данным. Условные обозначения см. на рис. 32.

5. Определение физико-химических условий миграции рудных металлов редкометальных месторождений (Ta, Nb, Be и др.) в природных гидротермальных флюидах. Роль гидротермальных процессов в генезисе этих месторождений.

Исследование влияния температуры на растворимость природного пирохлора в растворах HF, KF, NaF и LiF для концентраций 0.1 m и 1 m при T = 300°- 550°C и P = 100 МПа (чл.-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов, к.х.н. В.С. Коржинская).

1. Продолжены экспериментальные исследования изучения влияния температуры на растворимость природного пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) во фторидных растворах HF, KF, NaF и LiF с концентрациями 0.1 m и 1 m для $T = 300^{\circ} - 550^{\circ}$ C и P = 100 МПа в присутствии буфера Co-CoO. Полученные результаты представлены на рис. 34 для растворов HF, KF и NaF с концентрациями 1 m и на рис. 35 - с концентрациями 0.1 m.



Рис. 34. Температурная зависимость содержания Nb(aq) при растворении пирохлора в 1 m растворах HF, KF, NaF Рис. 35. Температурная зависимость содержания Nb(aq) при растворении пирохлора в 0.1 m растворах HF, KF, NaF, LiF

Установлено, что пирохлор при обеих концентрациях имеет слабо выраженную температурную зависимость в HF растворах. Для растворов 1 т и 0.1 т KF наблюдается положительная температурная зависимость. Исключение составляет температура 550°С, при которой равновесное содержание ниобия в растворе падает для всех фторидных растворов за счет образования новых твердых фаз (ниобатов). В 1 т NaF растворе с ростом температуры от 300 до 550°С содержание Nb падает почти на 2 порядка. В 0.1 т NaF с ростом температуры в интервале 300-500°С содержание Nb в растворе растет на 2 порядка. В 0.1 т NaF с ростом температуры в интервале 300-500°С содержание Nb в растворе растет на 2 порядка: от $9.33*10^{-6}$ для 300° С до $9.30*10^{-4}$ моль/кг H₂O для 500° С, что связано с падением растворимости NaF при 550°С и присутствием кристаллов NaF в растворе после опыта.

Сделан вывод, что роль температуры в пределах 300°-550°С на растворимость пирохлора во фторидных растворах второстепенна. 2. Поведение пирохлора во фторидных растворах в присутствии кварца.

Продолжены экспериментальные исследования по изучению влияния кварца на растворимость пирохлора для T = 650° и 850° С, P = 100 МПа в растворах 0.5 m KF и 1 m KF. Температурная зависимость содержания ниобия в присутствии кварца и без кварца при T = 550° , 650° и 850° С, давлении P = 100 МПа для 0.5 m и 1 m KF представлена на рис. 36.



Рис. 36. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости пирохлора в 1 m и 0.5 m KF в зависимости от присутствия кварца.

Экспериментально установлено, что при T =550°C присутствие кварца существенно снижает содержание ниобия в растворе (более чем на 3 порядка для растворов КF). Для температур 650° и 850°С наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок: при 650°С содержание ниобия в 1 m KF составляет без кварца – 2.91* 10⁻⁵, а в присутствии кварца – 1.59*10⁻⁴ моль/кг H₂O; при 850°C содержание ниобия составляет без кварца - 2.38*10⁻⁴, а с кварцем – 2.39*10⁻³ моль/кг H₂O. На рис. 36 приведены также данные содержания ниобия при растворении пирохлора для 850°С в 1 m KF, где вместе с пирохлором присутствовал гранит вместо кварца. Как видно, равновесное содержание ниобия в таком растворе составляет 1.80*10⁻³ моль/кг H₂O, что близко к значению Nb в присутствии кварца. Измерение рН растворов до и после опытов показало, что для 550°С исходный раствор 1 m KF после опыта подщелачивается, что снижает растворимость пирохлора ; для 650°С – pH смещается в кислую область, но всего на полпорядка; для 850°С – рН после опыта сдвигается в кислую область существенно: (pH д/о = 7.32, а pH п/о = 1.901). Можно предположить, что за счет флюидномагматического взаимодействия при Т =850°С существенно увеличивается НF концентрация во флюиде.

6. Физико-химические условия формирования месторождений Та и Nb, связанных с гранитным магматизмом.

Исследование распределения редких и редкоземельных рудных компонентов в системах алюмосиликатный расплав – фторидный солевой расплав при T = 800-1200°С и P = 1-2 кбар (чл.-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов, д.г.-м.н. А.Р. Котельников, к.х.н. В.С. Коржинская, к.г.-м.н. Н.И. Сук).

Начаты экспериментальные исследования распределения редких и редкоземельных элементов в системах алюмосиликатный расплав – фторидный солевой расплав. Опыты проведены для $T = 800^{\circ}$ C и P = 100 МПа. Эксперименты проведены для трех серий опытов: 1серия – алюмосиликатный расплав + Y, Ce, La, Dy, Gd; 2 серия – алюмосиликатный расплав + Nb, Ta, V; 3 серия – алюмосиликатный расплав + X, Te, La, Dy, Gd; 2 серия – алюмосиликатный расплав + Nb, Ta, V; 3 серия – алюмосиликатный расплав + X, Hf, Ti. Bo всех опытах в качестве стартового материала использовали стекло гранита (Орловка, скв.42) следующего состава: (вес%: SiO₂ – 72.1; TiO₂ – 0.01; Al₂O₃ – 16.14; Fe₂O₃ – 0.68; MnO – 0.09; CaO – 0.3; MgO - 0.01; Na₂O – 5.17; K₂O – 4.28; P₂O₅ – 0.02; ППП – 0.95; Σ =99.75; H₂O' - 0.18; F -0.32). По методу СІРWстекло пересчитано на следующий нормативный состав (вес%): Qz 25.6; Cd – 3.0; Ort – 25.3; Ab – 43.7; Hyp – 0.02; Mt –

0.3; Hem – 0.5; Ilm – 0.02; Ap – 0.05; Fl – 0.40. Параметры Вебстера для данного гранита следующие: A/CNK = 1.159; $X_{Al}^{Melt} = 0.209$; $K_{agp} = 0.81$; C/S = 0.0044; $X_{K}^{Melt} = 0.345$. Фторидный солевой расплав состоял из (вода + NaF).

1. Распределение редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Gd, Dy) между расплавом щелочного гранита и фторидной фазой изучено 800°С и 100 МПа (опыт Р-1). Показано, что в продуктах опыта присутствует алюмосиликатное стекло, кристаллы силикатов редких земель и мелкие капельки (размером десятые мкм, возможно - фторидной фазы). Составы силикатов редких земель отвечают формуле [Na_{0.16}Ca_{0.05}REE_{0.97}]_{1.18}Si_{0.71}O₃. Фаза силикатов является своеобразной «фазой-насытителем», поэтому можно оценить предельную растворимость оксидов редких земель в алюмосиликатном стекле данного состава (вес.%: F -2.00(50); Na₂O - 9.87(25); Al_2O_3 - 13.55 (28);SiO₂ - $(63.59(40); K_2O - 3.90(12); CaO - 0.12(4); FeO - 0.36(18);$ $Y_2O_3 - 1.61(35)$; $La_2O_3 - 0.86(18)$; $Ce_2O_3 - 0.94(30)$ Gd_2O_3 -1.49(34); Dy_2O_3 – 1.40(30); параметры Вебстера: A/CNK=0.645; X_{AI}^{Melt} =0.196; K_{agp}= 1.522; C/S =0.002; $X_{K}^{Melt} = 0.207$). Полученные значения растворимости REE в силикатном расплаве составляют 6.3(7) вес.%. Редкоземельные элементы накапливаются в кристаллической фазе: $K_{REE}^{(Cryst)/(Melt)} = 9.2.$

2. Распределение редких элементов (V, Nb, Ta) между расплавом щелочного гранита и фторидной фазой изучено при 800°С и 100 МПа (опыт Р-2). В продуктах опытов присутствовали стекла двух составов и мелкие (<0.2 мкм) кристаллики пирохлора (?). Стекло (1) имеет следующий состав (вес.% : F - 3.27(50); Na₂O - 11.37(20); MgO - 0.26(16); Al₂O₃- 21.56 (54); SiO₂ - 56.47(1.50); K₂O -4.86(20); CaO -0.40(35); $V_2O_5 - 0.11(15)$; FeO - 0.17(18); Nb₂O₅ - 0.18(15); Та₂O₅ – 1.27(30)). Стекло (2) имеет состав (вес.% : F– 1.11(30); Na₂O– 7.71(1.20); MgO - 0.27(16); Al₂O₃- 13.18 (1.54); \dot{SiO}_2 -69.80(2.50); $\dot{K}_2O - 4.28(34)$; $\dot{CaO} - 0.00$; $V_2O_5 - 0.00$; 0.79(15); FeO – 0.78(36); Nb₂O₅ -1.18(89); Ta₂O₅ – 0.57(30)). Видимой фторидной фазы в продуктах опыта не обнаружено, скорее всего, весь фтор растворился в силикатном стекле. Учитывая наличие кристалликов пирохлора(?) как фазы-насытителя, можно оценить предельную растворимость ниобия (Nb₂O₅) порядка 1 вес.% в стекле гранитного состава (стекло 2).

3. Распределение редких элементов (Ti, Zr, Hf) между расплавом щелочного гранита и фторидной фазой изучено при 800°С и 100 МПа (опыт Р-3). В продуктах опытов обнаружено стекло алюмосиликатного состава, кристаллики циркона, бадделеита и гафнона. Фторидная фаза отсутствует, по-видимому, весь фтор растворяется в силикатном расплаве (стекле). Полученное стекло имеет следующий состав: (вес.%: F – 3.72(90); Na₂O – 10.25(58); MgO – 0.16(5); Al₂O₃ – 13.61 (50); SiO₂ – 63.98(1.36); K₂O – 3.73(16); CaO - 0.10(5);TiO₂ - 1.58(18); FeO - 0.57(18); $ZrO_2 - 1.36(72)$; HfO₂ -2.47(86); параметры Вебстера: A/CNK=0.629; X_{Al}^{Melt} = 0.200; K_{agp}= 1.535; C/S = 0.0018; X_K^{Melt} = 0.192). Учитывая наличие кристалликов циркона и бадделеита, гафнона - как фаз насытителей, можно оценить предельную растворимость ZrO₂ порядка 1.35 вес.% в алюмосиликатном стекле; предельная растворимость HfO₂ составляет (в присутствие фазы HfSiO₄) 2.47 вес.%. Титан не образует собственных фаз - насытителей и его содержание в алюмосиликатной фазе (стекле) составляет порядка 1.6 мас.%.

7. Оценка роли гидротермальных процессов в генезисе редкометалльных месторождений (Ta, Nb, Be и др.).

Экспериментальное исследование влияния концентрации и состава раствора на растворимость оксида ниобия во фторидно-хлоридных флюидах при $T = 550^{\circ}C$ и P = 100 МПа, буфер (Co-CoO) (к.х.н. Н.П. Котова).

В лаборатории проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Та и Nb (Ta_2O_5 и Nb₂O₅).Это связано с необходимостью получения количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов, связанных с "апогранитами", пегматитами, щелочными метасоматитами, щелочными сиенитами и карбонатитами. Изучение растворимости простых оксидов Та и Nb является необходимым связующим звеном в решении фундаментальной научной проблемы генезиса редкометальных месторождений тантала и ниобия, поскольку более сложный состав природных минералов затрудняет термодинамическую интерпретацию результатов.

Получены новые экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) — аналога природного минерала ниобоксида в смешанных флюидах (HF+HCl) при T = 550°C и P = 100 МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (массспектральный и атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску – рентгенофазовым и микрозондовым методами анализа.

Результаты экспериментов представлены на рис. 37. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия во фторидных, хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных растворах показало, что при Т = 550°С и Р = 100 МПа добавка СІ- иона к фторидным растворам снижает растворимость оксида ниобия примерно на 1-1.5 порядка. Тренд зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации F- иона в смешанных фториднохлоридных растворах занимает промежуточное положение между трендами растворимости оксида ниобия в чистых фторидных и хлоридных растворах. Однако, при высоких содержаниях F-иона (1 и 2 т растворы) тренды зависимости растворимости оксида ниобия во фторидных и смешанных растворах становятся сопоставимыми, и растворимость оксида ниобия достигает значительных величин (10⁻²-10⁻¹ m), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.



Рис. 37. Концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 в смешанных растворах HF+HCl при T = 550°C и P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

8. Экспериментальное определение солидуса турмалин-содержащих гранитов в воде и фторидном флюиде в связи с образованием оловорудных месторождений.

Экспериментальное определение солидуса турмалин-содержащих гранитов в связи с образованием оловорудных месторождений Дальнего Востока. Будут получены Т-Р параметры начала плавления турмалин-содержащих гранитов в воде и фторидном флюиде при давлениях, 300-500 МПа (к.х.н. В.С. Коржинская, к.г.-м.н. А.А. Конышев).

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на гидротермальной установке и газовой бомбе с порошками природных турмалиновых гранитов из оловорудного месторождения Солнечное (образец 22/135 из скважины 135 и хим. анализ гранита, любезно предоставленные Н.В. Гореликовой и В.Г. Гоневчуком). Эксперименты проводились в герметичных платиновых ампулах с порошками природных гранитов в воде и в водных фторидных растворах с концентрацией 0.1 m HF. Плавление после опыта устанавливалось по появлению первых капель расплава, что, как правило, приводило к сплавлению исходных порошков гранитов в монолитный, чаще всего округлый, «королёк». На рис. 38 представлена полученная линия солидуса турмалиновых гранитов Солнечного месторождения в сравнении с другими объектами.



Рис. 38. Экспериментальные солидусы Вознесенских биотитовых, литий-фтористых гранитов (Приморье) и турмалиновых гранитов Солнечного месторождения Комсомольского района (Дальний Восток).

Экспериментальные Р-Т оценки солидусов турмалиновых гранитов Солнечного оловорудного месторождения (Комсомольский район, Дальний Восток) определены при давлениях 50-500 МПа. Полученные результаты однозначно показывают, что параметры солидуса турмалиновых гранитов Солнечного Sn-месторождения при 50-200 МПа оказались, в целом, также близки к солидусу гаплогранита в воде. Присутствие фтора (до 0.1 m HF) во флюиде начинает снижать температуру солидуса на 30-40° при 300 500 МПа. При меньших давлениях (ниже 200 МПа) солидус турмалиновых гранитов и гаплогранита практически совпадают. Формирование турмалиновых гранитов и Sn месторождений Комсомольского района проходило, видимо, с преобладающим участием низкофтористых хлоридных флюидов.

9. Экспериментальная оценка физико-химических условий образования различных гранитных фаз Салминского плутона.

Определение концентраций фтора во флюидах, участвовавших при формировании гранитоидов А-типа, и ассоциирующих с ними Li-F гранитов Салминского плутона на основе экспериментально обоснованных геофториметров (к.г.-м.н. А.А. Конышев).

Для проведения подобной оценки необходимо знать микрокомпонентный состав исследуемых слюд, так как присутствие в составе слюды, например, лития является индикатором наличия Li в минералообразующей среде, что влияет на вхождение фтора в слюду, по сравнению с образованием слюды при тех же P-T условиях, но без Li.

Для проведения данной работы применялись точечные методы анализа, чтобы избежать искажения данных микрокомпонентного состава при отборе монофракций из-за присутствия минеральных включений в слюдах. Исследования проводились с использованием стандартов искусственно синтезированных слюд, предоставленных сотрудниками музея им. Ферсмана (фторфлогопиты), методов РСМА (ИЭМ РАН, волновой и энергодисперсионный спектрометры), LA-ICP-MS (ИГЕМ РАН, ФГУП ИМГРЭ, Москва) и SIMS (ЯФ ФТИАН, Ярославль, для сравнения полученных при помощи лазерной абляции данных). Были исследованы составы слюд в питерлитах, биотитовых гранитах, лейкогранитах и Li-F гранитах, полученные результаты отличаются от полученных ранее (Sal4 старые данные). На данный момент проводится дополнительное исследование состава слюд в аналитической лаборатории (МГУ) и нет окончательной ясности по составам слюд, содержаниях в них фтора и отсюда по концентрациям фтора во флюидах. Можно говорить лишь о диапазоне концентраций F во флюиде.

Все полученные составы слюд ложатся на тренд сидерофиллит-Li-сидерофиллит-циннвальдит (рис. 39, каждая точка соответствует 3-м анализам SIMS и 5-и LA-ICP-MS). Используя геофториметры для слюд [Аксюк, 2002], и экспериментально оцененные температуры солидуса для Li-F гранитов (по геологическим наблюдениям кристаллизация слюд проходила на завершающем этапе кристаллизации), а также литературные данные для температур образования питерлитов и равномерно-зернистых биотитовых гранитов - 830°С по [Ларин, 2011] были получены следующие значения концентраций М НF (М – моль/дм³) во флюиде: питерлиты – 0,0066 М; биотитовые равномер-но-зернистые граниты – 0,016-0,019 М; Li-F граниты – 0,035-0,06 М (минимальная оценка), - 0,17-0,2 М (максимальная оценка). Как видим, концентрация фтора во флюиде от питерлитов до Li-F гранитов возросла на порядок при минимальной оценке и на полтора порядка при максимальной. Полученные данные требуют уточнения.



re+img+imin(+2n)

Рис. 39. Диаграмма составов исследованных слюд.

10. Экспериментальное изучение процессов концентрирования, форм переноса и отложения рудных компонентов. Изучение жидкостной несмесимости во флюидно-магматических системах (Исп. А.Р. Котельников. Н.И. Сук, З.А. Котельникова)

С целью изучения процессов жидкостной несмесимости при магматических параметрах проведено плавление в системе трахириолит – вода \pm соль (NaF, Na₂CO₃) в специальных условиях, имитирующих вулканический процесс. В качестве индикаторных компонентов использовались La, Nb, W, Mo, Cr, Fe, Rb, Cs. Опыты проводили на установке высокого газового давления. При 1200°С и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°С и 1 кбар возникала жидкостная несмесимость с образованием капель в основной массе расплава. Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. Обозначим более «водную» фазу как L₁, в нашем случае это основная масса стекла, а капли, содержащие меньшее количество воды, соответственно, - L₂. На основании аналитических данных были рассчитаны коэффициенты разделения главных элементов между фазами L₁ и L₂, K=[C_i(L₂)/C_i(L₁)]. Получены следующие коэффициенты разделения элементов (оксидов) между фазами: K₂O -1.3; $Rb_2O - 2.0$; $Cs_2O - 2.1$; FeO - 3.0; $Cr_2O_3 - 7.4$; $Nb_2O_5 - 10$; WO₃ - 21; MoO₃ - 26; La₂O₃ - 30. Показана эффективность процесса экстракции ряда рудных элементов (La, Mo, W, Nb, Cr) в условиях существования жидкостной несмесимости во флюидно-магматических системах.

Раздел 2. Рудоносность базитовых и щелочных карбонатитовых магм (д.г.-м.н. Н.С. Горбачев).

Экспериментальные исследования равновесия апатита с карбонатом в «сухих» условиях и с водным флюидом при мантийных и коровых Р-Т. Выполнены экспериментальные исследования равновесия апатита с карбонатом при Р=4 ГПа, T=1200-1400°С. Апатит (Ар) - самый распространенный акцессорный минерал карбонатизированных ксенолитов мантийных пород, источник фосфора, РЭ, РЗЭ, СІ, F, CO₂, H₂O. Его присутствие в рестите при плавлении таких пород может влиять на концентрации этих элементов в карбонатных расплавах. Для оценки этого эффекта изучено распределение более чем 35 элементов между Ар и карбонатными расплавами при Р=4 ГПа, в интервале T=1200-1400°С

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппарате НЛ-10 по закалочной методике. Порошки Ар-Сb смеси помещались в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. Соотношение Ар-Сb 1:1, Эксперименты проводились в Pt ампулах на твердофазовом аппарате типа наковальня с лункой НЛ-10 в ИЭМ РАН с использованием закалочной методики. Порошки специально приготовленных смеси Ар+Сb помещались в ампулу. После добавления летучих (дистиллированной H₂O или дигидрата щавелевой кислоты H₂C₂O₄x2H₂O) ампула герметически заваривалась. Соотношение Ар-Сb 1:1, концентрация H₂O ~ 1 мас. %., H₂C₂O₄x2H₂O ~ 10 мас.%). Исходными веществами служили природный Ар, карбонатная фракция состояла из смеси кальцитового карбонатита Ковдора, реактивов Na₂CO₃ и К₂СО₃. Использовалось два исходных состава: 1) водосодержащий Са-карбонатный состава: 85 мас.% СаСО₃ + 10 мас.% Na₂CO₃ + 5 мас.% K₂CO₃; 2) щелочной H₂O+CO₂содержащий состав: 50 мас.% CaCO₃ + 20 мас.% Na₂CO₃ + 20 мас.% K₂CO₃ + 10 мас. % H₂C₂O₄x2H₂O.

Т измерялась $Pt_{30}Rh/Pt_6Rh$ термопарой, P калибровалось по кривой равновесия кварц – коэсит с точностью ± 5°С и ± 1 кбар. Длительность экспериментов составляла 18-24 часов. Полированные препараты закалочных образцов анализировались на микрозонде, концентрации микроэлементов в Ар и карбонате определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка

Результаты.

1) Закалочные образцы представлены хорошо ограненными зернами Ар, сцементированными мелкозернистым закалочным карбонатным материалом. Так как концентрации F и Cl в Ар экспериментальных образцов меньше 0.1 мас.%, то, исходя из состава системы, Ар представлен CO₂+H₂O-содержащей его разновидностью – подолитом Из примесей в Ар присутствуют SiO₂ и SrO – до 1.5 мас.%. При исходном составе 1 закалочный карбонат существенно кальцитового состава, при составе 2 - содержит 7-9 мас.% оксидов Na и K.

 Коэффициенты разделения элементов между Ар и Са-карбонатом (исходный состав 1)

 $L_{Carb}~(D~Ap/L_{Carb})$ варьируют от 0.1 до 15. Высоким сродством к Ap характеризуются Sc, V, Mn (D Ap/L_{Carb} > 5), умеренным сродством (D Ap/L_{Carb} ~ 2) – P3Э, Y, Li, P, Al, S, Pb, W, к карбонату - Na, K, U, W, S, (D Ap/Cb < 0.1) а также Li, Na, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ta, U, Ni, V(D Ap/L_{Carb} < 1). Коэффициенты разделения элементов между Ap и Na-K-Ca-карбонатом (исходный состав 2) большинства элементов, включая P3Э одного порядка с D Ap/L_{Carb} для Ca-карбоната. Исключение составляют высокозарядные (Hf, Nb, Zr, Ta, W, Th) и сидерофильные элементы (Ni, Fe,Cr) с более высокими D Ap/L_{Carb}.

3) Наблюдается слабо выраженный экстремальный характер зависимости D Ap/L_{Carb} P3Э от N, положительная - для легких, отрицательная - для тяжелых P3Э. Максимальные значения D Ap/L_{Carb} (0.9-1.1) характерны для T=1200°C, минимальные (0.55-0.75) – для T=1300°C, промежуточные–для T=1400°C. Эти особенности распределения P3Э не коррелируются с их ионными (R+3) и атомными (Ra) радиусами.

4) Наблюдается высокая, до 65 мас.% растворимость Ар в карбонатных расплавах. Поэтому для насыщения мантийных карбонатных расплавов Ар требуются высокие концентрации фосфора.

Выводы.

1. Экспериментально установлена высокая, до 65 мас.%, растворимость Ар в карбонатных расплавх в интервале T=1200-1400°C, P=3.5-4 ГПа. Следовательно, для насыщения мантийных карбонатных магм Ар требуются высокие концентрации фосфора, источником которого являются фосфаты субдуцированной океанической плиты, а магматические резервуары с их протолитами – источниками магм, перспективных на Ар оруденение.

2. Близкие к 1 вариации коэффициентов разделения (DAp/Cb) более чем 35 микроэлементов, включая REE и Y, между апатитом и Ca- и Na-K-Ca карбонатными расплавами свидетельствуют о том, что фракционирование Ap не будет приводить к эффективному разделению этих элементов в карбонатных расплавах, независимо от их состава. В тоже время фракционирование Ap будет приводить к обеднению Na-K-Ca карбонатных расплавов высокозарядными (Hf, Nb, Zr, Ta, W, Th) и сидерофильными (Ni, Fe,Cr) элементами из-за высоких значений (до 100 и более) коэффициентов разделения этих элементов между ними. (Н.С. Горбачев, А.В. Костюк).

В связи с проблемой генезиса золоторедкоземельно-фосфатных месторождений куларитового типа проводились эксперименты по изучению растворимости золота в растворах H₃PO₄ различных тконцентраций.

Установлено, что в интервале температур 300 – 700°С и давления 100 МПа и концентрации H₃PO₄ от 0.1N до 10N растворимости золота не наблюдается. Этот факт позволяет утверждать, что фосфор не способствует переносу золота во флюидах (Исп. к.г.-м.н. М.П.Новиков).

Тема 7. Экологические задачи экспериментальной минералогии. (Научн. рук. д.г.-м.н. А.Р. Котельников, к.х.н. Л.З. Лакштанов). ГР 01201050053

Раздел 1. Геология окружающей среды (экологическая геология): эколого-геохимические исследования утилизации и захоронения ВА и ТО (д.г.-м.н. А.Р. Котельников).

Экспериментальное исследование концентрации рудных элементов-имитаторов PAO (REE, Sr, Cs, Ti) в процессе жидкостной несмесимости (в минеральные матричные материалы) в интервале T=850-1200°C, P=0-2 кбар (Исп. Т.Г. Колпакова, д.г.м.н. А.Р. Котельников)

Проведены опыты по синтезу лопарита (как фазы – концентратора элементов РАО). Показано, что наиболее хороший синтез лопарита, с концентрированием элементов имитаторов (La, Ce, Sr), протекает в условиях расслоения боросиликатных расплавов на две жидкости (одна обогащена бором, другая – алюмосиликатным компонентом). В условиях жидкостной несмесимости из обогащенного бором расплава синтезируются кристаллы лопарита. Показано, что коэффициенты разделения La, Ce, Sr варьируют от 10 до 3 (в пользу лопарита) в зависимости от состава боросиликатного стекла. Сделан вывод об эффективности использования лопарита как матрицы для иммобилизации части элементов – радионуклидов.

Раздел 2. Миграционная подвижность микроэлементов (к.х.н. Л.З. Лакштанов).

1. Эксперименты по росту кальцита в присутствии биополимеров в зависимости от предыстории поверхности (Отв. исп. Карасева О.Н., Лакштанов Л.3.).

Продолжены эксперименты по росту кальцита в присутствии биополимеров (альгина и полиаспартата) в зависимости от предыстории поверхности. Эксперименты проведены методом «постоянного состава», позволяющим изучать осаждение кальцита при постоянном пересыщении и составе раствора.

Были проведены серии опытов, где в качестве «затравки» использовался кальцит, предварительно приведенный в равновесие с раствором альгина или полиаспартата (2-ой способ): в полипропиленовые пробирки объемом 50 мл помещали 0.15 г кальцита, добавляли дистиллированною воду, перемешивали, затем добавляли аликвоту раствора биополимера; непосредственно перед опытом кальцит промывался дистиллированной водой и помещался в термостатируемую ячейку, содержащую раствор 0.1 М хлорида натрия, к которому предварительно были добавлены аликвоты (1-2 мл) 0.1 М растворов CaCl₂ и NaHCO₃ для обеспечения нужного пересыщения. На рис. 40 и 41 представлена зависимость введения растворов CaCl₂ и Na₂CO₃ в реакционную ячейку при разном пересыщении. R₂ и R₃ рассчитанные из экспериментальных данных скорости осаждения кальцита.

Скорости роста кальцита R_2 и R_3 были рассчитаны по формуле: $R = [Ca] * \Delta V / \Delta t * S^{-1} * m^{-1}$, где [Ca] - концентра $ция раствора CaCl₂, M, <math>\Delta V - добавленный объем раствора$ $CaCl₂, <math>\Delta t$ – период времени осаждения, с, S - удельная площадь поверхности кальцита, m^2/Γ , m – масса навески кальцита, г. Как альгин, так и полиаспартат существенно замедляют рост кальцита, причем при низкой степени пересыщения наблюдается период полного ингибирования поверхности, при котором pH системы остается постоянным в течение 10 мин (для альгина) и 30 мин (для полиаспартата) и растворы CaCl₂ и Na₂CO₃ не подаются в ячейку.









Было также изучено влияние времени контакта кальцита с раствором биополимера на его дальнейший рост. Для этого были проведены серии экспериментов, в которых в качестве затравки был использованы образцы кальцита, выдержанные разное время (5, 24, 48 часов) в растворе биополимеров.

Таким образом, можно утверждать, что продолжительность контакта минерала с раствором органического вещества практически не влияет на скорость роста кальцита. Разница в значениях R₃ для низких пересыщений лежит в пределах ошибки.

Полученные экспериментальные данные в ходе выполнения экспериментов 2-м способом были сравнены с данными, полученными ранее в опытах, где в качестве «затравки» использовался чистый кальцит, а раствор биополимера был добавлен в процессе осаждения кальцита после установления постоянной скорости осаждения $R_{0,}$ (1-й способ). Биополимеры тормозят рост кальцита в исследованном диапазоне концентраций в экспериментах, проведенных как 1-м, так и 2-м способами. На рис.42 и 43 представлены зависимости скорости роста кальцита R (R_1 – полученная в 1-ом способе, R_2 – во втором) от пересыщения. Для экспериментов с альгином в методе (1) замедление роста кальцита намного сильнее, чем в методе (2). При осаждении кальцита в присутствии полиаспартата наблюдается обратная картина - ингибирование роста кальцита значительно сильнее в методе (2).





Такой эффект объясняется тем, что адсорбированный альгин представляет собой гораздо более удобный субстрат для зародышеобразования кальцита и его последующего роста, чем полиаспартат, молекулы которого просто блокируют активные центры роста на поверхности кальцита.

2. Измерение ς-потенциалов образцов кальцита с полиаспартатом и альгином в зависимости от предыстории взаимодействия с биополимером. Комплексное изучение образцов мела из различных резервуаров нефти (к.х.н. Лакштанов Л.3.).

Для изучения механизмов сорбции биополимеров на поверхности раздела кальцит-раствор проведены эксперименты по изучению электроповерхностных свойств чистого кальцита и кальцита с адсорбированными и инкорпорированными биополимерами. Для сравнения были также исследованы образцы природного мела из разных нефтяных месторождений Северного моря. Измерения ζпотенциала проведены методом потенциала течения в цилиндрической ячейкес помощью электрокинетичекого анализатора Anton Paar SurPass. Зависимость потенциала или тока течения от pH была получена в интервале pH 5 -10. Во всех экспериментах в качестве фонового электролита использовался 1 mM NaCl раствор. Титрование проводилось растворами 0.1 М HCl and NaOH с помощью автоматической процедуры SurPass. Значения ζ-потенциала рассчитывались по формуле:

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \kappa_B,$$

Где dU/dp – наклон потенциала или тока течения относительно перепада давлений, η – вязкость раствора, ε_0 – проницаемость вакуумв, ε – диэлектрическая постоянная раствора, κ_B – удельная проводимость раствора.

Все параметры автоматически контролировались в течение эксперимента, и их изменение учитывалось в расчетах ζ-потенциала.

Как показали результаты, ξ - потенциал образцов природного мела имеет отрицательные значения во всем изученном интервале pH Puc.44) и уменьшается с увеличением содержания органического вещества на поверхности частиц, измеренного методом фотоэлектронной спектроскопии (XPS) (Рис.45). Кроме того, обработка образцов окисляющими реагентами также приводит к снижению спотенциала вследствие снижения поверхностного содержания органики.



Рис.44. 5-потенциал образцов мела с различным содержанием органического вещества.



Рис.45. Зависимость ξ-потенциала (pH = 9.6) образцов мела от содержания органического вещества на поверхности частиц мела.

Аналогичная зависимость ξ – pH была получена и для синтетического кальцита, осажденного в присутствии биополимеров.



Рис.46. ξ-потенциал образцов чистого синтетического кальцита, а также кальцита, осажденного в присутствии биополимеров.

В соответствии со значениями изоэлектрической точки $pI_{pAsp} = 1.8$ и $pI_{Alg} = 1.2$ можно утверждать, что во всем интервале pH карбоксильные группы полностью диссоциированы, и оба биополимера отрицательно заряжены. Это означает, что их адсорбция на поверхности кальцита (также отрицательно заряженной при pH>8.5) имеет неэлектростатический характер, что выражается в образовании координационных связей между ионами Са на поверхности кристалла и карбоксильными группами биополимеров.

3. Зависимость давления набухания глин от влагосодержания и концентрации электролита (Отв. исп. Пивоваров С.А.)

Изучена зависимость давления набухания глин от влагосодержания и концентрации электролита.

С помощью численного интегрирования уравнения Пуассона-Больцмана обнаружено, что для глин с высокой удельной поверхностью (порядка 600 м²/г) давление набухания полностью объясняется на основе теории диффузного слоя Гуи-Чапмана-Штерна.

В частности, при контакте глины с водой, давление набухания определяется уравнением: $P_{\text{на6}}$, бар = 24.79× C_{m0}

Здесь множитель 24.79 бар×дм³/моль = $0.01 \times RT$ – константа Вант-Гоффа, а C_{m0} – молярная концентрация катиона на срединной плоскости между заряженными частицами глины при нулевой ионной силе равновесного раствора.

С хорошим приближением, величина C_{m0} определяется из аппроксимации:

 C_{m0} , M $\approx \{20 \times [|\sigma_s|, \mu$ экв/м²]/| z_c |[h, Å]}/{1 + 0.05488 α – $0.01008\alpha/(1+0.049\alpha)$

 $\alpha = |z_c| \times [|\sigma_s|, \mu$ экв/м²]×[h, Å] h, Å = 2×10⁷/{[S, м²/г][Глина, в граммах на дм³ раствора]} – 6

Здесь [σ_s, µэкв/м²] – поверхностный заряд частиц глины, z_c - заряд противоиона, [h, Å] - среднее расстояние между частицами глины, за вычетом диаметра гидратированного противоиона (~6 Å), [S, м²/г] – удельная поверхность глины, [Глина, в граммах на дм³ раствора] – отношение твердое/жидкость в водной пасте глины.



Рис. 47. Давление набухания в монтмориллонитовой глине (Na-Аскангель: удельная поверхность 646 м²/г, обменная ёмкость 0.977 мэкв/г: данные Кульчитского и Усьярова 1981)..

При контакте глины с солевым раствором, давление набухания определяется уравнениями (для симметричного электролита): $P_{\text{наб}}$, бар = 24.79×(C_{m} +C²/ C_{m} - 2C) $C_{\text{m}} \approx (C_{\text{m0}}^{2} + C^{2})^{0.5}$ Здесь C_{m} и C²/ C_{m} – концентрации катиона и аниона на

срединной плоскости между заряженными частицами глины, С – концентрация электролита в равновесном раствоpe.

Согласие с наблюдениями – удовлетворительное.

4. Расчёт селективности Na/Ca для компактных глин в зависимости от влагосодержания (Отв. исп. Пивоваров С.А.).

Исследование продолжается. По предварительным данным, исходя из результатов численного интегрирования уравнения Пуассона-Больцмана, селективность глины в отношении кальция должна увеличиваться с уплотнени-

ем в соответствии с уравнением: $K_{Ca/Na} \approx \{(K^{o}_{Ca/Na})^{2} + (40 \times [\sigma_{s}, \mu 3 \kappa B/M^{2}]/[h, Å])^{2}\}^{0.5}$ h, Å = 2×10⁷/{[S, м²/г][Глина, в граммах на дм³ раствоpa]} – 6

Здесь $K_{Ca/Na} = \{E_{Ca}/E_{Na}^2\} \{[Na^+]^2/[Ca^{2+}]\} - константа се$ лективности компактной глины, E_{Ca} и E_{Na} – эквивалентные доли катионов в обменной ёмкости глины, $[Na^+]$ и $[Ca^{2+}]$ – молярные концентрации ионов в равновесном растворе, К°_{Са/Na} - константа селективности для разбавленной суспензии глины, $[\sigma_s, \mu экв/m^2]$ – заряд поверхности глини-стых частиц, [h, Å] - среднее расстояние между частицами глины, за вычетом диаметра гидратированного противоиона (~6 Å), [S, м²/г] – удельная поверхность глины, [Глина, в граммах на дм³ раствора] – отношение твердое/жидкость в водной пасте глины.

В сравнении с экспериментальными данными, модель существенно (~ в 2 раза) занижает наблюдаемое увеличение селективности с уплотнением глины, что можно связывать с наличием скачка давления между уплотнённой глиной и равновесным раствором.

Ввиду обнаружения данной проблемы, исследование решено продолжить.

Дополнительные исследования (вне плана работ Института (д.г.-м.н. А.Р.Котельников),

1. Изучение фазового состояния флюидномагматических систем методом синтетических флюидных включений в кварце.

Продолжением проведенных ранее в 2015г. исследований является изучение гетерогенных флюидных равнове-

сий в присутствии солей, содержащих фтор и хлор, водные растворы которых принадлежат к различным типам фазовых диаграмм. Изученность тройных и более сложных систем, содержащие компоненты с разными диаграммами состояния недостаточна. Экспериментальные исследования при повышенных температурах ограничивались изучением поверхности кристаллизации солей в присутствии пара для нескольких пар солей. Для изученных систем эвтоническая кривая непрерывна, имеет максимум по давлению и характеризуется положительным температурным коэффициентом для обеих солей. Отсутствуют данные о поведении критических кривых, стабильных областей расслаивания.

Наиболее интересны в геохимическом плане флюидные системы, содержащие фториды и хлориды натрия и калия. Калий является вторым после натрия по распространенности элементом в растворах природных флюидных включений, а в некоторых случаях он доминирует. Выявление особенностей флюидов с калиевой спецификой и сравнение их с полученными ранее результатами по NaFсодержащим системам поможет понять химизм взаимодействия силикатных и флюидных компонентов при гетерогенных равновесиях. Если говорить о граничных бинарных системах, то известно, что для системы H₂O-SiO₂ изучены параметры точки Q, и положение трехфазной области в окрестностях точки Р. Это система (как и система H2O-NaF) второго типа, осложненная явлениями расслаивания жидкости в присутствии пара. Система H₂O-KF описывается диаграммой первого типа без расслоения.

Синтез включений проводился методом залечивания трещин в кварце в присутствии растворов, содержащих смеси солей КF+КСІ и КF+NaF в разных соотношениях при 700-800°С и Р=1 и 2 кбар. Изучение синтетических включений показало, что при температурах 700 и 750°С и давлениях соответственно 1 и 2 кбар флюид, содержащий обе соли: КF и KCl, в отличие растворов одной соли - KF или KCl, - будет находиться в гетерогенном состоянии и химически взаимодействовать с кварцем. При этом составы продуктов реакций существенно отличаются и в случае изменения РТ-параметров и при разных содержаниях фтора в исходном флюиде. Кроме того, полученные результаты подтверждают имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в многокомпонентных флюидно-силикатных системах возможность гетерогенизации флюида увеличивается.

Сравнение результатов изучения включений, синтезированных из фторидных калий-натровых растворов при температурах 750 и 800°С, показывает, что, хотя в обоих случаях флюид был в гетерогенном состоянии, захваченные включения сильно отличаются. При T=750°C еще существовали условия, когда наименее плотная фаза, захватываемая в газо-жилкие включения, имела возможность обособиться в пузыри, сравнимые по размеру с размерами флюидных включений, о чем свидетельствует относительно небольшой разброс значений измеренных температур гомогенизации и плавления льда. При Т=800°С величина разброса значительно увеличивается, что может свидетельствовать о повышении вязкости среды и, как следствии, - увеличении количества включений с признаками гетерогенного захвата. Также можно заключить, что стеклообразная фаза стала менее водной, поскольку при нагревании не наблюдалось образования в ней флюидных пузырьков, как это было в опыте при T=750°С

Полученные результаты термо-криометрического изучения включений показали, что и калий-фториднохлоридные и фторидные калий-натровые растворы при изучаемых РТ-параметрах гетерогенны, и наименее плотная и концентрированная фаза, захватываемая двухфазными (газ+жидкость) включениями, является жидкостью, которая только при T=700°C и P=1 кбар имеет близкритическую плотность, о чем свидетельствует ход гомогенизации этих включений. Это является еще одним подтверждением, что четверные системы вода-кварц-две соли в пределах изученных составов имеют фазовые равновесиями, характерные для систем Р-Q типа.

Таким образом, в режиме всех проведенных опытов флюид находился в гетерогенном состоянии и претерпевал изменения своего состава в результате взаимодействия с кварцем. При повышении температуры и давления, а также изменении соотношений содержания солей, ход химических реакций изменился. После всех опытов во включениях отмечалось присутствие стеклообразной фазы. (Исп.: З.А. Котельникова, А.Р. Котельников)

2. Изучение выщелачивания эвдиалита. Были проведены серии опытов по выщелачиванию эвдиалита из Ловозерского и Хибинского массивов (полевые сезоны 2008-2015 гг).

Изучены процессы и продукты разложения в низкоконцентрированной щавелевой кислоте $H_2C_2O_4$ (и для сравнения – в HCl) при t <100°С типичного эвдиалита из: (1) рисчоррит-пегматитов апатитового месторождения Олений ручей (обр. ОЛЕ-9) в Хибинском массиве; (2) науяит-пегматитов горы Аллуайв (УМБ-2) в Ловозерском массиве (оба – Кольский п-в). Ловозерский эвдиалит обогащен *REE* и Zr относительно хибинского и обладает, согласно нашим данным, более дефектной структурой.

Опыты с 1 и 3% $H_2C_2O_4$ для хибинского эвдиалита дали одинаковые результаты: минерал изменяется только с поверхности в опаловидную фазу, на которую нарастают кристаллики, где электронно-зондовым методом обнаружены только Zr и Ca. ИК-спектры однозначно показали, что это оксалаты. В опытах с 7%-й $H_2C_2O_4$ хибинский эвдиалит полностью разлагается с образованием гелеобразной опаловой фазы. С ней тесно ассоциируют кристаллические оксалаты Ca и Zr, но уже с примесью *REE*.

Ловозерский эвдиалит полностью разлагается не только 5 и 7%-й, но и 3%-й $H_2C_2O_4$. На поверхности образующейся опаловой фазы обнаружены, помимо Ca-Zr оксалатов, также кристаллы (до 40 мкм) оксалатов *REE*, причем одни имеют существенно иттриевый катионный состав и обогащены *HREE*, другие же селективны в отношении *LREE*.

Таким образом, в системе с $H_2C_2O_4$ происходит отделение мобилизованных из эвдиалита *REE* от других катионов *в твердой кристаллической фазе* – оксалатах, нерастворимых в воде и щавелевой кислоте, а извлечения *REE* в раствор, в отличие от HCl, почти не происходит. Это представляется очень важным для дальнейшего их выделения, поскольку открывается возможность относительно легкого перевода *REE* в истинный (а не коллоидный!) раствор с помощью реагентов-комплексообразователей, не разлагающих опал – высушенный гель кремнезема. Важно и то, что здесь используется низкоконцентрированный раствор цавелевой кислоты – реагента, который, в отличие от агрессивных минеральных кислот, может транспортироваться и храниться в экологически безопасном твердом виде.

Извлечение Zr (и Hf) в раствор в опытах с $H_2C_2O_4$ понижено по сравнению с HCl, но всё равно значительно.

Также отметим, что на растворимость эвдиалита ощутимо влияет степень совершенства структуры (каркаса): хибинский минерал заметно более устойчив к кислотному разложению, чем ловозерский. (Исп.: Т.Н. Ковальская, Д.А. Варламов).

3. Исследование алюмофосфатных стекольных матриц.

Изучено плавление и кристаллизация в Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ системе в области составов близкой к стекломатрицам для PAO при нагревании шихты до 1200°С и ее медленном охлаждении до комнатной температуры в алундовых тиглях при атмосферном давлении. Определена область составов системы с повышенной растворимостью Al₂O₃ в фосфатных расплавах, которая может привести к ускоренной коррозии бакоровой футеровки промышленных печей. Установлена область составов, в которой наблюдается глубокая кристаллизация, сопровождающаяся кардинальным изменением содержания Al₂O₃ в остаточном расплаве, приводящая к образованию сильно растворимых малоглиноземистых стекол. (Исп. К.В. Мартынов)

4. Изучение процессов изоляции реакторного графита в алюмосиликатных матрицах.

Предложен метод физической изоляции облученного реакторного графита в алюмосиликатной матрице, совместимой с горными породами объекта окончательной изоляции РАО. Продемонстрированы возможности использования горячего изостатического прессования в инертной атмосфере для получения графитсодержащих компаундов на основе природных алюмосиликатных материалов. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 1200°С и давлении 2 кбар в платиновых ампулах. Выбраны материалы, позволяющие получить компаунды, удовлетворяющие действующим критериям приемлемости для захоронения отвержденных РАО. Изучены фазовый и элементный составы синтезированных алюмосиликатных матриц, их механическая прочность, пористость, устойчивость к выщелачиванию подземными водами. (Исп. К.В. Мартынов, А.Р. Котельников, А.А. Русак)

5. Изучение оксидной минеральной ассоциации в Пелагонийском массиве.

Изучена преимущественно оксидная (почти без силикатов) специфическая минеральная ассоциация, характеризующаяся экстремально высокими концентрациями халькофильных элементов (S, Zn, Pb, Sb, As), выявленная в метасоматических породах «Смешанной серии» метаморфического комплекса Пелагонийского массива на участке, расположенном около 15 км на северо-запад от деревни Нежилово и около 40 км к юго-западу от г. Велес, республика Македония (41°41'10" С, 21°25'41" В).

В составе Zn-оксидной руды отчетливо различаются две зоны с резкой границей между ними (шпинелидная зона, состоящая главным образом из тонкозернистого агрегата ганита с подчиненным количеством франклинита и гетеролита и шпинелид-хёгбомитовая зона, обогащённая минералом группы хёгбомита, образующим эпитаксические срастания с цинковыми шпинелидами). Обе зоны секутся поздними прожилками, содержащими феррикоронадит в качестве главного компонента.

Основываясь на соотношениях минеральных фаз, выявлен следующий порядок последовательности образования минералов: цинкохромит + циркон + Zn-содержащий тальк + барит франклинит + гетеролит ганит ромеит Fe³⁺-аналог цинкохёгбомита феррико-+ альмейлаит ронадит + Мп-аналог плюмбоферрита. В процессе метасоматического преобразования в высокоокислительных условиях последовательный привнос Zn, Al, Sb и Pb привел к формированию цинковых шпинелидов (в том числе ганита, замещающего франклинит и гетеролит), Sb-содержащего железного аналога цинкохёгбомита (эпитаксия на цинковых шпинелидах) и феррикоронадита (поздние гидротермальные прожилки). Привнос As происходил в 2 этапа. (Исп. В.Н. Ермолаева)

6. Изучение состава зонального стенструпина-(Се).

Изучен состав зонального стенструпина-(Се) из пегматита Палитра (Ловозёрский массив). Образец для изучения любезно предоставлен В.А. Нивиным. Минеральное разнообразие пегматита подробно описано в работе (Пеков, 2005). Стенструпин-(Се) обнаружен в гидротермальной зоне пегматита и представлен зерном тёмно-коричневого цвета размером 1,5х2 см, которое врастает в изменённый натросилит недалеко от контакта с микроклиновой зоной и находится в ассоциации с виллиомитом, микроклином, эгирином и ломоносовитом.

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU. Средний состав стенструпина-(Се)

 $\begin{array}{l} (\dot{Na}_{4,82}K_{0,07})_{4,89}(Ca_{0,93}Sr_{0,18}Ba_{0,06})_{1,17}(Ce_{1,97}Th_{1,79}La_{1,12}Nd_{0,54}\\ Pr_{0,20}U_{0,10}Sm_{0,05}Y_{0,04}Gd_{0,03})_{5,69}(Mn_{3,42}Fe_{0,87}Mg_{0,23}Ti_{0,16}Al_{0,06}\\ Zr_{0,05}Pb_{0,04}Hf_{0,02}Nb_{0,01})_{4,87}[Si_6O_{18}]_2[(Si_{3,44}P_{2,56})_{6,00}O_{24}]F_{0,09}S_{0,03}\\ Cl_{0,01}\cdot nH_2O. \end{array}$

Состав минерала достаточно однородный, за исключением вариаций содержаний некоторых элементов: Na, Mg, Mn, Fe, Zr, U, *REE*, P, Th и Si от центра к краю зерна. Видимо, определённую роль сыграла неоднородность минералообразующей среды, возникшая в результате смены состава гидротермального флюида. В кристалле стенструпина-(Се) помимо обычной ростовой зональности наблюдается также секториальная зональность благодаря обогащению разными элементами разных граней роста кристалла. Процесс замещения стенструпином-(Се) другой более ранней фазы, а также процесс более поздней перекристаллизации этого минерала в данном случае представляется маловероятным, так как зерно стенструпина-(Се) свежее, товой зональности. (Исп. В.Н. Ермолаева) не изменённое, а разные по составу зоны имеют вид рос-

Тема 8. Информационные системы и базы данных в минералогии. (Научн. рук. д.х.н. Е.Г.Осадчий) ГР 01201050052

Раздел 1. Кристаллографическая и кисталлохимическая База данных по минералам и их структурным аналогам в сетевом WWW и локальном вариантах с англоязычным и русскоязычным интерфейсами (Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л., Докина Т.Н., Варламов Д.А.).

Продолжены работы по гранту РФФИ (№ 15-07-08399, рук. Варламов Д.А.) «Реализация нового варианта интернет-ориентированной информационно-вычислительной системы по кристаллохимии и кристаллографии минералов и их аналогов WWW-MINCRYST на основе новейших технологий баз данных и веб-дизайна». В рамках работы по проекту:

создан новый русскоязычный вариант WWW сайта ИЭМ РАН (*http://www.iem.ac.ru*), разработаны структура сайта и его рубрикация, произведено наполнение всех рубрик сайта актуальной информацией;

подготовлены и введены в Базу *WWW-MINCRYST* информационные объекты для 365 новых минералов и их аналогов, общее число составляет 9838 для более чем 4200 уникальных минеральных фаз;

обновлено (отредактировано, уточнено, пересчитано)
 – более 50 объектов;

- добавлены новые критерии поиска: по примесям (для кристаллохимических позиций), для катионных групп (типа CO₃⁻, SO₄⁻ и т.п.), а также по уточненным химическим формулам/составам для поиска по реальным составам минералов;

- введена уточненная химическая формула для 620 фаз (Всего 1718).

Для 2070 минеральных образцов указано месторождение.

Раздел 2. Информацонное обеспечение научно-исследовательских работ Института (Д.А.Варламов, Е.А.Тихомирова)

В 216 г. выполнена следующая работа.

- добавлена подборка публикаций сотрудников ИЭМ РАН за 2013-2016 годы, отраженных в БД Web of Science в раздел «Публикации» на новом сайте ИЭМ РАН
- добавлена подборка отчетов сотрудников Лаборатории физических исследований за 2013-2016 годы в раздел «Отчеты» на новом сайте ИЭМ РАН.
- в состав сайта добавлен раздел для журнала «Experiment in Geosciences», начата конвертация всех старых (начиная с 1991 года) номеров журнала в PDF формат, включая номер 2016 года;
- Тихомировой Е.Л.совместно с Е.Г.Осадчим сформирован сборник трудов Хитариады-2016;
- возрос объем (до 9840 объектов на конец 2016 года) базы данных по рентгеноструктурным данным минералов WWW-МИНКРИСТ *http://database.iem.ac.ru/ mincryst*) в рамках гранта РФФИ (№15-07-08399, рук. Варламов Д.А. совместно с группой рентгеноструктурного анализа ЛФИ ИЭМ), начаты работы по существенной модернизации пользовательского интерфейса, добавлены новые критерии поиска по химическому составу (изоморфные примеси, анионные группы);

В 2016 году Тихомировой Е.Л. была продолжена работа по пополнению виртуальной библиотеки ИЭМа (<u>http://library.iem.ac.ru</u>) содержаниями новых выпусков журналов и ссылками на электронные издания, чья тематика близка исследованиям, проводимым в институте. В специальном разделе «Электронные библиотеки российских журналов», где собраны ссылки на все имеющиеся на сегодняшний день сайты, дающие возможность читать содержания выпусков, аннотации и полнотекстовые статьи из российских научных журналов на русском и английском языках, размещены ссылки на Библиотеку РФФИ, а также ссылка на список научных журналов, полностью открытых для чтения, созданный на платформе Elibrary.ru

• продолжены работы по поддержке существующих и заключению новых договоров по полнотекстовому доступу к научным журналам и информационным ресурсам следующих издателей (совместно с РФФИ и Консорциумом «НЭИКОН»):

• изд-во Springer – доступ к журналам (начиная с 1 выпуска по текущий момент), коллекциям научных протоколов по различным отраслям знаний SpringerProtocols (с 1980 года), коллекциям научных материалов в области физических наук и инженерного дела SpringerMaterials, реферативной базе данных по чистой и прикладной математике Zentralblatt MATH, большинству книг и справочников за 2005-2010 годы;

• журналы Elsevier - Freedom collection (2006 год – по настоящее время);

• базы данных Кембриджского центра структурных данных, включая Cambridge Structural Database (WebCSD) и Cambridge Structural Database (Relibase+) плюс – программное обеспечение для работы в офф-лайн варианте;

• основные ресурсы на объединенной платформе издательства Wiley&AGU (журналы с 1996 года по первые выпуски за 2016 год);

• архивы 14 журналов Американского геофизического общества на сайте издательства Wiley;

• архивы Королевского общества (Royal Society) за 1665-2012 годы;

• архивы издательств: IOP, Science Classic, Nature, Cambridge University Press, Annual Reviews, Sage, Oxford University Press;

• продолжен доступ к архивам издательств на базе созданной НЭИКОНом специальной электронной платформы архивов «Российской платформы архивов научных журналов» по адресу: http://archive.neicon.ru;

- БД MSI Eureka;
- БД "Web of Science";
- БД SCOPUS preview;

Были подготовлены и проведены тестовые доступы:

- к платформе открытых журнальных публикаций Global eJournal Library (GeJL)
- к платформе навигации по открытым ресурсам электронные книги World eBook Library (WEL)
- к мировой базе данных семейств патентов-аналогов с полным текстом Patbase Express;

Все текущие изменения в статусе доступа к журналам и базам данных оперативно отражались в соответствующем разделе электронной библиотеки ИЭМ РАН (*http://library.iem.ac.ru*), новости о дополнениях в библиотеку (включая новости БНЦ Черноголовки) регулярно появляются в специальном разделе библиотеки и рассылаются по электронной почте.

Объем доставленной (входящей/исходящей) за год электронной почты составил около 50 Гб (при этом отфильтровано как ненужные или вредоносные до 2.5 миллионов писем, т.е. более 5000 писем в день), суммарный объем информации, доставленной в ИЭМ по Интернету, составил около 3,5-4 Терабайт (при экономии входящего Интернет-трафика за счет кэширования до 15- 20%);

Продолжались работы по модернизации и улучшению качества обслуживания пользователей для всех Интернетсервисов, поддерживаемых локальной сетью ИЭМ РАН, включая систему фильтрации электронной почты, защиту от вирусных и DDOS (отказ в обслуживании) атак, систему кэширования WWW-запросов для экономии Интернеттрафика, обновлены системы защиты локальной сети от несанкционированного доступа извне, а также от проведения атак на внешние ресурсы со стороны локальной сети.

Тема 9. Развитие и модернизация методов, технологий, технических и аналитических средств физико-химической петрологии и минералогии. (Научн. рук. член-корр. РАН Ю.Б.Шаповалов) ГР 01201050051

Раздел 1. Калориметрическое определение термодинамических свойств веществ на основе экспериментальных данных по их синтезу (к.х.н. Столярова Т.А., д.х.н. Е.Г.Осадчий).

Проведено экспериментальное определение стандартной энтальпии образования станнина Cu₂FeSnS₄. Предварительные исследования по синтезу станнина показали, что он легко образуется из составляющих его сульфидов: 2CuS или Cu₂S, FeS₂ или FeS, SnS. При ~780°C в течение 8-10 мин станин образуется из сульфидов CuS или Cu₂S, FeS₂ или FeS, SnS. Реакция синтеза Cu₂S+FeS₂+SnS = Cu₂FeSnS₄ была использована для калориметрических исследований. Рентгеновские исследования продуктов опытов подтверждают, что реакция проходит до конца во время первого нагревания.

Эксперименты проводились на разработанном в ИЭМ РАН высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, предназначенном для прямого определения теплот реакций, проходящих в калориметре.

Навеска заданного состава помещалась в ампулу из плавленного кварца, откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст. и запаивалась. Ампула помещалась в калориметрическую бомбу, последняя заполнялась аргоном до давления 10 атмосфер. Сосуд, куда помещалась бомба, откачивался до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст., и давление поддерживалось постоянным во время всего опыта. Температура изотермической оболочки (298,15+0,02) К. Температуру во время опыта измеряли термометром сопротивления, состоящим из десяти миниатюрных цилиндрических платиновых датчиков температуры, расположенных вдоль калориметрической бомбы. Общее сопротивление при 298,15 К – 1098 Ом. Калибровка проводилась с помощью электрического тока.

В результате калориметрических измерений получена $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0_{298,15}$ реакции -60,88 кДж/моль. Используя литературные данные для энтальпии образования составляющих сульфидов, для энтальпии образования станнина Cu₂FeSnS₄ получено $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0_{298,15}$ =-427,5±2,0 кДж/моль. Эта величина согласуется с полученной ранее оценкой.

2. Ведутся работы по изучению кестерита Cu_2ZnSnS_4 . Предварительными исследованиями были подобраны условия синтеза кестерита: t<750°C, смесь сульфидов 2CuS+ZnS+SnS=Cu_2ZnSnS₄, время нагрева 10 мин. Реакция проходит до конца, что подтверждают рентгеновские исследования. $\Delta_t H_{298,15}^0$ реакции= -51,52±1,03 кДж/моль. Исследования продолжаются.

3. Проведена оценка корректности использования буферов Ag/Ag₂S и Cu/Cu₂S в высокотемпературных электрохимических экспериментах по калориметрическим измерениям теплоёмкости. Показано влияние нестехиометрии сульфида серебра на энергию Гиббса исследуемой фазы (в данном случае – сфалерита, ZnS), приводящее к искажению получаемых данных. Предложена функциональная поправка, позволяющая корректировать результаты ЭДС-измерений, получаемых на буфере Ag/Ag₂S. Работа выполнена совместно с В.Б Поляковым и Е.Г. Осадчим (ИЭМ РАН), а также В.М. Гуревичем и К.С. Гавричевым (ИОНХ РАН).

4. Впервые определены термодинамические свойства эмпрессита (AgTe) и проведено обобщение термодинамических свойств фаз (минералов) системы Ag-Te (Воронин М.В.).

4. Проведены первые успешные определения энтальпии образования сфалерита (Fe,Zn)S (к.х.н. Т.А. Столярова, д.х.н. Е.Г.Осадчий).

Раздел 2. Аппаратура для электрохимических измерений минеральных систем (*д.х.н.Е.Г.Осадчий, Я.И.Корепанов*).

Разработана и создана электрохимическая ячейка для исследования сплавов золота и серебра в форме дисков и подвижным инертным электродом при температурах от 267.15 К до 423.15 К.

Новые технические решения и методики

1. Методика экспериментального изучения критических соотношений в системах силикат-флюид при мантийных Р-Т, позволяющая: фиксировать переход, определять Р-Т конечной критической точки, исследовать фазовые соотношения при взаимодействии надкритических флюидорасплавов с перидотитом, улавливать и анализировать надкритический флюидорасплав (Исп. Горбачев H.C., Костюк А.В.)

2. Разработана новая методика экспериментального изучения диффузии H₂O в кимберлитовых расплавах при умеренных давлениях (200 МПа) (Исп. Персиков Э.С., Бухтияров, П.Г.).

3. Разработан и использован метод определения скорости нуклеации во время эксперимента по распределению кристаллов по размеру (Исп. Симакин А.Г., Девятова В.Н.).

4. Разработан метод поиска и анализа субмикронных включений минералов ЭПГ в хромититовых рудах и сульфидных расплавах. (Исп. В.С. Каменецкий).

5. Совместно с Курчатовским научным центром разработан новый метод истинной цветной катодолюминесценции EPMA-CL (tc) и создана новая установка для исследования EPMA-CL (tc) на основе микроанализатора MAP-4 с цифровой насадкой Webbers 560m. С помощью этого метода исследована зональность цирконов. (Исп. А.Н. Конилов).

6. Продолжена отладка метода «100% стандартов» коррекции данных результатов калибровки энергодисперсионных спектрометров, предложенного в 2014 году (Исп. А.Н.Некрасов),

7. Проведена калибровка энергодисперсионного спектрометра *INCA Energy* 450 с полупроводниковым *Si* (*Li*) детектором *INCA PentaFET* x3, установленном на цифровом сканирующим микроскопе *Tescan Vega TS5130MM* (*CamScan MV2300*), для работы при ускоряющих напряжениях 10, 20 и 30 кВ (Исп. А.Н.Некрасов),

8. Усовершенствован метод выращивания монокристаллов высокогерманиевого кварца. Новизна метода состоит в том, что с целью повышения однородности монокристаллов в качестве затравок используют кварц, содержащий не менее 5 мас.% оксида германия, а в качестве шихты – обломки кварца с содержанием оксида германия 12–16 мас.%. Это способствует более равномерному распределению германия в наросшем слое и исчезновению в нем трещиноватости и флюидных включений (Исп.д.г.м.н. В.С.Балицкий).

9. Разработаны основы метода экстракции рудных компонентов в расслоенных флюидно-магматических системах. Метод основывается на особенностях фазовых состояний водно-силикатных систем P-Q типа. (А.Р.Котельников, Н.И.Сук, З.А.Котельникова).

Программа РАН ПЗ4 Материя при высоких статических давлениях (Научн. рук. ак. С.М.Стишов).

Тема 10. Вещество мантии в физико-химическом эксперименте: генезис алмаза и ассоциированных минералов (Рук. проф. Ю.А. Литвин). ГР 01201050059

Физико-химический механизм стишовитового парадокса в нижне-мантийных магмах и алмазообразующих расплавах (эксперимент при 24 – 26 ГПа) (д.х.н. Ю.А.Литвин, д.г.-м.н. А.В. Спивак).

Экспериментально при 24 ГПа изучены фазовые отношения плавления в системе MgO - FeO - CaO - SiO₂ с составами периклаз/вюстит – бриджменит – Са-перовскит - стишовитовых пород нижней мантии Земли. Исследованы ее политермические сечения (MgO)70(FeO)30 (SiO₂)₇₀(FeO)₃₀ (MgO)₄₉(FeO)₂₁(ČaSiO3)₃₀ И (SiO2)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀. Полученные фазовые диаграммы раскрывают перитектический физико-химический механизм стишовитового парадокса и его роль в ультрабазит-базитовой эволюции коренного нижне-мантийного магматизма.

Экспериментально при 26 ГПа изучены фазовые отплавления в ношения политермическом сечении (MgO)₃₅(FeO)₁₅Carb*₅₀ - (SiO₂)₃₅(FeÔ)₁₅Carb*₅₀ с модельными составами силикат - оксид - карбонатных алмазообразующих расплавов-растворителей углерода (Carb* символизирует состав представительной карбонатной составляющей MgCO₃-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₃). Построена фазовая диаграмма, раскрывающая перитектический физико-химический механизм стишовитового парадокса и его роль в ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов нижней мантии. На ее основе проведены тестовые эксперименты, демонстрирующие закономерности формирования сверхглубинного алмаза совместно с парагенными минералами, известными по первичным включениям в природных алмазах.

Построена обобщенная диаграмма изменчивых составов ростовых сред сверхглубинных алмазов нижней мантии, раскрывающая их генетические связи с коренными породами нижней мантии и ключевую роль перитектического механизма стишовитового парадокса в алмазообразующем процессе, а также выявляющая конструктивные критерии генетической классификации первичных включений в нижне-мантийных алмазах.

Программа ОНЗ РАН «Комплексные исследования по актуальным проблемам наук о Земле». Раздел «Магма, флюиды и рудообразование в различных геодинамических обстановках».

(Координаторы ак. А.О. Глико, ак. Н.С.Бортников, ак. В.М.Котляков).

Тема 11. Экспериментальное изучение минеральных равновесий и изотопных соотношений (Рук. член-корр. РАН Ю.Б.Шаповалов).

1. Температурный сдвиг в мессбауэровских спектрах железа в ZnS (структура вюрцита); оценка равновесных изотопных констант в ZnS и синтетическом магнетите (д.х.н. В.Б.Поляков).

В 2016 г. была проведена теоретическая оценка равновесных изотопных факторов (β-факторов) серы для β-ZnS (сфалерит) и α-ZnS (вюрцит). Оценка проведена методами динамики кристаллической решётки с использованием модели силового поля, ранее предложенной для β-ZnS Banerjee and Varshni (1971) и учитывающей короткодействующие силы и кулоновское (дальнодействующее) взаимодействие. Расчёт фононных спектров (плотностей состояний) для $Zn_{32}S$ и $Zn_{34}S$ для сфалерита провели путем расчёта частот нормальных колебаний для случайной выборки волновых векторов из первой зоны Бриллюэна аналогично ранее проведенным расчётам для SiC (Horita and Polyakov, 2015). Теплоёмкость, рассчитанная по фононному спектру для Zn₃₂S, находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными измерениями Stuve (1974) и Gurevich et al. (2016). По фононным спектрам для Zn₃₂S и Zn₃₄S рассчитаны β-факторы серы для ZnS сфалерита. Полученные результаты хорошо согласуются с расчётами на основе функционала плотности (Blanchard et al., 2009) и с эмпирическими оценками (Li and Liu, 2003), выполненными по методу Zheng (1991), но отличаются от результатов Elcombe and Hulston (1972), выполненных на основе оболочечной (shell) модели. Аналогичные расчёты, выполненные нами для α-ZnS (вюрцит) показали, что различие между β-факторами серы для α и β модификаций ZnS незначительно и не превышает погрешности расчётов.

2: Экспериментальное изучение расслоения сульфидных магм при мантийных (Р=40 кбар) и коровых (Р=5 кбар) условиях: физико-химические условия, межфазовое распределение платиновых ме**таллов, Ni, Cu** (д. г-м-наук Горбачев Н.С.)

Плавление и фазовые соотношения в системе Fe-Ni-S+ легкие, халькофильные и сидерофильные элементы представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, фазового и химического состава метеоритов и магматических сульфидных месторождений. В связи с этим:

1) В системе Fe-Ni-Cu-S-Pt изучены фазовые соотношения при Р=40 кбар, Т=1350°С.

Матрица закалочных образцов Fe-Cu-S состава (Iss), содержит овальной формы включения Fe-Ni-S (Mss) фазы и дендриты металлической (М) Fe-Pt фазы (рис. 48). Особенности их текстуры и состава свидетельствуют о расслоении (ликвации) исходного сульфидного расплава на Fe-Ni (L_{Mss}) и Fe-Cu (L_{Iss}) сульфидные жидкости, сосуществующих с металлической фазой.

Составы сосуществующих фаз (ат. %): Исходный: Fe

12.1 Ni 6.0 Cu 28.4 Pt 8.3 S 45..3; L_{Mss}: Fe 26.6 Ni 18.5 Cu 2.2 Pt 0.4 S 51.6; L_{Iss}: Fe 7.0 Ni 3.9 Cu 20.8 Pt 19.8 S 48.4;

M: Fe $_{23.4}$ Pt $_{71.4}$ Ni $_{1.6}$ Cu $_{3.6}$ 2. В системе Fe-Ni-Cu-S-C + сидерофильные и халькофильные элементы (Pt, Pd, Au, Ag, Re) изучены фазовые соотношения при Р= 5 кбар, Т=1150°С. Наблюдалось расслоение (ликвация) исходного сульфидного расплава на Fe-Ni металлический (L_M) и Fe-Ni-Cu сульфидный (L_{MS}) расплавы. При кристаллизации L_{MS} образуется 2-х фазная ассоциация Fe-сульфидного (Mss) и Fe+Cu-сульфидного (Iss) составов, слагающая матрицу закалочного образца. В ней содержатся включения зональной металлической фазы (Ме₁), овальной формы, с наружной, реакционной оторочкой (Ме₂). К ней приурочены выделения избыточной, нерастворимой в расплавах, интерметаллической фазы (М3) состава Ag_{84.0}Au 7.1Cu 3.6Fe 2.4Pd 1.9 Re 0.2 (рис. 49).

Составы сосуществующих фаз (ат. %): Mss-Fe 57,1 Ni 0.3 Cu 1.2 Pd 0.1 Au 0.4 S 40.7;

Iss-Fe $_{15.0}$ Ni $_{0.1}$ Cu $_{43.9}$ Au $_{0.4}$ S $_{40.6}$; Me₁ (центр)-Fe $_{92.7}$ Ni $_{1.9}$ Cu $_{1.0}$ Pd $_{0.6}$ Re $_{1.9}$ Au $_{1.9}$;

Ме₂ (кайма)-Fe _{84.6} Ni _{9.7} Cu _{1.3} Pd _{2.2} Pt _{0.2} Re _{0.4} Au _{0.9}.



Рис. 48.

Рис. 49.

3. Изучение динамических свойств флюидномагматических систем при Т,Р-параметрах земной коры (д.г.-м.н. Персиков Э.С.).

Разработана методика и получены первые предварительные экспериментальные данные по диффузии воды в кимберлитовых и ультраосновных расплавах при температурах до 1500°С и давлениях до 200 МПа. Ранее нами получены достоверные экспериментальные данные по диффузионной подвижности воды в магматических расплавах в ряду обсидиан – дацит – андезит – (базальт) в широких диапазонах концентраций H_2O (0.1 - 6 мас. %), температуры (1000 – 1300°С) и давлениях воды до 200 МПа [Persikov et al., 2010; 2014 и др.]. Однако, экспериментальные данные по диффузии воды в кимберлитовых и ультраосновных расплавах отсутствовали по сей день, что связано прежде всего с их высокой скоростью кристаллизации и сложностью получения стекол (закаленных расплавов) с диффузионными профилями воды.

Поэтому на первом этапе поисковых исследований, наряду с экспериментальными исследованиями, нами предложен следующий метод. Теоретический анализ полученных данных по диффузии воды в магматических расплавах в ряду обсидиан – дацит – андезит – базальт и их вязкости позволил разработать структурнохимическую модель расчетов и прогноза вязкости магм и диффузии воды в них в широком диапазоне Т, Р – параметров и составов магм кислые – основные [Персиков и Бухтияров, 2009; Persikov et al., 2010]. На основе впервые полученных нами экспериментальных данных по вязкости модельных кимберлитовых расплавов (Ab38Cal62, мол. %) при давлениях до 7.5 ГПа [Persikov et. all, 2015], с использованием упомянутой структурно-химической модели, получены обоснованные зависимости диффузии воды в кимберлитовых расплавах от температуры при давлениях воды до 200 МПа.

4. Разработка методики выращивания высокогерманиевого кварца – нового пьезоэлектрического материала, с целью совершенствования его структуры и качества (д.г.-м.н. Балицкий В.С.)

Отчет является частью исследований, направленных на создание нового пьезоэлектрического материала – высокогерманиевого кварца (ВГК), обладающего лучшими, чем у обычного природного и синтетического кварца, пьезоэлектрическими характеристиками и работоспособностью до температур 450–800°С. Помимо традиционных областей применения в радиотехнике и электронике, его создание может явиться основой для изготовления дистанционных высокоточных термодатчиков, удаленных на громадные расстояния, а также сенсоров, регулирующих подачу горючего в цилиндры двигателей внутреннего сгорания.

Выращивание кристаллов ВГК проводили гидротермальным методом температурного перепада с использованием автоклавов емкостью от 100 до 1500 мл в диапазоне температур 240-650°С и давлений 30-150 МПа. В качестве минерализаторов использовали фторид аммония, а также традиционные при промышленном выращивании кварца гидроксид и карбонат натрия. Шихту готовили из смеси обычного синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия, подвергнутого специальной обработке. Кристаллы выращивали на затравках, вырезанных из синтетического кварца параллельно граням базисного пинакоида с {0001}, главных ромбоэдров г **1011** и z **011**, тригональной призмы а {1120} (технологическое обозначение +x) тригональной пирамиды s{1121} и гексагональной призмы т [1010]. Выращенные кристаллы изучали с привлечением обычных кристаллографических и минералогических методов.

Было установлено, что в щелочных растворах осуществить рост однородных кристаллов ВГК при указанных выше термобарических параметрах невозможно. Это обусловлено понижением активности германия в щелочных гидротермальных растворах в связи с выпадением его в виде трудно растворимых твердых фаз. Поэтому в кварце, выращенном в щелочных растворах при 360° С и давлении 70 МПа, содержание GeO₂ достигает всего лишь 1.2 мас. %. Повышение температуры роста до 620° С при давлении 150 МПа увеличивает содержание GeO₂ в кварце до 5.50 мас. %. Но и при таком содержании оксида германия температура его перехода в рутиловую (непьезоэлектрическую) модификацию возрастает не более чем на 100° С, а

величины основных пьезоэлектрических модулей увеличиваются не более чем на 10 %.

Другая причина, исключающая возможность использования щелочных растворов при выращивании ВГК, состоит в том, что основная ростовая поверхность кристаллов – базисный пинакоид с {0001}, при температурах выше 380-400°С, теряет морфологическую устойчивость, покрываясь мелкими (доли мм) регенерационными пирамидками, в образовании которых принимают участие главные ромбоэдры г **[1011]** и z **[0111]**, усложненные гранями тригональных призм +х 1120 и {2110}, а также тригональной пирамиды + в 1121. Высокая анизотропия скоростей роста этих граней приводит к возникновению в кристаллах многочисленных незаращенных полостей (т.н. «проколов») и флюидных включений (рис. 50). Это исключает возможность использования подобных кристаллов для изготовления пьезоэлектрических элементов.



Рис. 50 ZY-срез кристалла кварца с газово-жидкими включениями, образованными в секторе роста грани базисного пинакоида с {0001}, связанные с потерей ею мор-

фологической устойчивости. Грани г **[1011]**, z **[0111]** и m **[1010]** при этом сохраняют устойчивость. Однако скорости роста этих граней в присутствии германия не превышают тысячные и первые сотые доли мм/сутки. Содержание GeO₂ в наросшем слое составляет от 3.50 до 4.56 мас. %.

Условия роста кристалла: раствор 2.50 мас. % Na₂CO₃, температура 520/550°С, давление 120 МПа.

При выращивании кварца во фторидных (безщелочных) растворах практически все грани, за исключением граней г **[1011]**, z **[0111]** и m **[1010]**, также теряют морфологическую устойчивость.

Особенно это относится к поверхности базисного пинакоида с{0001}. Однако в отличие от щелочных растворов, эта поверхность у кристаллов, выращенных во фторидных растворах, покрывается не комплексом ромбоэдрических пирамидок, а тесно примыкающими друг к другу мельчайшими (от сотых до десятых долей мм) акцессориями роста, сложенными гранями положительной триго-

нальной пирамиды +s **{1121}** (рис.51).



Рис. 51 Рельеф поверхности базисного пинакоида с {0001} и положительной пирамиды +s **{1121**} кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах (слева), и деталь регенерационного рельефа базисной поверхности, сложенного секторами роста грани +s **{1121**} (справа). Условия роста кристалла: раствор 10 мас. % NH₄F, температура 340/350°C (нижняя и верхняя зоны автоклава соответственно), давление 80 МПа %, продолжительность – 60 суток.

Эти пирамидки в процессе роста кристаллов формируют в секторе < **0111** > наросший слой, сложенный совокупностью плотно примыкающих друг к другу микросекторов роста < **1121** >. Грани +s**{1121}** и +x**{1120}** кристаллов, выращенных во фторидных растворах, сохраняют относительно высокую морфологическую устойчивость и характеризуются наиболее однородным строением. Особенно наглядными в этом отношении являются кристаллы, выращенные на узких затравочных х-срезах и Y-стержнях (рис.52а).

Условия роста кристалла: раствор 5 мас. % NH₄F, температура 348/360°С (нижняя и верхняя зоны автоклава соответственно), давление 80 МПа, затравка – У-стержень, продолжительность – 15 суток. На ZX-срезе другого кристалла, выращенного в аналогичных условиях, но при температуре 400/420°С и давлении 100 МПа, показано преимущественное развитие секторов грани +s **{1121**} за счет вытеснения секторов роста с <0001> и двойникования кристалла (б)



Рис. 52 Клиновидный кристалл кварца, выращенный в термоградиентных условиях, и его поперечные ZX-срезы (а), демонстрирующие участие в сложении кристалла относительно устойчивых граней +х **{1120}**, +s **{1121**}

и -х{2110}, их секторов роста, а также вырождение поверхности базисного пинакоида с {0001}.

Тема 12. Экспериментальное изучение флюидно-магматических процессов в рудных системах (Рук. член-корр. РАН Ю.Б.Шаповалов). ГР 01201050056

1. Представлены экспериментальные данные по растворимости танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах с различным содержанием глинозема и щелочей при $T = 750^{\circ}$ С и P = 100 МПа. Установлено, что предельные (максимальные) содержания Та в расплаве всегда выше содержания Nb. При изменении состава расплава от щелочного до обогащенного Al_2O_3 содержания Ta и Nb уменьшаются на 1-2 порядка. Одновременно значительно понижается Nb/Ta отношение (от ~0.6 до ~0.1), так как содержание Nb снижается заметно быстрее, чем Ta. Показано, что эффективная растворимость Ta в расплаве почти не зависит от состава растворяемого минерала ряда колумбит-танталит.



Рис. 53. Предельные содержания Та и Nb в модельных расплавах на границе с танталитом-колумбитом в зависимости от щелочности-глиноземистости расплава (черные значки, сплошные линии). Линии показывают тенденции изменения растворимости Та и Nb в расплаве с изменением состава расплава. Для сравнения в качестве репера приведены результаты по растворимости колумбита (Чевычелов и др., 2010) (незалитые значки, точечнопунктирные линии).

2. Получены новые данные по растворимости оксидов ниобия, тантала и природных минералов пирохлора и танталита в смешанных растворах (HF+HCl) при $T = 550^{\circ}$ С и P = 100 МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO.

Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 *m* до 2 *m*, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 *m*. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску – рентгенофазовым и микрозондовым методами.

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксидов ниобия и тантала во фторидных, хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных растворах показало, что при $T = 550^{\circ}$ С и P = 100 МПа добавка Cl- иона к фторидным растворам снижает растворимость ниобия и тантала примерно на 1-1.5 порядка. Тренды зависимости растворимости Nb₂O₅ и Ta₂O₅ от концентрации F-иона в смешанных фторидно-хлоридных растворах занимают промежуточное положение между трендами растворам. Однако, при высоких содержаниях F-иона (1 и 2 m) тренды зависимости растворимости оксидов Nb и Ta во фторидных и смешанных растворах становятся сопоставимыми, и растворимость оксида ниобия и тантала достигает 10^{-1} и 10^{-2} моль/кг H₂O соответственно.

Установлено, что при растворении пирохлора в (HF+HCl) растворах в области низких концентраций HF (0.01 *m* HF+0.5 *m* HCl) равновесная концентрация ниобия достигает значение 10^{-4} моль/кг H₂O. В области высоких концентраций F-иона содержание Nb возрастает на два порядка и составляет 10^{-2} моль/кг H₂O. При растворении танталита в (HF+HCl) растворах с ростом концентрации HF содержание Та незначительно растет и в растворе (2 *m* HF+0.5 *m* HCl) достигает значений 10^{-6} моль/кг H₂O, что на 4 порядка ниже, чем в растворе 2 *m* HF.

Анализ результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия и пирохлора в смешанных растворах (рис. 54) показал, что при низких концентрациях фторидов растворимость оксида ниобия ниже растворимости пирохлора примерно на 1 порядок. При высоких концентрациях F-иона растворимость Nb₂O₅ становится больше растворимости пирохлора и в растворе (2 *m* HF+0.5 *m* HCl) составляет 10^{-1} моль/кг H₂O. Такие концентрации вполне доста-

точны для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида тантала и природного танталита в смешанных растворах (HF+HCl) (рис. 55) показало, что при низких концентрациях фторидов (0.01 *m* HF+0.5 *m* HCl) растворимости оксида тантала и танталита совпадают. Но с ростом концентрации HF равновесное содержание Та для Ta_2O_5 резко возрастает и в растворе (2 *m* HF+0.5 *m* HCl) достигает значений 10⁻² моль/ кг H₂O, что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом. Это можно объяснить присутствием Mn и Fe в танталите, которые образуют хорошо растворимые комплексы с Cl-ионом.

Проведен сравнительный анализ равновесных содержаний металлов: Nb, Ta, Mn и Fe при растворении природного танталита в смешанных (HF+0.5 *m* HCl) растворах при 550°C, 100 МПа (рис. 56). Установлено, что содержания Mn и Fe в смешанных (HF+HCl) растворах значительно выше, чем ниобия и тантала. При этом равновесные содержания марганца и железа сопоставимы и достигают значений 10^{-2.5} моль/ кг H₂O, что на 2,5 порядка выше содержания Nb и на 4,5 порядков выше содержания Ta.

Полученные нами экспериментальные данные дают основание утверждать, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальный транспорт этих рудных металлов в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только концентрированными фторсодержащими растворами.



Рис. 54. Концентрационная зависимость содержания ниобия в растворах (HF+HCl) при растворении оксида ниобия и пирохлора. $T = 550^{\circ}$ C, P = 100 МПа, буфер Co-CoO.



Рис. 55. Концентрационная зависимость содержания тантала в растворах (HF+HCl) при растворении Ta_2O_5 и природного танталита при $T = 550^{\circ}$ С, P = 100 МПа (буфер Co-CoO).



Рис. 56. Концентрационная зависимость содержания металлов (Mn, Fe, Nb, Ta) в растворах (HF+0.5m HCl) при растворении природного танталита при $T = 550^{\circ}$ C, P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

3. В растворах, содержащих 0.4 - 40 мас. % NaF, при 800°С, 200 МПа (буфер Со-СоО) изучена растворимость уранинита - UO₂ в присутствии флюорита - CaF₂. Отмечена особенность поведения урана в водно-солевой системе P-Q типа и установлены составы сосуществующих жидких (L₁ и L₂) и твердых (Fl) фаз. Состав уранинита, оцененный по рентгенограмме (рефлексы <hkl>: 111, 200, 220 и 311), соответствовал формуле UO_{2.15}.

На рис. 57 представлены данные по растворимости уранинита в растворах NaF, а также данные по содержанию урана в двух опытах по синтезу двойного фторида натрия и урана. В этих опытах наряду с оксидами урана мы вводили SiO₂am, что должно способствовать образованию NaUF₅ (Редькин, Величкин, 2011). Продукты опытов (сферолиты) имели бирюзовую окраску, характерную для NaUF₅, но саму фазу в чистом виде нам не удалось получить. В состав сферолитов, согласно микрозондовым исследованиям, входили уран, натрий, фтор, кремний, кислород и их состав не был постоянным. Можно предположить, что в режиме опыта, т.е. при 800°С, 200 МПа сферолиты были расплавом. В системе NaF-UF₄ температура эвтектики ниже 700°С при атмосферном давлении (Thoma, 1959), так что в системе SiO₂-NaF-UF₄ при 800°C, 200 МПа реально существовал расплав сложного состава.

Полученные данные указывают на достаточно высокую растворимости уранинита в растворах NaF. Согласно термодинамическим расчетам, основной вклад в растворимость уранинита вносит фторидный комплекс U(IV): UOOHF°. В условиях флюидной несмесимости (область L_1+L_2), наряду с уранинитом, образуется расплав фторида натрия и фторида урана. Содержание урана в L_1 фазе составляет 2×10^{-3} моль/кг H₂O.



Рис. 57. Влияние *m* NaF на растворимость уранинита UO_2 при 800°С, 200 МПа (буфер Co-CoO) по экспериментальным и расчетным данным. Условные обозначения: HS-I и HS-II – области гомогенных растворов NaF; L_1+L_2 – область несмесимости флюидов L_1 и L_2 .

IV. Научно-организационная деятельность.

Научно-организационная деятельность института была направлена на дальнейшее повышение эффективности научных исследований, использования финансовых, материальных и кадровых ресурсов. Институт имеет в своем составе 9 научно-исследовательских лабораторий. В структуру Института входит также научно-информационная группа и экспериментально-технологический отдел.

Общая численность сотрудников Института в 2016 г. составляла 163 человека, из них: 1 член-корреспондент РАН, 13 докторов наук, 38 кандидата наук и 18 научных сотрудников без ученой степени. Ученый совет Института работал в составе 21 человек (избран на общем собрании научных сотрудников Института, протокол № 7 от 8 июня 2012 г.). На его заседаниях рассматривались наиболее важные вопросы научного и научно-организационного характера:

Утверждение Отчета о научной деятельности Института в 2016 г. и Плана НИР на 2017 г.;

Утверждение отзывов головной организации на кандидатские и докторские диссертации;

Научные доклады сотрудников ИЭМ РАН по результатам исследований;

Представление проектов сотрудников ИЭМ на гранты президента РФ и др. премии и гранты;

Доклады сотрудников института по завершенным диссертационным работам;

Отчеты и планы работ по грантам Президента РФ;

Подведение итогов научной и научно-организационной деятельности Института за год.

В 2016 г. Институт продолжил исследования по 4 направлениям **Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.** Эти проекты охватывают основные направления физико-химической петрологии, экспериментальной минералогии, направленные на решение наиболее актуальных инновационных задач геологии.

В 2016 г. проделана большая работа по подготовке новых форматов Государственного задания, Отчетов и Поанов научно-исследовательских работ на 2017 г с перспективой на 2018-2019 гг. по рекомендации ФАНО, а такж новых государственных стандартов по подготовке кадров высшей квалификации в рамках аспирантуры ИЭМ РАН. Подведены итоги интеллектуальной деятельности ИЭМ за 2016 гг., по разработке и усовершенствованию Проекта развития Института (дорожная карта ФАНО), по адаптации к новым условиям труда (под руководством ФАНО).

Ведущие ученые Института ведут большую научноорганизационную работу. Директор Института чл.-к. Ю.Б.Шаповалов:

- Член общего собрания РАН;

- Член Бюро Президиума научного центра РАН в Черноголовке;

- Председатель Комиссии по экспериментальной минералогии Российского минералогического общества.

 Член Научного координационного совета по Программе фундаментальных исследований ОНЗ РАН "Рудные месторождения: от генетических моделей к их прогнозу на территории России";

 Член Научного координационного совета по Программе фундаментальных исследований ОНЗ РАН "Процессы магматической и метаморфической эволюции земной коры и литосферной мантии";

 Член Оргкомитета Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии;

- Редактор журнала "Experiment in Geosciences"

Проф. В.С.Балицкий является членом специализированного Ученого совета геологического факультета МГУ Д 501.002 по защите докторских и кандидатских диссертаций (специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография); членом комиссии РМО по экспериментальной минералогии, членом комиссии РМО по термобарометрии, член омУченого и Научно-технического совета ИЭМ РАН.

Проф. Литвин Ю.А. – член Российского минералогического общества (РМО), Американского геофизического союза (AGU), Американского геохимического общества (GS), Европейского союза геологических наук (EGU), Европейской исследовательской группы по высоким давлениям в науке и технологии (EHPRG). Он - сопредседтель Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.

Д.х.н. Поляков В.Б. – эксперт РАН, РНФ, РФФИ, NSF (США).

Д.г.-м.н. Н.С.Горбачев – член Российского минералогического общества (РМО), член Международной ассоциации вулканологии и химии недр Земли (IAVCEI).

К.х.н. А.Ф.Редькин – член Геохимического общества (Geochemical Society) с 2004 г., член Международной ассоциации по генезису рудных месторождений (IAGOD) с 2008 г., член Оргкомитета 17-ой Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» 2016 г.

Д.г.-м.н. Э.С.Персиков – член Российского минералогического общества и международных ассоциаций EHPRG, AIRAPT, IMA, EMA, EGU. Член оргкомитета Международной конференции, постоянный эксперт РФФИ, РАН и РНФ, Член редколлегии журнала Experiment in Geosciences.

Д.г.-м.н. О.Г.Сафонов – профессор РАН, профессор кафедры петрологии Геологического факультета МГУ; член совета Московского отделения РМО; член ученого совета геологического ф-та МГУ по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук; приглашенный профессор Университета Йоханнесбурга (ЮАР).

Д.г.-м.н. А.Л.Перчук – заведующий кафедрой петрологии Геологического факультета МГУ; заместитель председателя ученого совета геологического ф-та МГУ по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук; член Совета Ученых советов МГУ; член редколлегии журнала «Вестник Московского Университета. Серия Геология»; руководитель петрографической секции МОИП.

Чл.-корр. Л.Я.Аранович – заведующий лабораторией ИГЕМ РАН; член редколлегии журнала "Journal of Geology"; член ученого совета геологического ф-та МГУ по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук; приглашенный профессор Университета Йоханнесбурга (ЮАР); почетный член Американского минералогического общества (MSA).

К.х.н. Лакштанов Л.3. – профессор Копенгагенского университета.

К.т.-м-н Каменецкий В.С. – Профессор Университета Тасмании, Хобарт, Австралия

К.г.-м.н. К.К.Подлесский – член Минералогической ассоциации Америки и Немецкого минералогического общества.

Д.г.-м.н. А.Р.Котельников – член диссертационных Советов ИГЕМ РАН и Геологического ф-та МГУ.

Д.г.-м.н. З.А.Котельникова – член диссертационного Совета ИГЕМ РАН

Д.г.-м.н. В.Ю.Чевычелов – эксперт РАН, эксперт информационного ресурса БЕН РАН по естественным наукам, член РМО.

Д.г.-м.н. Шмулович К.И. – член редколлегии международного журнала "GEOFLUID".

Д.ф.-м.н. А.Г.Симакин – член редколлегии журнала «Петрология».

К.х.н. Сеткова Т.В. – председатель Совета молодых ученых ИЭМ РАН сопредседатель оргкомитета 7-й Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия».

Варламов Д.А. - член Совета компьютерных сетей Научного Центра РАН в Черноголовке.

Тихомирова Е.Л. – член библиотечного совета Научного центра РАН в Черноголовке.

Связь с отраслевой и ВУЗовской наукой. Подготовка научных кадров

В 2016 г. Институт продолжал работу по укреплению связи Вузовской и Академической науки. Ведущие ученые Института: д.г.-м.н. А.Р. Котельников, д.г.-м.н. О.Г. Сафонов, продолжали читать курсы лекций на геологическом факультете МГУ им.М.В.Ломоносова. Функционирует созданный совместно с МГУ неформальный экспериментально-аналитический комплекс, в задачу которого входит аппаратурно-методическое (ИЭМ) и аналитическое (МГУ) обеспечение экспериментальных исследований при высоких давлениях. В лабораториях Института проходят производственную и преддипломную практику студенты Геологического факультета МГУ и др. ВУЗов. В 2016 г. в интересах интеграции образования и научной деятельности осуществлялось привлечение молодых ученых и студентов МГУ к совместной научно-исследовательской работе по тематике ИЭМ РАН, для участия в полевых экспедиционных работах.

Ежегодно в лабораториях института студенты геологического факультета МГУ проходят практику по экспериментальной петрологии. Сотрудники Института осуществляют руководство курсовыми, бакалаврскими и магистрантскими работами студентов МГУ, ведется подготовка совместных аспирантов, магистрантов и бакалавров.

Кроме студентов ведущего вуза - Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (геологический факультет), в ИЭМ РАН действует интеграция образовательного процесса с другими вузами России: Российским химико-технологическим Университетом им. Д.И.Менделеева, Белгородским Государственный Технологическим Университетом им. В.Г.Шухова, Международным Университетом Дубна.

В Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова) продолжает функционировать совместная лаборатория ИЭМ РАН и БГТУ им. В.Г. Шухова «Экспериментальных исследований и синтеза материалов». Лаборатория предназначена для проведения совместных методических и научно-исследовательских работ и эффективного внедрения инновационных разработок, а также для подготовки кадров и повышения их квалификации в области строительного материаловедения.

Продолжает работу Черноголовский филиал Геошколы МГУ для учащихся средней общеобразовательной школы г. Черноголовка с целью привлечения абитуриентов на геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова и получения геологического образования (Рук. к.г.-м.н. Ковальская Т.Н.). В 2016 году в Геологической школе (руководитель Ковальская Т.Н.) занимались 20 школьников. В 2016 году в Геологической школе (руководитель Ковальская Т.Н.) занимались 20 школьников. Помимо занятий по геологии и минералогии, они выступали с докладами на различных научных конференциях учащихся: XI Городская конференция научно-исследовательской деятельности учащихся, VII Областная конференция «Юный исследователь», Всероссийские конференции «Первые шаги в науку» и XXXI «Юность, наука, культура», по итогам конференций работы учащихся получили высокие оценки жюри и рекомендации к публикациям работ. Трое учащихся награждены премией мэра МО «г. Черноголовка»

Летом 2016 года была проведена экспедиция на Южный Урал (Ильменский и Таганайский государственные заповедники (рук. Ковальская Т.Н.), в которой приняли участие 16 школьников.

2 выпускника геологической школы поступили на геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

При поддержке РФФИ и ФАНО в 2016 году в Институте была проведена VII школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрография и геохимия», в которой приняли участие молодые ученые из Черноголовки, Белгорода, Москвы, Санкт-Петербурга, Сыктывкара, Томска, Воронежа, Новосибирска, Петропавловска-Камчатского и др. городов России. С пленарными докладами и лекциями выступили 32 молодых ученых из 24 ВУЗов и НИИ геологичесого рофиля.

Официальный сайт интеграции ИЭМ РАН: http://www.iem.ac.ru/integration

В 2016 г. Институт завершил работу по оформлению нового сайта Института *http://www.iem.ac.ru/*

О высоком уровне подготовки специалистов высшей категории в ИЭМ РАН свидетельствуют данные об участии молодых ученых Института в Российских и международных конференциях, о полученных грантах, премиях, призах и наградах, полученных молодыми специалистами в 2016 г. В 2016 г. сотрудниками Института защищена одна докторская диссертация. К защите подготовлена еще одна докторская и одна кандидатская диссертации.

Сотрудничество и совместные исследования.

Ведущие ученые ИЭМ ведут следующие совместные исследования и сотрудничество с Российскими и зарубежными коллегами.

В рамках долгосрочного двустороннего сотрудничества с Баварским исследовательским институтом экспериментальной геохимии и геофизики (Байройт, Германия) сотрудниками лаборатории флюидно-магматическиз процессов ИЭМ РАН проведены разнообразные эксперименты по проблеме генезиса «сверхглубинных» нижне-мантийных алмазов с использованием ячейки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом, а также многопуансонного кубического аппарата; подготовлены к печати 6 статей и сделано несколько докладов на международных и Российских конференциях. (Рук. д.х.н. Ю.А.Литвин).

В 2016 г. продолжены совместные российскоамериканские и другие международные исследования:

- д.г.-м.н. Э.С. Персиков с сотрудниками ИЭМ РАН; проф. Е. Stolper с сотрудниками (Калифорнийский Технологический Институт, США) по диффузии воды в силикатных расплавах при высоких давлениях;

- к.г.-м.н. Федькин В.В. - совместные исследования с сотрудниками Школы Наук о Земле (Факультет геологии и окружающей среды) Стэнфордского университета (W.G.Ernst) и Университета в Сан-Франциско (M.Leech) по вопросам геохимии, геодинамики и петрологии UHP комплексов. В проекте принимают участие А.Щипанский (ГИН РАН) и Вализер П.М. (Минералогический институт УрФ СО РАН).

- с Техасским технологическим университетом, (д.х.н. В.Б.Поляков);

-чл.-корр. РАН Аранович Л.Я. Совместные исследования с Университетом Калифорнии (UCLA), Лос-Анджелес, США по теме «Солевые флюиды и анатексис».

- д.г.-м.н. Сафонов О.Г., д.г.-м.н. Аранович Л.Я. ведут совместные исследования в рамках сотрудничества ИЭМ РАН – ИГЕМ РАН – МГУ - Университет Йоханнесбурга (ЮАР) по теме «Fluid composition and propagation modes in deep crustal shear zones».

- продолжены совместные российско-японские исследования структуры водосодержащих силикатных расплавов при высоких давлениях с использованием "in situ" ИК и Раман спектроскопии в установке с алмазными наковальнями (к.г.м.-н. Черткова Н.В. и профессор Шигеру Ямашита, Университет Окаяма).

- к.г.-м.н. Гордейчик Б.Н. Участие в полевых работах на Камчатских вулканах совместно с сотрудниками консорциума Deep Volatiles (http://www.deepvolatiles.org/) с 8 июля по 28 июля 2016 г.

Сотрудничество с сотрудниками Российских научных и производственных организаций ведут:

Под руководством **проф. Ю.А. Литвина** ведутся совместные экспериментальные и аналитические исследования минералогии алмазоносных кимберлитов проводятся в лаборатории флюидно-магматических процессов с лабораторией минералогии алмазов кафедры минералогии геолфака МГУ (к.г.-м. н. А.В. Бовкун и проф. В.К. Гаранин, научный руководитель Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН). Проводятся экспериментальные исследования корреляции алмазоносности и титанистости кимберлитов в рамках совместного гранта РФФИ

Д.г.-м.н. Персиков Э.С. к.г.-м.н. Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н. Совместные исследования вязкости кимберлитовых и ультраосновных расплавов при высоких давлениях с д.г.-м.н. Сокол А.Г., д.г.-м.н. Пальянов Ю.Н., ИГМ им. В.С. Соболева, СО РАН.

К.г.-м.н. Черткова Н.В. ведет совместные исследования по разработке установки высокого давления типа алмазные наковальни с внешним нагревом с Геодинамическим научным центром университета Эхимэ (Япония).

Проф. В.С. Балицкий постоянно находится в контакте с руководством и технологами завода «СинКрист» (г. Гусь-Хрустальный, Владимирская область), обсуждая и консультируя их по периодически возникаемым проблемам повышения качества синтетических монокристаллов оптического пьезоэлектрического кварца и аналитическим методам их исследований. С другой стороны, завод оказывает ЛСММ помощь в приготовлении затравочных пластин различных кристаллографических ориентаций, а также предоставлении шихтового кварца для проводимых в лаборатории опытов по выращиванию высокогерманиевого кварца и кварцеподобного оксида германия.

К.х.н. Сеткова Т.В. совместно с сотрудниками кафедры кристаллографии С.-Петербургского университета (Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В.) осуществляла изучение структурных характеристик синтетического турмалина, а также проводила занятия со школьниками Черноголовской геошколы и студентами 3 курса МГУ им. Ломоносова по кристаллографии и выращиванию природных и синтетических кристаллов.

В 2016 г. для ОАО «Морион» (г. С.Петербург) из высоко германиевого кварца, выращенного в ИЭМ РАН, изготовлены кварцевые резонаторы, испытания которых показали, что их пьезоэлектрические и другие характеристики не уступают резонаторам, изготовленным из синтетического кварца, выращенного в традиционных щелочных растворах. **Проф В.С. Балицкий** в ОАО выступил с 1,5часовой лекцией на тему «Проблемы выращивания монокристаллов кварца и кварцеподобного оксида германия во фторидных (безщелочных) растворах».

В области развития информационных технологий Д.А.Варламовым проводились совместные исследования с Отделом вычислительных ресурсов ИПХФ, Отделом прикладных сетевых исследований Научного центра РАН в Черноголовке, библиотекой НЦЧ РАН и БЕН РАН, НИВЦ и НИИЯФ МГУ; совместные минералого-петрологические исследования с Институтом Геологии Коми НЦ РАН, Институтом геологии и геохимии им. Заварицкого (Екатеринбург), Институтом Геологии и Минералогии СО РАН, кафедрами минералогии и петрологии МГУ, Музеем минералогии РАН им.Ферсмана.

Консультации, помощь в исследованиях.

В 2016 г. сотрудники ИЭМ РАН оказывали консультации и помощь в исследованиях организациям и сотрудникам.

К.ф.-м.н. Г.В.Бондаренко оказала консультации и помощь в исследованиях сотрудникам:

- Инсттитута проблем химической физики РАН *Кущ С.Д.* по вопросам спектроскопии комбинационного рассеяния нанотрубок и графена.

- Института химии растворов РАН (г. Иваново) Дышину А. А. и Елисеевой О.В. в получении спектров комбинационного рассеяния света органических растворов, содержащих нанотрубки

- Института физики Земли РАН *Морозову Ю.А.* в получении спектров комбинационного рассеяния природных минералов,

- сотрудникам завода "Синкрист" в определении свойст синтетического кварца.

Инж.-иссл. Докина Т.Н. выполнила съемку рентгенограм органических соединений и оказала помощь в их расшифровке *Опарину Р.Д.* (Институт химиии растворов РАН, Иваново)

Консультации и техническую поддержку по вопросам эксплуатации цифрового сканирующего микроскопа *Tescan Vega II LMU* с энергодисперсионным спектрометром *INCA Energy 450* и волнодисперсионным спектрометром *INCA Wave 700* проводил с.н.с. Некрасов А.Н. сотрудникам: Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (Неретина А.В., Целикова Т.Н.), Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А.Шило ДВО РАН (Горячева Е.М.), Геофизической обсерватории «Борок» Института физики Земли им. О.Ю.Шмидта (Цельмович В.А), геологического факультета Воронежского государственного университета (Пилюгин С.М.), ВНИИХТ (Росатом; к.г.-м.н. Кринов Д.И.) по вопросам эксплуатации и калибровки энергодисперсионного спектрометра Link AN10/855.

Работа со студентами, магистрантами и аспирантами МГУ и других ВУЗов.

Сотрудники лаб. Флюидно-магматических процессов проводят совместные научно-учебные работы:

- с кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геолфака МГУ. В 2016 г. успешно защищена магистерская дипломная работа студенткой-магистрантом 6 курса Д.А. Симоновой «Кристаллизация алмаза в карбонатсодержащих расплавах нижней мантии», руководитель проф. Ю.А. Литвин совместно с д.г.-м.н. Н.Н. Ереминым (МГУ). За лучшую дипломную работу на кафедре в 2016 г. Д.А. Симонова поощрена дополнительной стипендией.

- с кафедрой петрологии геолфака МГУ. В 2016 г. руководство магистерской дипломной работой студентамагистранта 6 курса Е.В. Лиманова «Физико-химические условия ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 6-8 ГПа)» осуществляет проф. Ю.А. Литвин совместно с к.г.-м.н., ст.н.с.А.В. Бовкун (МГУ).

- с Институтом физики твердого тела – ИФТТ РАН (д.ф.-м.н. Мелетов К.П., к.ф.-м.н. Хасанов С.С.) по использованию экспериментального комплекса, созданного в ИЭМ РАН на базе аппарата с алмазными наковальнями и лазерным нагревом.

Проф. В.С.Балицкий и его сотрудники поддерживают постоянные контакты с кафедрами кристаллографии и кристаллохимии, минералогии и геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Ряд сотрудников и студентов этих кафедр включены в качестве исполнителей в проекты РФФИ, CNRS (Международный Проект НЦНИ), региональный Проект РФФИ и Правительства Московской обл. и др.

Проф. Балицкий В.С. руководил магистерской работой студентки кафедры минералогии МГУ им. Ломоносова Кошляковой Алины Николаевны на тему «Структурные дефекты в системе кварц-диоксид германия», которая была защищена на отлично, а также магистерской работой (1-й год обучения) студентки В.А. Никитиной.

д.г.-м.н. Перчук А.Л., д.г.-м.н. Сафонов О.Г., к.г.м.н. Бутвина В.Г., асп. Татаринова Д.С. - консультации аспирантам, магистрантам и студентам геологического факультета МГУ.

Лекции на кафедре петрологии МГУ им М.В.Ломоносова читают

Перчук А.Л. Лекции на кафедре петрологии МГУ и межкафедральные курсы на Геологическом факультете МГУ: «Петрология», «Теория фазового соответствия», «Петрология зон субдукции», «Современные главы петрологии», «Современные проблемы геологии», «Метаморфическая петрология».

Сафонов О.Г. Лекции и семинарские занятия на кафедре петрологии МГУ по курсам «Термодинамика породообразующих минералов» и «Минеральные равновесия», лекции по курсам «Петрология мантии» и «Современные главы петрологии».

Япаскурт В.О. Лекции и семинарские занятия на кафедре петрологии МГУ по курсу «Локальные методы анализа вещества»

Татаринова Д.С. Семинарские занятия на кафедре структурной геологии по курсу «Структурная геология и геологическое картирование».

Лекции и доклады в научных организациях провели:

Аранович Л.Я. Доклад «Роль рассолов в метаморфизме и гранитообразовании» на Бюро ОНЗ РАН, 5.06.2016.

Сафонов О.Г. Доклад «Солевые компоненты флюидов в процессах преобразования коры и верхней мантии: природные ассоциации, эксперимент, термодинамическое моделирование» на научной сессии кандидатов в членыкорреспонденты РАН (с ограничением по возрасту), 14-15 сентября, 2016 г.

Каменецкий В.С. Лекции «New models for kimberlite parental melts: composition, temperature, ascent and emplacement» и «The supergiant Olympic Dam Cu-U-Au-Ag ore deposit: Towards a new genetic model» на 8-ой Международной Конференции Молодых Ученых, Новосибирск и лекция «New models for kimberlite parental melts: composition, temperature, ascent and emplacement» в ГЕОХИ РАН, Москва.

Плясунов А.В. Лекция на кафедре физической химии Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института. 25 мая 2016 г. «Предсказание коэффициентов фугитивности водных неэлектролитов при высоких Т и Р, до 2000 К и 10 ГПа (100000 атм)».

Участие в совещаниях, конференциях, съездах.

В 2016г. институт организовал и провел VII школу молодых ученых по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.

Совместно с ГЕОХИ РАН и ИФЗ РАН проведены Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2016) и XVII Международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Сотрудники ИЭМ принимали участие практически во всех крупных Всероссийских и международных научных совещаниях, конференциях, симпозиумах и съездах по тематике исследований ИЭМ РАН. В общей сложности в 2016 г. Институт участвовал более чем в 29 совещаниях, на которые было представлено более 175 пленарных, устных и стендовых докладов.

№ п/п	Наименование совещания	Время и место проведения	Число участ- ников ИЭМ	Число докладов от ИЭМ
1	2nd European Mineralogical Conference (EMC-2016)	11-15 сентября 2016г, Римини, Италия.	5	4
2	EGU General Assembly 2016,	April 2016. Vienna XX-YY	5	5
3	54-ая Международная конференция Европейской Группы по исследованиям при высоких давлениях (EHPRG16)	4-9 сентября 2016 Байройт, Германия,	4	5
4	15th International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry.	June 5-8, 2016. Zurich	4	4
5	18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)	7-12 августа 2016 г., На- гойя, Япония	3	2
6	Международный Геологический Конгресс (IGC-2016),	27 Августа–4 Сентября. Кейптаун, ЮАР,	2	3
7	26-ая Гольдшмитовская конференция (26 th Goldschmidt Conference),	26 Июня - 1 Июля. Йокогама, Япония,	2	3
8	Australian Earth Sciences Convention	26-30 Июня, Аделаида, Австралия.	1	1
9	Meeting «Aquatic actinide chemistry and thermodynamics at elevated temperatures».	1-2 декабря 2016 Дрезден. Германия.	1	1
10	The 32-nd Nordic Geological Winter Meeting.	13th-15th January 2016. Helsinki. Finland.	1	1
13	Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016)	19-20 апреля 2016 г. Москва	43	82
11	VII Школа молодых ученых по экспериментальной мине- ралогии, петрологии и геохимии	20-21 октября 2016 г. Черноголовка	32	13
12	17я международная конференция «Физико- химические и петрофизические исследования в науках о Земле»	28-30 сент. 2016 Москва - БОРОК,	12	10
15	Федоровская сессия – 2016	11-12 октября Санкт- Петербург.	7	9
19	XVII Всероссийская конференция по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рожд. д.г-м.н. Ф.Г.Рейфа.	Улан-Удэ, ГИН СО РАН	5	5
14	ХХХІІІ международная конференция «Щелочной магма- тизм Земли и связанные с ним месторождения стратегиче- ских металлов»,	27 мая 2016 г. Москва	4	5
15	25-ая научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента».	29 ноя1 дек. 2016 г. Сыктывкар	3	1
16	Вулканизм, биосфера и экологические проблемы. Восьмая международная научная конференция.	1-6 октября 2016 Туапсе, Россия	2	2
17	Минералогический семинар «Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения–2016)»	17-20 мая 2016 Сыктывкар	2	6
18	20th Research Workshop Nucleation Theory and Applications	16-23 April 2016 Dubna	2	2
20	XXI Симпозиум по геохимии изотопов имени А.П.Виноградова	15-17 Ноября Москва,	2	2
21	X Рабочее совещание Российского Отделения междуна- родного проекта InterRidge «Внутренние океанические комплексы и гидротермальный процесс».	1-2 Июня Москва.	1	1
22	ХІІІ Всероссийская (с международным участием) Ферсма-	4-5 Апреля. Апатиты	1	1

№ п/п	Наименование совещания	Время и место проведения	Число участ- ников ИЭМ	Число докладов от ИЭМ
	новская научная сессия.			
23	Отчетная конференция по Программе Президиума РАН 1.11-П «Физика сильно сильно сжатого вещества»	14 декабря 2016 г., Тро- ицк-Москва,	1	1
24	«Конференция, посвященная 300-летию минералогическо- го музея Российской академии наук»	22–25 ноября 2016 Мо- сква	1	1
25	Молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии".	3-7 октября 2016 г. Апатиты.	1	1
26	«Суперкомпьютерные дни в России», 2-я международная конференция	26-27 сентября 2016 Москва	1	3
27	XVIII Всероссийская научная конференция «Научный сер- вис в сети Интернет»,	19-24 сентября 2016 Новороссийск,	1	3
28	Заседание Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.	25 мая 2016 Санкт-Петербург.	1	1
29	"Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2014)", Х-я международная научная конференция	28 марта - 1 апреля 2016 Архангельск, САФУ	1	2

V. Международные научные связи.

Научное международное сотрудничество в 2016 г. проводилось в рамках долгосрочных командировок, краткосрочных визитов ученых Института и по приему иностранных специалистов и ученых в ИЭМ РАН.

Долгосрочные командировки.

В текущем году реализованы долгосрочные командировки в соответствии с Планом загранкомандирования РАН на 2016 год и в соответствии с полученными приглашениями в страны: Германия, Дания, Япония, ЮАР, Австрия

ГЕРМАНИЯ

В 2016 году н.с. Б.Н.Гордейчик дважды выезжал в загранкомандировки для проведения совместных научноисследовательских работ в Отделении геохимии Гёттингенского геологического центра при Гётттингенском университете.

Цель командировок состояла в продолжении многолетних совместных исследований в рамках сложившейся кооперации российско-немецкого сотрудничества (с немецкой стороны профессор Геттингенского университета Г. Вернер). Совместные исследования позволяют использовать для изучения вулканических объектов Камчатки современное научное оборудование и лабораторную базу Геттингенского Университета.

Результаты командировок:

1. Проведены предварительные исследования и подготовлен совместный проект по изучению зональности оливинов в породах Камчатских вулканических объектов.

Изучение зональности оливинов Камчатских вулканических объектов позволит представить в мировой литературе уникальные данные о чередующейся зональности оливинов. Представленный совместный проект DFG-РФФИ в случае его поддержки позволит полноценно использовать для таких исследований лабораторную базу Геттингенского университета.

2. Разработана совместная база данных по петрохимии, геохимии и изотопному составу Камчатских вулканических пород.

База данных с составом пород Камчатских вулканов приобрела более полный вид и стала доступна для научной общественности.

3. Измерены содержания микроэлементов методом ICP-MS в породах вулканов Большая Удина, Малая Удина, Горный Зуб.

Поездка осуществлялась по приглашению немецкой стороны.

Полученные данные по микроэлементам пород ранее геохимически неизученного сектора Ключевской группы вулканов позволяют начать изучение причин отличия магматизма в этой области от других структур Ключевской группы вулканов.

Изучение зональности оливинов на камчатских вулканических объектах представляется чрезвычайно интересным и должно быть продолжено, даже в том случае, если подготовленный проект DFG-РФФИ не будет поддержан. Результаты предварительных исследований были представлены на конференции EGU-2016 в Вене 17-22 апреля 2016 г.

Необходимо продолжить наполнение базы данных с составом пород Камчатских вулканов.

Для завершения работ по юго-восточному кислому углу Ключевской группы вулканов необходимо собрать образцы пород вулканов Овальная Зимина и Острая Зимина.

ДАНИЯ

В феврале – марте 2016 года зав.лаб Лакштанов Л.З. был командирован в Копенгагенский Университет для проведения совместных экспериментальных исследований в лаборатории проф. С.Стипп Копенгагенского Университета. Цель исследований – изучение влияния биополимеров (полисахаридов и аминокислот) на скорость осаждения кальцита.

В результате командировки экспериментально исследовано влияние растворенного альгина (продукта жизнедеятельность бактерий) на скорость осаждения кальцита. Показано, что уже при очень низких концентрациях альгин является эффективным ингибитором осаждения кальцита, что объясняет тот факт, что материал меловых коллекторов нефти практически не подвергся перекристаллизации со времени образования несколько миллионов лет тому назад.

При сравнительном исследовании ингибирования альгином и полиаспартатом (полиаспарагиновая кислота) изучены механизмы ингибирования осаждения кальцита, заключающиеся в «отравлении» активных центров кристаллизации адсорбированными молекулами биополимеров и в торможении ступенек роста на поверхности кальцита

АВСТРИЯ

.В апреле 2016 г. зав.лаб. Ю.А. Литвин был командирован для предварительного обсуждения и оценки перспектив разработки программы совместных исследований с Отделом литосферных исследований Университета Вены (проф. Теодорос Нтафлос),

Цели командировки мотивированы новым направлением научных исследований по проблеме магматической эволюции сверхглубинного вещества мантии Земли. В его основе – теоретические и экспериментальные результаты, впервые полученные в лаборатории флюидномагматических процессов ИЭМ РАН.

Основные результаты командировки.

С профессором Теодоросом Нтафлосом, заведующим Отделом литосферных исследований Университета Вены, при посещении его Отдела и лабораторий обсуждены и согласованы главные проблемы теоретических и экспериментальных физико-химических исследований по петрологии мантийного магматизма в условиях астеносферы и переходной зоны мантии Земли. Особое внимание уделено перспективам совместных исследований с использованием уникальной аппаратуры сверхвысоких давлений с алмазными наковальнями и лазерным нагревом, созданной в ИЭМ РАН. При этом трудности анализа микрообразцов минеральных фаз, получаемых в эксперименте с данной аппаратурой, методически преодолимы на новейшей установке микрорентгеноспектрального анализа, приобретенной Отделом литосферных исследований Университета Вены. В перспективе – разработка совместной программы научных и экспериментальных исследований по теме, акцентированной на физико-химические механизмы мантийного магматизма в условиях верхней мантии (астеносферы) и переходной зоны.

япония

Командировка н.с. Чертковой Н.В. в Японию (16 мая -16 августа) была осуществлена с целью разработки системы внешнего нагрева для ячейки с алмазными наковальнями, которая позволяет минимизировать температурный градиент во время измерений. Температурный градиент в экспериментах с лазерным нагревом, который в основном используется в российских лабораториях, может достигать сотен градусов от центра образца к его периферии.

В течение командировки были опробованы две конфигурации внешнего проволочного нагревателя (вокруг образца и вокруг поддерживающих опор для алмазных наковален) для ячейки с алмазными наковальнями типа "lever type". При расположении нагревателя вокруг поддерживающих опор для алмазных наковален наблюдалась графитизация внешней стороны алмазных наковален при температурах выше 900°С, что не позволяет проводить визуальные наблюдения и спектроскопические измерения при более высоких температурах. При расположении нагревателя непосредственно вокруг гаскеты с образцом удалось избежать графитизации алмазных наковален, и максимальная температура эксперимента определялась свойствами материала нагревателя. Было проведено сравнение эффективности платинового, танталового и молибденового нагревателей в аргоново-водородной среде, среди которых наивысшую эффективность продемонстрировал молибденовый нагреватель.

Проведённые исследования позволили определить оптимальную конфигурацию внешней системы нагрева для ячейки с алмазными наковальнями типа "lever type", а также выявить тип материала для проволочного нагревателя, который производит нагрев образца до заданной температуры в аргоново-водородной среде при наименьшей мощности тока. Полученные результаты будут учтены при разработке подобной системы в Институте Экспериментальной Минералогии РАН.

Полученные результаты могут быть применены в российских лабораториях для усовершенствования системы нагрева в ячейках с алмазными наковальнями и спектроскопических измерениях непосредственно при высоких температурах и давлениях.

ЮАР

Сотрудники ИЭМ РАН: зав.лаб Сафонов О.Г., в.н.с. Перчук А.Л. и н.с. Бутвина В.Г. были командированы в ЮАР с 3 августа по 4 сентября 2016 года для проведения научно-исследовательских работ, полевых и аналитических исследований по геологии и петрологии гранулитового комплекса Лимпопо Командировка являлась продолжением многолетнего сотрудничества с Геологическим Департаментом Университета Йоханнесбурга, которое до 2009 года возглавлялось проф. Л.Л. Перчуком и возобновленное в 2011 году. Главной задачей командировки в Департамент Геологии Университета Йоханнесбурга (Йоханнесбург, ЮАР) в 2016 году являлся отбор и геохимическое изучение представительных образцов из зеленокаменных комплексов кратона Каапвааль и термально-флюидных ореолов воздействия гранитоидных интрузий на породы гранулитового комплекса Лимпопо (участники О.Г. Сафонов и В.Г. Бутвина). В ходе командировки была проведена полевая экскурсия по гранитам района Кейптаун (21-25 августа) (участники О.Г. Сафонов и В.Г. Бутвина).

Первая часть командировки (с 3 по 18 августа) была связана с аналитической обработкой собранных в течение предыдущих годов материалов. Проведены исследования некоторых образцов с использованием электронного микроскопа и микрозонда, а также РФА. Программа аналитических исследований в рамках командировки выполнена полностью. Вторая часть командировки, с 20 по 25 августа, была связана с участием в полевой экскурсии по гранитам района Кейптаун (21-25 августа). Отбор материалов на полевой экскурсии проводился в соответствии с планами выполнения проекта РНФ 14-17-00581, руководителем которого является О.Г. Сафонов. Образцы отбирались для последующего изучения их петрографии, химических составов, изотопии как в лабораториях Университета Йоханнесбурга, так и в ИЭМ РАН и МГУ.

Программа командировки выполнена полностью во всех направлениях. В результате командировки были достигнуты договоренности о дальнейших совместных исследованиях. Дальнейшие исследования будут также поддерживаться Национальным Научным Фондом ЮАР (проект NRF № 981040). Обязательства южноафриканской стороны будут заключаться в проведении совместных полевых экскурсий, геохимических аналитических исследований, а обязательства российской стороны – в проведении петрографических исследований, анализов флюидных включений, термобарометрии минеральных ассоциаций, термодинамического моделирования и экспериментальных исследований (ИЭМ РАН), а также геодинамического моделирования (МГУ). Обсуждены тематики совместных статей в 2017 году.

ГЕРМАНИЯ

В начале осени 2016 г. зав. лаб. Ю.А. Литвин был командирован в Университет г. Байройта для обсуждения результатов и оценки перспектив совместных исследований с Баварским Институтом геофизических и геохимических исследований при высоких давлениях Университета Байройт (проф. Леонид Дубровинский).

Цели командировки связаны с впервые разрабатываемыми в Лаборатории флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН направлениями научных исследований по проблемам магматической эволюции вещества мантии Земли и алмазообразующих процессов на глубинах 150 – 800 км. В их основе – новые теоретические и экспериментальные результаты впервые полученные при руководстве автора отчета в лаборатории флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН, а также в результате совместных исследований сотрудников лаборатории ФМП ИЭМ РАН и отдела сверхвысоких давлений Университета Байройта, Германия.

Основные результаты командировки:

При посещении Байройта, Германия с профессором Леонидом Дубровинским, заведующим отделом сверхвысоких давлений Университета Байройта, обсуждены совместно полученные новые научные результаты и выводы, согласованы главные задачи дальнейших совместных теоретических и экспериментальных физико-химических исследований по генетической минералогии алмазов и ассоциированных включений в них в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Актуальное значение приобрела возможность постановки согласованных экспериментальных исследований в ИЭМ РАН и Университете Байройта по общему тематическому плану с использованием уникальной аппаратуры сверхвысоких давлений с алмазными наковальнями и лазерным нагревом как созданной в ИЭМ РАН, так и систематически используемой в Университете Байройта.

Краткосрочные командировки.

На основании полученных приглашений были оформлены и реализованы следующие командировки для участия в Международных конференциях и семинарах:

АВСТРИЯ 15 АПР.-24 АПР. 2016 г.

Зав.лаб. Ю.А,Литвин и гл.н.с. Э.С.Персиков принимали участие в международной конференции – Генеральная Ассамблея Европейского Союза Наук о Земле, Вена.

На секции «Геохимия, минералогия, петрология и вулканология» был сделан научный доклад «Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза» от имени Ю.А. Литвина, А.В. Спивак и А.В. Кузюры (ИЭМ РАН). Также был представлен стендовый доклад гл.н.с. Э.С.Персикова в соавторстве с П.Г.Бухтияровым и научными сотрудниками других институтов. Тема доклада: «Temperature and pressure dependences of kimberlite melts viscosity» (experimental-theoretical study)

С докладами, представляющими интерес для развития тематики, которая разрабатывается лабораторией флюидно-магматических процессов, а также перспективных научных исследований, Ю.А. Литвин ознакомился на секции «Эволюция литосферной мантии: петроогические и геохимические перспективы по данным исследований мантийных ксенолитов и орогенных перидотитов», председателем которой являлся профессор Теодорос Нтафлос (Университет Вены), а также имел научные контакты и дискуссии с докт. Г. Роллером (Институт ядерной планетологии, гео- и космохронометрии, Мюнхен, Германия), докт. Т. Ирифуне (Япония), докт. Е. Кисеевой (Университет в Оксфорде, Великобритания).

Возникли новые научные контакты с Университетом Вены с перспективой совместных исследований.

ШВЕЙЦАРИЯ, 05-09 июня 2016 г.

Целью командировки зав.лаб. О.Г.Сафонова, гл.н.с. Э.С.Персикова и н.с. В.Г. Бутвиной было участие в 15-ой Международной конференции по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (MPG-XV), которая является одним из наиболее представительных форумов для исследователей, связанных с проблемами экспериментального моделирования геологических процессов. На конференции обсуждались проблемы экспериментального моделирования процессов магматизма, метаморфизма, рудообразования, приложения экспериментов к изучению природных процессов в коре и мантии Земли, физикохимического описания результатов экспериментов, технические задачи экспериментальных исследований. Конференция проводится раз в четыре года. В этом году она проводилась в г. Цюрих и была организована Геологическим Департаментом Швейцарского Федерального Технического Института (ETHZ).

В ходе участия в Симпозиуме О.Г. Сафоновым был сделан устный доклад "Reactions of peraluminous metapelite with H₂O-CO₂-alkali chloride fluids at granulite-facies conditions" (авторы О.Г. Сафонов, С.А. Косова, В.Г. Бутвина, Д.Д. ван Ринен) на сессии H44 «Phase equilibria in subduction zones». Доклад освещает результаты экспериментальных исследований, выполненных в ИЭМ РАН в рамках указанного выше гранта, а также в рамках сотрудничества с Департаментом Геологии Университета Йоханнесбурга (Йоханнесбург, ЮАР). Также был представлен стендовый Э.С.Персикова в соавторстве с локпал гл.н.с. П.Г.Бухтияровым, А.Г. Соколом и Ю.Н. Пальяновым. Тема доклада: «VISCOSITY OF ULTRAMAFIC MELTS AT HIGH PRESSURES»

ЯПОНИЯ, 28 июня- 02 июля 2016 г.

В.н.с. лаборатории Литосферы А.Л.Перчук был командирован в Университет г. Йокогамы для участия в XXVI Международной Гольдшмидтовской конференции. Гольдшмидтовская конференция – одна из крупнейших ежегодных международных конференций геохимиков. В рамках научной программы конференции, проходившей в этом году в Японии, были освещены новые достижения в области минералогии, петрологии, геохимии, космохимии.

В ходе участия в конференции А.Л.Перчуком был сделан доклад "Formation of continental crust during ultrahot Precambrian orogeny: insight from geodynamic modeling", основанный на результатах суперкомпьютерного моделирования континентальной коллизии в докембрии

Научная программа командировки в Японию была выполнена полностью.

ГЕРМАНИЯ, 31 авг.- 09 сент. 2016 г.

Зав. лаб. Ю.А. Литвин выезжал для участия в работе 54-ой международной конференции по науке и технологии при высоких давлениях (организатор Европейская группа исследований при высоких давлениях), г. Байройт. На секции «Физика минералов и геохимия высоких давлений» был сделан устный научный доклад «Происхождение нижнемантийных алмазов и ассоциированных минералов» от имени Ю.А. Литвина, А.В. Спивак (ИЭМ РАН) и Л.С. Дубровинского (Университет Байройта). Представлены также 2 доклада на постерной сессии: (1) А.В. Спивак (ИЭМ РАН), Л.С. Дубровинский (Ун-т Байройта), Ю.А. Литвин (ИЭМ РАН). «Взаимодействие карбонатных расплавов и нижне-мантийных веществ: значение в генезисе алмаза» и (2) А.В. Кузюра, Е.В. Лиманов, Ю.А. Литвин (ИЭМ РАН). «Экспериментальные данные по ультрабазитбазитовой эволюции верхне-мантийный магмы: значение гранатизации оливина». Для развития тематики лаборатории флюидно-магматических процессов представляются полезными сообщения на конференции в докладах ряда зарубежных ученых, в особенности, Я. Ванга (Университет Чикаго, США), Д. Фроста (Университет Байройта, Германия), Т. Ирифуне (Япония). Имел научные контакты и дискуссии с профессорами Р. Либерманном, Я. Вангом, С. Саксина (США), Т. Ирифуне, Т. Яги (Япония), А. Джонсом (Великобритания), Г. Браем, Д. Фростом (Германия).

ЮАР 27 авг.-04 сент. 2016 г.

В указанный период зав.лаб. О.Г.Сафонов и в.н.с. А.Л Перчук участвовали в 35-ом Геологическом Конгрессе (IGC-2016) (Кейптаун, ЮАР). На сессии 11 «Challenges in ultrahigh-temperature (UHT) granulite metamorphism and crustal melting» ими были представлены один устный и один стендовый доклады, тема которых соответствует планам проекта РНФ 14-17-00581. Кроме этого, А.Л. Перчуком был сделан устный доклад на сессии 16 «HP-UHP metamorphism and tectonic evolution of orogenic belts»

ИТАЛИЯ 10 сент-17 сент. 2016 г.

В сентябре в Римини зав.лаб. Ю.А. Литвин принимал участие во 2-ой Международной минералогической конференции». На секции «Алмазы: открытое окно в мантию был сделан устный доклад «Мантийно-Земпи» карбонатитовая концепция происхождения алмаза на уровнях 150-850 км». (Ю.А. Литвин, А.В. Кузюра, А.В. Спивак (ИЭМ РАН). Также в качестве результата поездки были научные контакты и дискуссии с профессорами А. Джонсом (Великобритания), Г. Браем (Германия), Т. Нтафлосом (Австрия). Обсуждены возможности совместных исследований, в особенности в области аналитической минералогии микро- и наноразмерных экспериментальных фаз. Новые минералогические исследования алмазоносных метаморфических пород, во многом дискуссионные, представляют интерес в плане физико-химических экспериментальных исследований при высоких давлениях. В этом плане показателен доклад М. Фрезотти (Италия) с интересными минералогическими данными по включениям в метаморфических алмазах, но без убедительных физикохимических оценок их генезиса. С докт. М. Фрезотти из Университета Милана будут продолжены научные контакты по вопросам генезиса метаморфических алмазов.

Список работ сотрудников ИЭМ РАН, опубликованных в 2016 г.

Сборники статей

VII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Сборник материалов и тезисов. Черноголовка. 2016. Типография ИПХФ РАН. 76 с.

Диссертации

Спивак А.В. «Генезис сверхглубинного алмаза и первичных включений в веществе нижней мантии Земли (экспериментальные исследования)», диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. М. МГУ им М.В.Ломоносова, 2016 г.

Статьи в рецензируемых журналах

1. Abdel-Hafiez, M ; Pu, YJ; Brisbois, J; Peng, R; Feng, DL; Chareev, DA; Silhanek, AV; Krellner, C; Vasiliev, AN; Chen, XJ Impurity scattering effects on the superconducting properties and the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe // PHYSICAL REVIEW B Tom: 93 Bunyck: 22

2. Agangi A., Gucsik A., Nishido H., Ninagawa K., **Kamenetsky** V.S. (2016) Relation between cathodoluminescence and trace element distribution of magmatic topaz from the Ary-Bulak massif, Russia. Mineralogical Magazine, V. 80, pp. 881-899.

3. Aksyuk, A. M.; Konyshev, A. A.; Korzhinskaya, V. S.; и др. Experimental study of physical and chemical melting conditions of rare-metal granites at the Voznesenka ore cluster, Primorye region // DOKLADY EARTH SCIENCES Том: 470 Выпуск: 1 Стр.: 921-923 Опубликовано: SEP 2016

4. Alekseeva, AM (Alekseeva, Anastasia M)^[1,2,1]; Drozhzhin, OA (Drozhzhin, Oleg A)^[1,2,1]; Dosaev, KA (Dosaev, Kirill A)^[1,2,1]; Antipov, EV (Antipov, Evgeny V.)^[1,1]; Zakharov, KV (Zakharov, Konstantin V.)^[3,1]; Volkova, OS (Volkova, Olga S.)^[3,1]; Chareev, DA (Chareev, Dmitriy A,)^[4,1]; Vasiliev, AN (Vasiliev, Alexander N.)^[3,1]; Koz, C (Koz, Cevriye)^[5,1]; Schwarz, U (Schwarz, Ulrich)^[5,1]. New superconductor LixFe1+delta Se (x <= 0.07, T-c up to 44 K) by an electrochemical route // SCIENTIFIC REPORTS Том: 6 Номер статьи: 25624. Опубликовано: MAY 11 2016

5. Apukhtina O.B., **Kamenetsky V.S.**, Ehrig K., Kamenetsky M., McPhie J., Maas R., Meffre S., Goemann K., Rodemann T., Cook N.J., Ciobanu C.L. (2016) Postmagmatic magnetite-apatite assemblage in mafic intrusions: a case study of dolerite at Olympic Dam, South Australia. Contributions to Mineralogy and Petrology, V. 171: art. no. 2.

6. Aranovich L.Y., Makhluf A.M., Manning C.E., Newton R.C., Touret J.L.R. (2016) Fluids, Melting, Granulites and Granites: A Controversy – Reply to the Commentary of J.D. Clemens, I.S. Buick and G. Stevens. Precambrian Research, V. 278, pp. 400–404.

7. Barelko, V. V.; Safonov, O. G.; Bykova, N. V.; и др. Catalytic transformations of fluids // HERALD OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES Том: 86 Выпуск: 2 Стр.: 105-110 Опубликовано: MAR 2016

Bergonzi, I (Bergonzi, Isabelle)^{[11}; Mercury, L (Mercury, Lionel)^{[11}; Simon, P (Simon, Patrick)^{[21}; Jamme, F (Jamme, Frederic)^{[31}; Shmulovich, K (Shmulovich, Kirill)^{[41} Oversolubility in the microvicinity of solid-solution interfaces // PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS Том: 18 Выпуск: 22 Стр.: 14874-14885 Опубликовано: JUN 14 2016

 Bezaeva, Natalia S.; Chareev, Dmitriy A.; Rochette, Pierre; и др. Magnetic characterization of non-ideal single-domain monoclinic pyrrhotite and its demagnetization under hydrostatic pressure up to 2 GPa with implications for impact demagnetization // PHYSICS OF THE EARTH AND PLANETARY INTERIORS Tow. 257 Стр.: 79-90 Опубликовано: AUG 2016

 Bezmen, N. I.; Gorbachev, P. N.; Martynenko, V. M. Experimental study of the influence of water on the buffer equilibrium of magnetite-wustite and wustite-metallic iron // PETROLOGY Том: 24 Выпуск: 1 Стр.: 84-99 Опубликовано: JAN 2016

11. Chareev D. A., Osadchii V.O., Shiryaev A.A., Nekrasov A.N., Koshelev A.V., Osadchii E.G. (2016) Single crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. Physics and chemistry of minerals DOI 10.1007/s00269-016-0856-z

12. Chareev D. A., Volkova O. S., Geringer N. V., Koshelev A. V., Nekrasov A. N., Osadchii V. O., Osadchii E. G., and Filimonova O. N.. Synthesis of chalcogenide and pnictide crystals in salt melts using a steady-state temperature gradient. Crystallography Reports, 61(4):672–681, 2016.

13. **Chareev, D.A.** (2016). General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. Crystallography Reports, 61(3), 506-511.

Chukanov, NV (Chukanov, Nikita V.)^[11]; Aksenov, SM (Aksenov, Sergey M.)^[2,31]; Jancev, S (Jancev, Simeon)^[41]; Pekov, IV (Pekov, Igor V.)^[51]; Gottlicher, J (Goettlicher, Joerg)^[61]; Polekhovsky, YS (Polekhovsky, Yury S.)^[2]; Rusakov, VS (Rusakov, Vyacheslav S.)^[7]; Nelyubina, YV (Nelyubina, Yuliya V.)^[31]; Van, KV (Van, Konstantin V.)^[8] A new mineral species ferricoronadite, Pb[Mn-6 (4+)(Fe3+, Mn3+)(2)]O-16: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties // PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS Tow; 43 Buiryck; 7 Crp.; 503-514

15. Di Giorgio, C., Putilov, A. V., Trainer, D. J., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., **Chareev, D.**, Karapetrov, G., Zasadzinski, J. F., Iavarone, M. (2016). Anisotropic superconducting gaps and Boson mode in FeSe_{1-x}S_x single crystals Journal of superconductivity and novel magnetism, DOI: 10.1007/s10948-016-3644-6

 Ermolaeva, V. N.; Mikhailova, A. V.; Kogarko, L. N.; и др. Leaching rare-earth and radioactive elements from alkaline rocks of the Lovozero Massif, Kola Peninsula // GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL Том: 54 Выпуск: 7 Стр.: 633-639 Опубликовано: JUL 2016

17. Giuliani A., Phillips D., **Kamenetsky V.S.**, Goemann K. (2016) Constraints on kimberlite ascent mechanisms revealed by phlogopite compositions in kimberlites and mantle xenoliths. Lithos, V. 240-243, pp. 189-201.

18. Giuliani A., Soltys A., Phillips D., Kamenetsky V.S., Maas R., Woodhead J.D., Drysdale R.N., Goemann K., Griffin W.L. (2016) The final stages of kimberlite petrogenesis: Petrography, mineral chemistry, melt inclusions and Sr-C-O isotope geochemistry of the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). Chemical Geology, 10.1016/j.chemgeo.2016.10.011.

 19. Gorbaty Yu.E., Bondarenko G.V. Transition of Liquid Water to the Supercritical State". J. Molecular Liquids. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.04.040.

20. Gurenko A.A., **Kamenetsky V.S.**, Kerr A. (2016) Oxygen isotopes and volatile contents of the Gorgona komatiites, Colombia: a confirmation of the deep mantle origin of H₂O. Earth and Planetary Science Letters, V. 454, pp. 154–165.

21. Gurevich V. M., **Osadchii V. O.**, Polyakov V. B., Gavrichev K. S., and Osadchii E. G.. Heat capacity thermodynamic functions of sphalerite: Implication to sulfide solid-state galvanic cell measurements. Thermochimica Acta, 641:14–23, 2016.

22. Huang Q., **Kamenetsky V.S.**, Ehrig K., McPhie J., Kamenetsky M., Cross K., Meffre S., Agangi A., Chambefort I., Direen N.G., Maas R., Apukhina O. (2016) Olivine-phyric basalt in the Mesoproterozoic Gawler silicic large igneous province, South Australia: examples at the Olympic Dam Iron Oxide Cu-U-Au-Ag deposit and other localities. Precambrian Research, V. 281, pp. 185-199.

23. Husen A., **Kamenetsky V.S.**, Everard J.L., Kamenetsky M.B. (2016) Transition from ultra-enriched to ultra-depleted primary MORB melts in a single volcanic suite (Macquarie Island, SW Pacific): implications for mantle source, melting process and plumbing system. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 185, pp. 112-128.

24. Ivanov A.V., Meffre S., Thompson J., Corfu F., **Kamenetsky V.S.**, Kamenetsky M.B., Demonterova E.I. (2016) Timing and genesis of the Karoo-Ferrar large igneous province: New high precision U-Pb data for Tasmania confirm short duration of the major magmatic pulse. Chemical Geology, 10.1016/j.chemgeo.2016.10.008.

 Kamenetsky V.S. (2016) Comment on: "The ascent of kimberlite: Insights from olivine" by Brett R.C. et al. [Earth Planet. Sci. Lett. 424 (2015) 119-131]. Earth and Planetary Science Letters, V. 440, pp. 187-189.
 Kamenetsky V.S., Lygin A.V., Foster J.G., Meffre S., Maas R.,

26. **Kamenetsky V.S.**, Lygin A.V., Foster J.G., Meffre S., Maas R., Kamenetsky M.B., Goemann K., Beresford S.W. (2016) A story of olivine from the McIvor Hill complex (Tasmania, Australia): clues to the origin of Avebury metasomatic Ni sulfide deposit. American Mineralogist, V. 101, pp. 1321–1331.

27. Kamenetsky V.S., Maas R., Kamenetsky M.B., Yaxley G.M., Ehrig K., Zellmer G.F., Bindeman I.N., Sobolev A.V., Kuzmin D.V., Ivanov A.V., Woodhead J., Schilling J.-G. (2016) Multiple mantle sources of continental magmatism: Insights from "high-Ti" picrites of Karoo and other large igneous provinces. Chemical Geology, 10.1016/j.chemgeo.2016.08.034.

28. Kang, JH (Kang, Ji-Hoon)^{[11}; Jung, SG (Jung, Soon-Gil)^{[11}; Lee, S (Lee, Sangyun)^{[11}; Park, E (Park, Eunsung)^{[11}; Lin, JY (Lin, Jiunn-Yuan)^{[21}; Chareev, DA (Chareev, Dmitriy A)^[3,4]; Vasiliev, AN (Vasiliev, Alexander N.)^{[5,671}; Park, T (Park, Tuson)^{[11}] Pressure dependence of upper critical fields in FeSe single crystals // SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY Tom: 29 Выпуск: 3 Номер статьи: 035007 Опубликовано: MAR 2016

29. Kirchenbaur M., Maas R., Ehrig K., Kamenetsky V.S., Strub E., Ballhaus C., Münker C. (2016) Uranium and Sm isotope studies of the supergiant Olympic Dam Cu-Au-U-Ag deposit, South Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 180, pp. 15-32.

30. Koshelev, A. V.; Zvereva, E. A.; Chareev, D. A.; и др. The longrange magnetic order and underlying spin model in shattuckite Cu-5(SiO3)(4)(OH)(2) // PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS Том: 43 Выпуск: 1 Стр.: 43-49 Опубликовано: JAN 2016

31. Kotel'nikov, A. R.; Koval'skii, A. M.; Suk, N. I.; и др. Experimental study of binary solid solutions in the system CaMgSi2O6-CaFeSi2O6-NaFeSi2O6 and Mg and Fe partition between Ca(Mg,Fe)Si2O6 and K(Mg,Fe)(3)(AISi3O10)[OH](2) // RUSSIAN GEOLOGY AND GEOPHYSICS Том: 57 Выпуск: 4 Стр.: 549-561 Опубликовано: APR 2016

32. Kushch S.D., Kuyunko N.S., Arbuzov A.A. and Bondarenko G.V, Preparation of Platrinum - Containing Hydrogenation Catalysts Supported on Thermally Reduced Graphite Oxide . Kinetics and Catalysis. **2015**, v. 56, №6, p.818 - 825.

33. Litvin, Yu. A.; Spivak, A. V.; Dubrovinsky, L. S. Magmatic evolution of the material of the Earth's lower mantle: Stishovite paradox and origin of superdeep diamonds (Experiments at 24-26 GPa) \\ GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL Том: 54 Выпуск: 11 Стр.: 936-947 Опубликовано: NOV 2016

34. McPhie J., Orth K., **Kamenetsky V.**, Kamenetsky M., Ehrig K. (2016) Characteristics, origin and significance of Mesoproterozoic bedded clas-

tic facies at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia. Precambrian Research, V. 276, pp. 85-100.

35. Meffre S., Large R.R., Steadman J.A., Gregory D.D., Stepanov A.S., **Kamenetsky V.S.**, Ehrig K., Scott R.J. (2016) Multi-stage enrichment processes for large gold-bearing ore deposits. Ore Geology Reviews, V. 76, pp. 268-279.

36. Mercury, Lionel; Shmulovich, Kirill I.; Bergonzi, Isabelle; и др. Growing Negative Pressure in Dissolved Solutes: Raman Monitoring of Solvent-Pulling Effect // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY С Том: 120 Выпуск: 14 Стр.: 7697-7704 Опубликовано: APR 14 2016

37. Montanari, G (Montanari, G.)^{[11}; Lakshtanov, LZ (Lakshtanov, L. Z.)^{[1,21}; Tobler, DJ (Tobler, D. J.)^{[11}; Dideriksen, K (Dideriksen, K.)^{[11}; Dalby, KN (Dalby, K. N.)^{[11}; Bovet, N (Bovet, N.)^{[11}; Stipp, SLS (Stipp, S. L. S.)^[11] Effect of Aspartic Acid and Glycine on Calcite Growth CRYSTAL GROWTH & DESIGN Том: 16 Выпуск: 9 Стр.: 4813-4821 Опубликовано: SEP 2016

но. SEP 2010 38. Naidyuk, YG (Naidyuk, Yu. G.)^[1]; Gamayunova, NV (Gamayunova, N. V.)^[1]; Kvitnitskaya, OE (Kvitnitskaya, O. E.)^[1]; Fuchs, G (Fuchs, G.)^[2]; Chareev, DA (Chareev, D. A.)^[3]; Vasiliev, AN (Vasiliev, A. N.)^[45,6] Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state // LOW TEMPERATURE PHYSICS Том: 42 Выпуск: 1 Стр.: 31-35 Опубликовано: JAN 2016

39. Naidyuk, Yu. G.; Fuchs, G.; Chareev, D. A.; и др. Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts // PHYSICAL REVIEW В Том: 93 Выпуск: 14 Номер статьи: 144515 Опубликовано: APR 28 2016

40. **Osadchii E.G., Korepanov J.I. Zhdanov N.N.** A Multichannel Electrochemical Cell with Glycerin-Based Liquid Electrolyte ISSN 0020-4412, Instruments and Experimental Techniques, 2016, Vol. 59, No. 2, pp. 302–304.

41. Ovchenkov, Y.A., **Chareev, D.A.**, Presnov, D.E., Volkova, O.S., & Vasiliev, A.N. (2016). Superconducting Properties of $FeSe_{1-x}S_x$ crystals for x up to 0.19. Journal of Low Temperature Physics, 1-7.

42. Pekov Igor V., Chukanov Nikita V., **Varlamov Dmitry A.**, Belakovskiy Dmitry I., Panagiotis Voudouris, Athanassios Katerinopoulos and Andreas Magganas Nickeltsumcorite, Pb(Ni, Fe³⁺)₂(AsO₄)₂(H₂O, OH)₂, a new tsumcorite-group mineral from Lavrion, Greece // Mineralogical Magazine, April 2016, Vol. 80(2), pp. 337–346 DOI: 10.1180/minmag.2016.080.003

43. **Pivovarov S.** (2016a) Swelling pressure in clays. Basis 4 (2016) 1-9. (http://basisj.narod.ru/Basis2016_1-9.pdf)

44. **Pivovarov S.** (2016b) Gibbs theory of capillarity and possible existence of "wetting pressure". Basis 4 (2016) 10-18. (http://basisj.narod.ru/Basis2016_10-18.pdf)

45. **Pivovarov S.** (2016c) Universal red shift. Basis 4 (2016) 19-26. (http://basisj.narod.ru/Basis2016_19-26.pdf)

46. Potter N.J., **Kamenetsky V.S.**, Simonetti A., Goemann K. (2016) Different types of liquid immiscibility in carbonatite magmas: A case study of the Oldoinyo Lengai 1993 lava and melt inclusions. Chemical Geology, 10.1016/j.chemgeo.2016.09.034.

47. Prokofiev V.Y., **Kamenetsky V.S.**, Selector S.L., Rodemann T., Kovalenker V.A., Vatsadze S.Z. (2016) First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for oreforming processes. Geology, 10.1130/G38517.1.

48. Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B. Liquid immiscibility in the system NaF-H₂O and microlite solubility at 800°C // Doklady Earth Sciences. 2016. Vol. 469. Part 1. P. 722–727.

49. Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatsky A.F., **Safonov O.G.**, Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2016) Experimental constraints on orthopyroxene dissolution in alkali carbonate melts in the lithospheric mantle: Implications for kimberlite melt composition and magma ascent. Chemical Geology, dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.030.

50. Shimizu K., Saal A.E., Myers C.E., Nagel A.N., Hauri E.H., Forsyth D.W., **Kamenetsky V.S.**, Niu Y. (2016) Two-component mantle meltingmixing model for the generation of mid-ocean ridge basalts: implications for the volatile content of the Pacific upper mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 176, pp. 44-80.

51. Shmulovich K.I., Bukhtiyarov P.G., Persikov E.S. (2016). Gold transport during magmatic degassing: Model experiments. Geochemistry International, V. 54, No 11, p. 979-988.
52. SIMAKIN A.G., SALOVA T.P., GABITOV R.I., AND

52. **SIMAKIN A.G., SALOVA T.P.,** GABITOV R.I., AND ISAENKO S.I. Dry CO2–CO fluid as an important potential deep Earth solvent. Geofluids (2016) 16, 1043–1057

53. Sirotkina E. A., **Bobrov A. V.**, Spivak A. V., Bindi L., Pushcharovsky D. Y. (2016) X-ray single-crystal and Raman study of $(Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si_2O_6$, a new pyroxene synthesized at 7 GPa and 1700° C. Physics and Chemistry of Minerals. DOI: 10.1007/s00269-016-0829-2.

54. Sirotkina E.A., **Bobrov A.V.**, Bindi L., Irifune T. (2016) Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: evidence from experiments at 10-24 GPa and 1600°C. Izvestiya of the Earth's Sciences Section of the Russian Academy of Natural Sciences. P. 15-25

55. Soltys A., Giuliani A., Phillips D., **Kamenetsky V.S.**, Maas R., Woodhead J., Rodemann T. (2016) In-situ assimilation of mantle minerals by kimberlitic magmas – Direct evidence from a garnet wehrlite xenolith entrained in the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). Lithos, V. 256-257, pp. 182-196.

56. Tagirov, B. R., Trigub, A. L., Kvashnina, K. O., Shiryaev, A. A., **Chareev, D. A.**, Nickolsky, M. S., ... & Kovalchuk, E. V. (2016). Covellite CuS as a matrix for "invisible" gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 191, 58-69.

57. Thompson J., Meffre S., Maas R., **Kamenetsky V.**, Kamenetsky M., Goemann K., Ehrig K., Danyushevsky L. (2016) Matrix effects in Pb/U measurements during LA-ICP-MS analysis of the mineral apatite. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, V. 31, pp. 1206-1215.

58. Vereshchagin Oleg S., **Setkova Tatiana V.**, Rozhdestvenskaya Ira V., Frank-Kamenetskaya Olga V., Deyneko Dina V., Pokholok Konstantin V. Synthesis and crystal structure of Ga, Fe-bearing tournaline. European Journal of Mineralogy, 2016, V.28, 3, p. 593–599.

59. Volkova, O. S., Shvanskaya, L. V., Ovchenkov, E. A., Zvereva, E. A., Volkov, A. S., **Chareev, D. A.,** ... & Vasiliev, A. N. (2016). Structure–Property Relationships in α -, β' -, and γ -Modifications of Mn₃(PO4)₂. Inorganic Chemistry. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01942

60. Volokhov, V.M., Varlamov, D.A., Zyubina, T.S., Zyubin, A.S., Volokhov, A.V., Pokatovich, G.A. Supercomputer simulations of transport and energy processes in the nanocomposite materials based on carbon and silicon (Conference Paper) // CEUR Workshop Proceedings, Volume 1576, 2016, Pages 105-117 http://ceur-ws.org/Vol-1576/

61. Vymazalová, A., Laufek, F., **Kristavchuk, A. V., Chareev, D. A.,** & Drábek, M. (2016). The system Ag–Pd–Te: phase relations and mineral assemblages. Mineralogical Magazine, 79(7), 1813-1832.

62. Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest TR, Abdel-Hafiez M, Chen X, Chareev DA, Vasiliev AN, Bourges P, Sidis Y, Cao H, & Zhao J. (2016) Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. Nature Materials, 15, 159–163.

15, 159–163.
63. Wang, QS (Wang, Qisi)^{1 1,2 1}; Shen, Y (Shen, Yao)^{1 1,2 1}; Pan, BY (Pan, Bingying)^{1 1,2 1}; Zhang, XW (Zhang, Xiaowen)^{1 1,2 1}; Ikeuchi, K (Ikeuchi, K.)^{1 3 1}; Iida, K (Iida, K.)^{1 3 1}; Christianson, AD (Christianson, A. D.)^{1 4,5 1}; Walker, HC (Walker, H. C.)^{6 1}; Adroja, DT (Adroja, D. T.)^{6 1}; Abdel-Hafiez, M (Abdel-Hafiez, M.)^{1 7,8 1}; Chen, XJ (Chen, Xiaojia)^{1 7 1}; Chareev, DA (Chareev, D. A.)^{1 9,10}; Vasiliev, AN (Vasiliev, A. N.)^{1 10,11,12 1}; Zhao, J (Zhao, Jun)^{1 1,2,13 1} Magnetic ground state of FeSe // Nature Communications Том: 7 Номер статьи: 12182 Опубликовано: JUL 2016

64. Wang, QS (Wang, Qisi)^{1,2,1}; Shen, Y (Shen, Yao)^{1,2,1}; Pan, BY (Pan, Bingying)^{1,2,1}; Hao, YQ (Hao, Yiqing)^{1,2,1}; Ma, MW (Ma, Mingwei)^{1,3}; Zhou, F (Zhou, Fang)^{1,3}; Steffens, P (Steffens, P.)^{1,4,1}; Schmalzl, K (Schmalzl, K.)^{1,5,1}; Forrest, TR (Forrest, T. R.)^{1,6,1}; Abdel-Hafiez, M (Abdel-Hafiez, M.)^{1,7,8,1}; Chen, XJ (Chen, Xiaojia)^{1,7,1}; **Chareev, DA (Chareev, D. A.**)^{1,9,1}; Vasiliev, AN (Vasiliev, A. N.)^{110,1,1,2,1}; Bourges, P (Bourges, P.)^{113,1}; Sidis, Y (Sidis, Y.)^{13,1}; Cao, HB (Cao, Huibo)^{1,14,1}; Zhao, J (Zhao, Jun)^{1,2,15,1} Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe // NATURE MATERIALS Tom: 15 Выпуск: 2 Стр.: 159-+ Опубликовано: FEB 2016

65. Wen, CHP (Wen, C. H. P.)^[11]; Xu, HC (Xu, H. C.)^[11]; Chen, C (Chen, C.)^[11]; Huang, ZC (Huang, Z. C.)^[11]; Lou, X (Lou, X.)^[11]; Pu, YJ (Pu, Y. J.)^[11]; Song, Q (Song, Q.)^[11]; Xie, BP (Xie, B. P.)^[11]; Abdel-Hafiez, M (Abdel-Hafiez, Mahmoud)^[23]; Chareev, DA (Chareev, D. A.)^[41] Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy // NATURE COMMUNICATIONS Tow: 7

by photoemission spectroscopy // NATURE COMUNICATIONS Tox: 7 66. Xu, HC (Xu, H. C.)^{1,12}; Niu, XH (Niu, X. H.)^{1,12}; Xu, DF (Xu, D. F.)^{1,12}; Jiang, J (Jiang, J.)^{1,12}; Yao, Q (Yao, Q.)^{1,12}; Chen, QY (Chen, Q. Y.)¹ ^{1,2}; Song, Q (Song, Q.)^{1,12}; Abdel-Hafiez, M (Abdel-Hafiez, M.)^{1,3,4}; Chareev, DA (Chareev, D. A.)^{1,5,6}; Vasiliev, AN (Vasiliev, A. N.)^{6,71}...Highly Anisotropic and Twofold Symmetric Superconducting Gap in Nematically Ordered FeSe0.93S0.07 // PHYSICAL REVIEW LETTERS Tom: 117 Выпуск: 15 Номер статьи: 157003 Опубликовано: ОСТ 7 2016

67. Yakubovich, Olga V.; Kotelnikov, Alexey R.; Suk, Natalya I.; и др. The novel arsenate Na3Al5O2(OH)(2)(AsO4)(4): crystal structure and topological relations with minerals of the palermoite and carminite-attakolite families // EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY Том: 28 Выпуск: 1 Стр.: 83-91 Опубликовано: MAR 2016

68. Zelenski, Michael; Kamenetsky, Vadim S.; Hedenquist, Jeffrey Gold recycling and enrichment beneath volcanoes: A case study of Tolbachik, Kamchatka // EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS Том: 437 Стр.: 35-46 Опубликовано: MAR 1 2016

 Аксюк А.М., Конышев А.А., Коржинская В.С., чл.-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование физикохимических условий плавления редкометальных гранитов Вознесенского рудного узла, Приморье // Доклады Академии Наук. 2016. Том 470. № 1. С. 64–66. DOI:10.7868/S0869565216250150

 Балицкий В.С., Пентелей С.В., Пиронон Ж., Баррес О., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В.. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах. ДАН, 2016, Т. 466, № 4, с. 454–458.

3. Безмен Н.И., Горбачев П.Н., Мартыненко В.М. (2016). Экспериментальное изучение влияния воды на буферные равновесия магнетит-вюстит и вюстит-металлическое железо. ПЕТРОЛОГИЯ. Т. 24. № 1. С. 93–109.

4. Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л. Мультимедийные Web-ориентированные базы данных в науках о Земле на примере ИВС WWW-MINCRYST (кристаллохимия и минералогия) // Научный сервис в сети Интернет: труды XVIII Всероссийской научной конференции (19-24 сентября 2016 г., г.Новороссийск). — М.: ИПМ им.М.В.Келдыша, 2016. (344 с.) с.94-103

 Волохов В.М., Варламов Д.А., Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Волохов А.В., Покатович Г.А. Суперкомпьютерное моделирование транспортных и энергетических процессов в нанокомпозитных материалах на основе углерода и кремния // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2016): труды X международной научной конференции (28 марта – 1 апреля 2016 г., г. Архангельск, САФУ). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. (816 с.). с.105-117

6. Волохов В.М., Варламов Д.А., Волохов А.В., Прохоров А.И. Веб-ориентированные вычислительные сервисы как компоненты среды компьютерного моделирования нанокомпозитных материалов // Научный сервис в сети Интернет: труды XVIII Всероссийской научной конференции (19-24 сентября 2016 г., г.Новороссийск). — М.: ИПМ им.М.В.Келдыша, 2016. (344 с.) с.104-110

 Волохов В.М., Токталиев П.Д., Мартыненко С.И., Яновский Л.С., Волохов А.В., Варламов Д.А. Суперкомпьютерное моделирование физико-химических процессов в элементах конструкции прямоточного твёрдотопливного двигателя для гиперзвукового летательного аппарата // Суперкомпьютерные дни в России: Труды международной конференции (26-27 сентября 2016 г., г. Москва). – М.: Изд-во МГУ, 2016. с.700-711

 Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М. and Киселев М.Г.– "Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в диметилацетамиде и смеси диметилацетамид-холевая кислота". Журн. Физ. Химии. 2016, т.90, №.12, с. 1847-1852.

9. Иванов В.Г., **Чарсев Д.А.**, Иванов А.А., Васильев А.Н., Менушенков А.П.. Локальные особенности кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(TeSe)₁₋₆ //Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 3, 436 - 442. Ivanov, V. G., Chareev, D. A., Ivanov, A. A., Vasil'ev, A. N., & Menushenkova, A. P. (2016). Local features of the crystal structure of superconducting iron chalcogenides Fe (TeSe) 1–8. Physics of the Solid State, 58(3), 447-453.

10. Конилов А.Н., Голованова Т., Понкратов К. (2016) Алюмосиликатное стекло старше 1,9 млрд, лет и его свойства. По данным исследования методами истинной катодолюминесценции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Аналитика, №4. http://www.janalytics.ru/journal/article/5611.

11. Котельников А.Р., Ковальский, А.М., Сук Н.И., Котельникова З.А., Петухов П.А.. Ковальская Т.Н. Экспериментальное изучение бинарных твердых растворов в системе CaMgSi₂O₆ - CaFeSi₂O₆ - NaFeSi₂O₆ и распределения Mg и Fe между Ca(Mg,Fe)Si₂O₆ и K(Mg,Fe)₂(AlSi₃O₁₀)[OH]₂. Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 4. С. 699-714.

 Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинский Л.С. (2016). Магматическая эволюция вещества нижней мантии Земли: стишовитовый парадокс и происхождение сверхглубинных алмазов (эксперимент при 24 – 26 ГПа). ГЕОХИМИЯ, 11, 970-983

13. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016). Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. ГЕОХИМИЯ, 10, 873-892.

14. Мироненко М.В., **Поляков В.Б.**, Марион Ж.М. (2016). Расчет равновесий в углекислых водно-солевых системах на основе модели FREZCHEM. ГЕОХИМИЯ.. № 9. С. 860-864.

15. Мурзин В.В., Варламов Д.А. Минералогия золотоносных антигорит-тальк-карбонатных пород Кировского месторождения на Южном Урале // Вестник УрО РМО РАН, 2015, т.12., с.84-95

16. Пилюгин С.М., **Голунова М.А.** (2016) Флюидный режим метаморфизма железисто-кремнистых пород Центрально-Кольской гранулит-гнейсовой провинции. Вестник ВГУ, серия "Геология", №2, стр. 66-70.

17. Редькин А.Ф., Котова Н.П., чл.-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF-H₂O и растворимость микролита при 800°С // Доклады Академии наук. **2016.** Том 469. № 2. С. 210–214.

18. **Сафонов О.Г., Бутвина В.Г.** (2016) Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. Геохимия, № 10, стр. 893-908.

19. Терехов Е.Н., Щербакова Т.Ф., Конилов А.Н. (2016) Находка корундсодержащих пород в Лапландском гранулитовом поясе (Балтийский щит). Доклады РАН, Т. 4710, № 3, стр. 319–325.

20. Терехов Е.Н., Щербакова Т.Ф., Конилов А.Н. (2016) Оливинсодержащие породы Лапландского гранулитового пояса (Балтийский щит). Геохимия, № 11, стр. 1000–1014

 Удоратина О. В., Куликова К. В., Варламов Д. А., Макеев Б. А., Исаенко С. С., Шевчук С. С. Калиевый полевой шпат ультракалиевых сиенитов Среднего Тимана // Вестник ИГ Коми НЦ, 2015, 250 (10), с.11-16

22. Удоратина О. В., Травин А. В., Куликова К. В., Бурцев И. Н., Варламов Д. А. Свидетельства раннепермского импульса ультракалиевого магматизм на Среднем Тимане // Бюллю.МОИП Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2016. Т.91, вып.2–3, с.29-35

 Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я. (2016) Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H₂O-NaCl при 900°C, 500 МПа: К процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации. Петрология, Т. 24, № 3, стр. 235–254.

24. Чарсев Д. А., Волкова О. С., Герингер Н. В., Кошелев А. В., Некрасов А. Н., Осадчий В. О., Осадчий Е. Г., Филимонова О. Н.. Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. Кристаллография, 61(4):652–662, 2016.

25. Чуканов Н.В., Касаткин А.В., Зубкова Н.В., Бритвин С.Н., Паутов Л.А., Пеков И.В., Варламов Д.А., Бычкова Я.В., Лоскутов А.Б., Нов-городова Е.А. Татариновит Са₃Al(SO₄)[B(OH)₄](OH)₆:12H₂O – новый минерал группы эттрингита из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия) и его кристаллическая структура // Записки Российского минералогического общества, 2016, 145(1), 48-67.

26. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Аксенов С.М., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Кристиансен Р., Ван К.В. – "Илюхинит (H3O,Na)14Ca6Mn2Zr3Si26O72(OH)2•3H2O – новый минерал группы эвдиалита". Записки РМО. 2016. т.145(2), с.44-57. 27. Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. (2016). Растворимость золота в солевых расплавах // Геохимия. No 11, стр. 1015-1024.

Статьи в сборниках материалов и трудов конференций

1. **Bublikova T.M., Balitsky V.S.** Experimental determination of the heat capacity of basic copper carbonates (malachite and azurite). Experiment in geoscience. 2016. V.22. 1. P. 54-56.

2. Chevychelov V.Yu. Change of Nb/Ta ratio in granitoid melts depending on the composition of dissolved Ta-Nb mineral and melt composition // Experiment in GeoSciences. 2016. Vol. 22. No 1. P. 99-100.

3. **Deviatova V.N.**, Simakin A.G. Experimental study of nucleation and growth of the diopside in the Ab-Di melt at P = 0.2 GPa // Experiment in GeoSciences. **2016.** Vol. 22. No 1. P. 76-78.

4. **Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.** Experimental study of amphibole's interaction with NaCl-KCl-H2O fluids: applications to hightemperature alkaline metasomatism of basic rocks // Experiment in Geo-

sciences, 2016, v.22, 1, p.31-32

5. **Konyshev A.A.,** Zubkov E.S. Fluorine concentration in the Li-F granite fluid, salmi pluton: an evaluation based on experimental data of melting // Experiment in GeoSciences. **2016.** Vol. 22. No 1. P. 75-76.

Korneeva A.A., Chevychelov V.Yu. Partitioning of volatile components (Cl, H₂O, CO₂) between fluids and various magmatic melts at T=1000°C and P=200 MPa // Experiment in GeoSciences. 2016. Vol. 22. No 1. P. 98-99.

7. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental study of fluid composition (HF+HCl) influence niobium behavior when dissolving pyrochlore and niobium oxide at T = 550°C, P = 1000 bar (Co-CoO buffer) // Experiment in GeoSciences. 2016. Vol. 22. No 1. P. 61-63.

8. Kotova N.P. Experimental study of effect of fluorides concentration and fluid pressure on niobium oxide solubility at $T = 550^{\circ}C$ and P = 50 and 100 MPa (Co-CoO buffer) // Experiment in GeoSciences. **2016.** Vol. 22. No 1. P. 60-61.

9. **Kuzyura A.V., Litvin Yu.A.**, Limanov E.V., **Varlamov D.A.** Experimental modeling of physico-chemical differenciation mechanism of ultrabasic magma in the earth mantle // Experiment in Geosciences, 2016, v.22, 1, p.82-83

 Osadchii V. O. An experimental study of solubility of Bi2O3 and Sb2O3 in H2O vapor. Experiment in GeoSciences, 22(2):50–50, 2016.
 Stepanov O.V., Chertkova N.V., Plechov P.Yu., Persikov E.S.,

 Stepanov O.V., Chertkova N.V., Plechov P.Yu., Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. ((2016). Analytical methods for determination of high water concentrations in obsidian glasses. Experiment in Geosciences. v. 22, No1, p. 78-80.

12. Suk N.I., Kotelnikov A.R., Polskoy P.F. Experimental study of melting of maligniite from Lovozerskiy massif (T=1250°C, P=3 kbar). Experiment in Geosciences. 2016. V 22. N 1. P. 71-72.

13. Varlamov D.A., Dokina T.N., Drozhzhina N.A., Samokhvalova O.L. Information-calculation system «WWW-MINCRYST» on a crystallochemistry of minerals and their analogues – publicly accessible for mineralogists and crystallographers // Материалы Федоровской сессии 2016 (11-12 октября 2016, Санкт-Петербургский горный университет); СПб., 2016, (196 с.), c.14-16

14. **Zakirov I.V., Suvorova V.A.** The first experimental data on solubility of tin in the steam phase in the H₂O-SnO₂ system. // Exp in Geosci. 2016. V.22. N1 p.39-40.

15. **Zakirov Ildar V., Suvorovaa Valeria A.*, Osadchii Valentin O.** An experimental study of the solubility of tin in H₂O vapor // Exp in Geosci. 2016. V.22. N1. p.51-52.

 Абрамов С.С., Грознова Е.О. Флюидный режим формирования сюльбанской Золоторудной зоны (месторождение Урях, Иркутская обл.) по данным изучения гидротермальных изменений и флюидных включений. Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения Ф. Г.Рейфа, Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016 с.7-10

 Абрамов С.С., Плотинская О.Ю., Грознова Е.О. История гидротермальных процессов на Михеевском Мо-Си месторождении по данным bзучения вторичных изменений и флюидных включений. Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения Ф. Г.Рейфа, Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН 2016 с.11-12

 Андреичев В.Л., Куликова К.В., Варламов Д.А. Субщелочное габбро Северного Тимана: особенности состава и возраст // Труды XXXIII международной конференции «Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов», Москва, ГЕОХИ, 27 мая 2016 г. // Отв.ред. акад. Когарко Л.Н. – М.: ГЕОХИ РАН, 2016. с. 9-11
 Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Ссткова

 Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н. Рост и морология монокристаллов высокогерманиевого кварца. Материалы Федоровской сессии 2016, 11-12 октября 2016 г., Санкт-Петербург, с. 8-13.

 Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Гуров А.Ф. Экспериментальное определение теплоёмкости основных карбонатов меди (малахита и азурита). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, с. 149-150.

6. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В. Образование основных карбонатов меди малахита и азурита в природных условиях и методы их синтеза. Сборник материалов VII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия». 20-21 октября 2016, Черноголовка. С. 6-8.

7. Варламов Д. А., Докина Т. Н., Дрожжина Н. А., Самохвалова О. Л. Интернет-инструмент минералогов: информационновычислительная система по кристаллографии и кристаллохимии минералов WWW-MINCRYST // «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)»: Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. с.30-31

8. Варламов Д.А., Мурзин В.В. Минералы платиноидов Верх-Нейвинского массива офиолитовых гипербазитов (Средний Урал) – новые минеральные фазы и формы нахождения МПГ // «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». Материалы докладов, Москва, ИГЕМ РАН, 25-27 ноября 2015 г. – М., ИГЕМ РАН, 2015, с.176-177

9. Волохов В.М., Варламов Д.А., Волохов А.В., Мартыненко С.И., Яновский Л.С., Токталиев П.Д. Компьютерное моделирование физико-химических процессов в регенеративной системе охлаждения высокоскоростных атмосферных двигателей // Параллельные вычисличельные технологии (ПаВТ'2016): труды Х международной научной конференции (28 марта – 1 апреля 2016 г., г. Архангельск, САФУ). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. с.766

10. Волохов В.М., Варламов Д.А., Волохов А.В., Прохоров А.И. Создание проблемно-ориентированной среды компьютерного моделирования нанокомпозитных материалов на базе комплекса вебориентированных вычислительных и инфраструктурных сервисов и интерфейсов // Суперкомпьютерные дни в России: Труды международной конференции (26-27 сентября 2016 г., г. Москва). – М.: Изд-во МГУ, 2016. с.856-857

11. Воронин М.В., Осадчий В.О., Баранов А.В. Фазовые отношения в системе Fe-Sb-S-О // VII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»: Сборник материалов. Черноголовка: ИПХФ РАН. 2016. с.9.

12. Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Варламов Д. А., Шевчук С. С., Филиппов В. Н. Генетико-информативная значимость хромшпинелидов Среднекыввожского золотоносного россыпепроявления (Средний Тиман) // «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)»: Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. с.32-33

13. Голунова М.А., Удоратина О.В. (2016) Типы включений в кварце рудного жильного комплекса Новобобровского месторождения (Средний Тиман). Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященная 80-летию со дня рождения Φ. Г. Рейфа, Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 12 – 17 сентября, стр. 41-43.

14. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Экспериментальное изучение системы апатит-карбонат-Н2О ПРИ Р=0.5 ГПа, Т=1200°С: эффективность флюидного транспорта в карбонатитах. Труды ВЕСЭМПГ-2016, Москва, стр. 56-57

15. Гордейчик, Б. Н., Чурикова, Т. Г., Кронц, А., Симакин, А. Г., Вернер, Г. (2016). Fe-Mg и микроэлементная зональность в камчатских оливинах // И. Г. Волкодав (Ред.), Вулканизм, биосфера и экологические проблемы. Восьмая международная научная конференция. Сборник материалов. Туапсе, 1-6 октября 2016 г. (с. 27-29). Майкоп-Туапсе: Адыгейский государственный университет. ISBN: 978-5-91692-407-7. URL: https://www.researchgate.net/publication/309513509.

16. Грознова Е.О., Викентьев И.В., Любимцева Н.Г. Рудообразующие флюнды на Узельгинском колчеданном месторождении: флюндные включения и минеральные геотермометры. Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения Ф. Г.Рейфа, Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН 2016 с.44-47

 Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Новиков М.П., Плясунов А.В. Растворимость молибдена MoO₃ в кислых растворах и константа Генри H₂MoO₄ при 290 – 350°С. // Материалы конференции: XVII Междунар. Конф. "Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле", 2016, с. 78-81.

18. Девятова В.Н., Симакин А.Г. Изучение нуклеации и кристаллизации диопсида в Аb-Di расплаве при P = 0.2 ГПа. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 33-34. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/2016/ Труды%20BECЭMIII-2016.pdf

19. Ермолаева В.Н., Ван К.В., Чуканов Н.В. Зональный стенструпин из пегматита Палитра (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) // Труды XXXIII Международной конференции «Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов». Школа «Щелочной магматизм Земли». Москва: ГЕОХИ РАН, 27 мая 2016 г. С. 35-37.

20. Закиров И.В., Суворова В.А., Осадчий В.О. Первые экспериментальные данные по растворимости олова в паровой фазе в системе H₂O-SnO₂ (стендовый доклад). // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2016 года (BECЭМПГ-2016). С. 157-158.

21. Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Проблема синтеза галлийсодержащих эпидотов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. (Отв. редактор А.А.Кадик). – М: ГЕОХИ РАН, 2016 с.186-187

22. Конышев А.А., Зубков Е.С. Оценка концентрации фтора во флюиде Li-F гранитов Салминского плутона: на основе экспериментальных данных по плавлению. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН, **2016.** С. 60-61. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/2016/Труды%20BECЭ МПГ-2016.pdf

23. Конышев А.А., Зубков Е.С. Оценка концентрации фтора во флюиде Li-F гранитов Салминского плутона: на основе экспериментальных данных по плавлению. В Кн.: Материалы молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца и акад. РАН Ф.П. Митрофанова "Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии". Апатиты, ГИ КНЦ РАН, **2016.** С. 97-101. ISBN 976-5-91137-326-9

24. Коржинская В.С. Поведение природного колумбитатанталита в хлоридных растворах при T = 300-600°С, P = 1000 бар. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН, **2016.** С. 130-131. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/

2016/Труды%20BECЭМПГ-2016.pdf

25. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF+HCl) на поведение ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия при Т = 550°С, Р = 1000 бар (буфер Co-CoO). В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН, **2016.** С. 132-133. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/ 2016/Труды%20BECЭМПГ-2016.pdf

26. Корнеева А.А., Котельников А.Р., Варламов Д.А. Изучение состава минералов и температур образования малиныитов Ловозерского массива. В Кн.: 25-ая научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». г. Сыктывкар. Институт геологии Коми НЦ УРО РАН. 2016. С.?-? (объем - 4с.).

27. Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю. Исследование растворимости водного хлоридно-углекислотного флюида в алюмосиликатных расплавах. В Кн.: VII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Сборник материалов. Черноголовка. ИПХФ РАН. 2016. С. 21-22.

28. Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю. Распределение летучих компонентов (Cl, H₂O, CO₂) между флюидами и различными магматическими расплавами при T=1000°C и Р=200 МПа. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (BECЭМПГ-2016). Москва, 19-20 апреля 2016 г. Москва. ГЕОХИ РАН. 2016. С. 62-63. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/2016/Труды%20

http://www.geokni.ru/rasempg/Shared%20Documents/2016/1руды%20 BECЭМПГ-2016.pdf

29. Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворимости CO₂-Cl-содержащих водных флюидов в магматических расплавах. В Кн.: Семнадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 26-28 сентября, Борок 30 сентября 2016 г. Материалы конференции. Москва. ИГЕМ РАН. 2016. С. 138-141.

30. 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 19-20 апреля 2016. (Труды ВЕСЭМПГ-2016). Москва. 2016. С. 72-73.

31. Котельников А.Р., Сук Н.И.. Котельникова З.А., Ковальский А.М. Параметры образования углеродсодержащих пород по данным минеральной термометрии и анализа флюидных включений в минералах. Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рожд. Д.г-м.н. Ф.Г.Рейфа. Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 12-17 сент. 2016 г. Улан-Удэ. Изд. Бурятского НЦ СО РАН. 2016. С. 76-77.

32. Котельников А.Р., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Вигасина М.Ф., Алферьева Я.О. Изучение твердых растворов Na-К криолитов методами рентгенографии и спектроскопии комбинационного рассеяния свега. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 19-20 апреля 2016. (Труды ВЕСЭМПГ-2016). Москва. 2016. С. 188-189.

33. Котельникова З.А., Котельников А.Р. F-содержащие флюиды при РТ-условиях отделения флюида от магмы по данным изучения синтетических флюидных включений в кварце. Материалы XII всероссийской конференции по термобарогеохимии. Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 12-17 сентября 2016г. Улан-Удэ. Изд-во Бурятского научного центра СО РАН. 2016. С.78-80.

34. Котова Н.П. Экспериментальное исследование влияния концентрации фторидов и давления флюида на растворимость оксида ниобия при Т = 550°С, Р = 50 и 100 МПа, буфер (Со-СоО). В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 134-135. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/ 2016/Труды%20 ВЕСЭМПГ-2016.pdf

35. Кошлякова А.Н., Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Вяткин С.В., Кощуг Д.Г., Сеткова Т.В. Особенности выращивания германийсодержащего кварца и его спектроскопические исследования. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, с. 190-191.

36. Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Лиманов Е.В., Варламов Д.А. Экспериментальное моделирование физико-химического механизма дифференциации ультрабазитовой магмы в мантии Земли // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. (Отв. редактор А.А.Кадик). – М: ГЕОХИ РАН, 2016, с.39-40

37. Лиманов Е.В., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Литвин Ю.А. (2016). Генетическая классификация первичных ростовых включений в алмазах верхней мантии (на основе результатов физико-химического эксперимента). В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016).Москва, ГЕОХИ, с. 15-16.

38. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Прошин И.М., Захарова Е.В. Диффузия трития, стронция, цезия и нептуния в поровом растворе гнейса и лампрофира. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. / Отв. редактор А.А. Кадик. М: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 161-162. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Tpyды BECЭМПГ-2016.pdf

39. Мартынов К.В., Ширяев А.А., Стефановский С.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. – "Кристаллизация Na2O-Al2O3-P2O5 расплавов в области составов близкой к стекломатрицам для РАО". Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. / Отв. редактор А.А. Кадик. М: ГЕОХИ РАН. 2016. с. 161-162. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Труды ВЕСЭМПГ-2016.pdf.

40. Митяев А.С., Сафонов О.Г., Япаскурт В.О, Варламов Д.А., Сердюк А.А., Бутвина В.Г., ван Ринен Д.Д. Метаморфическая эволюция гранат-двуслюдяных кварцито-сланцев зеленокаменного пояса Гиани, ЮАР // VII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»: Сборник материалов. Черноголовка: ИПХФ РАН. 2016. (74 с), с.33-35

41. Мурзин В. В., Варламов Д. А., Пальянова Г. А., Журавкова Т. В. Золотоносные родингиты в Агардагском массиве гипербазитов (Ю.Тува) // ХХІІ молодежная научная школа «Металлогения древних и современных океанов – 2016. От минералогенеза к месторождениям», 25–29 апреля 2016 г., г. Миасс. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. с.201-204

42. Мурзин В.В., Варламов Д.А., Азовскова О.Б., Ровнушкин М.Ю. Воронцовское золоторудное месторождение – представитель оруденения карлинского типа на Урале // «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». Материалы докладов, Москва, ИГЕМ РАН, 25-27 ноября 2015 г. – М., ИГЕМ РАН, 2015, (336 с.), с.295-296

43. Никитина В.А., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Балицкий В.С. Вырацивание высокотемпературного никельсодержащего кварца и его морфологические характеристики. Сборник материалов VII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия». 20-21 октября 2016, Черноголовка. С. 40-42.

44. Осадчий В. О., Воронин М. В., Баранов А. В. Исследование фазовых отношений в системе k-fe-s // Материалы VII Всероссийской школы молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия". — Черноголовка, 2016. — С. 43–43.

45. **Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г.** (2016). Экспериментальное исследование взаимодействия ортопироксена с карбонатами при умеренных и высоких давлениях. Семнадцатая Международная Конференция: Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы конференции. Москва, стр. 261-264.

 Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2016). Влияние высокого давления на вязкость ультраосновных расплавов (Экспериментально-теоретические исследования) Труды ВЕСЭМПГ-2016, Москва. ГЕОХИ., отв. ред. Кадик А.А., стр. 44-45

 Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2016). Температурная зависимость вязкости ультраосновных расплавов при высоких давлениях (Экспериментально-теоретические исследования). Труды ВЕСЭМПГ-2016. Москва. ГЕОХИ., отв. ред. Кадик А.А., стр. 46-47.

48. Подлесский К.К. (2016) Оценка физико-химических условий метаморфизма с помощью сапфиринсодержащих ассоциаций. Семнадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле", Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, стр. 273-274.

49. Похиленко В.И., Конилов А.Н., Ван К.В. (2016) Эклогиты северо-восточной части Енского сегмента Беломорья: новые данные. Региональная геология, минералогия и полезные ископаемые Кольского полуострова. Труды XIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, Апатиты: Изд-во К & М. стр. 118-122.

50. Прохоров А.И., Варламов Д.А., Амосова Е.С., Берзигияров П.К., Туманов В.Е. Внедрение предметных онтологий в систему научной аналитики по физической химии радикальных реакций // Научный сервис в сети Интернет: труды XVIII Всероссийской научной конференции (19-24 сентября 2016 г., г.Новороссийск). — М.: ИПМ им.М.В.Келдыша, 2016. (344 с.) с.298-302

51. Редькин А.Ф. Влияние жидкостной несмесимости в системе NaF-H₂O на растворимость уранинита и уранпирохлора при 800°С, 200 МПа. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 140-141. http://www.geokhi.ru/ rasempg/Shared%20Documents/2016/Tpyды%20BECЭМПГ-2016.pdf

52. Редькин А.Ф., Котова Н.П. Влияние концентрации NaF на растворимость пирохлора при 800°С, 200 МПа. В Кн.: Семнадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 26-28 сентября, Борок 30 сентября 2016 г. Материалы конференции. Москва. ИГЕМ РАН. 2016. С. 290-292. 53. Салова Т.П., Симакин А.Г. Перенос платины сухим восстановленным флюидом системы CO-CO₂ при Р=2 кбар. //Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (ВЕСЭМПГ-2016) Москва, 19–20 апреля 2016 г. стр. 67-68. ISBN 978-5-905049-14-9 © Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), ББК 26.30 26.31 Т782

54. Сеткова Т.В., Балицкий В.С. Зубкова Н.В. Синтез кристаллов Со-СІ- и Ni-CI борацитов в гидротермальных условиях. Сборник материалов VII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия». 20-21 октября 2016, Черноголовка. С. 51-52.

55. Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б., Верещагин О.С. Синтез галлий-содержащих турмалина и альбита в гидротермальных условиях. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, с. 196-197.

56. Ссткова Т.В., Верещагин О.С., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б. Ga-содержащие турмалин и альбит: синтез и морфология. Сборник материалов VII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия». 20-21 октября 2016, Черноголов-ка. С. 48-50.

57. Симакин А.Г., Салова Т.П. О происхождении алмазов в мантийном клине. // Материалы семнадцатой международной конференции «Физико- химические и петрофизические исследования в науках о земле», Москва 28-30 сентября, Борок 30 сентября 2016 г., стр. 304-307. ISBN 978-5-88918-041-8 © ИГЕМ РАН, 2016.

58. Симакин А.Г., Салова Т.П., Девятова В.Н. Условия переноса РGE и Ni восстановленным углеродным флюидом в зонах аккреции и субдукции, экспериментальные данные и результаты численного моделирования. //Материалы третьей Всероссийской конференции с международным участием «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит», Владивосток, 20-23 сентября 2016г., стр.367-369. ISBN 978-5-8044-1611-0 © ДВГИ ДВО РАН, 2016.

59. Симонова Д.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А. (2016). РТ-граница области местабильного графита в поле алмаза в эксперименте при 10-50 ГПа. В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Москва, ГЕОХИ, с. 20-21.

60. Спивак А.В., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2016). Эволюция ультрабазит-базитовых магм и алмазообразующх расплавов нижней мантии (эксперимент при 24-26 ГПа). В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Москва, ГЕОХИ, с. 22-23.

61. Степанов О.В., **Черткова Н.В.**, Плечов П.Ю., **Персиков Э.С**, Бухтияров П.Г. (2016). Аналитические методы определения высоких концентраций воды в обсидиановых стеклах. Труды ВЕСЭМПГ-2016, Москва. ГЕОХИ., отв. ред. Кадик А.А. стр. 50-51.

62. Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование флюидных включений в силикатном стекле в присутствии низкоконцентрированного флюида (T=1250°C, P=2 кбар). Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рожд. Д.г-м.н. Ф.Г.Рейфа. Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 12-17 сент. 2016 г. Улан-Удэ. Изд. Бурятского НЦ СО РАН. 2016. С. 164-166.

63. Сук Н.И., Котельников А.Р., Польской П.Ф. Экспериментальное исследование плавления малиньита Ловозерского массива (T=1250°С, Р=3 кбар). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 19-20 апреля 2016. (Труды ВЕСЭМПГ-2016). Москва. 2016. С. 52-53.

64. Удоратина О. В., Варламов Д. А., Капитанова В.А Рудная минерализация кварцевых жил Новобобровского месторождения, Средний Тиман: новые данные // «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)»: Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016.257-258

65. Удоратина О. В., Варламов Д. А., Шевчук С. С.Особенности химического состава цирконов из рудной зоны Кулэмшор, Приполярный Урал // «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)»: Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. с.79-81

66. Удоратина О.В., Травин А.В., Куликова К.В., Варламов Д.А. Ультракалиевые спениты Среднего Тимана: Аг-Аг данные // Труды XXXIII международной конференции «Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов», Москва, ГЕОХИ, 27 мая 2016 г. // Отв.ред. акад. Когарко Л.Н. – М.: ГЕОХИ РАН, 2016. с. 136-138

67. Удоратина О.В., Варламов Д.А. Механизм формирования редкометального оруденения (Кулемшорское рудное поле, Приполярный Урал) // «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». Материалы докладов, Москва, ИГЕМ РАН, 25-27 ноября 2015 г. – М., ИГЕМ РАН, 2015, (336 с.), с.248-249

68. Ханин Д.А. Находка хромфиллита на Берёзовском месторождение (Средний Урал). Сборник материалов VII Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия». 20-21 октября 2016, Черноголовка. С. 65-66.

69. Ходоревская Л.И. Происхождение корунда в Кийостровском расслоенном интрузиве Беломорского подвижного пояса. Материалы Федоровской сессии 2016 (11-12 октября 2016, Санкт-Петербургский горный университет); СПб., 2016, (196 с.), с.174-175 70. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. Флюиды NaCl-KCl в высокотемпературном метасоматозе основных пород (экспериментальные данные) // «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)»: Мат-лы минералогического семинара с международным участием (Сыктывкар, 17–20 мая 2016 г.) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. (300 с.) с.205-206 ISBN 978-5-98491-064-4

71. Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с H₂O-NaCl-KCl флюидом: составы минералов при низкой активности H₂O // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. (Отв. редактор А.А.Кадик). – М: ГЕОХИ РАН, 2016 с.24-25

72. Чевычелов В.Ю. Влияние состава минералов ряда колумбит-танталит при их растворении на содержания Nb, Та и Nb/Ta отношение в гранитоидных расплавах. В Кн.: Семнадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 26-28 сентября, Борок 30 сентября 2016 г. Материалы конференции. Москва. ИГЕМ РАН. 2016. С. 341-344.

73. Чевычелов В.Ю. Изменение Nb/Ta отношения в гранитоидных расплавах в зависимости от состава растворяемого Ta-Nb минерала и состава расплава. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Москва, 19–20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 70-71. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared%20Documents/2016/ Труды%20ВЕСЭМПГ-2016.pdf

74. Чурикова, Т.Г., Гордейчик, Б.Н., Ивамори, Х., Накамура, Х., Ишизука, О., Нишизава, Т., Харагучи, С., Миясаки, Т., Вагларов, Б.С. (2016). Геохимическая эволюция Толбачинского массива // И. Г. Волкодав (Ред.), Вулканизм, биосфера и экологические проблемы. Восьмая международная научная конференция. Сборник материалов. Туапсе, 1-6 октября 2016 г. (с. 43-45). Майкоп-Туапсе: Адыгейский государственный университет. ISBN: 978-5-91692-407-7. URL: https://www.researchgate.net/publication/309513534.

Тезисы докладов на конференциях.

1. Akinfiev N.N., Lukyanova E.V., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P., and Zotov A.V.. Transport properties of Nb and Ta in hydrothermal fluids: thermodynamic analysis of hydroxo- and fluoride complexes over a wide range of temperatures and pressures. Abstracts of the 32nd Nordic Geological Winter Meeting. 13th - 15th January, 2016. Bulletin of the Geological Society of Finland. Special Volume. Helsinki, Finland. 2016. P. 107.

2. Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Antipov E.V., Zakharov K.V., Volkova O.S., **Chareev D.A.**, Vasiliev A.N., Koz C., Schwarz U., Rosner H., and Grin Y., New superconductor LixFe1+ δ Se (x \leq 0.07, TC UP TO 44 K) by an electrochemical route // International Workshop "Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors" (IBS-2016), Dresden, 23 - 25 May 2016.

3. Alexander Simakin and Olga Shaposhnikova Early Holocene volcanism in CKD (Kamchatka) as a mechanical probe of the stress level in the crust. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016-9164, 2016.

4. **Aranovich L.Y., Golunova M.A.** (2016) Model granite melting in the presence of sodium carbonate solutions at 0.4 GPa. XV International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG-XV), Abstract Volume, p. 5.

5. Aranovich L.Y., Safonov O.G. (2017) Halogens in high-grade metamorphism. American Geophysical Union Fall Meeting, Abstracts.

 Balitsky D.V., Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Setkova T.V., Nekrasov A.N. Experimental study of the influence of crystallization condition on capture and distribution of germanium in quartz crystals and their characteristic. Book of Abstract. 2-nd European Mineralogical Conference. 11-15 September 2016, Rimini, Italy, p.373.

7. Fedorchenko A., Grechnev G., Panfilov A., Desnenko V.,

Pashchenko V., Lyogenkaya A., Gnatchenko S., **Chareev D.**, Tsurkan V., Volkova O., Vasiliev A. Magnetic and superconducting properties of the system FeSe(Te) and influence of hydrostatic pressure on them // International Workshop "Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors" (IBS-2016), Dresden, 23 - 25, May 2016.

8. Gordeychik, B., Churikova, T., Kronz, A., Simakin, A., & Wörner, G. (2016). First data on magma ascent and residence times retrieved from Fe-Mg and trace element zonation in olivine phenocrysts from Kamchatka basalts. Geophysical Research Abstracts, 18 (EGU General Assembly, Vienna, Austria, 16-22 April 2016), EGU2016-12839. ISSN: 1607-7962. URL: http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2016/EGU2016-12839.pdf.

9. Grenthe I., Gaona X., **Plyasunov A.**, Rao L., Runde W., Felmy A., Grambow B., Konings R., Smith A.L., Moore E., Spahiu K., Costa D., Ragoussi M. The OECD/NEA update book on the chemical thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc. Abstracts of the conference "Plutonium Futures - The Science 2016". 18-22 September 2016. Kongresshaus Baden-Baden, Germany. **2016**. P. 289-291.

10. Iavarone, M., Moore, S. A., Lechner, E., Curtis, J., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**... & Karapetrov, G. (2015, March). STM investigation of FeSe1-xSx. In APS Meeting Abstracts (Vol. 1, p. 16002).

11. **Kuzyra A.V., Limanov E.V., Litvin Yu.A.** (2016). Experimental evidence for ultrabasic-basic evolution of upper-mantle magma: role of olivine garnetization. In EHPRG-54 International Conference on High Pressure Science and Technology, Bayreuth, Germany, 4 – 9 September 2016.

12. Litvin Yu.A., Spivak A.D., Kuzyra A.V. (2016). Bases of the Mantle-Carbonatite Conception of Diamond Genesis. Geophysical Research Abstracts, Vol. 18, EGU2016-...., 2016, EGU General Assembly 2016. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 17 – 22 April 2016.

 Litvin Yu.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016). Origin of lower-mantle diamonds and associated minerals. In EHPRG-54 International Conference on High Pressure Science and Technology, Bayreuth, Germany, 4 – 9 September 2016

14. Luo, C. W., Cheng, P. C., Wu, K. H., Juang, J. Y., Wang, S. H., Chiang, J. C., **Chareev D.A.**.. & Vasiliev, A. N. (2016). Nematicity in FeSe single crystals probed by pump-probe spectroscopy. In APS Meeting Abstracts

15. Moore, S. A., Curtis, J., Abdel-Hafiez, M., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**, & Iavarone, M. (2016). Low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigation of FeSe1-delta and FeSe1-xSx single crystals. In APS Meeting Abstracts .

16. Nishizawa, T., Nakamura, H., Churikova, T., Gordeychik, B., Ishizuka, O., & Iwamori, H. (2016). Genesis of Quaternary volcanism of high-Mg andesitic rocks in the northeast Kamchatka Peninsula. Paper presented at the Japan Geoscience Union Meeting. Makuhari, Messe, 22-26 May 2016. SVC48-02. URL: http://www2.jpgu.org/meeting/2016/session/PDF/S-VC48/SVC48-02_e.pdf.

17. Nishizawa, T., Nakamura, H., Churikova, T., Gordeychik, B., Ishizuka, O., Haraguchi, S., Miyazaki, T., Vaglarov, B.S., Ueki, K., Toyama, C. & Iwamori, H. (2016). Geochemistry of high-Mg andesitic rocks in NE Kamchatka. Paper presented at the Goldschmidt Conference Abstracts. Yokohama, 26 June - 1 July 2016, P. 2295. URL: http://goldschmidt.info/2016/uploads/abstracts/finalPDFs/2295.pdf.

18. **Perchuk A.L., Safonov O.G.,** Smit C.A., van Reenen D.D., Zakharov V.S., Gerya T.V. (2016) Formation of continental crust during ultra-hot Precambrian orogeny: insight from geodynamic modeling. Goldschmidt Conference Abstracts, 2466.

19. **Perchuk A.L., Safonov O.G.,** Smit C.A., van Reenen D.D., Zakharov V.S., Gerya T.V. (2016) Crustal growth and UHT metamorphism during Precambrian collision orogeny: results of petrothermomechanical modeling. 35 International Geological Congress, Abstracts.

20. **Perchuk A.L.**, Zinov'eva N.G., Turova M.A., Valizer P.M. (2016) High-pressure metasomatism in the mantle wedge: insight from the Ticlinohumite-bearing ultramafic rocks of the Maksyutov Complex, south Ural Mountains, Russia. 35 International Geological Congress, Abstracts.

21. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Cokol A.G., and Palyanov Yu. N. (2016). Temperature and pressure dependences of kimberlite melts viscosity (experimental-theoretical study). Geophysical Research Abstracts, vol. 18, EGU2016-1521, 2016 EGU General Assembly 2016 http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2916/EGU2016-1521.pdf

22. Persikov Eduard S., Bukhtiyarov Pavel G., Sokol Alexander G., Palyanov Yury N. (2016). Viscosity of ultramafic melts at high pressures. 15th International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. June 5-8, 2016. Zurich, Switzerland. Abstract Volume, p. 53.

23. Pertsev A., Prokofiev V., **Aranovich L.**, Ageeva O. (2016) Plutonic-level hydrothermal cooling related to oceanic detachment faulting: mineralogy and fluid origin. In: B. Carmina and M. Pasero eds. "Mineral, Rocks and Fluids: Alphabet and Words of Planet Earth", 2nd European Mineralogical Conference, Book of Abstracts, pp. 104-105.

24. Pironon J., **Balitsky V.S., Pentelei S.,** Barres O., Randy A., Michels S R., **Balitskaya L.V.** Role of water during pyrolysis of crude oil: evidences from synthetic fluid inclusions. 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nancy (France), 9-13 May 2016.

25. Pironon J., **Balitsky V.S., Pentelei S.,** Barres O., Randy A., Michels S R., **Balitskaya L.V.** Role of water during thermochemical reaction of oil. Evidences from synthetic fluid inclusions. Geofluids, Wuhan (Chine) 22-25 June 2016.

26. Plotinskaya, O., Grabezhev A., Tessalina H., Seltmann R., Groznova E, Abramov S. Porphyry deposits of the Urals: Geological framework and metallogeny Ore Geology Reviews, 2016, Pages 21 DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.07.002.

27. Pohlenz J., Pascarelli S., Mathon O., Rosa A.D., Belin S., Landrot G., Shiryaev A.A., **Safonov O.G.**, Murzin V., Irifune T., Wilke M. (2016) Structural properties of carbonate-silicate melts: REE EXAFS at high-pressure and temperature. XV International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG-XV), Abstract Volume, p. 55.

28. Pohlenz J., Pascarelli S., Mathon O., Rosa A.D., Belin S., Shiryaev A.A., **Safonov O.G.**, Velikzhanin A., Murzin V., Irifune T., Wilke M. (2016) Structural properties of sodium-rich carbonate-silicate melts: An in-situ high-pressure EXAFS study on Y and Sr. 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16), Journal of Physics: Conference Series 712 (2016) 012083; doi:10.1088/1742-6596/712/1/012083.

29. Prokofiev V.Yu., Pertsev A.N., Aranovich L.Y., Ageeva O.A. (2016) Chloride hydrothermal brines in the processes of tectonic spreading. X Рабочее совещание Российского Отделения международного проекта InterRidge «Внутренние океанические комплексы и гидротермальный процесс». Тезисы докладов. Москва, 1-2 июня М.: ГЕОХИ РАН, стр. 45-46.

30. Safonov O.G., Kosova S.A., Butvina V.G., van Reenen D.D. (2016) Reactions of peraluminous metapelite with H₂O-CO₂-alkali chloride fluids at granulite-facies conditions. XV International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG-XV), Abstract Volume, p. 60.

31. Safonov O.G., Tatarinova D.S., Yapaskurt V.O., van Reenen D.D., Varlamov D.A., Golunova M.A., Smith C.A., Reutsky V.N., Butvina V.G. (2016) Granitic intrusions and UHT metamorphism in the Southern Marginal Zone of the Limpopo Complex, South Africa. 35 International Geological Congress, Abstracts.

32. Setkova T.V., Balitsky V.S., Balitsky D.V. Growth of Ga-rich and Ga,Ge-rich tourmaline crystals in hydrothermal solutions.18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 7-12 august 2016.

33. Simakin A.G., Devyatova V.N. Estimates of Crystallization and Nucleation Rates of Pyroxene from Measurements of crystal Size Distributions in the System Ab-Di. Dubna International advanced school of theoretical physics. XXth Research Workshop "Nucleation Theory and Applications". Dubna, Russia. 16-23 April 2016. http://theor.jinr.ru/meetings/2016/nta/Program2016.pdf

34. **Spivak A.V.,** Dubrovinsky L.S., **Litvin Yu.A.** (2016). Interaction of carbonate melts and lower-mantle materials: role in diamond genesis. In EHPRG-54 International Conference on High Pressure Science and Technology, Bayreuth, Germany, 4 – 9 September 2016.

35. **Yapaskurt V.O., Perchuk A.L.,** Shur M.Y. (2016) Experimental modeling of slab-mantle interaction under UHP conditions. Goldschmidt Conference Abstracts. 3584.

 Бовкун А.В., Литвин Ю.А., Гаранин В.К. (2016). Минералы титана в алмазообразующих очагах верхней мантии (природные и экспериментальные данные). В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г.

 Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Гуров А.Ф. Экспериментальное определение теплоёмкости основных карбонатов меди (малахита и азурита). Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года, с. 110.

3. Бычков А. Ю., Калмыков Г. А., Балушкина Н. С., Калмыков А.Г., Стенников А.В., Сидкина Е.С., Бугаев И.А., Попова Ю.А., Тарнопольская М.Е., Осадчий В.О. Экспериментальное исследование образования синтетической нефти при гидротермальном воздействии на породы с высоким содержанием органического вещества // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). — Т. 1. — 2016. — С. 19–19.

4. Варламов Д. А. Взаимосвязь электронных коллекций с внешними информационными источниками данных // Конференция, посвященная 300-летию минералогического музея Российской академии наук, 22–25 ноября 2016 года, Москва, Минералогический Музей РАН им А.Е.Ферсмана

5. Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л. – "Информационно-вычислительная система «WWW-MINCRYST» по кристаллохимии минералов и их аналогов – инструментарий минералогов и кристаллографов". VII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», 20-21 октября 2016, Черноголовка, ИЭМ РАН, http://school2016.iem.ac.ru/VarlamovDA.pdf.

6. Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л. – "Мультимедийные Web-ориентированные базы данных в науках о Земле на примере ИВС WWW-MINCRYST (кристаллохимия и минералогия)". XVIII Всероссийская научная конференция «Научный сервис в сети Интернет», Новороссийск, 19-24 сентября 2016 года, http://keldysh.ru/abrau/2016/29.pdf.

 Вирюс А.А., Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Е.С. Савченко Е.С., Степович М.А., Тихонов А.И., Шипко М.Н. – "Исследование локальных характеристик аморфной электротехнической стали". XXVI Российская конференция по электронной микроскопии, 30 мая - 3 июня 2016 г. (гезисы докладов). – г. Москва, Зеленоград – 2016.

8. **Горбачев Н.С., А.В. Костюк А.В., Некрасов А.Н** Распределение и фракционирование элементов между апатитом и карбонатным расплавом при Р-Т верхней мантии (экспериментальные исследования). Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016, Москва, ГЕОХИ РАН, стр. 22

9. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н. Экспериментальное изучение системы апатит-карбонат-Н2О ПРИ Р=0.5 ГПа, Т=1200°С: эффективность флюидного транспорта в карбонатитах. Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016, Москва, ГЕОХИ РАН, стр. 23

 Гуревич В. М., Осадчий В. О., Поляков В. Б., Гавричев К.С., Осадчий Е.Г. Теплоемкость и термодинамические функции сфалерита βzns(к) в области 0-1300К: корреляция с электрохимическими экспериментами // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). — Т. 1. — 2016. — С. 25–25.

 Девятова В.Н., Симакин А.Г. Изучение нуклеации и кристаллизации диопсида в Ab-Di расплаве при P_{H2O} = 2 кбар. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 2016. С. 26. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты BECЭМПГ-2016.pdf

12. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Фомина Н.А., Колкер А.М., Киселев М.Г. – "Получение композитного материала на основе полиметилметакрилата с одностенными углеродными нанотрубками в сверхкритическом СО₂". VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 03-07 октября 2016 г. С. 147.

13. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. – "Получение нанокомпозита на основе полиметилметакрилата и одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода". IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» г. Сыктывкар, 23-26 мая 2016 г.

14. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. – "Армирование полиметилметакрилата различных молекулярных масс одностенными углеродными нанотрубками в скСО₂". VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 03-07 октября 2016 г. С. 148.

 Елисеева О.В., Киселева М.М., Дышин А.А., Киселев М.Г. – "Получение композита SiO₂ – одностенные углеродные нанотрубки". IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», Иваново, 13-16 сентября **2016 г.** С. 138.

16. Закиров И.В., Суворова В.А., Осадчий В. О. Первые экспериментальные данные по растворимости олова в паровой фазе в системе H₂O-SnO₂. Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии. Москва, ГЕОХИ РАН, 19-20 апреля, 2016 г. Представлены в электронной форме на сайте ГЕОХИ РАН: http://intranet.geokhi.ru/rasempg

17. Карасева О.Н., Лакштанов Л.З. Изучение электроповерхностных свойств кальцита в присутствии биополимеров. \\ Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии. Москва, ГЕОХИ РАН , 19-20 апреля, 2016 г Представлены в электронной форме на сайте ГЕОХИ РАН: http://intranet.geokhi.ru/rasempg

18. Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Проблема синтеза галлийсодержащих эпидотов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O. BECЭМПГ-2016. С. 46.

19. Конышев А.А., Зубков Е.С. Оценка концентрации фтора во флюиде Li-F гранитов Салминского плутона: на основе экспериментальных данных по плавлению. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и сеохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. **2016.** С. 48. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты BECЭМПГ-2016.pdf

20. Коржинская В.С. Поведение природного колумбитатанталита в хлоридных растворах при T = 300-600°С, P = 1000 бар. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 2016. С. 51. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Aбстракты BECЭМПГ-2016.pdf

21. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF+HCl) на поведение ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия при Т = 550°С, Р = 1000 бар (буфер Со-СоО). В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 2016. С. 52. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты ВЕСЭМПГ-2016.pdf

22. Корнеева А.А., Чевычелов В.Ю. Распределение летучих компонентов (Cl, H₂O, CO₂) между флюидами и различными магматическими расплавами при T=1000°C и Р=200 МПа. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. **2016.** С. 53. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты BECЭМПГ-2016.pdf

23. Котельников А.Р., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Вигасина М.Ф., Алферьева Я.О. Изучение твердых растворов Na-K криолитов методами рентгенографии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Тез. докл. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 19-20 апреля 2016. (BECЭМПГ-2016 – 056). Москва. 2016.

24. Котова Н.П. Экспериментальное исследование влияния концентрации фторидов и давления флюида на растворимость оксида ниобия при T = 550°C, P = 50 и 100 МПа, буфер (Co-CoO). В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. **2016.** С. 57. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Абстракты BECЭМПГ-2016.pdf

25. Кошлякова А.Н., Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Вяткин С.В., Кощуг Д.Г., Сеткова Т.В. Особенности выращивания германийсодержащего кварца и его спектроскопические исследования. Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 го. да, с. 60.

26. Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Лиманов Е.В., Варламов Д.А. (2016). Экспериментальное моделирование физико-химического механизма дифференциации ультрабазитовой магмы верхней мантии. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (BECЭМПГ-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г.

27. Лиманов Е.В., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Литвин Ю.А. (2016). Генетическая классификация первичных ростовых включений в алмазах верхней мантии (на основе результатов физико-химического эксперимента). В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г.

28. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Прошин И.М., Захарова Е.В. Диффузия трития, стронция, цезия и нептуния в поровом растворе гнейса и лампрофира. // Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 19–20 апреля 2016 г. С. 78.

29. Мартынов К.В., Ширяев А.А., Стефановский С.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. – "Кристаллизация Na2O-Al2O3-P2O5 расплавов в области составов близкой к стекломатрицам для PAO". Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 19–20 апреля 2016 г. с. 79. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/Абстракты ВЕСЭМПГ-2016.pdf.

30. Осадчий В.О., Чареев Д.А., Абрамова В.Д., Бычков А.Ю.. Экспериментальное исследование распределения макро- и микропримесей между галенитом и сфалеритом с использованием la icp-ms /// Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (BECЭМПГ-2016). — Т. 1. — 2016. — С. 93–93. 31. Осадчий В.О., Чареев Д.А., Сипавина Л.В., Чистякова Н.И., Осадчий Е.Г. Трехвалентное железо в структуре сфалерита // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). — Т. 1. — 2016. — С. 94–94.

32. Осадчий В.О., Воронин М.В., Баранов А.В. Фазовые отношения в системе K-Fe-S при температуре 600°С // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2016г.), Москва, ГЕОХИ РАН. С.92.

33. Осадчий Е.Г., Поляков В.Б., Воронин В.М. Термодинамические свойства фазы высокого давления Ni₃S // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2016г.), Москва, ГЕОХИ РАН.

34. Осадчий В. О. Трехвалентное железо в структуре сфалерита // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2016 / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. — МАКС Пресс Москва, 2016.

35. **Осадчий В. О.** Экспериментальное определение коэффициентов распределения sb и bi между водной и газовой фазами при 330-360С и давлении насыщенного пара // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). — Т. 1. — 2016. — С. 91–91.

36. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2016). Температурная зависимость вязкости ультраосновных расплавов при высоких давлениях (Экспериментально-теоретические исследования) Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016-098. http://intranet.geokhi.ru/rasempg.

37. **Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Сокол А.Г., Пальянов** Ю.Н. (2016). Влияние высокого давления на вязкость ультраосновных расплавов (Экспериментально-теоретические исследования) Тезисы докладов: ВЕСЭМПГ-2016 -097 http://intranet.geokhi.ru/rasempg

38. Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., Воронин М.В., Осадчий В.О., Сипавина Л.В., Чареев Д.А., Гуревич В.М., Гавричев К.С. Изотопные факторы железа и серы для пирита по экспериментальным данным гаммарезонансных исследований и теплоёмкости // Тезисы XXI Симпозиума по геохимии изотопов им. А.П. Виноградова, 15-17 ноября 2016, Москва, ГЕОХИ РАН.

39. Редькин А.Ф. Влияние жидкостной несмесимости в системе NaF-H₂O на растворимость уранинита и уранпирохлора при 800°С, 200 МПа. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 2016. С. 104. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/ 2016/Абстракты BECЭМПГ-2016.pdf

40. Сафонов О.Г., Реутский В.Н., Голунова М.А., Бутвина В.Г., Япаскурт В.О., Варламов Д.А. (2016) Различные источники углерода во флюидах синметаморфических гранитоидов в гранулитовых комплексах. XXI Симпозиум по геохимии изотопов имени А.П.Виноградова,

41. Симонова Д.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А. (2016). РТграница области местабильного графита в поле алмаза в эксперименте при 10-50 ГПа. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г.

42. Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В. Особенности процесса разложения эвдиалита в щавелевой кислоте ВЕСЭМПГ-2016. С. 113. 43. Спивак А.В., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2016). Эволюция ультрабазит-базитовых магм и алмазообразующх расплавов нижней мантии (эксперимент при 24-26 ГПа). В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМІП-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г.

44. Степанов О.В., Черткова Н.В., Плечов П.Ю., Персиков Э.С, Бухтияров П.Г. (2016). Аналитические методы определения высоких концентраций воды в обсидиановых стеклах. Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016 -117 http://intranet.geokhi.ru/rasempg

45. Строганова Т.С., Карпов М.И., Внуков В.И., Некрасов А.Н., -"Прочность Nb-Si композита при изгибе и растяжении при 1300°С". IX Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (ФППК-2016) памяти академика Г.В.Курдюмова 7-11 ноября 2016 года, Черноголовка

46. Сук Н.И., Котельников А.Р., Польской П.Ф. Экспериментальное исследование плавления малиньита Ловозерского массива (T=1250°C, Р=3 кбар). Тез. докл. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 19-20 апреля 2016. (BECЭМПГ-2016 – 119). Москва. 2016.

47. Тагиров Б.Р., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Чареев Д.А., Никольский М.С., Ширяев А.А. Исследование химического состояния золота в гидротермальных системах методом XANES / EXAFS спектроскопии. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии BECЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г.

48. Филимонова О.Н., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Чареев Д.А., Никольский М.С., Ковальчук Е.В., Ширяев А.А., Тагиров Б.Р. Химическое состояние примеси золота в фазах системы Cu-Fe-S при параметрах рудообразования по данным XANES/EXAFS спектроскопии. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г.

49. Чевычелов В.Ю. Изменение Nb/Ta отношения в гранитоидных расплавах в зависимости от состава растворяемого Ta-Nb минерала и состава расплава. В Кн.: Тезисы докладов. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ-2016. Москва. 2016. С. 130. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2016/Aбстракты BECЭМПГ-2016.pdf

50. Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. (2016). Кинетика растворимости золота в солевых расплавах. Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2016-134 http://intranet.geokhi.ru/rasempg

51. Щекина Т.И., Котельников А.Р., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Русак А.А. Первые результаты по распределению редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами и водным флюидом. Тез. докл. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 19-20 апреля 2016. (ВЕСЭМПГ-2016 – 139). Москва. 2016.

Список работ, сданных в печать в 2016 г.

Монография.

1. Шимонов В.М., Витовтова В.М. Проницаемость пород и плотность флюидов в высокотемпературных геохимических процессах (экспериментальные исследования). Монография (принята к печати и будет опубликована в издательстве «Научный Мир»).

Статьи в периодической печати.

1. **Aranovich L.Y., Safonov O.G.** (2017) Halogens in high-grade metamorphism. In: The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes (Eds. Harlov D.E., Aranovich L.Y.), Chapter 11, Springer (in press).

2. Bezaeva N.S., Swanson-Hysell N.L., Tikoo S.M., Badyukov D.D., Kars M., Egli R., **Chareev D.A.**, Fairchild L.M., Khakhalova E., Strauss B.E., Lindquist A.K. (2016) The effects of 10 to >160 GPa shock on the magnetic properties of basalt and diabase, Geochemistry, Geophysics, Geosystems (принято в печать).

3. Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Novikov M.P., Plyasunov A.V. Solubility of MoO₃ in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid. \\ Geochimica et Cosmochimica Acta

4. Dokukina K.A., Mints M.V., **Konilov A. N.** (2017) Melting of eclogitized sedimentary rocks in the Mesoarchean-Neoarchean Belomorian Eclogite Province, Russia. Journal of Metamorphic Geology (in press).

5. Kovalskaya T. Formation Of Student's Research Work On The Example Of Employment In The Geological School. // Сборник статей VIII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». 2015 (в печати).

6. Kovalskaya T., Varlamov D., Kotelnikov A., Kalinin G. The possibility of entering of the gallium into the structure of silicates and aluminosilicates. // Сборник статей VIII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». 2015 (в печати). Kuzmicheva T.E., Kuzmichev S.A., Sadakov A.V., Muratov A.V., Usoltsev A.S., Martovitsky V.P., Shipilov A.R., Chareev D.A., Mitrofanova E.S., and Pudalov V.M. (2016) Direct Evidence of Two Superconducting Gaps in FeSe_{0.5}Te_{0.5}: SnS-Andreev Spectroscopy and Lower Critical Field. Pis'ma v ZhETF (принято в печать).

8. Litvin Yu.A., Spivak A.V., Simonova .A., Dubrovinsky L.S. On origin and evolution of diamond-forming lower-mantle systems: physicochemical studies in experiments at 24 and 26 GPa. Journal of Physics: Conference Series (JPCS) - IOP Conference Series

9. Murzin Valery V., Chudnenko Konstantin V., Palyanova Galina A., Varlamov Dmitry A. Physicochemical model of formation of Cu-Ag-Au-Hg solid solutions and intermetallides in Rodingites // Chem.Geology

10. Murzin, V.V., Naumov, E.A., Azovskova, O.B., Varlamov, D.A., Rovnushkin, M.Yu., Pirajno, F., The Vorontsovskoe Au-Hg-As ore deposit (Northern Urals, Russia): Geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model // Ore Geology Reviews (2016), doi:10.1016/j.oregeorev.2016.10.037

11. Okhrimenko D.V., **Lakshtanov L.Z.**, Olsson M.H.M, M. Ceccato, K.N. Dalby, J.D. Rodriguez-Blanco, M.P. Andersson, S.L.S. Stipp. Adsorption of Quinoline on Berea Sandstone. Submitted to Langmuir.

12. **Osadchii V. O.**, Fedkin M. V., Osadchii E. G. Determination of the equilibrium fO_2 in bulk samples of H, L, and LL ordinary chondrites by solid-state electrochemistry. // Meteoritics and Planetary Science.

13. Panfilov A.S., Grechnev G.E., Chareev D.A., Polkov-

nikov A.A., Andreev O.V. (2016) Pressure effect on magnetic susceptibility of SmS in the "black" phase. Journal of Alloys and Compounds (принято в печать).

14. **Perchuk A.L., Safonov O.G.**, van Reenen D.D., Smith C.A., Zakharov V. S., Gerya T.V. (2017) Precambrian ultra-hot orogenic factory: making and reworking of continental crust. Tectonophysics (in press)

15. Persikov Eduard S., Stolper Edward M. (USA), Newman Sally (USA), Bukhtiyarov Pavel G.. Water diffusion in magmatic melts. New experi-

mental data and physical chemical predicting model. // Chemical Geology (in press).

16. **Plyasunov A.V.** Empirical evaluation of the Krichevskii parameter for aqueous solutes // J. Mol. Liq. **2016.** (accepted for publication). http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.092

17. Redkin A.F., Ionov A.M., Nekrasov A.N., Mozchil R.N. Influence of chemical composition on pyrochlores cell dimension // J. Solid State Chem. 2016. (подготовлена и будет сдана в печать).

 Volokhov V.M., Toktaliev P.D., Martynenko S.I., Yanovskiy L.S., Volokhov A.V., Varlamov D.A. Supercomputer Simulation of Physicochemical Processes in Solid Fuel Ramjet Design Components for Hypersonic Flying Vehicle // Communications in Computer and Information Science

 Zelenski Michael, Kamenetsky Vadim, Mavrogenes John and Gurenko Andrey, An early snapshot of sulfide segregation in modern arc basalts, Submitted to Geology.

 Безмен Н.И., Горбачев П.Н., Экспериментальное изучение контрастного, скрытого и ритмического расслоения габбро-сиенитового расплава в надликвидусных условиях на примере массива Северный Тиман. Петрология

 Варламов Д. А. - "Взаимосвязь электронных коллекций с внешними информационными источниками данных" «Конференция, посвященная 300-летию минералогического музея Российской академии наук», 22–25 ноября 2016 года, Москва, Ферсмановский музей.

3. Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Варламов Д. А., Шевчук С. С., Филиппов В. Н., Исаенко С.И. Типоморфизм хромшпинелидов золотоносного россыпепроявления Среднекыввожское (Средний Тиман) // Литосфера

4. Горбачев Н.С., Костюк А.В., чл-корр РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальные исследования системы апатит-карбонат-H2O при P=0.5 ГПа, T=1200°С: эффективность флюидного транспорта в карбонатитах. Доклады Академии наук

 Горбачев Н.С., член-корр РАН Шаповалов Ю.Б., Костюк А.В. Экспериментальное изучение эклогитизации и плавления базитов при Р=4 ГПа, Т=1200-1400°С. Доклады Академии наук

6. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. Эндогенный парагенезис несульфидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «Смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. В печати.

 Конышев А.А., <u>Аксюк А.М.</u>, Коржинская В.С. Растворимость кварца в паровой фазе системы H₂O-HF при 200°С и давлении насыщенного пара: экспериментальные данные // Геохимия. 2016. (в печати).

8. Коржинская В.С., Котова Н.Р., чл.-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // Доклады академии наук. 2016. (в печати).

9. Котельников А.Р., Сук Н.И., Енчева С., Янев Й., Ананьев В.А. Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах Р-Q типа (экспериментальное исследование). В сборнике докладов VIII Международного симпозиума "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение", 9-12 октября 2015. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София.

 Литвин Ю.А., Бовкун А.В., Гаранин В.К. Минералы титана и их расплавы в мантийных очагах алмазообразующих систем (эксперимент при 7 – 8 ГПа). ГЕОХИМИЯ, 10, 873-892.

11. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. Стишовитовый парадокс в эволюции нижне-мантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 - 26 ГПа). Доклады Академии наук

 Лукьянова Е.В., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Расс И.Т., Котова Н.П., Коржинская В.С. Ниобий в гидротермальных системах, связанных с щелочными гранитами: термодинамическое описание гидроксо- и гидроксофторидных комплексов // Геол. рудн. месторождений. 2016. (в печати).

 Лыкова И.С., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Паутов Л.А., Ксенофонтов Д.А. Фосфаты Чалотского пегматитового месторождения, Забайкалье // Записки РМО

 Мартынов К.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р., Тананаев И.Г. – "Гидротермальный синтез, компактирование и выщелачивание цирконийфосфатов структурного типа лангбейнита с имитаторами ВАО". Физика и химия стекла. 2016.

15. Мурзин В.В., Варламов Д.А., Пальянова Г.А., Клюкин Ю.И., Шанина С.Н. Золото-редкометально-редкоземельная минерализация в магнетит-хлорит- карбонатных породах Карабашского массива офиолитовых гипербазитов (Ю.Урал) // Геология и геофизика

16. Осадчий Е.Г., Столярова Т.А., Воронин М.В., Бричкина Е.А. Определение энтальпий образования некоторых антимонидов платины и диаграммы их устойчивости при стандартных условиях // Геохимия, 2017, №1, (в печати).

17. Персиков Э. С., Бухтияров П. Г., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2017). Вязкость водосодержащих кимберлитовых и базальтовых расплавов при высоких давлениях (экспериментально-теоретические исследования). Геология и Геофизика.

18. Сафонов О.Г., Реутский В.Н., Щербаков В.Д., Голунова М.А., Варламов Д.А., Япаскурт В.О., ван Ринен Д. Д. (2017) Изотопные характеристики углерода как индикатор внешнего источника высокотемпературных гранитоидов в гранулитовых комплексах. Доклады РАН (в печати).

19. Сафонов О.Г., Ширяев А.А., Тюрнина А.В., Хутвелкер Т. (2016) Структурные особенности продуктов закалки расплавов в хлориднокарбонатно-силикатных системах по данным колебательной и рентгеновской спектроскопии. Петрология, № 6 (в печати).

20. Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Верещагин О.С., Шаповалов Ю.Б. Гидротермальный синтез и морфология Ga-содержащего турмалина. ДАН. 2017

 Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П., Зеленский М.Е. О роли флюида с преобладанием СО2 в магмогенезе и магматическом рудогенезе // ДАН

 Симакин А.Г., Муравьев Я.Д. Связь оледенения и вулканизма: результаты численного моделирования и данные с Камчатки // Вулканология и сейсмология

 Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю. Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология

24. Сук Н.И. Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем в связи с образованием карбонатитов. В сборнике докладов VIII Международного симпозиума "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение", 9-12 октября 2015. София, Болгария. Национальный музей «Земля и людя». Фонд «Земля и людя», София.

25. Ходоревская Л.И. Некоторые особенности высокотемпературного метасоматоза на примерах палеопротерозойских метабазитов Беломорского комплекса/, В Сб. «Петрология магматических и метаморфических комплексов»

26. Ходоревская Л.И. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюндом NaCl-KCl-H2O при 750оС, 7 кбар: минеральный состав и частичное плавление при высокотемпературном щелочном метасоматозе метабазитов. В Сб. «Петрология магматических и метамоофических комплексов»

27. Чевычелов В.Ю. Растворимость танталита-колумбита и оценка коэффициентов диффузии Та и Nb в кислых и щелочных гранитоидных расплавах // Петрология. 2016. (сдана в редакцию).

28. Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А., Вирюс А.А., чл.-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Влияние СО₂ на растворимость водного хлоридного флюида в дацитовых, фонолитовых и риолитовых расплавах // Доклады Академии Наук. **2016.** (принята к печати и будет опубликована).

29. Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А., Вирюс А.А., чл.-корр. Шаповалов Ю.Б. Влияние СО₂ на растворимость водного хлоридного флюида в дацитовых, фонолитовых и риолитовых расплавах. Геохимия.

 Чурин В.А., Конилов А.Н. (2017) Возможности исследования катодолюминесценции твердого тела с использованием электроннозондовых микроанализаторов. Вопросы атомной науки и техники (в печати).

репении		
осдение	3	. 3
ГЛАВНЫЕ	РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИЭМ РАН	.4
РЕЗУЛЬТ.	АТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ТЕМАМ ПЛАНА НИР	.7
ициативна ретически	ая программа ИЭМ РАН: «Фундаментальные физико-химические (экспериментальные и е) исследования природных процессов»	1 .7
Тема 1	Эксперимент в решении проблем мантии.	7
I CAAL I I I	Раздел 1. Физико-химические условия мантийного магматизма и генезиса алмаза (проф. Ю.А.Литвин) Раздел 2. Экспериментальное моделирование флюидно-магматических систем при параметрах верхней иантии и земной коры (д.гм.н. Н.С.Горбачев, к.гм.н. А.В.Костюк)	. 7 . 9
I	Раздел 3. Фракционирование изотопов железа при высоких давлениях (д.х.н. В.Б.Поляков)	12
Тема 2 Н Н	. Физико-химическое моделирование условий зарождения и эволюции магм	12 12
(аздел 2. Геология кимосрлитовых магм в процесс ах их зарождения, эволюции и вулканизма экспериментально-теоретическое исследование) (<i>д.гм.н.</i> Э.С. <i>Персиков</i>)	13
м І (исханизма концентрации рудных компонентов (<i>6.гм.н. Н.И.Безмен</i>)	14 15
(1	Раздел 5. Перекристаллизация клинопироксена в расплаве при циклических колебанииях температуры <i>д.фм.н. А.Г.Симакин, к.гм.н. В.Н.Девятова).</i> Раздел 6. Свойства сухого флюида СО-СО2 в контексте флюидно-магматического взаимодействия	16
(д. фм.н. А.Г.Симакин) Раздел 7. Исследование образования жидкостной несмесимости в риолит-дацитовых расплавах (д.гм.н. А.Р.Котельников, к.гм.н. Н.И.Сук, д.гм.н. З.А.Котельникова) 	17 17
Тема З	. Метаморфизм: эволюция. флюилныйрежим. геолинамическая обстановка	18
I	Раздел 1. Экспериментальные исследования процессов магматизма фазовых соотношений в	- 0
e I F	зерхнемантийных и коровых ассоциациях (д.гм.н. О.Г.Сафонов) Раздел 2. Эволюция метаморфизма и происхождение Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (к.гм.н. В.В.Федькин)	18 20
1	аздел 5. Экспериментальные исследования высокотемпературного метасоматоза амфиоолиитов и портозитов при воздействии щелочных водно-углекислотных флюидов (<i>д.гм.н. Л.И.Ходоревская</i>) 2	20
Тема 4 І	• Экспериментальные исследования строения и свойств гидротермального флюида Раздел 1. Изучение зависимость растворимости золота в солевом расплаве от давления кислорода д г - м н. К И Шмулович)	20 20
I	Раздел 2. Стандартизация фракционирования рудного вещества (Au, Ag, Cu, Pb, Cd, Zn) при двухфазовоп состоянии флюидных (д.гм.н. К.И.Шмулович, к.гм.н. Е.О.Грознова)	м 21
1	Розделение отрицательные давления во включениях с раствором CsCl+Na ₂ WO ₄	21
(0.2м.н. К.И.Шмулович) Раздел 4. Отработка методики и пробные эксперименты по распределению Sn между жидкой и паровой разами чистой воды при 350 С (к.х.н.В.А.Суворова, В.О. Осадчий.)	21 21
(аздел 5. Описание сульфидной минерализации магнезиальных оазальтов Толоачика <i>к.гм.н. М.Е.Зеленский</i>)	22
	методами молекулярной спектроскопии (к.ф. м.н. Г.В. Бондаренко)	22
Тема 5	. Выращивание макро- и наноразмерных кристаллов, их исследование и перспективы	
1	использования в науке и технике) Раздел 1. Выращивание и изучение физических свойств и физико-химических характеристик модификаци кварца в широком диапазоне температур и давлений (проф. В.С.Балицкий, к.гм.н. Д.В.Балицкий,	 1Й
j I	П.В.Балицкая, к.х.н. Т.В.Сеткова, А.Н.Некрасов)	22 24
I F F	Раздел 3. Экспериментальное и теоретическое изучение условий образования азурита и других сопутству ощих медьсодержащих минералов (проф. В.С.Балицкий, Л.В.Балицкая, к.гм.н. М.А.Голунова) Раздел 4. Экспериментальное и теоретическое изучение фазообразования в системе CuO-CO ₂ .H ₂ O-NH ₃ в широком диапазоне температур и концентрации аммиака от 0.5 до 2.0М (к.х.н. Т.М.Бубликова, к.х.н. Г.В.Сеткова).	_ .2: 26
I	Раздел 5. Разработка теоретических и прикладных основ синтеза кристаллов рудных систем (<i>д.х.н.</i> Е.Г.Осадчий)	27
1		27

Раздел 1. Флюидно-магматическое взаимодействие в системах кислого, среднего и щелочного состав (илецькопр. РАНЮ Б. Шаподалод)	a 28
(члея-корр. г ин ю.р.шаловалов) Раздел 2. Рудоносность базитовых и щелочных карбонатитовых магм (д.гм.н. Н.С.Горбачев)	
Тема 7. Экологические залачи экспериментальной минералогии	34
Раздел 1. Геология окружающей среды (экологическая геология) (д.гм.н. А.Р.Котельников)	
Раздел 2. Миграционная подвижность микроэлементов (к.х.н. Л.З.Лакштанов)	34
Раздел 3. Дополнительные исследования вне плана работ Института (д.гм.н. А.Р.Котельников)	36
Тема 8. Информационные системы и базы данных в минералогии	38
Раздел 1. МИНКРИСТ - кристаллографиическая и кристаллохимическая База данных для минералов структурных аналогов (Д.А.Варламов)	и их 38
Раздел 2. Информацонное обеспечение научно-исследовательских работ Института (Д.А.Варламов, Е.А.Тихомирова).	38
Тема 9. Развитие и модернизация методов, технологий, технических и аналитических средст	' В
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ	39
таздел 1. Калориметрическое определение термодинамических своиств веществ на основе экспериментальных ланных по их синтезу ($\kappa \times \mu T A C m o \pi n n o n o n o n n o n o n n o n n o n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n n o n$	39
Раздел 2. Аппаратура для электрохимических измерений минральных систем (<i>д.х.н.Е.Г.Осадчий</i> , <i>Я.И.Корепанов</i>)	
Программа РАН ПЗ4 Материя при высоких статистических давлениях (Научн рук. ак. С.М, Стишов) 39
Тема 10. Вещество мантии в физико-химическом эксперименте: генезис алмаза и ассоцииро ных минералов (Научн. рук. член-корр. РАН Ю.Б.Шаповалов)	ван- 39
Программа ОНЗ РАН П34 Комплексные исследования по актуальным проблемам наук о Земле.	40
Тема 11. Экспериментальное изучение минеральных равновесий и изотопных соотношений.	40
Тема 12. Экспериментальное изучение флюидно-магматических процессов в рудных систем	ax42
IV. НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	44
Связь с отраслевой и Вузовской наукой. Подготовка научных кадров	44
Сотрудничество и совместные исследования	45
Участие в совещаниях, конференциях, съездах	47
V. МЕЖДУНАРОДНЫЕ НАУЧНЫЕ СВЯЗИ	48
Долгосрочные командировки	48
Краткосрочные командировки	49
Список работ сотрудников ИЭМ РАН, опубликованных и сданных в печать в 2016 г	51
Сборники статей, диссертации	51
Статьи в рецензируемых журналах	51
Статьи в сборниках материалов и трудов конференций	53
I езисы докладов на конференциях	56
Список работ, сданных в печать в 2016	58
Содержание	60