

УДК 523.68-36

ОСОБЕННОСТИ ДЕГАЗАЦИИ ОСНОВНЫХ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200°–1000°С

© 2024 г. С. А. Воропаев^{a,*}, Н. В. Душенко^a, А. П. Кривенко^a,
В. С. Федулов^a, Е. В. Жаркова^a, В. Г. Сенин^a

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
e-mail: *voropaev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.05.2024 г.

Изучена дегазация основных силикатных минералов (оливины, пироксены, плагиоклазы), слагающих мантийные породы, близкие по химическому составу лунным морским базальтам. Использована специально сконструированная для этих задач установка, ранее применявшаяся при исследовании дегазации хондритов. Представлены результаты экспериментальных исследований по ступенчатому нагреву (без накопления) с определением состава выделяемых газов методами газовой хроматографии в интервале температур от 200°С до 1000°С. Проведено сравнение состава выделяемых газов с фугитивностью кислорода в оливинах. Получены КР- и ИК-спектры как исходных минералов, так и минералов после изотермического отжига при различных температурах. На их основе прослежен ход теплового преобразования кристаллической структуры минералов и получены оценки их устойчивости. Проведено сравнение составов силикатных минералов с образцами лунного грунта, доставленного космической миссией КНР Chang'E-5.

Ключевые слова: базальты, дегазация, силикаты, Луна, фугитивность кислорода, оливины, вода

DOI: 10.31857/S0320930X24060068, EDN: NHMYDJ

ВВЕДЕНИЕ

Представители группы силикатов являются важными пороодообразующими минералами для поверхности планет земной группы и астероидов. Оливины, пироксены и плагиоклазы являются индикаторами содержания Si, Fe, Mg, Al в окружающей среде, они кристаллизуются при высоких температурах и, как правило, трансформируются при изменении внешних условий и воздействии газов (химическое и физическое выветривание). В силу этого, их идентификация и характеристика свойств представляют значительный интерес для широкого круга исследователей — планетологов и астрономов. В этих целях спектроскопия широко используется при дистанционном зондировании и астрономических наблюдениях внеземных объектов. Спектроскопические методы

исследования силикатов обычно используют длины волн видимого и ИК-спектра, на которых породы обладают диагностическими признаками. В частности, оливины были обнаружены и исследованы на поверхностях Меркурия, Луны, Марса и ряда астероидов на основе анализа тепловых ИК-спектров (Hamilton, 2010).

Минералогическое и геохимическое состояние мантии Земли и планет земной группы в последнее время вновь оказалось в центре внимания исследователей. Это связано как с потоком новых данных о минеральном составе лунной поверхности, исследованной в китайских миссиях Chang'E (Gou Sheng и др., 2020), так и с планируемыми в ближайшее время исследованиями Венеры и Меркурия (Reitze и др., 2021). Знание химического состава пород и основных пороодообразующих минералов позволяет выяснить термодинамические условия их формирования

и детали кристаллизации. При этом оценить состав и масштабы ранней дегазации мантий представляется трудной задачей в силу значительной последующей трансформации первичных атмосфер. Например, на Земле, по косвенным геохимическим данным, атмосфера первые 2 млрд. лет была восстановительной и только после появления в океане фотосинтезирующих цианобактерий (~2.5 млрд лет назад) она сменилась на окислительную (Галимов, Рыженко, 2008).

Химический состав продуктов дегазации верхних слоев мантии любой планеты земной группы находился в зависимости от эволюции ее окислительно-восстановительного режима, в силу значительной зависимости пропорции окисленных и восстановленных форм соединений углерода, водорода и кислорода (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2) от значений летучести (фугитивности) кислорода — $f\text{O}_2$ (Holloway, Jakobsson, 1986). При этом начальный состав по углероду формировался в ходе аккреции планетезималей и углистых хондритов для каждой планеты индивидуально и определялся особенностями миграции вещества в ранней Солнечной системе (Маров, Ипатов, 2023). От величины фугитивности кислорода зависел также один из главных механизмов химической дифференциации планетной мантии — плавление. Наряду с давлением и температурой окислительно-восстановительный режим влиял на возникновение и протекание плавления через влияние химического потенциала кислорода на состав летучих компонентов, фазовое состояние глубинного вещества, содержание в системе воды и элементов в различной степени окисления (Wyllie, 1978).

Многочисленные экспериментальные исследования растворимости воды и CO_2 в магме показали ее сложный, отчасти взаимоисключающий, характер. Это связано с тем, что гидроксильные группы $[\text{OH}]^-$ и ионы $[\text{CO}_3]^{2-}$ по-разному взаимодействуют с цепочками $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдров в силикатном расплаве. Если гидроксильные группы атакуют связывающий цепочки атом кислорода, способствуя деполимеризации магмы, то карбонил-ионы, наоборот, участвуют в формировании дополнительных связей и, тем самым, повышают вязкость расплава. В итоге, суммарное содержание воды и CO_2 в магме определяется не только условиями P – T , но и ее химическим составом — насыщенностью кремнеземом и пропорциями других порообразующих оксидов (Кадик, Луканин, 1986).

Таким образом, оценка величин летучести кислорода ($f\text{O}_2$), свойственных глубинным окислительно-восстановительным реакциям, представляет собой важную задачу, решение которой для Земли осуществляется либо с помощью термодинамического анализа минеральных равновесий ультраосновных ксенолитов верхней мантии (Рябчиков, 1975), либо путем непосредственного экспериментального определения $f\text{O}_2$ минералов глубинного происхождения с использованием твердофазовых электролитических ячеек (Sato, 1978). Оба способа оценок летучести кислорода сталкиваются с трудностями, которые, с одной стороны, определяются неточностью данных по термодинамическим свойствам минеральных фаз при высоких давлениях и неопределенностью моделей твердых растворов, а с другой стороны, — со степенью сохранности минеральных равновесий при выносе ксенолитов верхней мантии к поверхности Земли.

В данной работе мы сопоставили данные измерений собственной летучести кислорода минералов с помощью высокотемпературной электрохимической ячейки и состав газов, выделяющихся из них при нагреве. Их пропорции и содержание, по нашим результатам, отражают глубинные реакции взаимодействия флюид-расплава и, тем самым, фугитивность кислорода в них участвующего. Основным объектом исследований явились основные силикатные минералы базальтов океанической континентальной области из зоны субдукции на Камчатке (авачиты), химический состав которых близок к примитивному составу верхней мантии Земли и лунным морским базальтам. Также были использованы отдельные образцы пироксенов и шпинели для независимой оценки окислительно-восстановительных условий с помощью известных окси- и геобарометров. Проведено сравнение с результатами измерений воды и состава силикатных минералов лунного грунта, доставленного китайской миссией Chang'E-5, и указано на следствия в отличии $f\text{O}_2$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения собственной летучести кислорода минералов глубинного происхождения использовалась высокотемпературная установка с двумя твердыми электролитами (на основе окиси циркония, стабилизированной окисью иттрия), созданная в ГЕОХИ РАН Жарковой Е.В. под руководством Кадика А.А. и Луканина О.А. (Кадик и др., 1988). Эта установка

имеет возможность не только оценить поведение летучести кислорода в различном интервале температур, но и по калибровочной величине ЭДС также достаточно точно прямо измерить ее абсолютную величину (см. описание рис. 1). Предварительный химический анализ минералов был проведен на электронном микрозонде Cameca SX100. Использовались ток величиной 10 мА и напряжение 15 кэВ.

При дегазации силикатных минералов мы использовали как изотермический отжиг навесок перемолотого вещества (при температурах 200°C, 500°C и 800°C), так и ступенчатый нагрев при температурах от 50°C до 800°C без накопления газов. Предыдущие исследования (Wowe и др., 2001) показали влияние нагрева на характеристики ИК-спектров оливинов и пироксенов в области 15–85 мкм ($666\text{--}117\text{ см}^{-1}$), и мы хотели бы проверить этот эффект в расширенном

спектральном интервале. В случае изотермического нагрева проба вещества дополнительно прокаливалась длительное время (до двух часов) при температуре 100°C с продувкой гелием и контролем состава отходящих газов на газовом хроматографе — до исчезновения примесей земного воздуха. Впервые такой метод был нами успешно опробован для исследования дегазации метеоритов Челябинск (LL5), Aba Panu (L3) и других обыкновенных хондритов типов LL, L и H, соответственно (Воропаев и др., 2023а). В случае ступенчатого нагрева измельченная проба использовалась непосредственно, без дополнительной начальной продувки. Максимальная температура нагрева в обоих случаях была 1000°C, так как при более высоких температурах азот начинает реагировать с водородом и происходит спекание частиц, что затрудняет интерпретацию результатов измерений.

Для изучения дегазации силикатных минералов был использован специальный прибор, внешний вид и схема устройства представлены в предыдущих работах (Воропаев и др., 2023б). Прибор создан для прокалывания небольшого объема вещества в реакторе из цельного кварцевого стекла в инертной атмосфере гелия, который также используется в газовом хроматографе. Закрытая система продувается гелием до исчезновения следов атмосферных газов, что проверялось периодическим отбором газов через шприц с помощью хроматографа и занимало около двух часов. Скорость нагрева регулировалась с помощью блока управления и составляла 4.5°C/с. Температура внутри системы определялась термопарой из устойчивого к окислению при высоких температурах сплава Nicrobell D, находящейся в непосредственной близости рядом с кварцевой лодочкой. Благодаря высокой скорости нагрева система доводилась до требуемой температуры не более чем за 3 мин.

Анализ состава летучих компонентов происходил на газовом хроматографе Кристал-Люкс 4000М, который позволяет определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) при установленной градуировке прибора. Использовались: капиллярная колонка HP-PLLOT/Q 30 м × 0.537 мм × 40.0 мкм (ПФД, ДТП-2); колонка CaA, молекулярные сита 2 м × 3 мм × (0.25–0.177) мм (ДТП-1); газ-носитель — гелий; давление на входе в колонку 1 атм., сброс — 5 мл/мин., поддув в детекторы — 20 мл/мин., температура испарителя — 110°C; температура детекторов — 210°C. Программируемый режим работы обеспечивал прогрев колонки при 40°C в течение

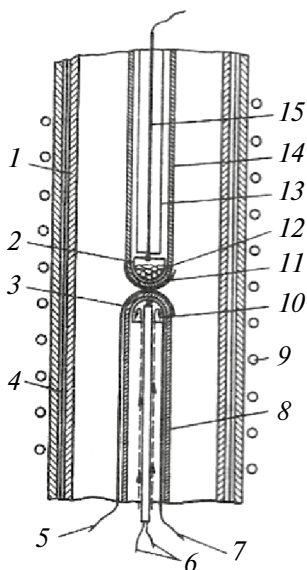


Рис. 1. Высокотемпературная установка для определения собственной летучести кислорода минералов глубинного происхождения: 1 — кварцевая трубка, 2 — наружная платиновая чашечка на верхнем электролите, 3 — наружная платиновая чашечка на нижнем электролите, 4 — платиновый экран, 5 — платиновый токовод, общий для верхнего и нижнего электролитов, 6 — термопара, 7 — внутренний платиновый токовод для нижнего электролита, 8 — нижний электролит, 9 — нагреватель печи, 10 — циркулирующий воздух в нижней ячейке, 11 — внутренняя платиновая чашечка-контакт для нижнего электролита, 12 — платиновая чашечка с образцом, 13 — трубка Вико, 14 — верхний электролит, 15 — внутренний платиновый токовод верхней ячейки.

6 мин., с последующим нагревом со скоростью 30°C/мин. до нужной температуры. В обоих вариантах измерений колонки находились в термостате при температуре 200°C. Объем каждой пробы составлял примерно 500 мкл. В работе использовались три различных детектора на основные газы – ПФД (H₂S), ДТП-1 (H₂, N₂, CH₄, CO) и ДТП-2 (CO₂, H₂O). Анализ содержания SO₂, благородных газов и сложных углеводородов требует дополнительной насадочной колонки и будет выполнен в последующих работах. Для устранения возможных искажений откладываемой серой используемые колонки предварительно прокаливались в муфельной печи.

Для изучения поведения примесей в структуре минералов нами был использован инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 с ИК-микроскопом МИКРАН-2 (НПО Симекс, Новосибирск). Интересной особенностью данного прибора является собственно ИК-микроскоп, который позволяет получать спектры поглощения с участка объекта исследования площадью не более 300 мкм, тем самым позволяя определять различный состав включений в матрице образца. Детали конструкции прибора приведены в нашей предыдущей работе (Воропаев и др., 2023б). Используемый инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 укомплектован приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), изготовленной из монокристалла селенида цинка (ZnSe CVD). Приставка предназначена для измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения с одновременной визуализацией микрообъекта на встроенном и внешнем мониторах, а также методом зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца. Высокое качество и повторяемость результатов достигаются благодаря отсутствию влияния толщины слоя вещества на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Излучение при отражении от кристалла НПВО проникает в поверхностный слой образца на глубину около 10 мкм, не изменяя его исходные физико-химические свойства. Это особенно важно для исследований внеземного вещества метеоритов редких типов или лунного грунта. Также, мы использовали приставку зеркального отражения (ПРИЗ), когда падающий луч проходит два раза через минерал, отражаясь от зеркальной подложки. Такой вариант получения ИК-спектров поглощения применим для достаточно крупных минералов, с размером, существенно большим длины волны излучения (>10 мкм).

Ценная информация о кристаллической структуре минералов может быть получена с помощью анализа их спектров комбинационного рассеяния (КР-спектры). Эффект неупругого рассеяния внешней электромагнитной волны за счет набора гармоник собственных колебаний решетки был открыт Раман в 1928 г. (Рамановский сдвиг) и широко используется при изучении минерального состава хондритов (Воропаев и др., 2013; Воропаев и др., 2022). КР-спектры минералов были получены в диапазоне 120–3500 1/см с помощью конфокального Рамановского спектрометра Renishaw InVia Reflex, оснащенного твердотельным лазером с диодной накачкой с длиной волны 532 нм. Эталонная кремниевая пластина (520.7 ± 0.5 1/см) использовалась для калибровки прибора перед каждой серией измерений. Спектрометр оснащен микроскопом Leica DM2700 исследовательского класса с объективами 5×, 20×, 50×, 100×. Спектральное и пространственное разрешение составляли 1 1/см и 2 мкм, соответственно. Матрица детектора Renishaw Centrus 2945K7 (1040 × 256 пикселей) охлаждалась до –70°C с помощью модуля Пельтье.

Чтобы избежать нагрева, разрушения и даже сжигания вещества во время получения КР-спектров, мы использовали 5% от общей мощности лазера (~1 мВт, что соответствует плотности мощности лазера в ~0.625 мВт/мкм²). Такая величина лазерного воздействия на образец недостаточна, чтобы вызвать какие-либо термические изменения или повреждение образца. Время воздействия лазера составляло от 1 до 10 с, размер лазерного пятна около 2 мкм. В оптической части спектрометра использовалась дифракционная решетка 1200 линий/мм. Встроенное программное обеспечение Wire Рамановского спектрометра Renishaw (версия Wire 5.2) использовалось для постобработки данных и оценки ширины на половине максимума (FWHM) для гармоник первого порядка.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СОСТАВ МИНЕРАЛОВ

Петрология коренной магматической породы вулкана Авача (Камчатка), была детально разобрана в работе (Портнягин и др., 2005). Приведены доказательства эффузивной природы авачитов и их образования при кристаллизации оливина (Fo_{91–80}), клинопироксена (Mg# = Mg/(Mg+Fe) = 92.5–73 мол. %) и хромистой шпинели (Mg# = Mg/(Mg+Fe) =

18–59 мол. %, $Cr\# = Cr/(Cr+Al) = 0.82–0.55$) изродоначального базальтового ($SiO_2 < 52$ мас. %, $MgO \sim 13$ мас. %) расплава. Общий высокомагнезиальный состав пород ($MgO = 14–20$ мас. %) объяснялся кумуляцией вкрапленников оливина и пироксена в дифференцированном базальтовом расплаве ($MgO \sim 5$ мас. %), составлявшем основную массу авачитов. Типичный химический состав основных породообразующих минералов приведен в табл. 1. Также, найдены редкие кристаллы ортопироксена вне вкрапленников оливинов и клинопироксенов, имевшие низкомагнезиальный и низкоглиноземистый состав ($Mg\# = Mg/(Mg+Fe) = 74.3–65.3$ мол. %, $Al_2O_3 = 0.8–1$ мас. %,)

КР-спектры оливина легко распознать по характерному дублету пиков около 820 и 850 cm^{-1} , соответственно. На положение этих пиков оказывает значительное влияние содержание железа в составе минерала, и существуют соответственные калибровки по $Fo\#$ или $Mg\#$ (Kuebler и др.,

2006). Существует расширенная классификация пиков комбинационного рассеяния оливина на три различные группы (Chopelas, 1991). Группа 1 (GP1: 700–1100 cm^{-1}) соответствует колебательным модам внутреннего растяжения кремниевых тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, характеризующимся сильным двойным пиком при P1 (~ 820 cm^{-1}) и P2 (~ 850 cm^{-1}), относительная интенсивность которых варьируется в зависимости от ориентации кристалла. Группа 2 (GP2: 400–700 cm^{-1}) связана с режимами внутренних изгибных колебаний кремниевых тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, в то время как группа 3 (GP3: < 400 cm^{-1}) относится к режимам решетки, включая как вращательные, так и поступательные перемещения групп $[SiO_4]^{4-}$, а также поступательные движения катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+}), занимающих позиции M1 и M2 в кристаллической решетке.

Первые спектры комбинационного рассеяния пироксенов были получены для лунных образцов, доставленных миссиями Apollo 11–15

Таблица 1. Типичный химический состав минералов авачитов (весовые %)

Оксиды	Оливин (Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]	Клинопироксен Ca(Mg,Fe)[Si ₂ O ₆]	Ортопироксен (Mg,Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	Шпинель (Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄
SiO ₂	40.04	53.71	52.79	0.06
TiO ₂	0	0.09	0.47	0.48
Al ₂ O ₃	0	1.16	0.84	8.94
FeO	15.74	3.41	19.17	17.9
Fe ₂ O ₃	—	—	—	10.1*
MnO	0.19	0.11	0.49	0.45
MgO	43.06	17.47	24.18	9.59
CaO	0.18	22.79	1.89	—
Na ₂ O	0.01	0.26	0.03	0
K ₂ O	0.01	0	0.01	0
NiO	0.14	—	—	0.05
Cr ₂ O ₃	0.02	0.77	0.05	52.67
Всего	99.24	99.77	99.92	100.24
X_{Mg} , мол. %	82.8	48.8	66.1	—
X_{Fe} , мол. %	17	5.3	29.4	—
X_{Ca} , мол. %	0.2	45.7	3.7	—
X_{Mn} , мол. %	0.2	0.2	0.7	—

Примечание: *FeO/Fe₂O₃ рассчитаны из общего измеренного содержания FeO по стехиометрии шпинели; $X_{Me} = Me/(Mg+Fe+Ca+Mn)$ (атомные %)

(Perry и др., 1972). Впоследствии, спектральные характеристики комбинационного рассеяния минералов группы пироксенов были предметом дополнительных исследований (Huang и др., 2000). В итоге, рамановский спектр пироксенов поделен на пять специфических областей (Wang и др., 2001):

R1, интервал $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$, содержащий значительный асимметричный пик возле 1000 см^{-1} , с несколькими слабыми боковыми пиками. Эта линия соответствует симметричной растягивающей моде колебаний Si-O_{nb} (O_{nb} отмечает не связывающий атом кислорода) в $[\text{SiO}_4]^{4-}$ цепочках.

R2, интервал $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$, содержащий либо сильный двойной пик либо асимметричный пик возле 670 см^{-1} , отвечающий симметричному растяжению связи $\text{Si-O}_b\text{-Si}$ (O_b отмечает связывающий атом кислорода) цепочек.

R3, интервал $450\text{--}300\text{ см}^{-1}$, содержащий группу сильных, частично перекрывающихся пиков, отвечающих трансляционным колебаниям катионов в М-позициях.

R4, интервал $600\text{--}450\text{ см}^{-1}$, содержащий группу пиков умеренной интенсивности.

R5, меньше 300 см^{-1} , может содержать несколько пиков умеренной интенсивности, их появление незакономерно и зависит от содержания примесных атомов.

В пироксенах катионы малого размера, такие как Mg и Fe, обычно занимают положение M1 (расположенное между O^- и O^-), образуя шестигранный октаэдр и создавая цепочку сложенных октаэдров вдоль оси C. В ортопироксене позиции M2 (между O^0 и O^0) занята Mg и Fe, в то время как в клинопироксене там находятся Ca и Na, причем все они демонстрируют

октаэдрическую координацию. Увеличение содержания Fe в ортопироксене приводит к соответствующему увеличению среднего межатомного расстояния связи O-M1 . Эта тенденция аналогичным образом наблюдается для позиции M2. В результате доминирующие моды колебаний в ортопироксене демонстрируют уменьшение волнового числа с увеличением содержания Fe. Однако в клинопироксенах замена Fe на Mg не приводит к существенному искажению октаэдрической структуры, и, следовательно, нет существенного изменения частоты комбинационного рассеяния как у ортопироксенов.

Рамановская спектроскопия в целом подтвердила, что авачиты, как ультраосновная и частично раскристаллизованная магматическая порода, состоят в основном из высокомагнезиального оливина, $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, и высококальциевого клинопироксена с примесью хрома (хром-диопсид), $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, см. рис. 2.

Оба минерала являются высокотемпературными представителями серии твердых расплавов магнезиально-железистых силикатов различных структурных типов. Например, форстерит и фаялит являются конечными членами ряда оливинов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$, а диопсид и геденбергит являются конечными членами ряда Ca-клинопироксенов $\text{MgCa-Si}_2\text{O}_6\text{--CaFeSi}_2\text{O}_6$. За счет добавочных связей между цепочками силикатных тетраэдров кристаллическая решетка пироксенов более устойчива, чем у оливинов. Так, при нагреве оливинов, начиная с 600°C наблюдается выделение гематита (Fe_2O_3), в то время как КР-спектры хром-диопсида показывают только небольшое смещение линий (см. рис. 3).

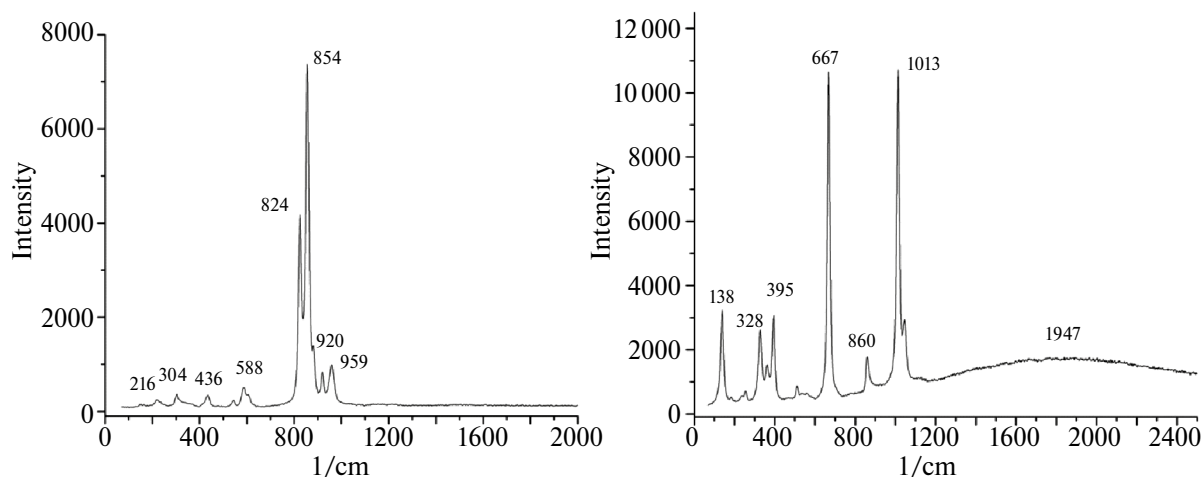


Рис. 2. КР-спектры основных силикатов (авачиты) до нагрева: оливин (слева), клинопироксен (справа).

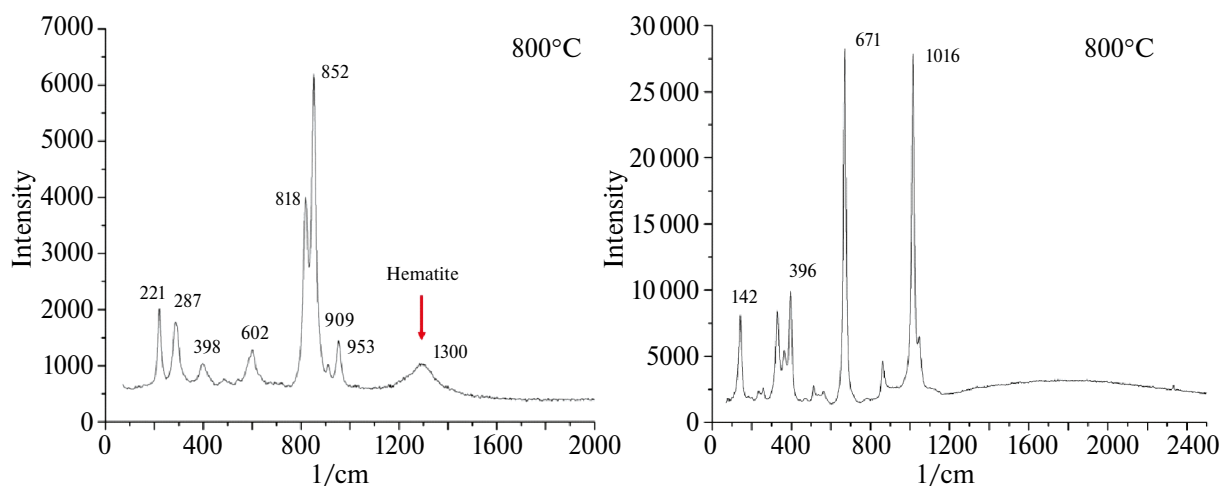


Рис. 3. КР-спектры основных силикатов (авачиты) после нагрева до 800°C: оливин (слева), клинопироксен (справа).

Мелкозернистая основная масса (матрица) авачитов состоит из смеси плагиоклазов (~55 об. %, An_{68-73}), клинопироксенов (~25 об. %, $\#Mg = 70-73$ мол. %), титаномagnetита (~5 об. %), ильменита (<1 об. %) и кислого вулканического стекла (~15 об. %). Высокое содержание стекла в матрице свидетельствует о быстром затвердевании магмы и, следовательно, об эффузивной природе авачитов. Состав основных минералов матрицы приведен в табл. 2.

Нагрев матрицы до 1000°C привел к существенному изменению КР-спектров (см. рис. 4), вызванному появлением линий от плагиоклазов и клинопироксенов. (Freeman и др., 2008).

СОСТАВ И ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

При дегазации основные минералы и матрица авачитов подвергались ступенчатому нагреву от 200°C до 1000°C, с шагом в 100°C. Использовался раздробленный (зерна 2–3 мм, в керамической ступке) и перетертый на шаровой мельнице (зерна ~100 мкм) порошок. Отбор газов для анализа начинался после двух часов отжига при температуре 100°C до исчезновения примесей сорбированных атмосферных газов, что контролировалось на газовом хроматографе. На каждом этапе нагрева коэффициент диффузии

Таблица 2. Типичный химический состав минералов матрицы авачитов (весовые %)

Оксиды	Плагиоклаз (Na,Ca)Al _x [Si ₂ O ₈]	Ti-магнетит (Fe,Mg) ₂ TiO ₄	Ильменит FeTiO ₃	Si-стекло SiO ₂
SiO ₂	54	0.07	0.09	93.69
TiO ₂	0.08	4.75	43.76	0.12
Al ₂ O ₃	27.94	0.96	0.2	0.76
FeO	1.3	88.25	48.01	0.08
MnO	0.03	0.26	0.68	0.03
MgO	0.07	0.6	2.48	0.01
CaO	11.59	0.11	0.21	0.02
Na ₂ O	5.18	0.03	0.09	0.22
K ₂ O	0.29	0.01	0.02	0.27
Cr ₂ O ₃	0.01	0.22	0.13	0
Всего	100.48	95.28	95.67	95.21

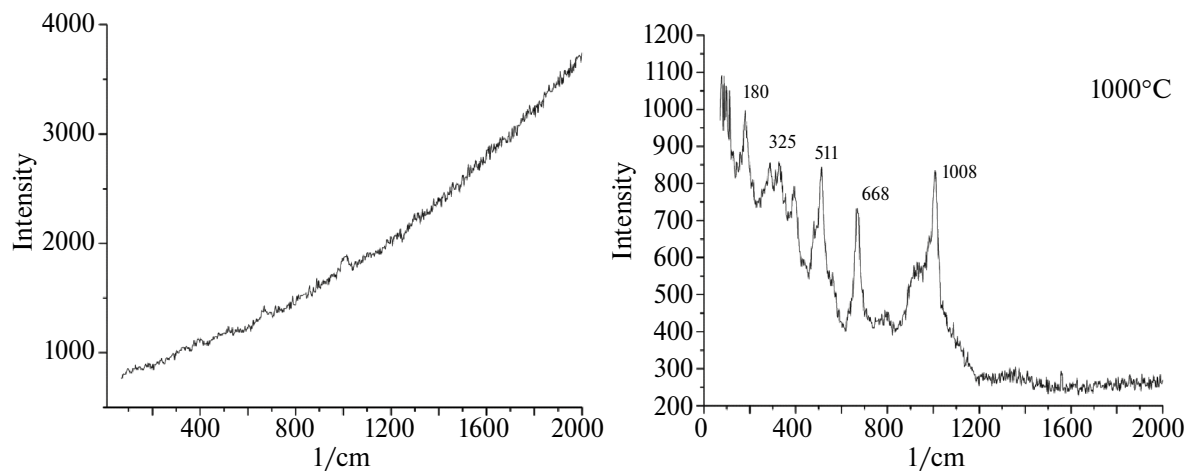


Рис. 4. КР-спектр матрицы (авачиты): до нагрева (слева), после нагрева до 1000°С (справа).

газов из минералов, $D(T)$, является постоянной величиной, что упрощает анализ результатов. Настройка и калибровка прибора позволяют определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) с показателем точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике измерений) $\pm \delta = 1\%$. После анализа, перед каждым подъемом температуры, реактор продувался гелием, чтобы избежать эффекта накопления газов и химического преобразования минералов.

В табл. 3, приведено удельное содержание (мкг/г) основных выделяемых газов при изотермической выдержке после 15 мин. из оливинов. В интервале температур 600°–800°С начинается заметное увеличение выделения воды, что, видимо, связано со структурной перестройкой кристаллический решетки минерала.

Матрица авачитов по сравнению с оливинами существенно обезвожена, но содержит

больше азота и углекислого газа. В табл. 4 приведено удельное содержание (мкг/г) основных выделяемых газов при изотермической выдержке после 15 мин. из матрицы породы.

Зерна диопсида по сравнению с матрицей содержат еще меньше воды, но больше газов. В табл. 5 приведено удельное содержание (мкг/г) основных выделяемых газов при изотермической выдержке после 30 мин. из клинопироксенов.

Ступенчатый нагрев позволяет лучше оценить динамику выделения отдельных газов, особенно слабо взаимодействующих между собой или с минералами. Например, азот и углекислый газ у клинопироксенов интенсивнее выделяется в интервале температур 400°–500°С. По-видимому, это связано с термическим растрескиванием зерен диопсида. Также, обращает на себя внимание отсутствие существенного роста выделения воды вплоть до температуры 800°С, что

Таблица 3. Содержание газов при ступенчатом нагреве оливинов (после 15 мин.)

Газ \ T, °C	Удельное содержание основных выделяемых газов, мкг/г									
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	Всего, 200–1000 °C
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	5.5 ± 0.1	0	5.5 ± 0.1
N ₂	84.2 ± 0.6	117.2 ± 0.7	73.6 ± 0.5	97.9 ± 0.8	60.4 ± 0.6	75.1 ± 0.6	50.3 ± 0.3	85.3 ± 0.7	102.6 ± 0.7	746 ± 6
CO ₂	0	0	0	0	0	151 ± 1	0	0	0	151 ± 1
H ₂ O	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.44 ± 0.01	3.88 ± 0.03	6.18 ± 0.06	3.96 ± 0.03	0.62 ± 0.05	0.68 ± 0.05	18.4 ± 0.1

Таблица 4. Содержание газов при ступенчатом нагреве матрицы (после 15 мин.)

Газ \ T, °C	Удельное содержание основных выделяемых газов, мкг/г									
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	Всего, 200°–1000°C
N ₂	18.9 ± 0.2	145 ± 1	110 ± 1	106 ± 1	125 ± 1	122 ± 1	165 ± 1	163 ± 1	159 ± 1	1117 ± 9
CO ₂	0	60.3 ± 0.5	89.1 ± 0.8	90.8 ± 0.9	78.1 ± 0.7	47.3 ± 0.4	24.6 ± 0.2	7.8 ± 0.1	37.5 ± 0.3	435 ± 4
H ₂ O	0.29 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.48 ± 0.01	1.78 ± 0.01

Таблица 5. Содержание газов при ступенчатом нагреве клинопироксенов (после 30 мин.)

Газ \ T, °C	Удельное содержание основных выделяемых газов, мкг/г							
	200	300	400	500	600	700	800	Всего, 200°–800°C
N ₂	3.6 ± 0.3	229 ± 2	529 ± 5	491 ± 4	108 ± 1	83.4 ± 0.7	125 ± 1	1568 ± 9
CO ₂	0	69.2 ± 0.6	183 ± 1	177 ± 1	45.1 ± 0.4	17.1 ± 0.1	23.3 ± 0.2	515 ± 5
H ₂ O	0.055 ± 0.001	0.068 ± 0.001	0.081 ± 0.001	0.098 ± 0.001	0.073 ± 0.001	0.11 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.653 ± 0.006

свидетельствует о более устойчивой кристаллической решетке клинопироксенов по сравнению с оливинами. Используемый нами вариант дегазации при ступенчатом нагреве без накопления может служить примером открытой системы — а именно, относительно медленного нагрева породы в сильно трещиноватой и пористой среде, когда выделяемые газы покидают зону реакции.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

В ГЕОХИ РАН на инфракрасном Фурье-спектрометре ФТ-801 с помощью приставки ПРИЗ были получены спектры пропускания основных минералов авачитов в кристаллической форме — оливины (см. рис. 5) и клинопироксены (см. рис. 6), до и после нагрева. Съемка производилась в диапазоне 4000–400 см⁻¹ (2.5–25 мкм) с разрешением 2 см⁻¹. Основное преимущество приставки ПРИЗ — возможность получения хорошо выраженных спектров микрообъектов после придания им формы тонкого слоя на отполированных зеркально металлических пластинах (в режиме так называемого двойного прохождения, когда излучение дважды проникает сквозь слой вещества, отражаясь

от зеркала-подложки). Наличие системы визуального контроля со встроенной видеокамерой существенно повышает информативность при настройке и надежность полученных результатов. С помощью приставки можно также регистрировать спектры отражения сыпучих образцов и цельных объектов произвольной геометрии в нативном виде. Для устранения помех от атмосферных воды и газов воздух в камере замещался аргоном, перед каждым измерением снимался опорный ИК-спектр фона для последующего вычитания.

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК-спектры оливинов (авачиты) после нагрева до 600°C сильно изменились. Перестройка спектров свидетельствует о возникающих фазовых переходах кристаллической решетки (выделение гематита) и возникающих из-за этих дополнительных линий поглощения в интервалах 1600–1750 см⁻¹, 1200–1400 см⁻¹ и 700–800 см⁻¹.

Анализу спектров природных и синтезированных оливинов разного состава посвящен целый ряд работ (Hamilton, 2010). Спектры минералов оливиновой группы имеют ряд общих особенностей и характеризуются системой из интенсивных линий в области 800–1010 см⁻¹ (рис. 5), обусловленных колебаниями тетраэдров

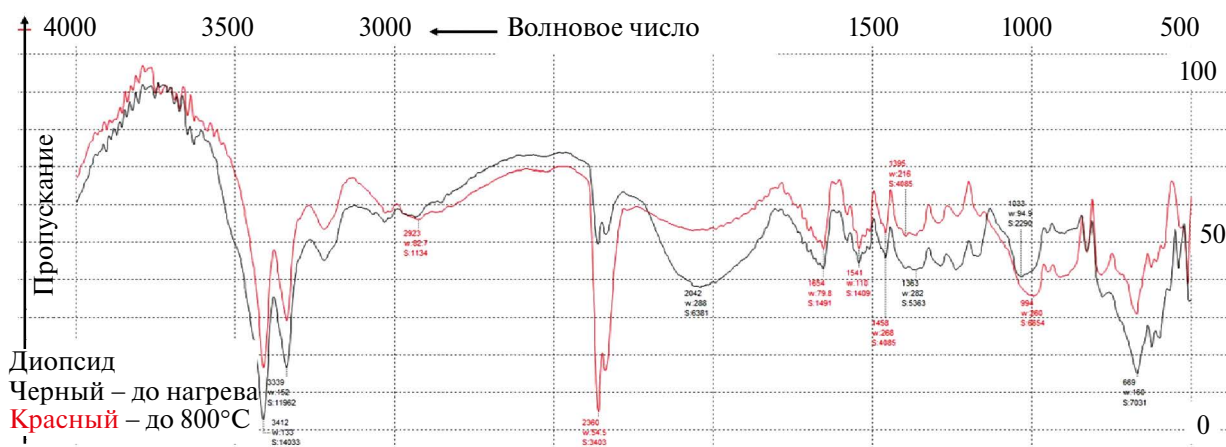


Рис. 5. Нормированные ИК-спектры пропускания (ПРИЗ) оливинов (авачиты) до и после отжига при различных температурах: черный — до отжига; красный — 600°C; зеленый — 800°C.

SiO_4 в структуре оливина. Симметрия кремнекислородных тетраэдров зависит от размеров катионов, слагающих кристаллическую решетку оливина, причем при переходе от фаялита к форстериту по мере увеличения магнезиальности отмечается повышение частоты колебаний $\text{Si}-\text{O}$. Наиболее чувствительна к железо-магнелиевым замещениям в структуре оливинов частотная характеристика линии в области $960-1010 \text{ см}^{-1}$ (Хачатрян, Колесникова, 2019). На рис. 5 указанной линии соответствует волновое число 963 см^{-1} , для которой наиболее заметно смещение из-за нагрева. Также в ИК-спектрах оливинов из ксенолитов мантийных пород в кимберлитах прослеживаются многочисленные полосы поглощения в области $3300-3800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5), обусловленные колебаниями OH -групп (Beran, Libowitzky, 2006). Большинство из них могут относиться к структурным водородным дефектам в составе номинально безводных мантийных минералов (Рагозин и др., 2014). Но рассматриваемые OH -группы могут входить не только в структуру самого оливина (Breger, Chandler, 1969), но и в состав замещающих его вторичных гидроксилсодержащих минералов (серпентина, талька и др.), а также в состав субмикроскопических дефектов в оливиновой матрице, состоящих из гидросиликатных фаз высокого давления (Хисина, Вирт, 2010). На примере анализа ИК-спектров оливинов из авачитов можно предположить, что линии ИК-спектра $3730-3670 \text{ см}^{-1}$ связаны с примесями гидроксилсодержащих минеральных фаз, а остальные, возможно, обусловлены собственными структурными дефектами кристаллической решетки оливина (Matveev и др., 2015).

ИК-спектр зерен диопсида из авачитов показан на рис. 6. Спектр характеризуется интенсивными линиями в диапазоне $600-1150 \text{ см}^{-1}$, обусловленными колебаниями цепочек Si_2O_6 . По сравнению с «порошковым» спектром матрицы, содержащим диопсид, (см. рис. 7) положение и соотношение интенсивностей спектральных линий в «монокристалльном» спектре иное. Однако некоторые линии, например, 670 и 990 см^{-1} , прослеживаются в спектрах обоих типов. Общей чертой сопоставляемых спектров также является пик в области колебания OH -групп: $3600-3700 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в спектре зерна диопсида (см. рис. 6) присутствуют линии поглощения в области $1300-1700 \text{ см}^{-1}$, которые, по-видимому, являются обертонами деформационных колебаний цепочек Si_2O_6 , проявляющихся в диапазоне $670-880 \text{ см}^{-1}$, а также система полос с главным максимумом около 2000 см^{-1} . Последние, предположительно, соответствуют обертонам валентных колебаний цепочек Si_2O_6 ($993, 1036, 1150 \text{ см}^{-1}$). В интервале $3200-3700 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектры диопсидов характеризуются максимумами поглощения $3340 \text{ см}^{-1}, 3412 \text{ см}^{-1}$ и $3600-3685 \text{ см}^{-1}$. Как показал анализ электронной библиотеки спектров и литературных данных (Плюснина, 1976), такие комбинации линий могут быть обусловлены примесью серпентина, а также хлорита, глинистых минералов и гидрослюд. В целом, ИК-спектры пропускания клинопироксенов (диопсид) до и после отжига практически идентичны, что еще раз подтверждает значительную устойчивость их кристаллической решетки к нагреву.

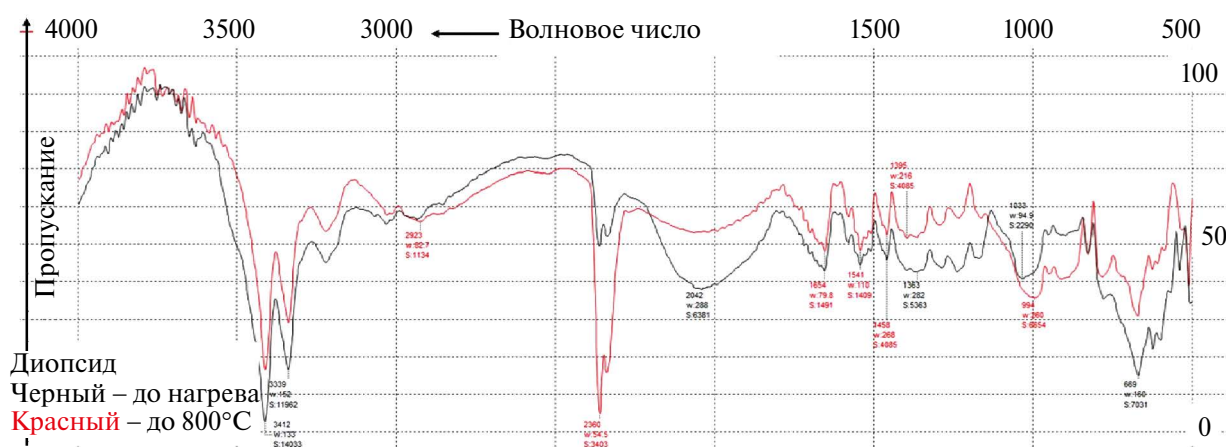


Рис. 6. Нормированные ИК-спектры пропускания (ПРИЗ) клинопироксенов (диопсид) до и после отжига при различных температурах: черный – до отжига; красный – 800°C.

Для сравнения различных возможностей спектрального анализа, предоставляемого при поставками, мы сняли отдельно ИК-спектр пропускания матрицы с помощью НПВО приставки (см. рис. 7). Это важно с методологической точки зрения, так как лунный реголит в основном состоит из мелкодисперсного порошка с кристаллическими обломками минералов размером 10–100 мкм. В этом случае, НПВО спектр может дать больше информации в силу меньшего диффузного рассеяния излучения в мелкой фракции порошка.

Как и в случае с КР-спектрами (см. рис. 4), отжиг приводит к усилению интенсивности групп линий, отвечающих наиболее устойчивым

минералам: клинопироксенам ($900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) и алюмосиликатам ($500\text{--}650\text{ см}^{-1}$). Также, по сравнению с исходными ИК-спектрами порошка, стали заметнее линии поглощения оксидов Mg-Al и Fe-Ti: шпинели, ильменита и Ti-магнетита ($740\text{--}760\text{ см}^{-1}$). Широкая полоса поглощения возле 2500 см^{-1} , видимо, связана с осаждением пленки частично графитизированного углерода в ходе пиролиза высвобождающихся углеводородных соединений. Авачиты являются продуктом частичного плавления мантийного клина погружающейся океанической плитой в зоне субдукции, и органические остатки морских осадков могли повлиять на состав флюида при метасоматозе пород (Simakin и др., 2015).

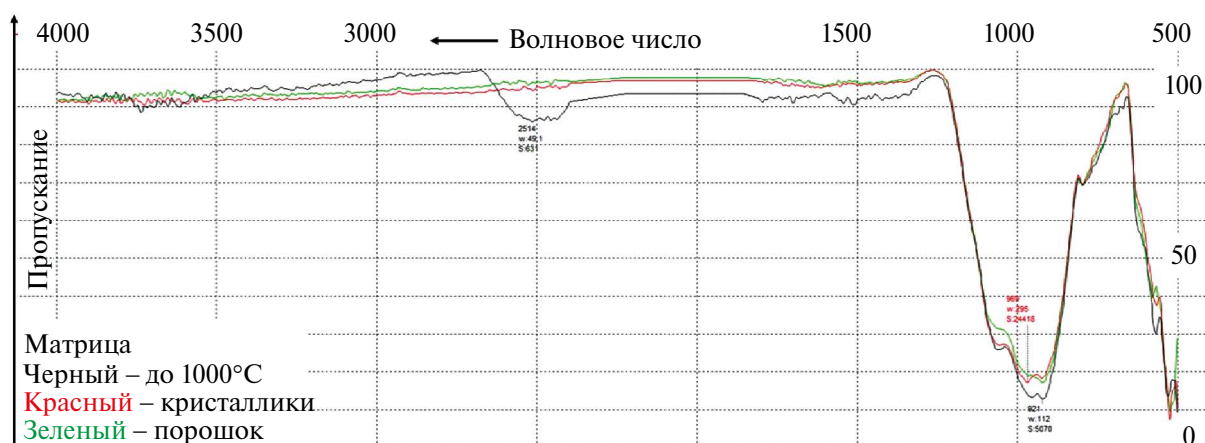


Рис. 7. Нормированные ИК-спектры пропускания матрицы (НПВО) до и после отжига: черный – нагрев до 1000°C; красный – мелкие кристаллики, зеленый – порошок до отжига.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие таких сосуществующих минералов в авачитах, как оливины-шпинель, оливины-клинопироксены и клинопироксены-ортопироксены, позволяет использовать хорошо известные окси-, гео- и термобарометры (ОГТБ). В основном, они основаны на зависимости скорости обмена катионами (Fe, Mg, Ca и др.) при кристаллизации силикатов от fO_2 и величин P – T , что позволяет определить условия их формирования (Brey, Koehler, 1990). Наиболее простым является ОГТБ, использующий обмен Na между сосуществующими орто- и клинопироксенами

$$T(K) = [35000 + 61.5 \times P] / [\ln(D)^2 + 19.8], \quad (1)$$

где P – давление (в килобарах), $D = Na^{орп}/Na^{срп}$ (атомные %). Учитывая среднее распределение Na по соответствующим силикатным минералам (см. табл. 1), $D \sim 0.02/0.18$, и давление $P \sim 10$ кбар, температуру кристаллизации можно оценить, как $T \sim 1446$ К (1173°C). Величина давления может быть оценена по глубине залегания магматической камеры вулкана Авача, которая по сейсмическим данным составляет около 35 км. В ГЕОХИ РАН с помощью установки с твердыми электролитами (при давлении 1 бар) была определена явная зависимость фугитивности кислорода оливинов из авачита от температуры, T (°К) (см. рис. 8)

$$\lg(fO_2) = -36328/T + 15.542. \quad (2)$$

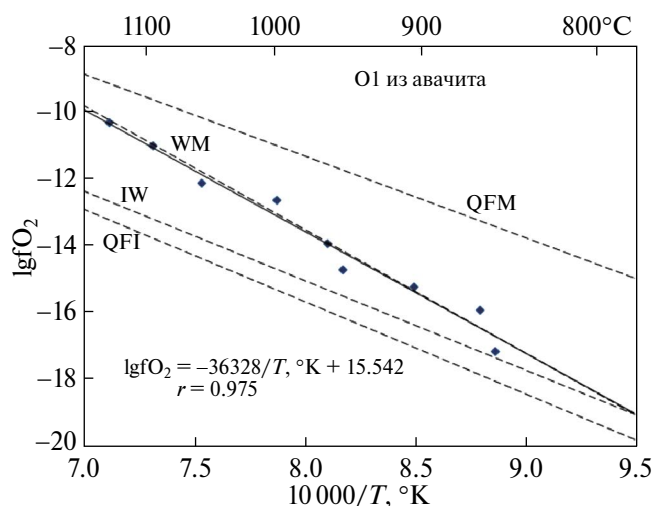


Рис. 8. Зависимость величины фугитивности кислорода для оливинов (авачиты) при $P \sim 1$ бар.

Для найденной температуры кристаллизации, $T \sim 1446$ К, $\log(fO_2) \sim -9.7$, что ниже буфера QFM (кварц-фаялит-магнетит), $\Delta QFM \sim -1$, но выше буфера IW (железо-вюстит), $\Delta IW \sim +2$. Близкий интервал значений fO_2 для оливинов из авачитов получается с помощью оксидометра Балхауса–Берри–Грина (BBG), где используется Fe^{2+}/Fe^{3+} состав минеральных пар оливин-шпинель (Ballhaus и др., 1994): $\Delta QFM \sim (-0.1) - (-2.5)$. Экспериментальные исследования состава флюида, равновесного с силикатным расплавом, проведенные в ГЕОХИ РАН при схожих P – T величинах, показали преимущественно H_2O – CO_2 газы (см. рис. 9) и возможность существования стабильного углерода (Кадик, Луканин, 1986). Также, умеренно восстановительные условия подтверждаются находками поликристаллического алмаза (карбонадо) в магматических породах вулкана Авачи (Каминский, 1987).

Оценка количества растворенных газов в силикатном расплаве из флюида, может быть проведена с помощью так называемых коэффициентов активности γ_i^L (Holloway, Jakobsson, 1986)

$$X_i^L \times \gamma_i^L = a_i, \quad (3)$$

где X_i^L – мольная доля растворенного компонента i (H_2O , CO_2 и др.), a_i – активность i -компонента во флюиде (приблизительно, парциальное давление i -газа).

Коэффициенты активности (γ_i^L) позволяют быстро оценить относительную растворимость газов в силикатных расплавах, так как обратно пропорциональны этим величинам. Например,

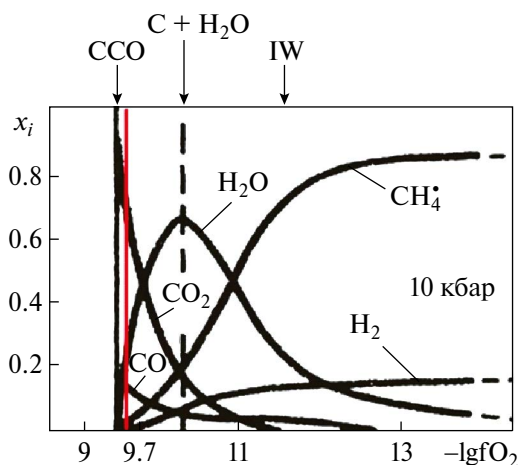


Рис. 9. Влияние fO_2 на состав флюидной фазы C–O–H, равновесной с расплавом при $T \sim 1200^\circ\text{C}$ и $P \sim 10$ кбар (Кадик, Луканин, 1986).

очень большая величина $\gamma_{\text{CH}_4}^L$ означает практически полную нерастворимость метана в магме. Для типичных земных базальтов основного состава ($\sim 50\%$ SiO_2), при относительно небольших давлениях 10–20 кбар: $\gamma_{\text{CH}_4}^L \sim 66\text{--}43$, $\gamma_{\text{CO}_2}^L \sim 2.5\text{--}0.33$, $\gamma_{\text{CO}}^L \sim 0.24\text{--}0.04$, $\gamma_{\text{H}_2}^L \sim 5\text{--}2.3$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^L \sim 0.7\text{--}0.6$ (Holloway, Jakobsson, 1986). Беглый анализ данных величин показывает, что состав газов в силикатном расплаве смещен относительно флюида и величина смещения определяется разной степенью растворимости компонент. Для газов, выделенных из минералов авачитов (см. таблицы 3–5), наблюдается явное превышение CO_2 над H_2O , хотя, казалось бы, (см. рис. 9) должны быть близкие пропорции. Это можно объяснить ультраосновным химическим составом магмы, при котором растворимость CO_2 значительно увеличивается (Eggler, 1978).

Интересно сравнить минералогический и химический состав авачитов с недавно доставленным на Землю лунным грунтом китайской миссией Chang'E-5. Как известно, было отобрано ~ 1.7 кг молодых морских базальтов (возраст ~ 2 млрд лет) с северо-восточной окраины Океана Бурь (Heng-Ci Tian и др., 2021). Порошок содержал в основном минеральные частицы размером $\sim 1\text{--}10$ мкм, включающие авгит, пижонит, плагиоклаз, форстерит, фаялит, ильменит, кварц, апатит и стекло. Содержание плагиоклаза и авгита в порошке достигало $\sim 30\%$, пижонита и стекла $\sim 10\text{--}20\%$, других минералов $< 10\%$. Оливины (в основном, фаялит) составляли $\sim 5\text{--}6\%$, ильменит $\sim 4\text{--}5\%$, апатит до $\sim 1.4\%$. Ортопироксены обнаружены не были (Chunlai Li и др., 2022).

Крупные минеральные агрегаты в обломках базальта представляли три основных класса: плагиоклаз (битовнит) со средним составом $\text{An}_{84.5}\text{Ab}_{14.6}\text{Or}_{0.9}$, пироксены в виде авгита $\text{Wo}_{31.4}\text{En}_{26.3}\text{Fs}_{42.3}$ и пижонита $\text{Wo}_{16.6}\text{En}_{19.0}\text{Fs}_{64.2}$ и оливины переменного состава с Fo ($100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$) $\sim 0.1\text{--}65$. Характерное отношение Fe/Mn (атомные %) в мафических минералах (оливины, пироксены) определяется относительной летучестью Fe и Mn в определенных окислительно-восстановительных условиях, что связано с переменной валентностью этих элементов. Для пироксенов Fe/Mn отношение лежит в интервале от 45 до 86.6, среднее значение ~ 62.6 . Для оливинов содержание MnO $\sim 0.28\text{--}0.94$ (весовые %) и Fe/Mn $\sim 72.1\text{--}121.5$, среднее значение ~ 95.3 . Такие значения Fe/Mn характерны в целом для лунных пород и генетически связаны с существенно восстановительными условиями

лунных недр, отличающихся от недр Земли, Марса, астероидов и хондритов (Joу и др., 2014).

Содержание воды и изотопный состав водородного базальтов Chang'E-5 изучались по включениям расплава, содержащимся в зернах апатита и ильменита (Sen Hu и др., 2021). Максимальное содержание воды в родительской магме было оценено как ~ 283 мкг/г со средним отношением дейтерий/водород, D/H $\sim 1.06 \times 10^{-4}$. При этом в различных включениях разброс δD (VSMOW) составил от -300‰ до $+900\text{‰}$, что говорит о значительной дегазации и потере H_2 при кристаллизации лунного магматического океана. Учитывая низкую степень частичного плавления обедненной мантии с последующей интенсивной фракционной кристаллизацией магмы, максимальное валовое содержание воды в родительской мантии было оценено как $\sim 1\text{--}5$ мкг/г. Такое скромное содержание воды в базальтах, доставленных Chang'E-5, находится на нижней границе диапазона, оцененного по морским базальтам, которые извергались от 4.0 до 2.8 млрд лет назад (Borg и др., 2004). Это указывает на то, что мантийный источник морских базальтов, доставленных Chang'E-5, был существенно обезвожен, видимо, в результате более ранних излияний KREEP базальтов Океана Бурь и последующей длительной вулканической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение воды в недрах Луны имеет важное значение для выяснения происхождения Луны, особенностей кристаллизации лунного магматического океана и оценки продолжительности лунного вулканизма. Одним из источников воды, газов и летучих соединений для ранней Луны была миграция вещества в Солнечной системе (Маров, Ипатов, 2023). Наличие большого количества угарного газа, обнаруженного в эксперименте LCROSS (Schultz и др., 2010), указывает на участие в этих процессах углистых хондритов и, соответственно, принос углерода. Ранние оценки условий кристаллизации базальтов Луны показали их сильно восстановительный характер. В частности, был исследован лунный метеорит Dhofar 287A, который представляет низкотитанистый морской базальт (Anand и др., 2003). Он состоит из пироксен-плагиоклазовой тонкозернистой матрицы с зональными фенокристаллами оливина и пироксена. Акцессорные минералы представлены ильменитом, хромитом, ульвошпинелью, троилитом и Fe–Ni металлом. По результатам численного моделирования

равновесной кристаллизации при нормальном давлении ликвидусная температура базальтового расплава оценена в 1314°C (Demidova и др., 2003). Расчетные значения фугитивности кислорода показывают незначительные вариации: fO_2 от ~ -11.9 до -13.1 со средним значением -12.1 , что соответствует буферной кривой $\Delta IW \sim -1.7$. Этот результат хорошо согласуется с оценками окислительного потенциала насыщения расплава металлическим железом по модели (Borisov, Ariskin, 1996), который для 1314°C и нормального давления составляет $fO_2 \sim -11.9$.

Отсутствие сосуществующих минеральных пар оливин-шпинель в образцах лунного грунта, доставленного китайской миссией Chang'E-5, затрудняют прямую оценку окислительно-восстановительных условий формирования лунных базальтов с помощью известного оксидометра BGG. В данной работе мы показали, что созданная в ГЕОХИ РАН высокотемпературная установка с двумя твердыми электролитами позволяет получить абсолютные значения величины fO_2 и для таких сложных случаев. Ее результаты были проверены независимыми методами и показали хорошее соответствие составу газов, выделяемых из силикатов при нагреве. Особенности дегазации минералов и сопутствующие трансформации их кристаллической решетки были детально изучены с помощью ИК- и рамановской спектроскопии. Хотя использованные оливины базальтов из авачитов, в отличие от лунных, формировались в умеренно-восстановительных условиях, методы измерений могут быть успешно применены и для силикатов, доставленных Chang'E-5. Газы, сохранившиеся в их кристаллической решетке, по-видимому, содержат больше CH_4 , CO и H_2 , что необходимо будет учитывать при выборе методик последующего анализа.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания лаб. геохимии углерода и лаб. геохимии мантии Земли, ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворopaев С.А., Севастьянов В.С., Елисеев А.А., Петухов Д.И. Идентификация зерен кальцита в метеорите Челябинск методами рамановской спектроскопии // Геохимия. 2013. Т. 51. № 7. С. 654–663.
2. Ворopaев С.А., Душенко Н.В., Федулов В.С., Сенин В.Г. Особенности дегазации азота хондрита Dhajala (H3.8) // Докл. РАН. Физика, технические науки. 2023а. Т. 509. № 1. С. 76–80.
3. Ворopaев С.А., Душенко Н.В., Федулов В.С., Корочанцев А.В. Особенности дегазации углестого хондрита Murchison (CM2) в интервале температур 200°–800°C // Астрономический Вестник, 2023б. Т. 57. № 6. С. 571–582.
4. Voropaev S.A., Dushenko N.V., Fedulov V.S., Korochantsev A.V. Features of Degassing of the Murchison (CM2) Carbonaceous Chondrite in the Temperature Interval of 200°–800°C // Sol. Syst. Res. 2023b. V. 57. No. 6. P. 581–591.
5. Галимов Э.М., Рыженко Н.Б. Разрешение K/Na-биогеохимического парадокса // Докл. РАН. 2008. Т. 421 (3). С. 375–377.
6. Кадик А.А., Жаркова Е.В., Коваленко В.И., Ионов Д.А. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия) // Геохимия. 1988. № 6. С. 783–793.
7. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 96 с.
8. Каминский Ф.В. Генезис поликристаллических агрегатов алмаза – карбонадо // Докл. АН СССР, 1987. Т. 294 (2). С. 439–440.
9. Маров М.Я., Ипатов С.И. Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет // УФН. 2023. Т. 193. № 1. С. 2–32.
10. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.
11. Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Матвеев С.В., Осипенко А.Б., Миронов Н.Л. Петрология авачитов: высокомагнезиальных базальтов Авачинского вулкана (Камчатка). I. Общая характеристика, состав пород и минералов // Петрология. 2005. Т. 13. № 2. С. 115–138.
12. Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 4. С. 549–567.
13. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.
14. Хачатрян Г.К., Колесникова Т.И. Методика исследования оливина и хромдиопсида с помощью ИК-Фурье микроскопа и возможности ее использования при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза // Отечественная геология. 2019. № 3. С. 63–73.
15. Хисина Н.Р., Вирт Р. Поведение протона при деформации “мокрого” оливина в условиях

- кимберлитового процесса // Геохимия. 2010. № 4. С. 357–365.
16. Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Demidova S.I., Nazarov M.A. KREEPy lunar meteorite Dhofar 287A: A new lunar mare basalt // Meteoritics and Planet. Sci. 2003. V. 38 (4). P. 485–499.
 17. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 118 (1). P. 109–118.
 18. Beran A., Libowitzky E. Water in natural mantle minerals II: Olivine, garnet and accessory minerals // Rev. Mineralogy and Geochem. 2006. V. 62. P. 169–191.
 19. Borg L.E., Shearer C.K., Asmerom Y., Papike J.J. Prolonged KREEP magmatism on the Moon indicated by the youngest dated lunar igneous rock // Nature. 2004. V. 432. P. 209–211.
 20. Borisov A.A., Ariskin A.A. Fe and Ni solubility in silicate melts equilibrated with metal // LPSC XXVI I. 1996. (Abstracts). 133–134.
 21. Bowey J.E., Lee C., Tucker C., Hofmesiter A.M., Ade P., Barlow M.J. Temperature effects on the 15–85 μm spectra of olivines and pyroxenes // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2001. V. 325. P. 886–896.
 22. Breger I.A., Chandler J.C. Determination of fixed water in rocks by infrared absorption // Anal. Chem. 1969. V. 41. № 3. P. 506–510.
 23. Brey G.P., Koehler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers and practical assessment of existing thermobarometers // J. Petrology. 1990. V. 31 (6). P. 1353–1378.
 24. Chopelas A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite // Am. Mineralogist. 1991. V. 76 (7–8). P. 1101–1109.
 25. Chunlai Li, Hao Hu, Meng-Fei Yang, Zhao-Yu Pei, Qin Zhou, Lei Xu, Di Zhang, Xiao-Guang Li, Rui Chang, Yue-Heng Yang, Lie-Wen Xie. Characteristics of the lunar samples returned by the Chang'E-5 mission // Nat. Sci. Rev. 2022. V. 9. Id. nwab188. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwab188>
 26. Demidova S.I., Nazarov M.A., Anand M., Taylor L.A. Lunar regolith breccia Dhofar 287B: A record of lunar volcanism // Meteoritics and Planet. Sci. 2003. V. 38 (4). P. 501–514.
 27. Eggler D.H. The effect of CO_2 upon partial melting of peridotite in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ system // Am. J. Sci. 1978. V. 278. P. 305–353.
 28. Freeman J.J., Wang A., Kuebler K.E., Jolliff B.L., Haskin L.A. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // Canadian Mineralogist. 2008. V. 46. P. 1477–1500.
 29. Gou Sheng, Kaichang Di, Zongyu Yue, Zhaoqin Liu, He Zhip, Rui Xu, Bin Liu, Man Peng, Wang Yexin, Yonggang Yao, Dingshuai Xue, Wei Zuo, Yan Su, Weibin Wen. Forsteritic olivine and magnesium-rich orthopyroxene materials measured by Chang'e-4 rover // Icarus. 2020. V. 345. P. 113776–113788. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113776>
 30. Hamilton V.E. Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg–Fe olivines: A review and applications to determining the composition of planetary surfaces // Chem. Erde. 2010. V. 70. P. 7–33.
 31. Heng-Ci Tian, Hao Wang, Yi Chen, Wei Yang, Qin Zhou, Chi Zhang, Hong-Lei Lin, Chao Huang, Shi-Tou Wu, Li-Hui Jia, Lei Xu, Di Zhang, Xiao-Guang Li, Rui Chang, Yue-Heng Yang, Lie-Wen Xie, Dan-Ping Zhang, Guang-Liang Zhang, Sai-Hong Yang, Fu-Yuan Wu. Non-KREEP origin for Chang'e-5 basalts in the Procellarum KREEP Terrane // Nature. 2021. V. 600. P. 59–63.
 32. Holloway J.R., Jakobsson S. Volatile Solubilities in Magma: Transport of Volatiles from Mantles to Planet Surfaces // J. Geophys. Res. B. 1986. V. 91 (4). P. D505–D508.
 33. Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // Am. Mineralogist. 2000. V. 85. № 2. P. 473–479.
 34. Joy K.H., Crawford I.A., Huss G.R., Nagashima K., Taylor G.J. An unusual clast in lunar meteorite MacAlpine Hills 88105: A unique lunar sample or projectile debris? // Meteoritic and Planet. Sci. 2014. V. 49. P. 677–695.
 35. Kuebler K.E., Jolliff Bradley L., Wang Alian, Haskin Larry A. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 11. P. 6201–6222
 36. Chunlai Li, Hao Hu, Meng-Fei Yang, Zhao-Yu Pei, Qin Zhou, Xin Ren, Bin Liu, Dawei Liu, Xingguo Zeng, Guangliang Zhang, Hongbo Zhang, Jianjun Liu, Qiong Wang, Xiangjin Deng, Caijin Xiao, Yonggang Yao, Dingshuai Xue, Wei Zuo, Yan Su, Weibin Wen, Ziyuan Ouyang. Characteristics of the lunar samples returned by the Chang'E-5 mission // Nat. Sci. Rev. 2022. V. 9. Id. nwab188. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwab188>.
 37. Matveev S., Portnyagin M., Ballhaus C., Brooker C., Geiger C.A. FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas // J. Petrology. 2005. V. 46. № 3. P. 603–614.
 38. Perry C.H., Agrawal D.K., Anastassakis E., Lown-des R.P., Tornberg N.E. Far infrared and Raman spectroscopic investigations of lunar materials from

- Apollo 11, 12, 14, and 15 // Proc. 3rd LPS C. Suppl. 3, *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1972. V. 3. P. 3077–3095.
39. *Reitze M. P., Weber I., Morlok A., Hiesinger H., Bauch J.E., Stojic A.N., Helber J.* Mid-infrared spectroscopy of crystalline plagioclase feldspar samples with various Al,Si order and implications for remote sensing of Mercury and other terrestrial Solar System objects // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2021. V. 554. P. 116697–116708. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116697>
 40. *Sato M.* Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas-forming elements // *Geophys. Res. Lett.* 1978. V. 5 (6). P. 447–449.
 41. *Schultz P.H., Thompson R.G., Chen M.N.* The LCROSS cratering experiment // *Science*. 2010. V. 330. № 6003. P. 468–472.
 42. *Sen Hu, Huicun He, Jianglong Ji, Yangting Lin, Hejiu Hui, Mahesh Anand, Romain Tartese, Yihong Yan, Jialong Hao, Ruiying Li, Lixin Gu, Qian Guo, Huaiyu He, Ziyuan Ouyang.* A dry lunar mantle reservoir for young mare basalts of Chang'e-5 // *Nature*. 2021. V. 600. P. 49–53.
 43. *Simakin A., Salova T., Devyatova V., Zelensky M.* Reduced carbonic fluid and possible nature of high-K magmas of Tolbachik // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2015. V. 307. P. 210–221.
 44. *Voropaev S., Boettger U., Pavlov S., Hanke F., Petukhov D.* Raman spectra of the Markovka chondrite (H4) // *J. Raman Spectroscopy*. 2022. V. 53. № 3. P. 463–471.
 45. *Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A., Kuebler K.E., Viskupic K.M.* Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy // *Am. Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 790–806.
 46. *Wyllie P.J.* The effect of H₂O and CO₂ on planetary mantles // *Geophys. Res. Lett.* 1978. V. 5 (6). P. 440–442.